

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА

О.В. КОНДРАЩЕНКО

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни

КОМПОЗИЦІЙНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

(для студентів 4 курсу денної і 5 курсу заочної форм навчання напрямку
6.092100 (6.060101) «Будівництво» спеціальності
«Міське будівництво та господарство»)

Харків – ХНАМГ – 2009

Конспект лекцій з дисципліни «Композиційні будівельні матеріали» (для студентів 4 курсу денної і 5 курсу заочної форм навчання напрям 6.092100 (6.060101) «Будівництво» спеціальності «Міське будівництво та господарство») Авт. О.В. Кондращенко. – Харків: ХНАМГ, 2009. – 68 с.

Укладач: О.В. Кондращенко

Рецензент: д.т.н., проф. О.Г. Вандаловський (ХДТУБА)

Рекомендовано кафедрою технології будівельного виробництва та будівельних матеріалів, протокол № 3 від 20.11.2008 р.

Програма дисципліни «Композиційні будівельні матеріали».....	4
Вступ.....	6
Розділ 1. Класифікація композиційних будівельних матеріалів.....	8
Розділ 2. Структура композиційних будівельних матеріалів.....	12
2.1. Атомно-молекулярний рівень.....	13
2.2. Субмікроскопічний рівень структури.....	20
2.3. Мікроструктура матеріалів.....	25
2.4. Макроструктура матеріалів.....	29
Розділ 3. Принципи одержання композиційних будівельних матеріалів.....	35
Розділ 4. Методи оцінки складу й структури композиційних матеріалів....	43
Розділ 5. Підвищення якісних показників композиційних матеріалів.....	59
Список літератури.....	67

ПРОГРАМА ДИСЦИПЛІНИ «КОМПОЗИЦІЙНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ»

Програма розроблена для освітньо-кваліфікаційного рівня підготовки - бакалавр для студентів спеціальності 6.060101 «Міське будівництво та господарство» (напрям 6.060100 - «Будівництво»).

Мета дисципліни «Композиційні будівельні матеріали» – опанування знаннями про сучасні високоефективні композиційні матеріали, їх переваги в поєднанні з новими будівельними технологіями та кваліфікованим їх застосуванням для комплексного вирішення екологічних проблем.

Дисципліна вирішує наступні завдання:

- навчити орієнтуватися в особливостях сучасних композиційних матеріалів будівельної хімії;
- сприяти комплексному й оптимальному використанню сировини й модифікаторів у розробці рецептів композиційних матеріалів;
- навчити технологічним прийомам ефективного використання композиційних матеріалів у будівельному процесі;
- сприяти поширенню нових матеріалів і технологій у будівництві, максимально підвищувати їх рентабельність.

Предмет вивчення дисципліни – композиційні будівельні матеріали підвищеної якості, що забезпечують стабільність характеристик, довговічність експлуатації та сприяють підвищенню культури виробництва.

Місце дисципліни в структурно-логічній схемі підготовки фахівця:

Перелік дисциплін, на які безпосередньо спирається вивчення даної дисципліни	Перелік дисциплін, вивчення яких безпосередньо спирається на дану дисципліну
Фізика	Обстеження та реконструкція будівель
Хімія	Експлуатація інженерних мереж
Будівельне матеріалознавство	Реконструкція інженерних систем
Виробнича база будівництва	
Конструкції будівель і споруд	

Інформаційний обсяг дисципліни.

Модуль 1. Композиційні будівельні матеріали.

Змістовий модуль 1.1. Теорія і практика одержання композиційних будівельних матеріалів.

1. Принципи одержання композиційних матеріалів на базі очікуваної структури.
2. Характеристика матриці й армуючих елементів, специфіка їх взаємодії.
3. Проектування композиційних матеріалів із заданими властивостями.

Змістовий модуль 1.2. Конструктивні особливості та класифікація композиційних матеріалів.

1. Фізико-механічні й технологічні властивості компонентів композиційних матеріалів.
2. Класифікація композиційних матеріалів.
3. Перспективи застосування композиційних матеріалів у сучасному будівництві.

Вивчення цієї дисципліни дозволить фахівцям створювати нові матеріали шляхом використання раціональних рецептур і режимів з урахуванням імовірнісних показників якості й надійності, розширювати вимоги до матеріалів з урахуванням умов експлуатації, управляти якістю матеріалів за рахунок введення коригуючих добавок і використання поліфракційних наповнювачів, частково або повністю замінити сировину промисловими відходами, зберігаючи стабільним рівень якості кінцевого продукту, зменшувати витрати дефіцитного компонента шляхом використання найпоширенішого аналога або інтенсифікації технологічних процесів без погіршення нормативного рівня якості матеріалу.

ВСТУП

Інтенсивний розвиток будівельної індустрії пов'язаний з використанням нових методів і технологій синтезу матеріалів, що дозволило здійснити революцію на ринку будівельних матеріалів. Розширилася не тільки номенклатура матеріалів, але й можливості їхнього застосування, у тому числі - для спеціальних завдань. Завдяки розвитку теоретичних основ будівельного матеріалознавства, виявляють зацікавленість не тільки до розв'язання традиційних питань, пов'язаних з вивченням технічних характеристик будівельних матеріалів і оцінкою їхнього поведіння в різних умовах експлуатації, але й до питань, що пов'язані із установленням фізико-хімічних закономірностей одержання матеріалів із заданими властивостями й розкриттям механізмів їхнього руйнування.

Розвиток теоретичної бази будівельного матеріалознавства впливає не тільки на вибір відповідних матеріалів для зведення будівель і споруд різного функціонального призначення, а також впливає на вдосконалення методів, які використовують при проектуванні будівельних конструкцій.

Більшість сучасних будівельних матеріалів, таких як будівельні розчини, бетони, склокристалічні та керамічні матеріали можна класифікувати як композити. Композиційні будівельні матеріали, можна представити як матеріали спеціального функціонального призначення, які найбільш раціонально необхідно використовувати в таких напрямках:

- захисні й декоративні покриття;
- тампонажні суміші й розчини;
- будівельні конструкційні матеріали;
- спеціальні композиційні матеріали.

Будівельні об'єкти завжди відігравали важливу роль у розвитку цивілізації людства і, як правило, залежно від основного виду матеріалу, що визначав рівень розвитку техніки на відповідному етапі, формувалася й назва цивілізації (приклади наведені в табл. 1).

Таблиця 1 - Визначальні матеріали різних епох

Епоха, рік	Найменування матеріалу
Кам'яний вік, до н.е. 30 000	Камінь
Мідний вік, до н.е. 3500	Мідь
Бронзове століття, до н.е. 2500	Бронза
Залізний вік, до н.е. 1200	Залізо
Сучасна епоха, н.е. 2000	Композити

Найцікавіші дослідження пов'язані з розробкою високоміцних бетонів (міцністю 90-800 МПа) за рахунок використання мікронаповнювачів, суперпластифікаторів, полімерів і дисперсного армування.

При створенні будівельних матеріалів, у тому числі - композитів, з обліком всіх технічних переваг, які дає наукова база теоретичного й комп'ютерного матеріалознавства, фахівці, що розробляють сучасні технології й технології майбутнього, дотримуються відомої концепції «рівномірного або постійного розвитку». Дана концепція передбачає облік економічних, екологічних, соціальних і ергономічних аспектів життєдіяльності людства й функціонування виробництва, у тому числі:

- забезпечення мінімальних витрат енергії на всіх етапах виготовлення й застосування;
- можливість рециркуляції й реновації (відновлення матеріалу);
- максимальне повторне використання компонентів, які входять до складу матеріалу;
- збереження довкілля;
- безпеку матеріалів і технологій їхнього виробництва для здоров'я людини;
- комфортність застосування (яка пов'язана з високою якістю матеріалу).

Дотримання цих принципів забезпечує постійний розвиток науки й технології, створює умови для розв'язання екологічних проблем і є гарантом існування і прогресивного розвитку прийдешніх поколінь.

РОЗДІЛ 1

Класифікація композиційних будівельних матеріалів

Номенклатура композиційних будівельних матеріалів досить різноманітна. Серед композиційних матеріалів останнього покоління особливу увагу заслуговують полімерно-цементні композити, бетонні полімерні композити й фібробетони, бетони з мікронаповнювачами. Приклади композиційної будови матеріалів будівельного призначення наведені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 - Види композиційних будівельних матеріалів

Матриця	Наповнювач (заповнювач)	Композиційний матеріал
1	2	3
Керамічні матеріали		
Глина обпалена	Спіснювальні (пісок, шамот)	Цегла, блоки, плитка
	Волокна (каолінові, мулітові, корундові, вуглецеві)	Вогнетриві й спецкераміка
Матеріали на основі мінеральних розплавів		
Скло	Склокристалічні включення, повітря, барвники	Листове скло, склопакети, склоблоки
	Кристалічні включення	Ситали, шлакоситали
	Металева сітка	Армоване скло
	Полімерна плівка	Триплекс
	Газоповітряна суміш	Ніздрювате скло
Полімерне просочення	Волокна з мінеральних розплавів	Мінеральна вата, плити
Металеві матеріали		
Залізо	Вуглець	Сталь, чавун
Матеріали на основі неорганічних в'язучих речовин		
Гідравлічні в'язучі	Пісок (кварцовий, перлітовий, вермікулітовий, мікронаповнювач, пігменти)	Будівельні розчини
	Дрібний заповнювач, великий заповнювач, мікронаповнювач	Бетони
	Волокна (азбестові, скляні, сталеві)	Фібробетон
	Металева арматура	Залізобетон
	Дерев'яна тріска	Арболіт

Продовження табл. 1.1

1	2	3
Гіпсові в'яжучі	Картон	Гіпсокартон
	Азбестове волокно	Акустичні матеріали
Магнезіальне в'яжуче	Відходи деревообробки (тирса, стружка, волокна)	Ксилоліт, фіброліт
Рідке скло	Повітря	Склопор, бісіпор
Матеріали на основі деревини		
Полімерні в'яжучі	Шпон	Фанера, клеєні конструкції
	Стружка	Деревостружечні плити
	Волокна	Деревоволокнисті плити
Матеріали на основі органічних в'яжучих		
Бітум	Пісок, щебінь, наповнювач	Асфальтобетон
Бітумно-полімерні в'яжучі	Картон, фольга, повсть зі скловолокна, полімерні волокна	Руберойд, фольгоруберойд, склоруберойд
Полімерні матеріали		
Полімерні в'яжучі	Скловолокна	Склопластик
	Порошки, волокна, пігменти	Лінолеум, килимові покриття, оздоблювальні матеріали
Лакофарбові матеріали		
Плівкоутворювальні речовини неорганічні й органічні	Порошки різної природи, пігменти	Фарби, лаки

Будівельні композиційні матеріали можуть бути класифіковані залежно від їх:

- походження;
- призначення;
- складу (з урахуванням виду в'яжучої речовини, розмірів і виду армуючих компонентів);
- технології одержання;
- способу твердіння.

За походженням композити бувають природні й синтезовані штучно;

За *призначенням* композити ділять на: конструкційні; ізоляційні; оздоблювальні; зі спеціальними фізичними й хімічними властивостями.

За *типом матриці* композити бувають неметалічні (полімерні, керамічні, скляні), металеві, напівпровідникові.

За *формою й розміром компонентів*, які використовують для армування: порошки, часточки, гранули (дисперсне армування); волокна; пластини; тривимірні каркаси.

За *видом армуючого компонента* розрізняють:

- макродисперсні (порошкові, зернисті) - фарби, розчини, бетони;
- волокнисті - вироби на основі мінеральної вати, армоцементи, фібробетони;
- шаруваті (пластинчасті) - фанера;
- кістякові - залізобетонні вироби;

За *структурою й розміщенням компонентів*:

- 1) дисперснозміцнені матеріали;
- 2) хаотично армовані короткими (дискретними) часточками голчастої форми (короткі волокна, нитковидні кристали), які орієнтовані в просторі випадково.

За *методом одержання*: рідко- і твердофазові.

Рідкофазові методи - це імпрегнація (просочування) і спрямована кристалізація розплавів.

Твердофазові - пресування, прокат, екструзія, штампування, кування, ущільнення ударом або іншими динамічними методами.

Окремо можна також виділити метод осадження (або напилювання) і інші комбіновані способи.

Додатково композити на основі матриць, утворених за рахунок використання різних видів в'язучих, можна класифікувати як матеріали, отримані на основі органічних і неорганічних в'язучих систем і, відповідно, розглядати їх як портландцементні, глиноземисті, шлаколужні, полімерцементні, полімерні та ін.

Використання цементу як матриці в композиційних матеріалах (бетонах, розчинах, залізобетоні тощо) надає їм ряд переваг, серед яких:

- низька енергоємність виробництва (наприклад, у порівнянні з металами);
- можливість надання виробам будь-яких форм;
- технологічність (простота виготовлення й можливість твердіння при нормальних умовах або в умовах тепловологої обробки).

Незважаючи на відзначені переваги, ці матриці мають недоліки, пов'язані з їхніми фізико-хімічними характеристиками, в тому числі - низьку міцність при розтяганні й вигині, крихкість.

З урахуванням елементів, які використовують для армування, композиційні матеріали будівельного призначення можуть бути поділені на 6 класів:

- матричні (без наповнювача) або «матриця в матриці» - клеї, ґрунтовки, лаки, емалі;
- дисперсно-армовані - отримані з використанням високодисперсного наповнювача (фарби);
- зміцнені заповнювачами різного ступеня дисперсності (бетони й розчини);
- армовані волокнами органічного й неорганічного походження - фіброкомпозиції, в тому числі - антикорозійні покриття на основі органічних в'язучих і армоцемент;
- армовані волокнами й наповнювачами зернистої структури (розчини й бетони нового покоління);
- імпрегніровані (просочені) полімерами або іншими речовинами.

РОЗДІЛ 2

Структура композиційних будівельних матеріалів

Вивчення дисципліни «Композиційні будівельні матеріали» базується, насамперед, на знаннях хімії – науки, що зв'язана з усіма іншими науками, як ніяка інша. Перетворення речовин - хімічні реакції – визначаються закономірностями їхнього протікання. Ці закономірності містять у собі знання щодо напрямку хімічних процесів (*хімічна термодинаміка*) і їх швидкості (*хімічна кінетика*). Однак самих термодинамічних і кінетичних знань для судження щодо можливості протікання хімічної реакції недостатньо. Необхідні знання про будову речовин – реагентів і продуктів реакції. Завдяки знанням в сфері будови речовини можна прогнозувати відносний вміст енергії в реагентах і продуктах реакції й шляхи перетворення реагентів у продукти, тобто *механізм реакції*.

