

DOI: 10.21122/2227-1031-2016-15-4-265–270

УДК 625.768.6

Процессы, протекающие на поверхности бетонных покрытий при их химической защите от зимней скользкости

Канд. техн. наук М. К. Пшембаев¹⁾, докт. техн. наук, проф. Я. Н. Ковалев¹⁾,
докт. хим. наук, проф. В. Н. Яглов¹⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2016
Belarusian National Technical University, 2016

Реферат. Бетонные покрытия автомобильных дорог наряду с эксплуатационными нагрузками, обусловленными движением транспортных средств, подвергаются погодно-климатическим воздействиям. К ним относятся: изменения температуры и влажности воздуха, солнечная радиация, приземная скорость ветра, участвующая в формировании активного теплообмена в поверхностном слое бетонного покрытия. Одними из самых сложных и ответственных эксплуатационных периодов работы дорог являются так называемые переходные (от лета к осени и от зимы к весне). Они сопровождаются интенсивным выпадением осадков в виде дождя, снега и возможным образованием гололедных отложений на поверхности цементобетонных покрытий. Эти воздействия существенно ухудшают фрикционные свойства поверхностей дорожного покрытия (коэффициент сцепления ϕ снижается до 0,4 и менее), что может явиться предпосылкой к созданию различных аварийных ситуаций из-за резкого увеличения тормозного пути. Например, при сухом бетонном покрытии $\phi = 0,80–0,85$, а при гололеде $\phi = 0,08–0,15$, что соответственно увеличивает тормозной путь от 7,5 до 20,0 м и более. В условиях зимней эксплуатации автомобильных дорог с бетонным покрытием на их поверхности возможно образование слоя льда. Для его удаления применяют различные методы, в том числе химические антигололедные реагенты, в частности хлорид натрия NaCl. Этот реагент понижает температуру замерзания образующегося рассола и вызывает таяние льда при отрицательной температуре. Процессы растворения NaCl и плавление льда носят эндотермический характер, т. е. сопровождаются поглощением теплоты, вследствие чего в поверхностном слое бетонного покрытия, находящегося под тающим льдом, резко снижается температура: наблюдается явление термического удара.

Ключевые слова: автомобильная дорога, зимнее содержание, антигололедные реагенты, термический удар

Для цитирования: Пшембаев, М. К. Процессы, протекающие на поверхности бетонных покрытий при их химической защите от зимней скользкости / М. К. Пшембаев, Я. Н. Ковалев, В. Н. Яглов // *Наука и техника*. 2016. Т. 15, № 4. С. 265–270

Processes Proceeding on Concrete Coating Surfaces in Case of their Chemical Protection against Winter Slipperiness

М. К. Pshembaev¹⁾, Ya. N. Kovalev¹⁾, V. N. Yaglov¹⁾

¹⁾Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. Concrete coatings of road traffic highways along with operational loadings caused by flow of traffic are subjected to weather and climate impacts. These are the following impacts: changes in temperature and air humidity, solar radiation,

Адрес для переписки

Ковалев Ярослав Никитич
Белорусский национальный технический университет
просп. Независимости, 150,
220013, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.: +375 17 265-97-28
ftk75@bntu.by

Address for correspondence

Kovalev Yaroslav N.
Belarusian National Technical University
150 Nezavisimosty Ave.,
220013, Minsk, Republic of Belarus
Tel.: +375 17 265-97-28
ftk75@bntu.by

surface wind speed which is participating in formation of active heat-and-mass transfer in a surface layer of the concrete coating. One of the most complicated and important periods in the road traffic highway operation is so called transitional nature period (from Summer to Autumn and from Winter to Spring). These periods are accompanied by intensive rain and snow fall and possible formation of ice loading on the surface of cement and concrete coatings. These impacts significantly deteriorate friction properties of road pavement (friction factor ϕ is decreased up to 0.4 and less) that can be a prerequisite to creation of various accident situations due to sharp increase in braking distance. For example, while having dry pavement the friction factor ϕ is equal to 0.80–0.85, and during icy condition of the road the factor ϕ constitutes 0.08–0.15 that consequently entails an increase in braking distance from 7.5 up to 20.0 m and more. It is quite possible that ice layer appears on the surface of concrete coatings when road traffic highways are used in winter season. Various methods are applicable to remove ice from the surface they can include also ice-melting chemicals and sodium chloride NaCl in particular. The chemical decreases freezing temperature of the formed brine and causes ice melting at negative temperature. Processes of NaCl dissolution and ice melting have an endothermic character, in other words these processes are accompanied by heat ingress and due to it temperature is sharply decreasing in the surface layer of the concrete coating which is under the melting ice and in this case phenomenon of thermal shock is observed.