Структура композиційних матеріалів може бути визначена як певне розміщення в просторі окремих структурних елементів (кристалів-новотворів, пор, наповнювачів і заповнювачів) з урахуванням їхнього кількісного співвідношення й характеру взаємодії між ними. Цілісність композиту і його властивостей забезпечуються взаємодією складових його структурних елементів різного масштабного рівня.

При аналізі структур будівельних матеріалів з урахуванням мас-штабного фактора, їх умовно розділяють на мікро-, мезо- й макроструктури. Структурними елементами можуть бути атоми, іони, молекули, тверді часточки різних розмірів (дисперсності), агрегати часточок, пори, тобто порожнечі між часточками, заповнені рідкою або газоподібною фазою. Часточки - це найменші кількості речовини, які можна одержувати механічним шляхом (диспергуванням) або фізико-хімічними засобами. Агрегати часточок утворюються внаслідок їхнього злипання, зокрема, зі зростанням дисперсності й збільшенням поверхневої енергії, а також зрощування, наприклад, у процесі кристалізації.

Структуру матеріалів, у тому числі й композиційних, їхні загальні ознаки й особливості можна розглядати на різних рівнях, залежно від розмірів структурних елементів (l). Виділяють чотири рівні структури будівельних матеріалів:

- атомно-молекулярний ($l < 10^{-9}$ м);
- субмікроскопічний ($l = 10^{-9} \dots 10^{-7}$ м);
- мікроскопічний ($l = 10^{-7} \dots 10^{-4}$ м);
- макроскопічний ($l > 10^{-4}$ м).

2.1. Атомно-молекулярний рівень

Структуру матеріалу на атомно-молекулярному рівні вивчають:

- для кристалічних матеріалів - особливості будови елементарних осередків;
- для аморфних - особливості агрегатів молекул, атомів або іонів, які не утворюють упорядковані ґрати.

Найбільш стійким є кристалічний стан тіла, оскільки енергія матеріалу при цьому мінімальна. Енергія іонних кристалічних ґрат (за О.Е. Ферманом) дорівнює сумі енергій окремих іонів, що її становлять.

Елементарні осередки кристалів розділяють на примітивні й складні (рис. 2.1). У примітивних осередках на вісьмох вершинах розташовані вісім іонів або атомів. У складних елементарних осередках на середині ребер або граней розміщені додаткові іони (атоми). Теорію побудови просторових ґрат кристалів у 1890 р. заснував Е.З. Федоров. Він установив 230 варіантів комбінацій у просторі елементів симетрії просторових ґрат або просторових груп.

Мінерали, що входять до складу будівельних матеріалів, утворюють певні типи кристалічних ґрат, установлення параметрів яких - один з головних шляхів їхньої ідентифікації.

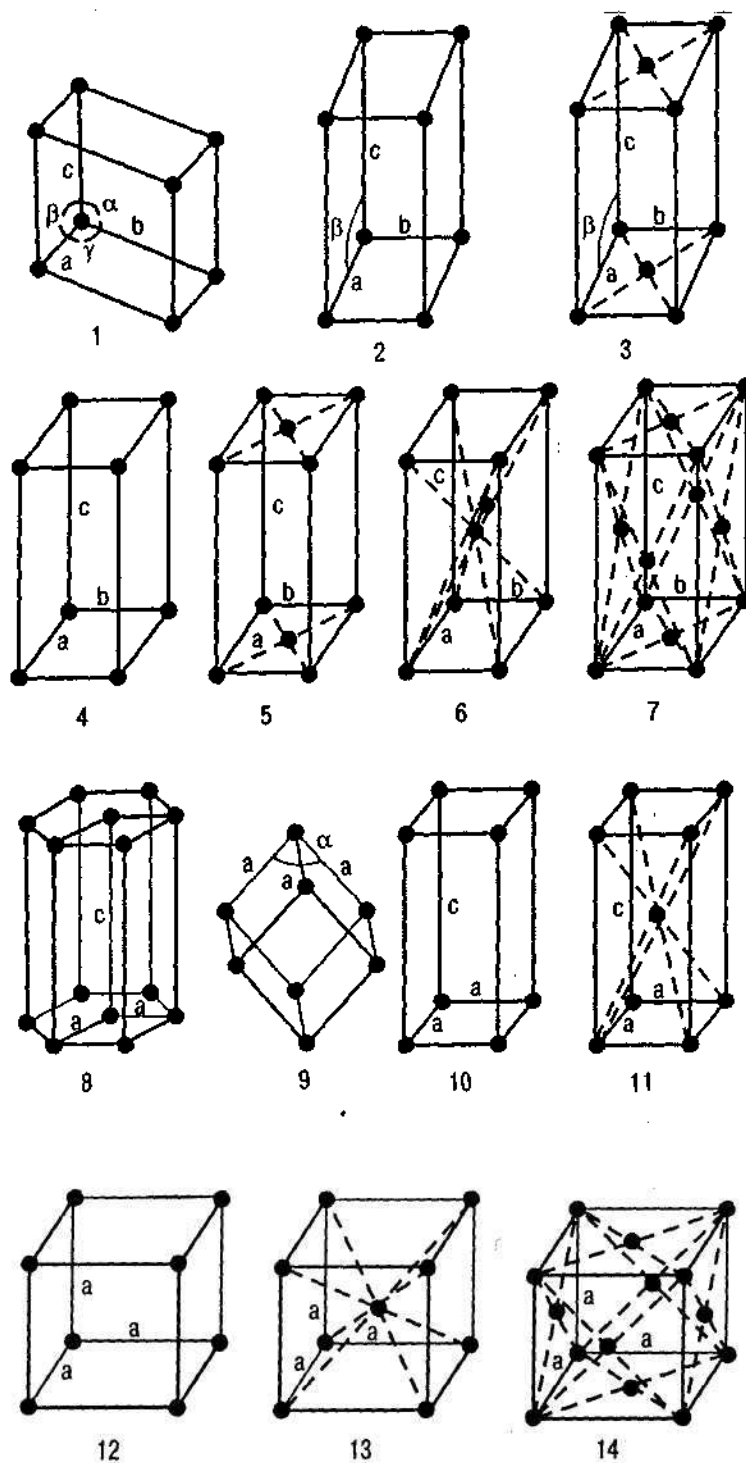


Рис. 2.1 - Види елементарних осередків.

Більшість мінералів утворюють один з високосиметричних ґрат із щільним упакуванням атомів: кубічну об'ємно центровану, кубічну гранецентровану й гексагональну. Відстані між центрами сусідніх атомів в елементарному осередку називають періодами ґрат і вимірюють в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Щіль-

ність кристалічних ґрат характеризують *координаційним числом*, під яким розуміють кількість атомів, найближче розташованих до даного атома.

Найбільше щільні ґрати - гексагонального й гранецентрованого типу з координаційним числом 12, коефіцієнтом компактності 74 % (відношення обсягу атомів до обсягу осередку). Половину найменшої відстані між атомами або іонами в кристалічних ґратах називають *атомним (іонним) радіусом*. Зі зростанням координаційного числа атомний радіус зменшується, оскільки збільшується відстань.

Найбільш стійкий стан кристалічної структури речовини досягається, якщо катіон контактує з усіма аніонами, які його оточують. В інших випадках елементи ґрат перегруповуються, утворюючи нестабільну структуру зі зменшеним координаційним числом. Нестабільні структури з низьким координаційним числом мають при цьому більшу хімічну активність. Структури кристалів за характеристикою міжатомних відстаней поділяють на п'ять класів: координаційні, острівні, ланцюгові, шаруваті й каркасні.

У координаційних структурах, які характерні для оксидів, солей і т.п., відстань між структурними одиницями (атомами, іонами) одного порядку. В острівних структурах є групи окремих атомів, які утворюють "острови" (кальцит, пірит, більшість органічних сполук). У ланцюгових структурах виділяють окремі групи атомів, які утворюють суцільні ланцюги (воластоніт CaSi_3 , діопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ і т.п.). Шаруваті структури мають незакінчені (у двох вимірах) шари атомів (графіт, тальк і т.п.). Каркасні структури складаються з об'ємного тривимірного аніонного кістяка координаційного типу й нейтралізуючої "начинки" з катіонів або атомних груп. Прикладом такої структури є ортоклаз KAlSi_3O_8 .

Через неоднакову щільність іонів або атомів у різних площинах і напрямках властивості кристалів (залежно від напрямку) неоднакові. Цю особливість кристалічних тіл називають анізотропією. Вона не характерна для аморфних тіл (скло, полімери і т.п.). Виражена анізотропія проявляється в ланцюгових і шаруватих структурах.

Будівельні матеріали мінерального походження й метали здебільшого перебувають у стані полікристалів, до складу яких входить значна кількість нечітко орієнтованих кристалів, що зменшує анізотропію. Деякі способи обробки можуть супроводжуватися просторовою орієнтацією кристалів і служити причиною анізотропії властивостей таких матеріалів.

Залежно від типу хімічного зв'язку, між структурними елементами розрізняють іонні, атомні (ковалентні), металеві, молекулярні зв'язки й кристали з водневим зв'язком (рис. 2.2).

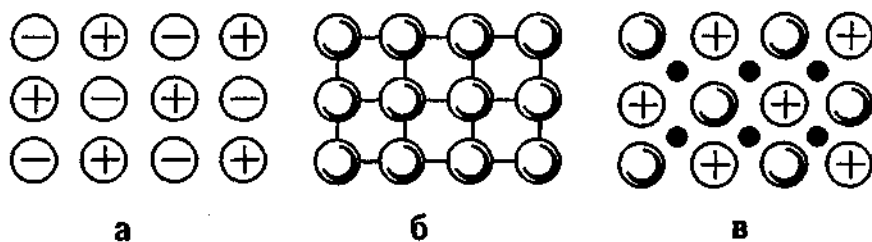


Рис. 2.2 - Схеми ґрат: а) іонної; б) атомної; в) металевої

Іонний зв'язок характерний для кристалів, які значно відрізняються за електронегативністю їхніх структурних елементів.

Більшість катіонів має менший розмір, ніж аніони, і кристалічні ґрати іонних з'єднань утворюються за рахунок розміщення катіонів у порожнечках між аніонами. Характерними властивостями іонних кристалів є низька електропровідність, теплопровідність, крихкість і висока температура плавлення.

У вузлах *атомних* кристалічних ґрат містяться нейтральні атоми, об'єднані ковалентним зв'язком. Ці зв'язки досить міцні. Речовини, які мають такі ґрати - тверді, тугоплавкі й практично нерозчинні (алмаз, кремній, сполуки деяких елементів з вуглецем і кремнієм - карбіди й силіциди). Ковалентні кристали утворюються із атомів, що мають близькі значення електронегативності. Якщо збільшується різниця в електронегативності елементів, то зростає ступінь переходу ковалентного зв'язку в іонний. Для силікатів характерні хімічні зв'язки проміжного типу - іонно-ковалентні. Кристали з переважною кількістю ковалентних зв'язків мають підвищену твердість у порівнянні із кристалами з перевагою іонних зв'язків.

У *металевих* кристалах визначальна роль належить електронам. Вони вільно переміщуються між атомами. У вузлах таких кристалів коливаються позитивні іони металу, а валентні електрони можуть пересуватися в різних напрямках. Сукупність вільних електронів іноді називають електронним газом. Така будова ґрат визначає високі тепло- і електропровідність і пластичні властивості металів. Механічне деформування кристалічних ґрат у певних межах не викликає руйнування кристалів, оскільки іони, які входять до їхнього складу, начебто плавають у хмарі електронного газу.

У вузлах *молекулярних кристалічних* ґрат розміщені групи атомів або молекули, зв'язані між собою Ван-Дер-Ваальсовими силами й дипольною взаємодією. Сили Ван-Дер-Ваальса зростають у випадках, якщо збільшується кількість атомів у молекулі і їхня полярність. Молекулярні сили порівняно слабкі, тому молекулярні кристали, характерні для ряду органічних речовин, легкоплавкі, летючі й мають низьку твердість.

Розповсюджений тип зв'язку в кристалах неорганічних речовин - зв'язок через іон водню, що розміщений між двома аніонами й міцно зв'язує їх. Утворення *водневого* зв'язку має велике значення в структурах води й багатьох інших сполук, до складу яких входять водень і кисень. Утворенням водневого зв'язку пояснюють наявність у воді асоційованих молекул $(\text{H}_2\text{O})_n$. Найбільшу стійкість мають подвоєні молекули $(\text{H}_2\text{O})_2$, утворення яких супроводжується виникнення двох водневих зв'язків. Водневим зв'язком значною мірою пояснюють аномальні властивості води, такі як: висока діелектрична постійна, поверхневий натяг, здатність до змочування й розчинення багатьох речовин. Водневі зв'язки визначають полімеризацію деяких органічних кислот і сприяє утворенню багатьох неорганічних полімерів. Виникнення водневого зв'язку частково визначає гідратацію полярних груп, а також гідрофільність відповідних поверхонь матеріалів.

Для порівняння енергії ковалентного, іонного й металевих зв'язку перебувають у межах 126...420 кДж/моль, молекулярного - не перевищує 42 кДж/моль, водневого - 8,4...42 кДж/моль. У більшості кристалів одночасно діє кілька типів

зв'язків, з урахуванням характеру яких оцінюють їхню теоретичну міцність і інші властивості.

Варто враховувати, що в реальних матеріалах завжди є різні дефекти кристалічних ґрат. За геометричними ознаками їх розділяють: на крапкові, лінійні, площинні й об'ємні.

Крапкові дефекти (рис. 2.3) можуть бути обумовлені тепловими коливаннями у вузлах ґрат, впливом радіації й електромагнітних хвиль (енергетичні дефекти), зсувом атомів від середнього положення, наявністю домішкових атомів, незайнятих вузлів - вакансій (атомні дефекти).

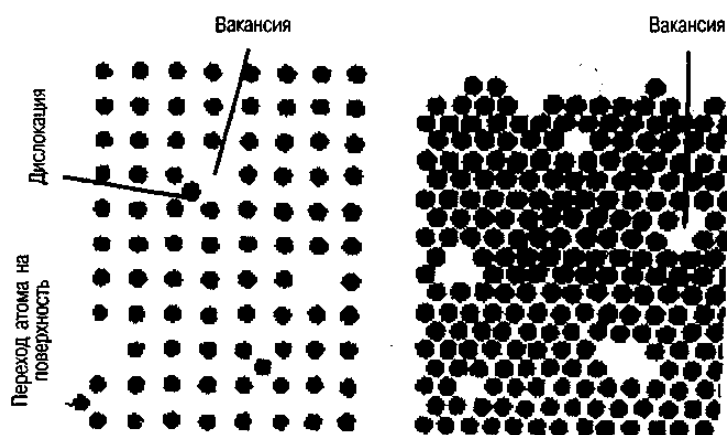


Рис. 2.3 - Крапкові дефекти кристалічних ґрат.

Сторонні атоми проникають до ґрат основного кристала двома шляхами (рис. 2.4):

- 1) займають "вузлові" атоми кристалічних ґрат, заміщаючи часточки основного компонента (тверді розчини заміщення);
- 2) розміщаються в міжвузлів'ях кристалічних ґрат (тверді розчини укорінення).

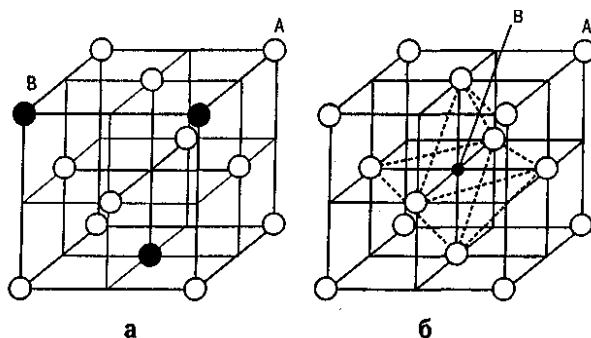


Рис. 2.4 - Кристалічні ґрати: а) заміщення; б) укорінення.

Здатність атомів, іонів або молекул заміщати один одного в кристалічних структурах і створювати при цьому гомогенні фази змінного складу, називають *ізоморфізмом*. Останній спостерігається, якщо атоми мають однакові координаційні числа, а також близькі розміри іонів, які можуть взаємозаміщуватися. Утворення твердих розчинів заміщення відбувається при одержанні багатьох керамічних матеріалів, цементного клінкеру і т.п.

Основними видами лінійних дефектів кристалів є дислокації, вздовж і поблизу яких порушується порядок у розташуванні атомних площин. Розрізняють крайові й гвинтові дислокації (рис. 2.5).

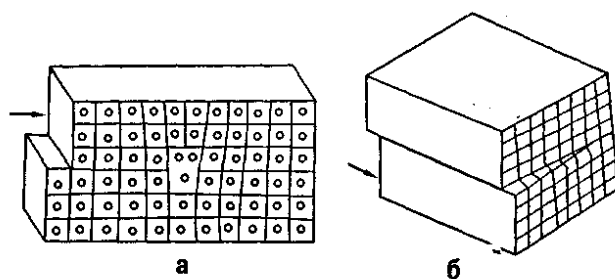


Рис. 2.5 - Дислокації, що утворені за пластичної деформації кристала:

а) крайові; б) гвинтові.

Крайова дислокація - локалізоване перекручування кристалічних ґрат внаслідок наявності в них "зайвої" атомної напівплощини (екстра-площини).

Гвинтова дислокація - лінія, утворена атомними площинами у вигляді гвинтової поверхні.

Дислокація утворюється внаслідок зрушення частин кристала вздовж площини ковзання, паралельної однієї із площин кристалічних ґрат. Дислокація є крайовою, якщо вона паралельна напрямку ковзання. Під дією дотичних напруг дислокації можуть рухатися, за рахунок чого в кристалах виникають пластичні деформації. Дислокації є джерелами внутрішніх напружень, ділянки кристала біля них перебувають в пружно-напруженому стані. Навіть незначна кількість дислокацій може знизити міцність матеріалів на кілька порядків.

Дуже високу міцність, що наближається до теоретичної, мають нитковидні кристали, які (завдяки такій структурі) мають невелику кількість дислокацій. Ці кристали можуть бути ефективними мікроармуючими матеріалами для вогнес-

тійких і інших виробів спеціального призначення. У деяких випадках зміцнення матеріалів досягають введенням легуючих добавок, які запобігають руху дислокацій.

Структуру *аморфних* матеріалів (як і структуру рідин) характеризує так званий ближній порядок, коли впорядкований стан спостерігається тільки між сусідніми часточками матеріалу. Головними відмінними рисами аморфних (у тому числі - склоподібних структур) є ізотропність властивостей і відсутність постійної температури плавлення. Відсутність кристалічних ґрат веде до плавної зміни властивостей аморфних матеріалів при переході їх, наприклад, із твердого стану в рідкий. Аморфні тіла можна розглядати як переохолоджені рідини. На відміну від рідин, у них не відбувається швидкого обміну місцями між сусідніми часточками, що визначає їхню високу в'язкість.

2.2. Субмікроскопічний рівень структури

На субмікроскопічному рівні розглядають структуру матеріалів, що утворена часточками колоїдних розмірів ($l = 10^{-9} \dots 10^{-7}$ м), які можна розрізнити за допомогою звичайного світлового мікроскопу. Більшість будівельних матеріалів є гетерогенними дисперсними системами, які складаються із двох і більше фаз. У дисперсних системах одна або кілька речовин (дисперсна фаза) є дрібними часточками або порами, розподіленими в навколишньому дисперсійному середовищі.

Розрізняють мікрогетерогенні системи, в яких дисперсна фаза містить часточки розміром понад 10^{-7} м, колоїдні системи з розміром часточок дисперсної фази $10^{-9} \dots 10^{-7}$ м. Дисперсні системи розділяють на три основні групи, які відрізняються фазовим складом дисперсійного середовища (тверді, рідкі або газоподібні). При цьому, дисперсна фаза в системі кожної групи також може перебувати в трьох агрегатних станах.

У будівельних матеріалах, які належать до дисперсних систем, дисперсною фазою найчастіше є тверді часточки. Це різноманітні порошки, суспензії, пасти, в'язучі речовини, пластмаси, лакофарбові матеріали, керамічні

маси, розчини й бетонні суміші, розплави склоподібних речовин і т.п. У деяких матеріалах дисперсна фаза може бути рідкою (полімерні емульсії) або газоподібною («ніздрюваті» бетони, піноскло, пінопласти і т.п.).

Для колоїдних систем можна застосувати ряд положень молекулярно-кінетичної теорії. Зокрема, в колоїдних розчинах (золях) так само, як і в істинних, дисперсні часточки здатні брати участь у тепловому русі. Разом з тим, колоїдні часточки, які за розміром значно більші, ніж звичайні молекули, визначають незначний осмотичний тиск колоїдних речовин, їхню повільну дифузію. Всі колоїдні системи є седиментаційно стійкими, тому що сила ваги в них урівноважується дифузією. Оскільки розміри колоїдних часточок менші, ніж довжина хвиль видимого спектра, то світло вони не відбивають, а розсіюють.

Молекули поверхневого шару перебувають під дією молекулярного тиску, тому на поверхні розділу фаз є надлишок вільної енергії. Роботу, витрачену на утворення 1 см² поверхні розділу фаз називають *поверхневим натягом* σ [Дж/см²].

Мінімізація вільної енергії й перехід системи в термодинамічно стійкий стан стають можливими внаслідок зменшення поверхні розділу фаз, що досягається мимовільною коагуляцією або злипанням часточок у колоїдних системах. Вільна енергія може зменшуватися внаслідок зниження поверхневого натягу при поглинанні активних речовин на поверхні розділу фаз - адсорбції.

Адсорбція на твердих поверхнях (адсорбентах) недисоціюючих або слабкодисоціюючих речовин (молекулярна адсорбція) є оборотною й з підвищенням температури зменшується. При адсорбції з водяних розчинів сильних електrolітів (іонна адсорбція), процес характеризується необоротністю й збільшенням інтенсивності при підвищенні температури. Якщо молекулярна адсорбція обумовлена силами молекулярної взаємодії, то іонна - приводить до утворення поверхневих хімічних сполук (хемосорбція).

Колоїдні часточки характеризуються наявністю певного заряду й - переміщуються в електричному полі до протилежно зарядженого електроду (*електрофорез*). Внаслідок різниці потенціалів рідка фаза в колоїдній системі

здатна переміщатися щодо нерухливого твердого пористого середовища (*електроосмос*) (рис. 2.6).

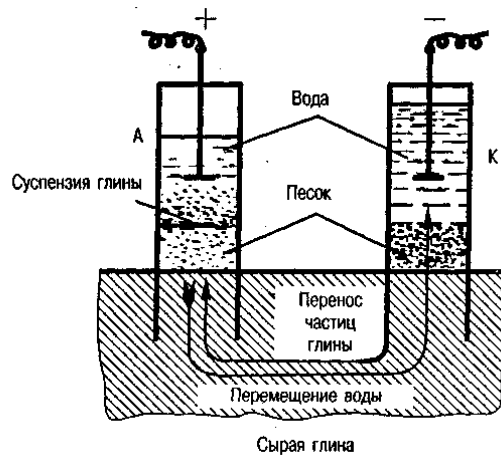


Рис. 2.6 - Схема електроосмосу й електрофорезу.

У результаті перерозподілу електричного заряду на межі розділу двох фаз різного хімічного складу виникає *подвійний електричний шар* (рис. 2.7), що складається із двох частин: більш щільної - внутрішньої й дифузійної - зовнішньої.

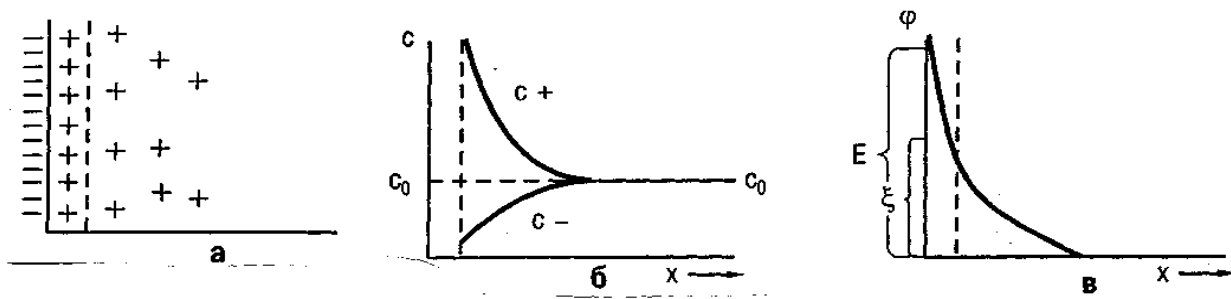


Рис. 2.7 - Схема подвійного електричного шару: а) розподіл надлишкових іонів у подвійному електричному шарі; б) зміна концентрації іонів залежно від відстані; в) зміна потенціалу від відстані.

Різницю потенціалів між двома частинами подвійного електричного шару називають електрокінетичним потенціалом, який визначають за швидкістю електроосмосу або електрофорезу. Він має велике значення для характеристики колоїдних систем, зокрема, характеризує їхню стійкість.

Внаслідок зчеплення хаотично розподілених твердих часточок дис-персної фази в суспензіях і колоїдних розчинах утворюється просторова сітка або *коагуляційна структура*, характерною ознакою утворення якої є наявність оборот-

них контактів, тобто таких, які можуть мимовільно відновлюватися після руйнування коагуляційних контактів (рис. 2.8).

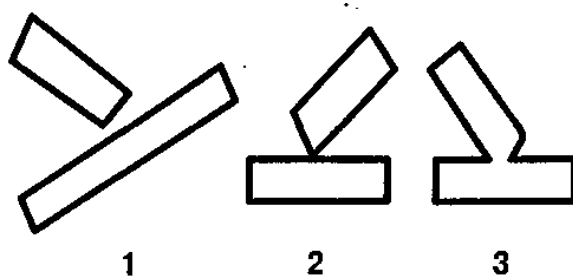


Рис 2.8 - Види контактів у просторових структурах: 1) коагуляційні; 2) точкові (після висихання); 3) фазові (після спікання або зрощення).

Міцність цих контактів обумовлена слабкими Ван-Дер-Ваальсовими молекулярними силами зчеплення крізь найтонші прошарки дисперсійного середовища. Сила взаємодії часточок дисперсної фази в коагуляційних структурах становить у середньому 10^{-10} н на контакт. Коагуляційні структури іноді називають гелями. Коагуляцію викликають електроліти, при цьому сила іонів, що коагулюють, пов'язана з їхнім зарядом. Для одновалентного катіона вона приблизно в 350 разів слабкіша, ніж для тривалентного. Поріг коагуляції - це найменша кількість електроліту, яка потрібна для початку коагуляції.

Процес зворотний коагуляції, тобто перехід агрегованих часточок у вихідний колоїдний стан, називають *пептизацією*. Він може відбуватися під впливом речовин-пептизаторів, що сприяють деагрегації осадів, наприклад, добавки електролітів, поверхнево-активні речовини (ПАР).

Коагуляційні структури розріджуються також під впливом механічних сил при змішуванні, струшуванні або вібруванні. Цей ізотермічний процес, що протікає за типом гель-золь, називають *тиксотропією*. Явище тиксотропії свідчить про те, що в коагуляційних колоїдних системах структуроутворення відбувається за рахунок Ван-Дер-Ваальсових сил. Після припинення механічних впливів зв'язки, зруйновані в коагуляційній структурі, відновлюються. Тиксотропію широко використовують у технологіях будівельних матеріалів (наприклад, для вібраційного ущільнення бетонних сумішей).

Властивості колоїдних розчинів можна зв'язати також з їх міцелярною будовою. Вплив міцелярної будови відчутно позначається на властивостях будівельних матеріалів. Міцела - це найменша кількість колоїдної речовини, в якій часточки дисперсної фази (ядро) перебувають у певному фізико-хімічному зв'язку з розчином через подвійний електричний шар іонів (рис. 2.9).

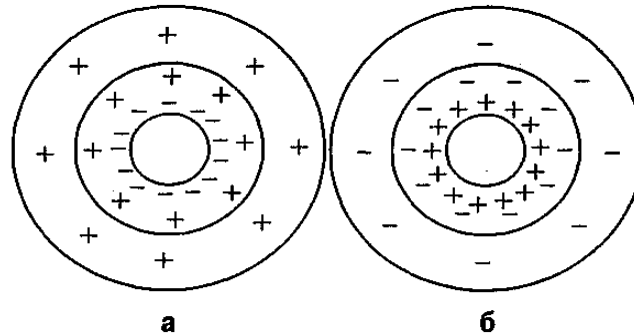


Рис. 2.9 - Будова міцели: а) з негативно зарядженою часточкою;
б) з позитивно зарядженою часточкою.