Keywords: road traffic highway, winter maintenance, ice-melting chemicals, thermal shock

For citation: Pshembaev M. K., Kovalev Ya. N., Yaglov V. N. (2016) Processes Proceeding on Concrete Coating Surfaces in Case of their Chemical Protection against Winter Slipperiness. *Science & Technique*. 15 (4), 265–270 (in Russian)

Введение

Основная задача зимнего содержания автомобильных дорог общего пользования – проведение комплекса мероприятий по обеспечению безопасного и бесперебойного движения на автомобильной дороге в зимний период, в том числе защита автомобильных дорог от снежных заносов и очистка их от снега, устранение зимней скользкости. Решение этих задач достигается путем проведения различных видов работ по зимнему содержанию дорог, в том числе использованием антигололедных реагентов (АГР) [1–7].

Экспериментальные исследования

В [8] приведены результаты исследований явления термического удара, выполненных в МИСИ на установке Всесоюзного НИИ физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ). Испытаниям подвергали образцы песчаного бетона с В/Ц = 0,44. Использовали портландцемент марки М400 и кварцевый песок с модулем крупности $M_k = 2,59$. Изготавливали образцы бетона размерами 7,07×7,07×7,07 см, которые твердели на начальном этапе в условиях пропаривания с последующим твердением при нормальных условиях в течение 28 сут. Циклы замораживания образцов осуществляли в морозильной камере при воздействии жидкого азота. Для образования слоя льда на поверхности образцов по периметру устанавливали водонепроницаемый

борт, а поверхность образцов закрывали листом полиэтилена, исключая непосредственный контакт бетона с NaCl.

Для измерения температуры в каждый образец монтировались четыре хромель-копелевые термопары: на поверхности и на глубинах 0,5; 1,5 и 3,5 см. Термопары устанавливались параллельно горизонтальной поверхности образца и доходили до его середины. Величины измерения температур во времени фиксировались потенциометром.

Зависимости изменения температуры в поверхностном слое бетонного покрытия при нанесении соли на лед, покрывающий эту поверхность, представлены на рис. 1.

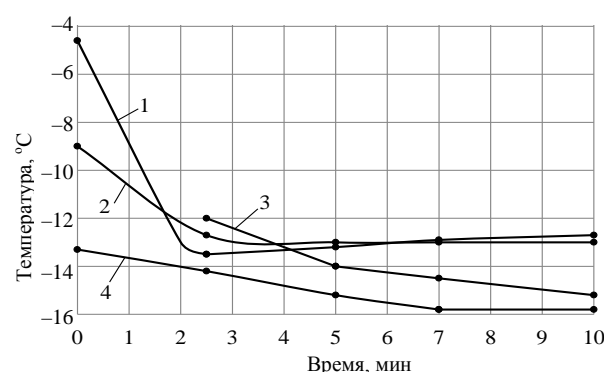


Рис. 1. Изменения температуры бетонного покрытия при термическом ударе [8]: 1 – на поверхности; 2, 3, 4 – на глубине 0,5; 1,5 и 3,5 см соответственно. Толщина слоя льда 1–2 см при расходе соли 10–20 г

Fig. 1. Changes in temperature of concrete coating during thermal shock [8]: 1 – on surface; 2, 3, 4 – at depth 0.5; 1.5 and 3.5 cm, respectively. Ice layer thickness 1–2 cm with salt consumption of 10–20 g

Анализ кривых на рис. 1 показал, что скорость снижения температуры на поверхности бетона после нанесения АГР составляет 9,5 град./мин в течение первых двух минут и 1,0–4,0 град./мин – в глубине образца бетона (табл. 1).

Таблица 1

**Градиенты температур бетона
после нанесения антигололедного реагента [8]**

**Concrete temperature gradients
after using ice-melting chemical [IMC] [8]**

Глубина установки термопары, см	Диапазон изменения температуры бетона, °С	Градиент температуры в слое, °С/мин
На поверхности бетона	От –4,0 до –13,5	9,5
–0,5	От –9,0 до –13,0	4,0
–1,5	От –10,0 до –14,0	4,0
–3,5	От –13,0 до –14,0	1,0

Анализ методики проведения экспериментов, изложенной в [3], показал, что при применении АГР в виде NaCl установлен факт появления термического удара в поверхностном слое бетонных покрытий. Однако при этом можно отметить следующие особенности, которые не позволяют полученные экспериментальные результаты использовать применительно к защите дорожных цементобетонных покрытий от солевой коррозии во время зимнего содержания дорог. В этом аспекте можно сформулировать следующие замечания:

- при проведении эксперимента использовался не дорожный бетон, а песчаные образцы с цементом М400 неизвестного минералогического состава;

- образцы бетона твердели в условиях пропаривания, что не соответствует фактическим условиям твердения бетона при устройстве дорожных покрытий.

Можно сделать следующий общий вывод по результатам [8]:

- учитывая отмеченные принципиальные замечания, следует выполнить исследования по изучению влияния термического удара на поверхностное деформирование бетонных покрытий. В частности, использованная в [3] методика моделирования термического удара весьма условна: поверхность бетонных покрытий «удалена» от непосредственного воздействия NaCl

искусственной преградой (полиэтиленовой пленкой), что не соответствует фактическому контакту NaCl с бетонным покрытием;

- для теоретического обоснования эффективности применения химических АГР необходимо провести анализ процессов, протекающих на поверхности бетонных покрытий при использовании химических средств защиты от зимней скользкости.

Механизм физико-химических процессов, сопровождающих явление термического удара

Как уже отмечалось, наиболее радикальным способом борьбы с гололедом является применение химических АГР, которые понижают температуру плавления льда. При снежной погоде с оттепелями реагенты чаще используют в твердом виде, а в сухую погоду и при гололеде – в жидком.

При попадании твердых кристаллических АГР на поверхность льда или снега их кристаллы начинают активно поглощать влагу из окружающей среды. АГР NaCl гигроскопичен. На поверхности кристалла NaCl образуется тонкая пленка воды, в которой начинает растворяться снег или лед, образуя раствор NaCl. При растворении электролита давление пара воды над таким раствором уменьшается, что вызывает понижение температуры замерзания раствора ($\Delta t_{\text{зам}}$) по сравнению с чистой водой (закон Рауля) [9]

$$\Delta t_{\text{зам}} = ik \frac{m_{\text{в}} \cdot 1000}{M_{\text{в}} m_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (1)$$

где i – изотонический коэффициент, показывающий превышение числа частиц в растворе электролита (ионов и их ассоциатов) по сравнению с числом молекул неэлектролита такой же концентрации. У разбавленных растворов электролитов значение величины i близко к числу ионов, на которые диссоциирует одна молекула электролита (для NaCl = $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ $i \approx 2$); k – криоскопическая константа воды (1,86 кг·К/моль); $m_{\text{в}}$ – масса АГР, г; $M_{\text{в}}$ – молекулярная масса АГР, г/моль; $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса воды, г.

Поскольку $\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам. H}_2\text{O}} - t_{\text{зам. п-ра}}$ и $t_{\text{зам. H}_2\text{O}} = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$, то

$$t_{\text{зам.р-ра}} = t_{\text{зам.Н}_2\text{О}} - \Delta t_{\text{зам}} = -\Delta t_{\text{зам}} \quad (2)$$

То есть любой раствор электролита замерзает при температуре ниже 0°C . Процесс растворения NaCl в воде снижает температуру замерзания раствора и является эндотермическим процессом. Суммарный тепловой эффект растворения соли NaCl складывается из трех видов:

- теплового эффекта (эндоэффект) разрушения кристаллической решетки NaCl ($\Delta_{\text{разр}}\text{H}^\circ$ (289 K));
- теплового эффекта гидратации образовавшихся ионов Na^+ и Cl^- ($\Delta_{\text{гидрат}}\text{H}^\circ$ (289 K));
- теплового эффекта диффузии гидратированных ионов в растворе ($\Delta_{\text{диф}}\text{H}^\circ$ (289 K)).