Коагуляційні структури для багатьох композиційних будівельних матеріалів, зокрема на основі в'язучих речовин, є первинними. Вони із часом переходять у конденсаційно-кристалізаційні (за класифікацією П.А. Ребіндера). Конденсаційно-кристалізаційні структури з характерними необоротними контактами мають високу міцність, низьку пластичність і не відновлюються після механічного руйнування.

Поряд з коагуляційними й конденсаційно-кристалізаційними структурами можливі й структури проміжного типу. Якщо міцність коагуляційної структури перевищує деяку величину, то її механічне руйнування стає необоротним. Серед таких об'єктів, наприклад, висушені керамічні пасти, відпресовані напівсухим способом порошки. У таких випадках в утворених структурах виявляються точкові або псевдокоагуляційні контакти середньої міцності, отже їм властивий коагуляційно-конденсаційний характер.

2.3. Мікроструктура матеріалів

На мікрорівні вивчають такі елементи структур матеріалів, які можна виявити за допомогою оптичного або електронного мікроскопа. Їхні розміри $10^{-4} \dots 10^{-7}$ м. Вони характерні для елементів мікрогетерогенних систем. Для бетонів - це елементи структури цементного каменю й контактного шару, кераміки - кристалічні й склоподібні фази.

До типових мікрогетерогенних систем належать порошки, суспензії, емульсії й піни. Для мікрогетерогенних систем, на відміну від колоїдних, броуновський рух не є характерним. Часточки в таких системах переміщуються під впливом ваги, тому вони седиментаційно нестійкі.

Порошок можна розглядати як дисперсну систему, дисперсійним середовищем у якій служить повітря. Зменшення розмірів зерен у порошок нижче критичного рівня, викликає його злипання й гранулювання. Гранулювання порошоків відбувається, завдяки зменшенню поверхневої енергії системи при злипанні часточок. Активізації цього процесу сприяє змочування поверхні твердої фази рідиною. Це забезпечує утворення на межі розділу фаз прошарку з підвищеною в'язкістю, що збільшує адгезійну взаємодію.

За формою в порошкоподібних матеріалах розрізняють ізометричні (кулясті, багатогранні) і неізометричні (волокнисті або у вигляді голок, пластинчасті й т.п.) зерна. Існує багато перехідних форм зерен. Неізометричність зерен впливає на їхнє розташування в просторі й призводить до анізотропності властивостей порошоків.

Важливе практичне значення мають особливості поверхні зерен, які визначаються способами й умовами їхнього одержання. У найпростішому випадку кулясті зерна, залежно від характеру їхнього просторового розташування (кубічне, ромбоєдричне, гексагональне), стосуються сусідніх зерен в 6, 8 або 12 точках. При цьому вільний простір між зернами (пустотність або міжзернова пористість) займає від 47,64 до 25,95 %. У реальних порошках загальна пористість у вільно насипному стані, включаючи власну пористість зерен, становить звичайно 50...80 %.

Суспензія й емульсія – це мікрогетерогенні системи, в яких тверда або рідка дисперсна фаза розподілена в рідкому дисперсному середовищі. У виробництві будівельних матеріалів суспензії широко використовують при одержанні сировинних шламів, шлікерів, розчинів. Концентровану суспензію називають пастою. Емульсії застосовують зокрема як лакофарбові матеріали.

Для забезпечення агрегативної стійкості суспензій і емульсій, тобто запобігання коагуляції (злипання крапель емульсії називають *коалесценцією*), потрібно, щоб їхні часточки були покриті оболонками з молекул дисперсійного середовища (сольватними оболонками). Змочуваність можна поліпшити, використовуючи добавки поверхнево-активних речовин (ПАР). Стабілізації системи сприяє утворення навколо мінеральних часточок подвійного електричного шару іонів.

На практиці в деяких випадках необхідно викликати прискорений розпад емульсії. Із цією метою використовують речовини, які мають високу поверхневу активність, але при цьому не утворюють міцних плівок в адсорбційних шарах (деемульгатори). Як будівельний матеріал широко застосовують емульсії на основі органічних в'язучих речовин - бітуму, дьогтю, полімерів і т.п.

До піни відносять висококонцентровану систему, в якій дисперсна фаза - газ, а дисперсійне середовище - рідина. Для одержання стійкої піни використовують піноутворювачі - високомолекулярні речовини, мило та інші сполуки, які мають високу поверхневу активність. Основні показники піни: кратність, дисперсність і стійкість.

Кратність піни - це відношення її об'єму до об'єму рідкої або твердої фази, що утворює стінки пухирців. В будівельних матеріалах використовують піни із кратністю 5...10. Для іншої мети (наприклад, для гасіння пожежі), використовують піни із кратністю 90 і більше.

Стійкість піни вимірюють строком її існування й залежить від міцності плівок.

Піну, як і інші дисперсні системи, можна одержати двома шляхами: конденсаційним - об'єднанням дуже дрібних пухирців у більші, та дисперсійним - здрібнюванням великих пухирців і газових включень.

На мікроструктурному рівні вивчають також в'язучу частину різних конгломератів. Цементуючі речовини, які тверднуть за рахунок хімічної взаємодії з водою або водяними розчинами, представлені гідратними новотворами, а синтетичних в'язучих на органічній основі - отверділими полімерами. Гідратні новотвори цементного каменю (за класифікацією О.Е. Шейкіна), залежно від їхньої дисперсності, можна розділити на три групи: колоїдні - менше ніж 10^{-6} м (тоберморітовий гель); субмікрокристалічні – $10^{-6} \dots 10^{-5}$ м (до складу яких входять Al^{3+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-}); мікрокристалічні - понад 10^{-5} м (представлені в основному $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Субмікрокристалічні й мікрокристалічні новотвори становлять кристалічний зросток. Мікрофотографії цементного каменю показують, що кристалічний зросток заповнюється гелеподібними продуктами гідратації. Особливості мікроструктури матеріалів істотно залежать від кількості наповнювачів, їхньої дисперсності, фізико-хімічної активності поверхні.

Наповнювачі - це високодисперсні компоненти матеріалів, які самостійно не утворюють структуру твердіння, але активно впливають на її формування разом із цементуючими речовинами. Для композиційних будівельних матеріалів на основі мінеральних в'язучих наповнювачі утворюють первинні адгезійні контакти на стадії формування коагуляційної структури, які переходять у необоротні контакти зрощення. Наповнювачі, зменшуючи енергію на поверхні розділу фаз, прискорюють тим самим кристалізацію новотворів. Вони також можуть вступати в хімічну взаємодію із продуктами гідратації в'язучого й збільшувати в такий спосіб обсяг новотворів. Перехід в'язучих речовин у наповнених системах від об'ємного стану до тонкоплівкового дає можливість істотно поліпшити їхні технічні властивості й зменшити витрати.

Мікроструктурам конгломератних матеріалів властива значна неоднорідність. Часточки в'язучого й наповнювачів утворюють агрегати - кластери різних розмірів. При оптимальних розмірах зерен і їхньому співвідношенні відбувається взаємопроникнення кластерів і їхнє зрощення, внаслідок чого міцність структури зростає.

Найважливішими елементами мікроструктури матеріалів, що визначають їхні властивості, є пори. Найдрібніші пори (ультрамікропори) виникають внаслідок анізотропії властивостей кристалів і часточок конденсаційних структур, а також їхньої випадкової орієнтації в просторі в процесі росту. Прикладами таких пор є пори в часточках гідратованого цементу (так звані гелеві пори), розмір яких становить $(15...30) \cdot 10^{-8}$ м. Вода в них знаходиться під сильним впливом поля сил стінок пор. З цієї причини багато її властивостей (густина, в'язкість, теплопровідність тощо) мають аномальний характер. Більш крупні пори синтетичних матеріалів можуть мати різне походження. Вони виникають внаслідок нещільної укладки суміші, зацімлення повітря, випару залишкової води, деструктивних процесів вилугування, дегідратації, вивітрювання і т.п..

Пори можна розділити на дві групи: капілярні й некапілярні. У капілярних порах поверхня рідини здобуває форму, обумовлену силами поверхневого натягу. Мікрокапіляри ($r < 0,1$ мкм) в результаті характерного для них ефекту капілярної конденсації, можуть бути повністю заповнені рідиною за рахунок поглинання її з вологого повітря, за своїми розмірами відповідають субмікроскопічному рівню структури.

Макрокапіляри ($1,0 > r > 0,1$ мкм) можуть бути заповнені рідиною тільки у випадку безпосереднього контакту з нею, причому вони не тільки не адсорбують вологу з повітря, а навпаки, віддають її в атмосферу. За своїми розмірами макрокапіляри відповідають мікроскопічному рівню.

Для оцінки впливу структури на властивості матеріалів використовують поняття пористості. Інтегральними параметрами порового простору служать істинна, відкрита й умовно-замкнута пористість, при цьому розрізняють пори за їхніми розмірами, формою, походженням і т.п. Типи пористих структур цементного каменю (за Ф.М. Івановим) зображені на рис. 2.10.

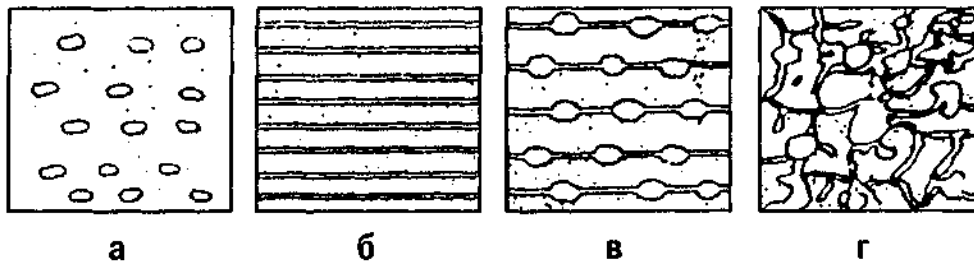


Рис. 2.10 - Схеми типів структур цементного каменю:

- а) з кулястими порами; б) із циліндричними; в) з порами змінного перетину;
г) схема структури цементного каменю.

Існує ряд методів визначення пористості й структури порового простору. Для визначення ультрамікропор застосовують, наприклад, метод адсорбції гелію, мікропор - методи електронної мікроскопії, адсорбції азоту й метанолу, макропор - ртутну порометрію.

2.4. Макроструктура матеріалів

На макроскопічному рівні структуру матеріалів розглядають, якщо розміри часточок становлять понад 10^{-4} м. Такий тип структури вивчають неозброєним оком або при незначному збільшенні. При цьому можна визначити особливості будови дефектів матеріалів, обумовлених процесами їх формування, виробництва й експлуатації, наприклад, дефекти ливарного походження в металах, пороки деревини, пухирці й сторонні включення в склі, тріщини й раковини в бетоні. Вивчення макроструктури композиційних матеріалів конгломератного типу дає можливість визначати відносну кількість в'язучого і заповнювачів, їхній розподіл, а іноді й мінералогічний склад, розмір і форму зерен, характер поверхні, форму й кількість макропор і т.п.

У ряді випадків складні багатокомпонентні структури можна звести на макрорівні до двохкомпонентних. Наприклад, макроструктуру бетону можна розглядати як систему «цементний камінь – заповнювач» (іноді під макроструктурою бетону розуміють систему «цементно-піщаний розчин – щебінь»), а макроструктуру ситалів - як систему «склоподібне в'язуче - кристалічний наповнювач». Конгломератні двохкомпонентні структури, представлені на рис. 2.11, ро-

зділяють на три групи залежно від ступеня розсунення зерен заповнювача (за І.М. Грушко).

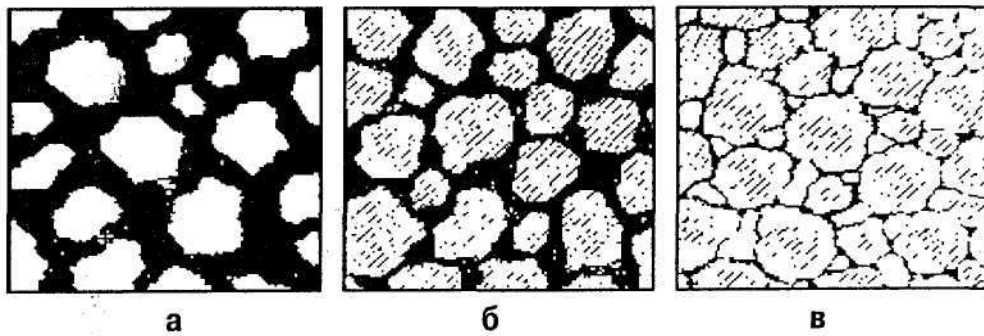


Рис. 2.11 - Схеми макроструктур конгломератного типу:

а) з базальною цементацією; б) порова; в) контактна.

Якщо структура матеріалу з базальтовою цементацією, то зерна заповнювача не утворюють контакти між собою, вони як би плавають у сполучній масі. Властивості матеріалу за такої макроструктури обумовлені переважно властивостями матричної частини. Заповнювачі ж, діючи як концентратори напруги, можуть погіршувати механічні властивості всього конгломерату.

У міру насичення структури зернами заповнювача утворюється щільний каркас, склеєний тонким прошарком штучного або природного в'язучого. Таку структуру називають поровою. Вона сприятлива як з погляду витрати в'язучої речовини, так і забезпечення конгломерату необхідних технічних властивостей.

Контактна структура характеризується максимальним насиченням матеріалу заповнювачем, коли в'язучого недостатньо для заповнення порожнеч між зернами заповнювача і навіть (у ряді випадків) для утворення суцільної оболонки на їхній поверхні.

За ступенем рівномірності розподілу зерен виділяють рівномірно- і нерівномірно-зернисті структури. Типовими різновидами нерівномірно-зернистих структур є порфірові структури, які характеризуються наявністю в матеріалі склоподібної або тонкозернистої основної маси, в якій розсіяні окремі великі кристали - вкраплення.

Структура композиційних будівельних матеріалів із часом змінюється під впливом процесів, обумовлених як внутрішньою їхньою природою, так і навколишнім середовищем. Ці процеси можуть бути конструктивними, поліпшувачими структуру й властивості матеріалу, і деструктивними. Так, розвиток новотворів у процесі гідратації підвищує міцність бетонів, поліпшує ряд інших властивостей, але (разом з тим) під впливом агресивних факторів навколишнього середовища відбуваються корозійні процеси, які мають руйнівний характер. На розвиток деструктивних процесів впливають дефекти структури матеріалів - відкриті великі пори, тріщини і т.п. Найнебезпечнішими порами є капіляри, заповнені водою.

Крім пор, важливими структурними елементами бетону, що визначають його фізико-механічні властивості, є тріщини. Тріщини мають внутрішні поверхні розділу. У реальному матеріалі завжди є велика кількість мікротріщин, що виникають внаслідок технологічних або експлуатаційних причин. Тріщини характеризуються довжиною, шириною розкриття, радіусом устя, фронтом, морфологією площин, що їх утворюють. Тріщини виникають внаслідок механічної, електрохімічної, термічної або іншої обробки матеріалу. За походженням тріщини розділяють на: силові, усадочні, температурні, корозійні. Тріщини істотно знижують міцність матеріалів і сприяють проникненню агресивних агентів. Особливо небезпечні тріщини в крихких матеріалах і в конструкціях, що піддаються циклічному навантаженню. Для структури бетону характерні такі особливості:

- високий ступінь неоднорідності;
- паралельно-послідовний (змішаний) характер;
- нерівноважність, обумовлена процесами, що протікають у часі й взаємодії з навколишнім середовищем.

Структура бетону впливає на його властивості. Для бетону характерний ряд структурних груп, серед яких розрізняють: щільну структуру, що характерна для звичайних важких бетонів; структуру з пористим заповнювачем - для легких бетонів; ніздрюваті - для крупнопористих бетонів, газо- і пінобетону (рис. 2.12).

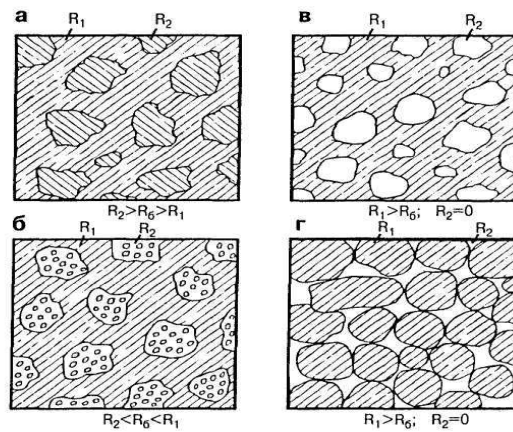


Рис. 2.12 - Основні структури бетону: а) щільна; б) щільна з ніздрюватим заповнювачем; в) ніздрювата; г) зерниста.

Основні властивості бетону залежать від зчеплення цементного каменю із заповнювачами. Взаємодія цементного каменю із заповнювачами може бути механічною, фізико-хімічною, хімічною і змішаною. Механічного зчеплення досягають: наявністю на поверхні зерен заповнювача мікрорельєфу. Фізико-хімічне обумовлене адгезійними властивостями заповнювача, хімічне - його хімічною активністю стосовно продуктів гідратації цементу. Уже на стадії замішування бетонної суміші починається формування контактних шарів між цементним каменем і заповнювачами. Для щільного примикання цементного тесту до поверхні заповнювача необхідно, щоб ця поверхня була чистою й гідрофільною. Часткове "точкове" примикання цементного каменю до поверхні заповнювачів призводить до зменшення адгезії. Оптимальна товщина проміжків між зернами дрібного заповнювача, що забезпечує суцільність контакту, становить 40...100 мкм.

Зі збільшенням шорсткості поверхні заповнювача міцність бетону середніх класів зростає до 30 %, а високих - до 50 %. Адгезія підвищується при наявності хімічного зрощення, що має місце в контактах карбонатних заповнювачів із цементним каменем, а також кварцових заповнювачів при автоклавній обробці. Поверхня зерен заповнювача при твердінні бетону відіграє роль основи, що полегшує утворення кристалічних зародків. Інтенсивність зародкоутворення визначається ступенем гідрофільності й адсорбційною здатністю поверхні - основи.

Міцність на відрив у зоні контакту «цементний камінь – заповнювач» є істотною складовою міцності бетону, вона може бути не менше ніж в 2 рази вищою тієї частки, що обумовлена міцністю цементного каменю.

Відмінна риса бетону – його гетерогенність. Для бетону, як і для інших композиційних матеріалів, що представляють собою системи типу "структура в структурі", характерна багаторівнева організація.

На макрорівні межі розділу матриці й заповнювача утворюють усередині структури бетону своєрідні "усадочні осередки". Обсяг і форма "усадочних осередків" залежать від співвідношення когезійної і адгезійної міцності матриці, фракцій заповнювача і їхньої кількості в суміші. Нелінійний розподіл деформацій усадки - є однією з основних причин утворення технологічних тріщин. Кількість і вид технологічних тріщин впливають на фізико-механічні характеристики матеріалу, кінетику поширення й розвитку експлуатаційних тріщин, несучу здатність і характер руйнування конструкцій. Самозаліковування технологічних тріщин можливе при заростанні їх продуктами гідратації або в результаті впливу навколишнього середовища (наприклад, при карбонізації). Кількість технологічних тріщин зменшується при введенні різних модифікаторів структури.

До найсильніших факторів, що впливають на міцність бетону, можна віднести температурно-вологі умови його твердіння. Міцність після теплової обробки бетону залежить від: режиму обробки; активності цементу при даному виді теплової обробки; цементно-водному відношенні (Ц/В). Темп твердіння бетону залежить від багатьох факторів: тонкості помелу; мінералогічного складу цементу; В/Ц; виду й дозування добавок та інше.

Величина показника міцності бетону залежить від характеру прикладених зусиль. Найважливіший параметр міцності бетону - міцність при стиску, що пов'язаний кореляційною залежністю з міцністю при розтяганні, зрізі, сколюванні та ін. (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 - Розрахункові формули властивостей бетону, що пов'язані з міцністю при стиску

№	Нормативна властивість бетону	Розрахункова формула
1	Міцність бетону на розтягання при вигині	$R_{p.v} = 0,08 (10R_{ct})^{2/3}$
2	Міцність бетону на розтягання при сколюванні	$R_{p.c} = 0,055 (10R_{ct})^{2/3}$
3	Міцність бетону при осьовому розтяганні	$R_{o.c} = 0,046 (10R_{ct})^{2/3}$
4	Міцність бетону при зрізі	$R_{zp} = 0,093 (10R_{ct})^{2/3}$
5	Міцність бетону при сколюванні	$R_{ck} = 0,162 (10R_{ct})^{2/3}$

Руйнування бетону починається з контактного шару, тому погіршення його властивостей різко підвищує ймовірність розриву в дефектних місцях і знижує динамічну міцність бетону. Вплив різних факторів на опір бетону динамічному впливу дослідив Ю.М. Баженов (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 - Вплив різних факторів на опір бетону динамічному впливу

Фактор	Вплив на коефіцієнт динамічного зміцнення $K_{д.з.}$
Якість цементу	Пластифіковані, білітові цементи, цементи з мікронаповнювачами підвищують $K_{д.з.}$
Якість заповнювачів	Чисті заповнювачі, заповнювачі з покращеною адгезією до цементного каменя можуть підвищувати $K_{д.з.}$
Міцність бетону	Підвищення міцності бетону при стиску може знизити $K_{д.з.}$
Вік	Зі збільшенням віку бетону, $K_{д.з.}$ може зменшуватися
Вологість	З підвищенням вологості бетону, $K_{д.з.}$ підвищується
Хімічні добавки	Можуть підвищувати $K_{д.з.}$
Умови твердіння	$K_{д.з.}$ знижується при тепловологій обробці бетону, особливо - за недостатністю вологи

РОЗДІЛ 3

Принципи створення композиційних будівельних матеріалів

Наука про композити виникла на стику різних сфер знань, а найбільш важливі результати були одержані під час розробок високоміцних матеріалів для авіа-, ракето- і машинобудування. Створення композиційних матеріалів пов'язане із проблемою конструювання матеріалів із заданими фізико-механічними характеристиками для певних умов експлуатації. Більшість будівельних матеріалів можна розглядати як композиційні, які включають різні за фізичними властивостями або хімічним складом компоненти або фази.

Композиційні матеріали одержують об'ємним сполученням хімічно різнорідних компонентів із чіткою межею розділу між ними. Вони характеризуються властивостями, які відрізняються від властивостей вихідних компонентів. Характерними ознаками композиційних матеріалів, у тому числі й будівельного призначення, є:

- гетерогенність і багатофазність;
- полікомпонентність;
- наявність поверхонь розділу фаз між окремими компонентами;
- відмінність фізико-технічних властивостей композиційних матеріалів від властивостей складових, при цьому властивості матеріалу до деякої міри визначаються властивостями кожного з компонентів;
- неоднорідність у мікрмасштабі й однорідність у макромасштабі;
- склад, форма й розподіл компонентів запроектовані заздалегідь.

У наш час синтезом композиційних матеріалів переймаються фахівці деяких галузей металознавства, машинобудування й будівельних матеріалів, у тому числі - силікатних і полімерних. Композиційні будівельні матеріали, як і більшість матеріалів загальтехнічного призначення, можуть використовуватися в умовах високих температур (жаростійкі, вогнетривкі), хімічної агресії (лужно- і кислотостійкі), електричної напруги (електроізоляційні, електропровідні), відрізнятися звуко-, теплоізоляційними, декоративними й певними деформаційними властивостями (безусадкові, матеріали, що розширюються).

Композиційний матеріал звичайно містить два основних елементи: в'язучий компонент - матрицю й армуючий - наповнювач.

Поверхня (межа) розділу між окремими компонентами або фазами може бути визначена як область зміни властивостей матеріалу при переході від одного компонента до іншого або від однієї структури до іншої. Поверхня розділу може також розглядатися як зона взаємодії матриці й наповнювача, що має кінцеву товщину. На поверхні розділу (у зоні контакту) відбувається перерозподіл деформацій і напруги між окремими компонентами композиційних матеріалів при дії на них технологічних і експлуатаційних навантажень.

Матриця - компонент, безперервний у всьому об'ємі композиційного матеріалу, що забезпечує певну міцність зчеплення з наповнювачем, передає навантаження окремим часткам наповнювача й сприймає навантаження, які діють у напрямку, що відрізняється від напрямку орієнтації часток (волокон). Матриця в композиційних матеріалах загальтехнічного призначення може бути полімерною (пластики), металевою (металокомпозити), керамічною й вуглецевою. У композиційних будівельних матеріалах матриця може бути представлена гіпсовими, вапняними, цементними в'язучими речовинами, обпаленою глиною, склом, бітумом, полімерами. Матрицею можуть бути й більш складні матеріали, які вже є композитами, наприклад, будівельні розчини й бетони.

Роль матриці в армованій композиції визначається в наданні виробами потрібної форми й створенні монолітного матеріалу. Поєднуючи в одне ціле окремі складові армуючого компонента, матриця забезпечує підвищення опору різним зовнішнім навантаженням: розтягання, стиску, вигину, зрушенню, сприяє зростанню несучої здатності композиції, забезпечує передачу зусиль на армуючий компонент (наповнювач), а також виконує функцію захисного покриття, що попереджає руйнування наповнювача від дії механічних навантажень і агресивного середовища.

Армуючий компонент (наповнювач, заповнювач) - дискретний елемент певної форми й поверхневої активності, що сприймає основні експлуатаційні навантаження й надає композиційному матеріалу необхідні властивості. Як ар-

муючі компоненти використовують речовини різної дисперсності й форми (по-рошки, зерна, волокна, стрижні, пластини). Залежно від цього, композиційні матеріали можуть бути дисперсно-зміцненими, волокнистими, шаруватими, кі-стяковими. Армуючий компонент повинен мати такі властивості, як міцність (у всьому інтервалі робочих температур) і технологічність, адгезію до матриці, хімічну стійкість, характеризуватися відсутністю фазових перетворень у зоні робочих температур і нетоксичністю при виготовленні й експлуатації.

Внаслідок особливостей структури й механізму утворення високоміцних матеріалів, у техніці переважно застосовують композити, отримані з викорис-танням волокнистого, шаруватого й зернистого наповнювачів. У будівництві частіше застосовують композиційні матеріали із зернистими й волокнистими заповнювачами й наповнювачами, наприклад, бетони, розчини й мастики. При незначному вмісті наповнювача (заповнювача) властивості композиційних бу-дівельних матеріалів визначаються в основному властивостями матриці. При збільшенні кількості наповнювача їхні властивості можуть істотно змінювати-ся, здобувати специфічні риси, властиві тільки даному матеріалу. Наприклад, збільшення вмісту наповнювача в складі цементного бетону сприяє підвищен-ню його міцності на 20-30 %, асфальтобетону - на 50-80 %. Порівняння механі-чних властивостей композиційних матеріалів показує, що серед них найбільш перспективними є волокнисті, шаруваті з металів, скла, деревини, азбесту, ба-зальту, причому армування може бути як орієнтоване (залізобетон, склоцемент, склопластик), так і дисперсне (фібробетон).

Композиційні будівельні матеріали - це гетерогенні системи, властивості яких формуються за рахунок складних процесів взаємодії вихідних складових з утворенням нестабільних структур, здатних у часі до трансформації у більш стабільні.

Відома залежність «склад - технологія - структура - властивості» дозволяє розглядати структуру як один з основних факторів, що визначає якісні показни-ки готового продукту. Прогнозування експлуатаційних характеристик компо-

зиційних матеріалів можна здійснювати з урахуванням властивостей вихідних компонентів, особливостей їх будови (характеру структури) й технології одержання.

Під властивостями матеріалу розуміють комплекс показників, які характеризують його здатність виконувати функціональне призначення в будовах і спорудах. Властивості матеріалів проявляються через взаємодію й взаємозв'язок з навколишнім середовищем й іншими функціональними об'єктами. Технічні характеристики будівельних композиційних матеріалів визначають видом і кількістю окремих складових, а також особливостями технології, що застосовується. Аналіз причин, що визначають виникнення тих або інших необхідних властивостей, дозволяє відзначити, що композиційний матеріал необхідно розглядати як гетерогенний, котрий складається з окремих структурних елементів, що взаємодіють через поверхню розділу. Внаслідок взаємодії компонентів, які входять до складу композиційних матеріалів, можуть виникати або адитивний, або синергетичний ефекти:

$$Y(M, N) = Y(M) + Y(N) + Y(M) \cdot Y(N)$$

Додавання властивостей Взаємодія
адитивний ефект (синергетичний ефект)

Для певних компонентів величина адитивного ефекту залежить від їхньої кількості у всьому об'ємі композита, а величина синергетичного ефекту - від співвідношення їхніх питомих поверхонь і величини границі фаз, на якій ці ефекти виникають. Кожний компонент бере участь у формуванні властивостей композита за рахунок прояву як адитивного, так і синергетичного ефектів. Наприклад, у випадку використання великого заповнювача в складі бетону, має місце адитивний ефект, а при введенні мікронаповнювача переважає синергетичний ефект.