Таким образом, суммарный тепловой эффект растворения соли выражается равенством

$$\Delta_{\text{раств}}\text{H}^\circ (289 \text{ K}) = \Delta_{\text{разр}}\text{H}^\circ (289 \text{ K}) + \Delta_{\text{гидрат}}\text{H}^\circ (289 \text{ K}) + \Delta_{\text{диф}}\text{H}^\circ (289 \text{ K}). \quad (3)$$

Величина $\Delta_{\text{диф}}\text{H}^\circ$ (289 K) по сравнению с первыми двумя эффектами мала, и ею можно пренебречь. Однако для разных солей остальные эффекты имеют некоторые особенности. Так, при растворении CaCl_2 величина $\Delta_{\text{гидрат}}\text{H}^\circ$ (289 K) $>$ $\Delta_{\text{разр}}\text{H}^\circ$ (289 K) и тепловой эффект растворения будет экзотермическим ($\Delta_{\text{раств}}\text{H}^\circ$ (289 K) = $-75,6$ кДж/моль). Для NaCl $\Delta_{\text{разр}}\text{H}^\circ$ (289 K) $>$ $\Delta_{\text{гидр}}\text{H}^\circ$ (289 K) и суммарный эффект будет эндотермическим, т. е. $\Delta_{\text{раств}}\text{H}^\circ$ (289 K) = $+5,1$ кДж/моль. При этом следует учитывать, что плавление льда также сопровождается поглощением энергии ($\Delta_{\text{пл}}\text{H}^\circ$ (289 K) = $+5,97$ кДж/моль).

Тепловая энергия, необходимая для растворения химических реагентов (например, NaCl) и плавления льда, берется из окружающей среды, в том числе из поверхностного слоя бетонного покрытия автомобильной дороги, что и вызывает снижение его температуры (в некоторых случаях импульсно-резкое, в виде термического удара).

Скорость таяния льда и снега на дорожном покрытии зависит от скорости растворения солей (АГР) и эвтектической температуры образования соляного раствора. Эвтектические температуры для растворов некоторых солей приведены в табл. 2.

Температура замерзания раствора зависит от его концентрации. Понижение температуры замерзания раствора наблюдается до достижения раствором точки эвтектики. При понижении температуры первым кристаллизуется чистый растворитель (H_2O), т. е. выделяются кристаллы льда и, следовательно, концентрация соли в растворе повышается, а температура его замерзания понижается (1). Этот процесс продолжается до тех пор, пока не будет достигнута эвтектическая температура (табл. 2). В момент достижения температуры эвтектики совместно с кристаллами льда начинают выделяться кристаллы соли, т. е. концентрация раствора падает, а его температура замерзания повышается. Таким образом, получившийся в этом процессе раствор NaCl может снова замерзнуть, вызывая дополнительную скользкость покрытия. Поэтому на практике NaCl можно использовать не до температуры эвтектики, а при температуре воздуха не ниже $\sim 12^\circ\text{C}$.

Молекула CaCl_2 при растворении присоединяет шесть молекул воды, образуя кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Этот процесс сопровождается выделением $73,7$ кДж теплоты, но при растворении одного моля $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поглощается 18 кДж теплоты. Поэтому использование CaCl_2 для борьбы с зимней скользкостью ограничивается не эвтектической температурой ($-50,1$) $^\circ\text{C}$, а рабочей, которая составляет ($-34,0$) $^\circ\text{C}$.

Как отмечалось, процесс растворения кристаллов NaCl протекает медленно, с поглощением теплоты ($\Delta_{\text{раств}}\text{H}^\circ$ (289 K) = $+5,1$ кДж/моль), а кристаллов CaCl_2 – быстро, с выделением теплоты ($\Delta_{\text{раств}}\text{H}^\circ$ (289 K) = $-75,6$ кДж/моль). Это происходит потому, что кристаллы гигроскопической соли, помещенные на сухой поверхности покрытия дороги, накапливают влагу на своей поверхности из окружающей атмосферы до тех пор, пока на поверхности кристалла не образуется тонкая пленка соляного раствора. Образовавшаяся пленка раствора активизирует растворение оставшихся («нетронутых») кристаллов соли. Кристаллы NaCl начинают адсорбировать влагу при относительной влажности воздуха 76% и более, а кристаллы CaCl_2 адсорбируют влагу уже при влажности воздуха 42% .

Таблица 2

Эвтектические температуры растворов солей

Eutectic temperature of salt solutions

Вид соли, ее концентрация в растворе, %	NaCl, 23,3	CaCl ₂ , 29,6	MgCl ₂ , 22,1	KCl, 19,7	CH ₃ COOH, 50,0
$T_{эвт}, ^\circ\text{C}$	-21,2	-50,1	-35,5	-10,7	-60

Под действием собственной массы и при относительно малой скорости растворения гранулы NaCl проникают через слой льда на поверхность дорожного покрытия (рис. 2), что ослабляет адгезионную связь $F_{ад}$ между поверхностью бетонного покрытия и слоем льда.

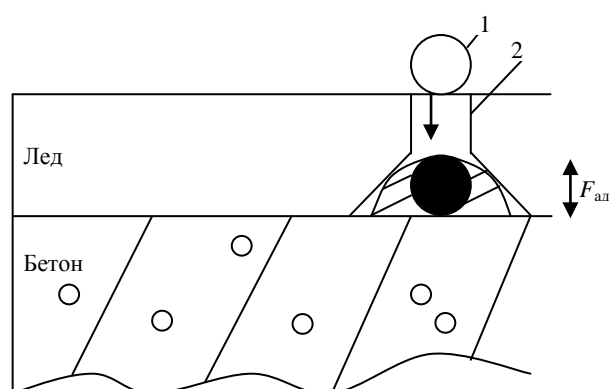


Рис. 2. Схема взаимодействия антигололедного реагента с поверхностью бетонного покрытия:

$F_{ад}$ – сила адгезии на межфазной границе систем «лед – бетон»; 1 – кристаллическая частица NaCl; 2 – поровый канал в слое льда после диффузного проникновения в него кристалла NaCl

Fig. 2. Scheme of ice-melting chemical [IMC] interaction with the surface of concrete coating:

$F_{ад}$ – adhesion force at interphase boundary of the “ice – concrete” system; 1 – crystalline particle NaCl; 2 – porous channel in ice layer after diffusion penetration of crystal NaCl in it

Раствор NaCl, образующийся в слое льда, растекается по поровым каналам по поверхности бетонного покрытия и отслаивает от него ледяной слой. В некоторых случаях, когда необходимо быстро ликвидировать зимнюю скользкость при температуре воздуха ниже минус 15 °С, рекомендуется применять соль CaCl₂. Однако этот АГР является дорогостоящим и дефицитным продуктом и его применение целесообразно лишь в исключительных ситуациях.

В этой связи представляет интерес анализ процесса растворения CaCl₂. Он происходит

с гораздо большей скоростью по сравнению с процессом растворения NaCl. Причина этого описана выше. Гранулы CaCl₂ адсорбируют воду до тех пор, пока не растворятся полностью. При этом образующийся раствор CaCl₂ продолжит адсорбировать влагу, пока не будет достигнуто равновесие между упругостью воды над раствором и упругостью паров воды в воздухе. Такое явление во многом объясняется активностью воды a_w

$$a_w = \frac{p_w}{p_0} = \frac{p_{0в}}{100}, \quad (4)$$

где p_w – давление паров воды над объектом; p_0 – то же над чистой водой при той же температуре; $p_{0в}$ – относительная влажность воздуха в состоянии равновесия, при котором материал не впитывает влагу и не теряет ее в атмосферу.

Отношение (4) входит в основную термодинамическую формулу определения энергии связи влаги (H₂O) с материалом [10]

$$\Delta F = RT \ln \frac{p_w}{p_0} = -RT \ln a_w, \quad (5)$$

где ΔF – уменьшение свободной энергии (при постоянной температуре); R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

В случае если влажность воздуха будет повышаться, то раствор CaCl₂ адсорбирует влаги больше. Если же влажность воздуха понизится, то часть воды из раствора CaCl₂ перейдет в пар. Поэтому важно знать фактическую влажность воздуха при использовании CaCl₂.

ВЫВОД

Из приведенных данных следует, что в случае использования некоторых антигололедных реагентов в поверхностном слое дороги на глубинах 0,5–3,5 см возникают значительные температурные градиенты (термический удар).