Механічні й інші властивості композитів визначають в основному трьома параметрами: високою міцністю наповнювачів, твердістю матриці й міцністю контактної зони на границі «матриця - наповнювач (заповнювач)». Співвідношення між цими параметрами впливає на тип і якість структури, що утворюєть-

ся й визначає відповідний комплекс властивостей матеріалу й механізм його руйнування.

Мікроструктура характеризується такими складовими як новотвори різного хімічного й мінералогічного складів, дефекти (пори), залишки вихідної в'язучої речовини й вода (або рідка фаза), що частково заповнює пори (рис. 3.1).

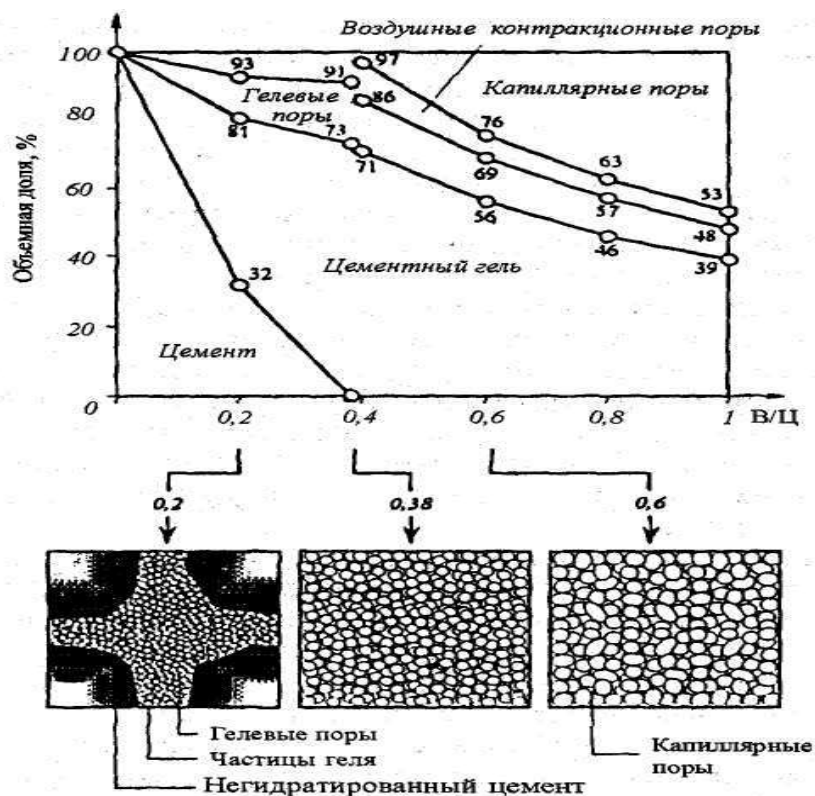


Рис. 3.1 - Мікроструктура цементного каменю.

Мезо- і макроструктури звичайно розглядають як конгломератні структури. Наприклад, для бетону, як характерного прикладу композиційного матеріалу, у випадку визначення мезоструктури матрицею є цементний камінь, а у випадку визначення макроструктури - цементно-піщаний розчин. Наведений розподіл структур композиційних матеріалів відповідно до розмірного показника виправдовують тим, що механізм формування й властивості мікро- і макроструктур принципово відрізняються між собою. Надійність будівельних композиційних матеріалів визначають як правильним вибором вихідних компонентів, так і раціональною технологією виготовлення, що забезпечує не тільки збереження властивостей компонентів, але й виявлення нових властивостей (обумов-

лених дією синергетичного ефекту). Розмаїтість матеріалів, з яких виготовлені матриці й наповнювачі, а також схем армування відкривають можливості спрямованого регулювання структури матеріалу, надаючи йому необхідні експлуатаційні й спеціальні властивості. У табл.3.1 наведені деякі види матеріалів спеціального призначення й вказані вимоги до них.

Таблиця 3.1 - Види композиційних матеріалів спеціального призначення

Основні властивості	Складові компоненти	Тип структури	Види виробів або конструкцій
1	2	3	4
Конструкційні матеріали			
Міцність, довговічність (корозійна стійкість, морозостійкість, вогнестійкість)	Металеві матеріали: метали й сплави, мікрокристалічні включення різної дисперсності	Щільна	Прокат, труби, профілі для несучих конструкцій промбудівель, мостів, інженерних споруд, великопрольотних перекриттів
	Залізобетон: бетон, сталева арматура		Монолітні (фундаменти, ферми, греблі, шлюзи); збірно-монолітні, збірні конструкції (панелі, блоки, сходові марші)
	Бетони: в'язучі речовини, заповнювачі		Фундаменти. стінові виробу
Гідроізоляційні матеріали			
Водонепроникність, міцність, деформативність, теплостійкість, довговічність (хімічна й біостійкість, водостійкість, морозостійкість)	Органічні в'язучі (бітумні, дьогтьові, полімерні); наповнювачі різної дисперсності, основа (картон, крафт-папір, склотканина, фольга)	Щільна	Руберойд, склоруберойд, фольгоізол, ізол, бризол, м'яка бітумна черепиця; дахово-ізоляційні, гідроізоляційні, асфальтові, антикорозійні мастики

Продовження табл. 3.1

1	2	3	4
Теплоізоляційні матеріали			
Коефіцієнт теплопровідності не вище 0,175 Вт/(м·К), середня гус-	Мінеральні або органічні в'язучі; наповнювачі у вигляді	Пористо-волокниста	Мінераловатні тверді, напівтверді, м'які плити, вата мінера-

тина не більше 500 кг/м ³ (ДСТУ 16381*)	волокон (мінеральні: базальтові або органічні: деревні)		льна, скловата, каолінова вата. деревноволокнисті й деревностружкові плити
	Ніздрюваті матеріали (матриця: скло, мінеральні в'язучі, полімери); Включення - повітря або спучений заповнювач	Пористо-ніздрювата	Ніздрювате скло, ніздрюваті бетони, бетони на основі спученого перліту й вермикуліту
	Грануляти й сипучі матеріали: матриця – обпалені мінеральні матеріали; включення - повітря й гази	Пориста, зерниста	Керамзит, склопор, пісок зі спученого перліту й вермикуліту, жужільна пемза, вулканічний туф, паливні шлаки, золи, доменні гранульовані шлаки
Акустичні матеріали			
Коефіцієнт звукопоглинання більше 0,2; динамічний модуль пружності; граничні рівні шуму по величині тиску: для приміщень: - виробничих - 80-85 дБ; - адміністративних - 38-71 дБ.	Тверді, м'які й еластичні неорганічні й органічні матеріали з порами, заповненими повітрям або прошарками повітря	Пориста, волокниста, ніздрювата	Плити на основі перліту й рідкого скла й синтетичних смол, плити мінераловатні, деревноволокнисті, газобетонні, гіпсові, перфоровані матеріали

Сфера застосування сухих будівельних сумішей (СБС) свідчить, що вони є, як правило, адгезивами. Спільна робота елементів, що склеюються, у конструкції залежить від монолітності їхніх з'єднань (причому система є монолітною), якщо її руйнування визначають втратою несучої здатності елементів, що склеюються. Монолітність адгезійних з'єднань визначається їхньою структурою.

Проектування складів адгезивів (у тому числі й СБС) ставить два завдання. Перше - вони повинні мати високу когезійну міцність й деформативні властивості, що забезпечується оптимальною структурою. Друге - вони повинні мати високі адгезійні властивості, що забезпечуються властивостями самого

адгезива і його реологією, а саме: суміш повинна бути пластична й мати водоутримуючу здатність.

Так, для забезпечення монолітності адгезійних з'єднань на основі СБС можна прийняти, що адгезиви й адгезійні з'єднання є матеріалами, які формуються на мікрорівні (адгезив) і макрорівні (адгезійне з'єднання). Необхідною умовою забезпечення монолітності адгезійного з'єднання є такі нерівності:

$$R_{\text{адг}} > R_{\text{ког}} \quad \text{або} \quad R_{\text{адг}} = R_1 + R_2 ,$$

де R_1 – адгезійна міцність, що забезпечена силами фізико-хімічної взаємодії між основою і адгезивом;

R_2 - адгезійна міцність, що забезпечена силами механічного зчеплення адгезива з основою.

Причому варто мати на увазі, що для адгезивів на основі мінеральних в'язучих фізико-механічна взаємодія формується вже на стадії пластичного тіста й у процесі гідратації самого в'язучого. Механізм цього процесу полягає в наступному. Наприклад, цікавим є процес взаємодії кераміки (наприклад, червоної глиняної цегли й керамічної плитки) і цементно-піщаного розчину в кладці стіни. У цьому випадку відбувається впровадження іонів Al, Fe, Si з кераміки в кристалічні ґрати $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що й підтверджує аспект фізико-хімічної взаємодії цементного каменю й кераміки.

Крім цього, має місце й механічне зачеплення за рахунок шорсткості підложки. Висока адгезійна міцність СБС, які застосовують як клейові композиції, обумовлена наявністю полімерних добавок у мінеральні в'язучі. Такі добавки підвищують міцність клейових з'єднань на 7-15 % і запобігають сповзанню композицій з вертикальної поверхні при їхньому нанесенні в рідкому стані.

РОЗДІЛ 4

Методи оцінки складу й структури композиційних матеріалів

Залежно від складності структури речовини, стану, в якому вона перебуває, і відповідного рівня технології, методи, які використовують при цьому, розділяють на:

- хімічні;

- структурно-механічні;

- фізико-хімічні, у тому числі *електрохімічні* (потенціометрія, кондуктометрія); *термоаналітичні* (диференціальний термічний аналіз, калориметрія); *рентгенівські* (рентгеноструктурний і рентгенофазовий); *спектральні* (молекулярна спектроскопія, фотоелектричний метод, фотометрія полум'я, спектрофотометрія електронного і ядерного магнітного резонансу, інфрачервона й ультрафіолетова спектроскопія); *оптичні* (світлова мікроскопія, мікроскопія у відбитому світлі, рефрактометрія, електронна й растрова мікроскопія).

Хімічні методи (у тому числі методи аналітичної хімії) відіграють важливу роль при дослідженні будівельних матеріалів. Оцінку хімічного складу речовин виконують на основі повного хімічного аналізу й передбачає встановлення кількості оксидів кремнію, алюмінію, заліза, магнію, кальцію та інших складових елементів.

Структурно-механічні методи використовують на різних стадіях виготовлення в'язких речовин, коли виникає потреба визначення властивостей пластично-грузлих тіл (рідко- або твердоподібних), які займають проміжне місце між рідиною й твердим тілом. Подібні тіла мають здатність до структуроутворення й залежно від ступеня розвитку й міцності структури, наближаються за своїми властивостями до твердих або рідких тіл.

Для визначення структурно-механічних властивостей структурованих систем використовують методи пластометрії й віскозиметрії.

Пластометрію використовують для дослідження пластичної міцності. Використання пластометрів різної конструкції дозволяє реєструвати структурно-механічні характеристики речовин у широкому діапазоні зміни їхньої в'язкості. Використовуючи пластометрію під час дослідження, наприклад, процесу твердіння, можна спостерігати процеси переходу коагуляційної структури до коагу-

ляційно-кристалізаційної та кристалізаційної, яким відповідають сингулярні точки на кінетичних кривих зміни пластометричної міцності (пластограма). Аналіз цих кривих дозволяє вибирати час для проведення відповідних технологічних операцій з метою одержання оптимальної структури матеріалу.

На основі даних структурної в'язкості й граничної напруги зрушення суспензій і шламів можна робити висновки щодо їхньої стабільності, схильності до розшаровування й придатності до тривалого транспортування.

Віскозиметрія передбачає дослідження в'язкості розплавів, розчинів і дисперсій різної концентрації й виконується за допомогою віскозиметрів, з яких найбільше поширення мають капілярні й ротаційні.

Фізико-хімічні методи.

Електрохімічні методи набувають все більшого значення при дослідженні будівельних матеріалів. Ці методи ґрунтуються на електрофізичних і електрохімічних явищах у відновному середовищі або на міжфазових межах розділу, які виникають внаслідок зміни хімічного складу, концентрації або структури речовин.

Потенціометричний метод базується на вимірі різниці напруги, що виникає при зануренні електродів у розчин. За допомогою потенціометрії можна вивчати корозію арматури в залізобетоні, але найчастіше цей метод використовують для вивчення величини рН як суспензій, так і цементних паст. Реєстрація зміни величини рН дозволяє визначати час тужавлення в'язучих речовин, спостерігати за процесом гідратації, оцінювати корозійну стійкість цементів в агресивному середовищі і швидкість корозії арматури й заповнювачів.

Кондуктометричний метод — це метод визначення електропровідності електролітів (систем з іонним типом провідності, які представлені водними й неводними розчинами, колоїдними системами, суспензіями, пастами, розплавами). Кондуктометричний аналіз дозволяє не тільки визначати електропровідність колоїдних систем (наприклад, в'язучих речовин, скла, шламів), але може бути використаний при вивченні ступеня насичення капілярно-пористих тіл або кінетики процесів гідролізу, гідратації й розчинення, які мають місце при твер-

дінні в'язучих речовин. Вимірюючи електропровідність, можна контролювати процеси прискореного твердіння будівельних матеріалів (наприклад, під час пропарювання або автоклавної обробки).

Потенціостатичний метод використовують при дослідженні корозії металів (наприклад, корозії сталі у залізобетоні). При проведенні потенціостатичного аналізу використовують триелектродний електрохімічний вимірювальний осередок, у якому досліджуваний об'єкт є робочим електродом. Як додатковий використовують пластиковий електрод, за допомогою якого на робочий електрод подається розгорнення за заданим законом. Як електрод порівняння використовують насичений хлорсрібний або каломельний електроди. Швидкість корозії визначають за густиною анодного струму при розгорненні потенціалу на дослідженому робочому електроді. На базі цього методу розроблено кількісний метод визначення корозійної стійкості арматурної сталі в залізобетоні, при якому можна одержати лінійну швидкість зношування (корозії) матеріалу (у мм/год), а також питому вагову швидкість корозії (у мг/м²·год). Об'єктами потенціостатичних досліджень можуть бути не тільки електропровідні будівельні матеріали, але й капілярно-пористі, які здатні поглинати електроліти.