При этом возможно замерзание воды в мелких порах поверхностного слоя бетона, приводящее к существенному повышению его льдистости. В результате, как следствие, образуются температурные напряжения, приводящие к деформациям структуры поверхностного слоя бетона и его ускоренному разрушению (шелушению). Развитию поверхностных разрушений бетонных покрытий способствует также истирающее и динамическое воздействие колесных нагрузок тяжелого грузового транспорта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шейкин, А. Е. Структура и свойства цементных бетонов / А. Е. Шейкин, Ю. В. Чеховский, М. И. Бруссер. М.: Госстройиздат, 1979. 344 с.
2. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С. Н. Алексеев [и др.]; под ред. Ф. М. Иванова. М.: Стройиздат, 1990. 320 с.
3. Иванов, Ф. М. Защита железобетонных транспортных сооружений от коррозии / Ф. М. Иванов. М.: Транспорт, 1968. 175 с.
4. Шейкин, А. Е. Цементные бетоны высокой морозостойкости / А. Е. Шейкин, Л. И. Добшиц. Л.: Стройиздат. Ленинградское отд., 1989. 128 с.
5. Руководство по применению бетонов с противоморозными добавками. М.: Стройиздат, 1978. 80 с.
6. Райхель, В. Бетон / В. Райхель, Д. Конрад; пер. с нем. О. П. Мчедлова-Петросяна. М.: Стройиздат, 1979. Ч. 1: Свойства. Проектирование. Испытание. 109 с.
7. Wurth, E. Beanspruchung des Betons Bei Tausalanzanwendung / E. Wurth // Betonwerk + Fertigteil Technik. 1977. No 11. P. 542–548.
8. Баландина, И. В. О влиянии термического удара на разрушение дорожного бетона / И. В. Баландина // Измерения физико-механических свойств и характеристик структур строительных материалов: сб. науч. тр. Всесоюз. НИИ физ.-техн. и радиотехн. измерений. М., 1981. С. 78–80.
9. Новиков, Г. И. Основы общей химии / Г. И. Новиков. М.: Высш. шк., 1988. 431 с.

10. Николаев, Л. А. Физическая химия / Л. А. Николаев, В. А. Тулупов. М.: Высш. шк., 1966. 461 с.

Поступила 16.02.2016

Подписана в печать 18.04.2016

Опубликована онлайн 28.07.2016

REFERENCES

1. Shejkin A. E., Chehovskij Yu. V., Brusser M. I. (1979) *Structure and Properties of Cement Concrete*. Moscow, Gosstroyizdat. 344 (in Russian).
2. Alekseev S. N., Ivanov F. M., Modry S., Shissl' P. (1990) *Life-Span of Reinforced Concrete in Corrosive Environment*. Moscow, Stroyizdat. 320 (in Russian).
3. Ivanov F. M. (1968) *Protection of Concrete Transport Works against Corrosion*. Moscow, Transport. 175 (in Russian).
4. Shejkin A. E., Dobshits L. I. (1989) *Cement Concrete of High Frost Resistance*. Leningrad, Stroyizdat, Leningrad Branch. 128 (in Russian).
5. *Guidance on Application of Concrete with Antifreeze Agents*. Moscow, Stroyizdat, 1978. 80 (in Russian).
6. Reichel W., Conrad D. (1976) Beton. Band 1. Eigenschaften. Projektierung. Prufung. Berlin, VEB Verlag fur Bauwesen. 295 (Russ. ed.: Reichel W., Conrad D. (1979) Beton. Ch. 1.: Svoistva. Proektirovanie. Ispytanie. Moscow, Stroyizdat. 109).
7. Wurth E. (1977) Beanspruchung des Betons Bei Tausalanzanwendung. *Betonwerk + Fertigteil Technik*, (11), 542–548 (in German).
8. Balandina I. V. (1981) About Influence of Thermal Shock on Road Concrete Deterioration. *Izmereniia Fiziko-Mekhanicheskikh Svoistv i Kharakteristik Struktur Stroitelnykh Materialov: Sb. Nauch. Tr. Vsesoiuz. NII Fiz.-Tekhn. i Radiotekhn. Izmerenii* [Measurement of Physical and Mechanical Properties and Characteristics of Construction Material Structures: Collection of Scientific Papers of All-Union Scientific-Research Institute of Physical, Technical and Radio-Technical Measurements]. Moscow, 78–80 (in Russian).
9. Novikov G. I. (1988) *Fundamentals of General Chemistry*. Moscow, Vysshaya Shkola. 431 (in Russian).
10. Nikolayev L. A., Tulupov V. A. (1966) *Physical Chemistry*. Moscow, Vysshaya Shkola, 461 (in Russian).

Received: 16.02.2016

Accepted: 18.04.2014

Published online: 28.07.2016