Електрокінетичний метод дослідження будівельних матеріалів пов'язаний з визначенням величини потенціалу й аналізом характеру його зміни. За результатами цього аналізу можна робити висновок щодо рухливості й пластичності цементних паст, що твердіють, про періоди коагуляції й тузавлення, про дифузійну проникність цементного каменю й механізм його розширення, про реологію в'язучих речовин.

Термоаналітичні методи.

Фізико-хімічні процеси, які відбуваються при виготовленні й експлуатації будівельних матеріалів, супроводжуються виділенням або поглинанням тепла. Виділення тепла (екзотермічний ефект) має місце при перетворенні нестабільних структур у стабільні, наприклад, при поліморфних перетвореннях, при кристалізації скла, при окислюванні й згорянні, при реакціях синтезу. Поглинання

тепла (ендотермічний ефект) фіксується при реакціях розкладання речовин, при руйнуванні кристалічної структури. Наприклад, диференційно-термічний аналіз використовують для дослідження хімічних реакцій і фізичних перетворень, які відбуваються під дією тепла в хімічних сполуках. Звичайно термічні процеси пов'язані зі значною зміною внутрішньої тепломісткості системи, причому перетворення в складі й структурі речовин відбуваються або з поглинанням тепла (ендотермічні перетворення), або з виділенням (екзотермічні перетворення). Зазначені теплові ефекти можуть бути зареєстровані за допомогою диференційно-термічного аналізу.

Більшість перетворень у структурі й складі речовин відбуваються зі зміною маси, що може бути визначено з високою точністю термогравіметричним методом.

Для одночасної фіксації термічних ефектів і уточнення оцінки зміни маси зразка використовують диференціальний запис гравіметричної кривої, що здійснюється при використанні дериватографа. Цим приладом одночасно визначають: зміну тепломісткості (ДТА), температури (Т), маси (ТГ) і швидкості зміни маси аналізованої проби (ДТГ). Як приклад, на рис. 4.1 наведена дериватограма цементного каменю.

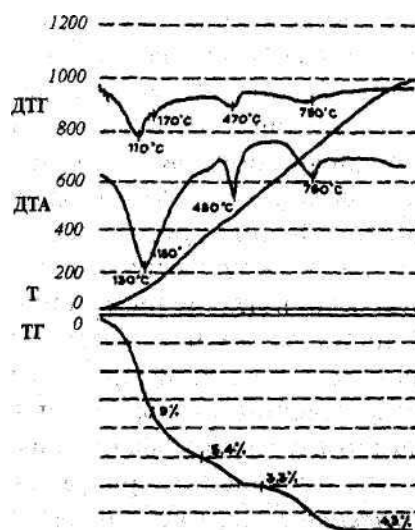


Рис. 4.1 - Дериватограма цементного каменю

При вивченні будівельних матеріалів з використанням диференційно-термічного аналізу можуть бути встановлені як ендотермічні перетворення, пов'язані з руйнуванням структури й виділенням газової фази, з поліморфними

перетвореннями енантіотропного (необоротного) характеру й з розплавлюванням речовин, так і екзотермічні перетворення, обумовлені окислюванням, перебудовою кристалічних структур і рекристалізацією скла.

Цей метод застосовують при дослідженні мінеральних і органічних в'язучих речовин.

Калориметрія - це експериментальний метод одержання термохімічних і термокінетичних даних, що включає сукупність способів виміру теплових ефектів, що мають місце при синтезі будівельних матеріалів. Основні різновиди калориметричного аналізу, які використовують при дослідженні будівельних матеріалів наведені на рис. 4.2 (за даними О. В. Ушєрова-Маршака).

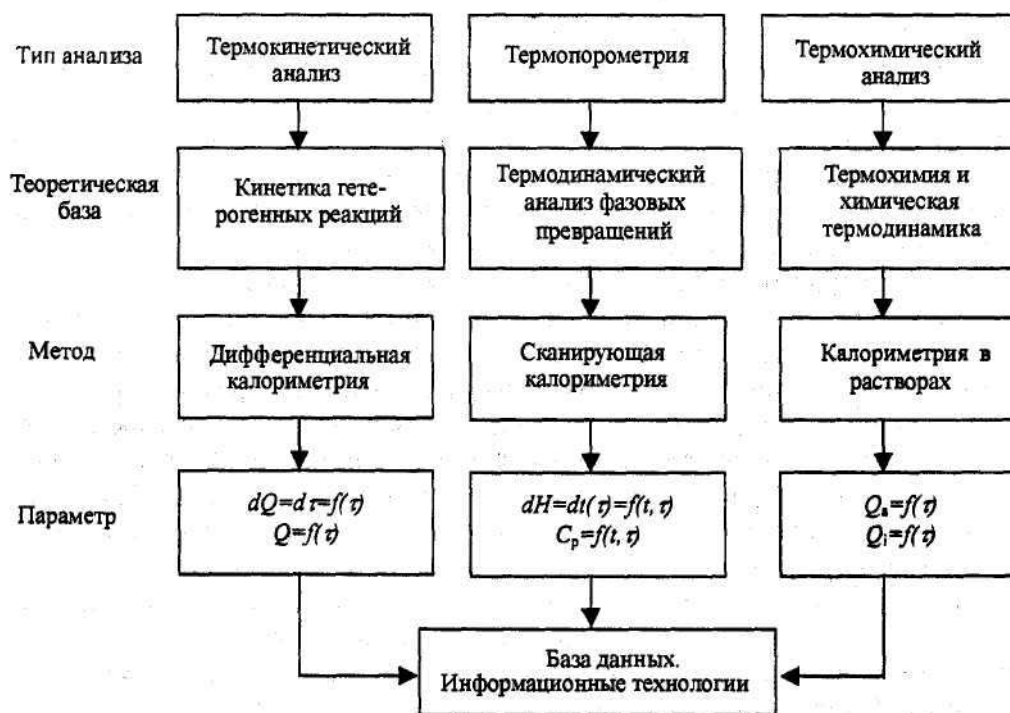


Рис 4.2 - Методи калориметричного аналізу

Використання ізотермічної й сканіруючої калориметрії дозволяє вирішувати наступні завдання:

- оцінювати активність і досліджувати кінетику гідратації в'язучих речовин (у широкому інтервалі температур і при наявності матеріалів з різними власти-

востями);

- досліджувати вплив технічних параметрів і навколишнього середовища на твердіння цементів і бетонів;

- визначати характер пористості (форму, обсяг, розподіл пор за розмірами, вид зв'язаної води в цементі, характер льоду, що утворився при замерзанні води);

- оцінювати здатність хімічних добавок реагувати із цementsами й іншими речовинами (наповнювачами, заповнювачами);

- установлювати кількісно частку екзотермії в енергетичному балансі твердіння бетону з метою зменшення термічних напруг й деформацій.

Звичайно, дані з термодинаміки використовують для оцінки мінералогічного складу й ступеня подрібнювання цементу, впливу хімічних і мінералогічних добавок, водоцементного відношення, температури твердіння й вмісту цементу.

Рентгенівські методи

Це сукупність різних методів дослідження, що використовують рентгенівське випромінювання. Застосування рентгенівського випромінювання для дослідження кристалічних речовин базується на тім, що довжина його хвилі може бути порівняна з відстанню між упорядковано розташованими атомами в ґратах кристалів. Кристали - це натуральні дифракційні ґрати для рентгенівського випромінювання. Рентгенівські промені проникають у глибину кристалічних ґрат і відбиваються від їх внутрішніх плоских сіток.

Суть рентгенівських методів аналізу базується на вивченні дифракційної картини, що утворюється при відбитті рентгенівських променів атомними площинами (поверхнями) в структурі кристалів.

У сучасних рентгенівських апаратах використовують характеристичне або монохроматичне випромінювання. Довжина хвилі цього випромінювання залежить від матеріалу антикатада рентгенівської трубки. При дослідженні силікатних матеріалів частіше використовують мідне випромінювання.

Рентгенографічні методи аналізу широко використовують для вивчення структури, складу й властивостей різних будівельних матеріалів. За допомогою

рентгенографічного аналізу досліджують: якісний і кількісний мінералогічний і фазовий склад матеріалів, тонку структуру кристалічних речовин (форму, розмір і тип елементарного осередку, симетрію кристала, координати атомів у просторі (рентгеноструктурний аналіз); ступінь досконалості кристалів і наявність у них зональних напруг, розмір мозаїчних блоків у монокристалах, тип твердих розчинів, ступінь упорядкованості їх на межі розчинності; розмір і орієнтацію часток у дисперсних системах; текстуру речовин і стан поверхневих шарів різних матеріалів; щільність; коефіцієнт термічного розширення; товщину листових матеріалів і покриттів; внутрішні мікродфекти у виробках; поведження речовин при низькій і високій температурі і тиску.

Метою якісного рентгенофазового аналізу є ідентифікація природи кристалічних фаз, які входять до складу досліджуваного матеріалу. Аналіз базується на тім, що кожна індивідуальна кристалічна речовина дає специфічну рентгенограму (дифрактограму) з певним набором ліній і їхньою інтенсивністю.

Кількісний рентгенофазовий аналіз використовують для визначення вмісту окремих фаз у багатофазних полікристалічних матеріалах. Цей аналіз базується на залежності інтенсивності дифракційних максимумів від вмісту фази, що визначається. Зі збільшенням вмісту тієї чи іншої фази, інтенсивність її відбиття збільшується. На практиці використовують кілька методів кількісного рентгенофазового аналізу, але найпоширенішим і точним для порошкових матеріалів є метод внутрішнього стандарту (метод підмішування).

Спектральні методи

Це методи якісного й кількісного аналізу речовин на основі вивчення їхніх спектрів, які можуть бути поділені на спектри випромінювання (емісійні), поглинання (абсорбційні), комбінаційного розсіювання світла, люмінесцентні й рентгенівські.

В основу емісійного спектрального аналізу покладене вивчення будови світла, розкладеного по довжині хвилі у вигляді спектра, що випромінюється або поглинається збудженими атомами й молекулами аналізованої речовини. Атоми й молекули можуть збуджуватися полум'ям пальника, електричною дугою або іск-

рою. Висока температура в джерелах світла приводить до розпаду речовин на атоми. Із цієї причини емісійний метод у більшості випадків є атомним аналізом. Хімічний склад речовин можна визначати шляхом ідентифікації лінії поглинання або випромінювання відповідних атомів. При цьому розрізняють якісний і кількісний спектральний аналіз.

Молекулярна спектроскопія вивчає взаємодію речовин з електромагнітним випромінюванням у широкому інтервалі частот, починаючи з радіохвиль і закінчуючи випромінюванням. Молекулярну спектроскопію використовують для вивчення будови й властивостей молекул, а також природи й сили міжмолекулярної взаємодії. Найбільш важливими для аналітичної адсорбційної спектроскопії є частина спектра, що утримує ультрафіолетові, видимі й інфрачервону області в інтервалі довжини хвиль від 10 нм до $3 \cdot 10^5$ нм.

Оптична молекулярна спектроскопія залежно від природи енергетичних рівнів може бути поділена на: обертальну, коливальну й електронну. Рух всієї молекули щодо її нерухливого центра ваги обумовлює виникнення обертальних спектрів. Зміна взаємного розташування атомів у молекулі дає коливальний спектр. Електронні спектри виникають при зміні розподілу електронної щільності.

Метод інфрачервоної спектроскопії базується на здатності речовин до поглинання випромінювання залежно від довжини його хвилі (або хвильового числа). Вид і характер отриманого спектра дозволяє визначити наявність у пробі тих або інших речовин (а іноді і їхньої концентрації), а також одержати інформацію про типи молекулярних зв'язків, оскільки частоти поглинання в інфрачервоній (ІЧ) області визначаються коливаннями атомів або атомних груп молекул, а характер цих коливань залежить від виду зв'язку (рис. 4.3).

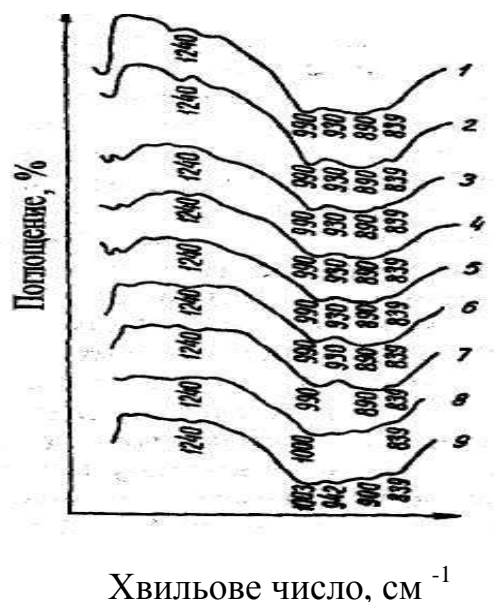


Рис. 4.3 - ІЧ-спектрограми мінералу C_2S : негідратованого (1) і після гідратації протягом 6 год (2); 1 доби (3); 28 діб (4); 6 міс (5); 1 року (6); 5 років (7), 10 років (8) і 15 років (9).

Використання ІЧ-спектроскопії дозволяє досліджувати аморфні речовини, які важко або взагалі не ідентифікуються рентгенівськими методами. Цей метод також може бути використаний для вивчення механізмів твердіння в'язучих речовин і для встановлення типу й характеру зв'язування води в мінералах.

Спектроскопію електронного та ядерного магнітного резонансу використовують при вивченні фізико-хімічних процесів за участю твердих, рідких і газоподібних речовин.

Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) побудований на існуванні залежності між інтенсивним резонансним поглинанням високочастотної енергії при певному відношенні напруженості постійного магнітного поля й частоти й може бути визначений як явище змусеного переходу електронів з одного електричного рівня на іншій під дією змінного поля резонансної частоти. Цей метод використовують при дослідженні структури й перетворенні сполук із ненасиченою валентністю (вільних радикалів) під час хімічних реакцій, що відбуваються в різних технологічних процесах при одержанні будівельних матеріалів. Крім того, ЕПР доцільно використовувати для виявлення й кількісного визначення парамагнетизму речовин (наприклад, металів перехідних груп періодичної сис-

теми Д.І. Менделєєва: заліза або марганцю). За допомогою ЕПР можна вивчати дефекти структури речовин й центри фарбування.

Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) спостерігається при значно менших частотах радіохвиль, чим електронний. У цьому випадку зміна енергії, яку фіксують, пов'язана з магнітними властивостями ядер. ЯМР використовують для дослідження твердих неметалічних тіл, вивчення структури рідких кристалів, добавок у кристалах. Найчастіше цей метод використовують при вивченні характеру зв'язків молекул води в структурі штучного каменю, отриманого при гідратації в'язучих речовин.

Оптичні методи

Ці методи аналізу побудовані на вивченні оптичних властивостей речовин при розповсюдженні світлових променів у твердих тілах і рідині.

Оптичні властивості речовин обумовлені їхнім хімічним складом і характером структури. Залежно від розмірів об'єктів, які вивчаються, можуть бути використані методи оптичної або електронної мікроскопії. Нижня межа можливостей світлового мікроскопа визначається розміром часток до 0,2 мкм.

Електронна мікроскопія використовує як випромінювання пучок електронів з довжиною хвилі на кілька порядків нижче, ніж довжина хвилі світла. Це дозволяє аналізувати об'єкти розміром 10^6 мм і менше.

Світлова мікроскопія застосовує кристал оптичний і дозволяє досліджувати різні види будівельних матеріалів, що послужило основою для виникнення й розвитку петрографії технічного каменю. Суть петрографічного аналізу - це вивчення явищ, пов'язаних із проходженням світла крізь об'єкт. Основними оптичними константами, які дозволяють провести кристалооптичні визначення мінералів, можна вважати характер розповсюдження світлових хвиль (ізоτροпія й анізотропія), показники переломлення, оптичну осність і оптичний знак кристала, кут оптичних осей. Поляризаційний мікроскоп - це основне устаткування, що забезпечує випромінювання кристалооптичних констант мінералів і використовується для визначення фазового складу й вивчення структурних особливостей будівельних матеріалів.

Петрографічні дослідження виконують на спеціальних препаратах: шліфах - прозорих пластинах матеріалів, приклеєних канадським бальзамом до предметного скла, або антишліфах - полірованих поверхнях і порошках.

Використання різного збільшення поляризаційних мікроскопів дозволяє одержати інформацію щодо типу й характеру структури, мінералогічного складу заповнювачів і цементного каменю, а також висолів на його поверхні, розміру, форми й оптичних характеристик окремих кристалів (показник переломлення, двупреломлення, плеохроїзм, спайність, кут погашення, осність, подовження), структуру контактних шарів і склад новотворів у зоні контакту, форму, розмір і обсяг мікропор, вид мікротріщин й інших дефектів структури.

Мікроскопія у відбитому світлі. Речовини залежно від коефіцієнта адсорбції можна поділити на прозорі й непрозорі, або здатні до абсорбції світла. Непрозорі речовини вивчають у поляризованому відбитому світлі з використанням полірованих шліфів, які являють собою твердий матеріал, одна сторона якого має дзеркальну поверхню. В основі цього методу дослідження лежить властивість матеріалів (кристалів) відбивати світло певної інтенсивності, що падає на поліровану поверхню. Відбивна здатність залежить від будови кристалів і пов'язана з його оптичними характеристиками. Використання відбитого світла дозволяє одержати додаткові оптичні й фізичні характеристики матеріалу в порівнянні з тими, які визначають при дослідженні прозорих шліфів у світлі, що проходить. Це - відбивна здатність і колір мінералів, явище поляризації, внутрішні рефлексії, реакція на травлення реактивами, а також мікротвердість і крихкість.

Використання відбитого світла перспективне при вивченні непрозорих матеріалів, що добре відбивають світло (метали, сплави, рудні мінерали). Даний метод доцільно використовувати й при вивченні прозорих матеріалів або композитів, які містять значну кількість непрозорих фаз. Цей метод також може бути застосований при дослідженні бетонів з метою:

- діагностики основних фаз портландцементного клінкеру;
- вивчення оксидів кальцію й магнію, деяких сульфатів, що мають високий показник світлопереломлення;

- дослідження зони зрощення різних середовищ або фаз, контактну зону яких порушують при виготовленні шліфів внаслідок різної твердості;
- вивчення структури дрібнозернистих матеріалів, розмір зерен яких менший за 0,01 мм, або товщини прозорого шліфа (0,01-0,03 мм);
- установлення характеру пористості, у тому числі визначення пор, які не можуть бути досліджені в прозорих шліфах;
- визначення ступеня гідратації цементу, досліджувати який зручніше у випадку використання полірованих шліфів;
- вивчення дрібнодисперсних фракцій пористих заповнювачів, основна частина яких представлена склофазою, що містить включення непрозорих мінералів;
- дослідження мікротвердості різних структурних елементів бетону, у тому числі контактної зони між в'язучою речовиною й заповнювачами.

Оптична мікроскопія також дозволяє визначати мікротвердість мінералів, тобто твердості речовини, що визначають, використовуючи малі навантаження (від 1 до 200 г).

Мікротвердомір - це оптичний мікроскоп із пристосуванням для вдавнення алмазної пірамідки певної конфігурації під дією навантаження на матеріал, що випробовують. Мікротвердість характеризують числом твердості Н, що розраховують як відношення навантаження до умовної площі бічної поверхні отриманого відбитка (виміряють в МПа).

Метод виміру мікротвердості при вивченні бетонів рекомендують використовувати у двох напрямках: при визначенні мікротвердості матеріалу й при діагностиці фаз, які входять у його склад.

Цей метод використовують при дослідженні контактної зони між цементним каменем і заповнювачами в бетонах для встановлення закономірності зміни мікротвердості безпосередньо по лінії контакту, а також при поступовому віддаленні від неї.

Рефрактометрія - це метод аналізу, що дозволяє визначити коефіцієнт переломлення різних речовин і є важливим показником при виробництві оптичного скла, а також для визначення з високою точністю складу мінералів. Показник

переломлення залежить від деяких зовнішніх факторів, таких як довжина хвилі, температура й тиск (рис. 4.4).

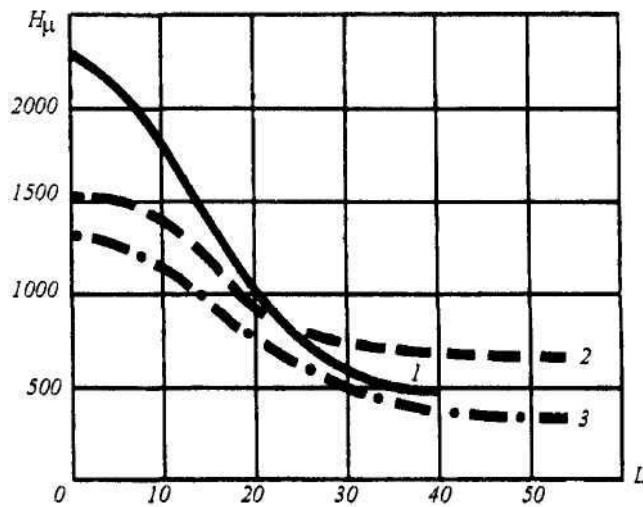


Рис. 4.4 - Зміна мікротвердості H_μ (МПа) цементного каменю при збільшенні відстані L (мкм) від лінії контакту для зерен розмірами 0,15 мм (1), 0,25 мм (2), 0,5 мм (3)

Для дослідження залежності характеру зміни показника переломлення від складу речовини необхідно використовувати величину, що визначається винятково природою досліджуваного об'єкта. Такою величиною є молярна рефракція.

Методи спеціального мікроскопічного аналізу. За допомогою мікроскопа вивчають кінетику протікання фізико-хімічних процесів при високих (до 2000 °C) і низьких (до -185 °C) температурах. Для деяких спеціальних досліджень процесів структуроутворення будівельних матеріалів використовують інфрачервону, ультрафіолетову й ультразвукову мікроскопію.

За допомогою *інфрачервоної мікроскопії* вивчають об'єкти, які є майже непроникними для променів видимої частини спектра, але прозорими для інфрачервоного випромінювання. Такими речовинами є провідники й напівпровідники (кремнеземисті системи, металеві матеріали, скляні та рудні матеріали). Метод інфрачервоної поляризаційної мікроскопії використовують для контролю

напруги в кристалах і дослідження розподілу залишкових внутрішніх напружень, пов'язаних з дислокаціями в їхній структурі.

Для вивчення речовин і композиційних матеріалів, склади яких під дією зовнішньої енергії (енергії збудження) посиляють випромінювання й починають світитися, використовують *люмінесцентну мікроскопію*. При використанні цього аналізу можна визначити хімічний склад композицій на окремих малих ділянках, виявити дрібні включення й досліджувати процеси перетворення речовин.

Ультрафіолетова мікроскопія побудована на тому, що більшість металів і мінералів інакше відбивають промені в ультрафіолетовій області спектра, ніж у видимій. Для деяких речовин ця різниця є досить істотною, що дозволяє прогнозувати значне підвищення ступеня поділу фаз в ультрафіолетовому мікроскопі.

При використанні *ультразвукової мікроскопії* як випромінювання застосовують ультразвукові хвилі. Це дозволяє спостерігати дрібні частки й досліджувати неоднорідні середовища, проникні для ультразвукових хвиль. Розв'язну здатність мікроскопа визначають довжиною хвилі ультразвуку й дорівнює 10-15 мкм.

Ультрамікроскопію використовують для дослідження часток, розміром менш 0,002 мм, і може бути застосована як один з методів для вивчення процесів гідратації в'язучих матеріалів при високому значенні водоцементного відношення (у суспензіях), процесів дифузії компонентів, розчинних у водному середовищі, особливостей кристалізації насичених і пересичених розчинів.

Високотемпературна мікроскопія використовується для проведення дослідження зразків матеріалів у відбитому світлі і тому, що проходить при температурах від 30 °С до 3000 °С. Цим методом визначають температуру плавлення й проводять термоаналіз матеріалів органічного і неорганічного походження.

Електронно-мікроскопічний аналіз проводять із використанням сучасних електронних мікроскопів, які дають збільшення зображення до 300000 разів і дозволяють досліджувати частки розміром $(3-5) \cdot 10^{-10}$ м.

Електронний мікрокристалохімічний аналіз широко використовують в мікрохімії для проведення якісного аналізу. Застосовуючи реакції утворення характерних кристалічних осадів, за допомогою цього методу оцінюють тільки загальний вид кристалів і роблять висновок про наявність тих або інших іонів.

Електронна мікроскопія дозволяє проводити пряме дослідження порошкоподібних і кристалічних дисперсних об'єктів. Тонкі прозорі кристали при просвічуванні можуть бути ідентифіковані методом електронної дифракції. При використанні просвітчастої мікроскопії головний метод дослідження цементного каменю - це метод реплік, за допомогою якого досліджують мікроструктуру матеріалу (свіжого відколу); структуроутворення цементного каменю в процесі його твердіння; вплив різних факторів на мікроструктуру і якість бетону.

Метод реплік недоцільно використовувати для дослідження бетонів на шамотних, корундових і пористих заповнювачах, а також для бетонів з гідрофобними й полімерними добавками.

Растрова скануюча мікроскопія (із зондовим аналізом) — це метод, в основі якого лежить телевізійний принцип розгорнення тонкого пучка електронів (або іонів) на поверхні непрозорого досліджуваного зразка. Контрастність відбиття, що сканується, залежить від мікрорельєфу (топографії) поверхні зразка і його хімічного складу.

При використанні цього методу можна одержати розподіл хімічних елементів по поверхні зразка (що важливо для ідентифікації сполук, які утворюються при гідратації й дегідратації в'язучих речовин), а також мікрорельєф поверхні матеріала.

Розв'язна здатність растрового мікроскопа майже в 10 разів менша, ніж електронного, але перевагою є висока глибина різкості зображення, що досягає 0,6-0,8 мм. Це дозволяє вивчати за допомогою растрової мікроскопії поверхні масивних об'єктів, досліджувати полімери й композиційні матеріали, до складу яких входять полімери (репліки з яких не знімають); матеріали пористої структури, наприклад, теплоізоляційні.

Зміну інтенсивності світлового потоку, розсіяного твердими часточками, покладено в основу одного з методів дослідження колоїдів - *нефелометрії*. Цей метод дає можливість визначити концентрацію й середній розмір колоїдних часточок, властивості гетерогенних, і особливо - колоїдних систем, які обумовлені наявністю поверхні розділу фаз між часточками дисперсної фази й дисперсійного середовища.

Дисперсність порошків контролюють за величиною питомої поверхні й зерновим складом. З методів визначення питомої поверхні будівельних порошків розповсюдженим є метод, що заснований на вимірі опору, який чинить шар досліджуваного матеріалу повітрю, що проходить крізь матеріал. Для пористих порошків застосовують також адсорбційний метод.

Для визначення зернового складу порошків використовують *седиментаційний аналіз*, який заснований на тому, що швидкість осідання часточок у рідкому середовищі змінюється залежно від їхніх розмірів.

РОЗДІЛ 5

Підвищення якісних показників композиційних матеріалів

Механічні процеси при здрібнюванні мінеральних матеріалів обумовлюють, поряд зі збільшенням їхньої поверхневої енергії, і їхню хімічну активність, що також сприяє високій адгезійній міцності при контакті їх з в'язучими матеріалами.

Активацію адгезійної здатності наповнювачів за рахунок збільшення їхньої поверхневої енергії можна досягти впливом електричних і магнітних полів, ультразвуковою обробкою за допомогою іонізуючих випромінювань.

Визначення поверхневої енергії твердих тіл є важким. Для рідин еквівалентом поняття поверхневої енергії служить поверхневий натяг і для цього існують вже достатньо розроблені експериментальні методи. Про величину поверхневої енергії для твердих тіл можна судити побічно, наприклад, за допомогою ряду розрахункових методів або виміру деяких механічних характеристик. Так, для оцінки поверхневої енергії мінералів поширені методи шліфування, свердління, дряпання, коливань, що загасають. Застосовують також методи, засновані на визначенні енергії руйнування, в основу яких покладена теорія Гріффітса.

Інтервал величин поверхневої енергії різних матеріалів досить широкий: від $0,072 \text{ Дж/м}^2$ (для води при нормальній температурі) до $1-2 \text{ Дж/м}^2$ у таких матеріалів, як алмаз або карбід кремнію.

Для кристалічних твердих тіл питома поверхнева енергія залежить від міцності ґрат, а також від властивостей середовища, що оточує тіло. Ефективною властивістю активації наповнювачів за рахунок збільшення поверхневої енергії є механохімічна обробка. Збільшення поверхневої енергії викликається, насамперед, розривом міжатомних зв'язків структури. Це має місце при подрібненні, помелі, стиранні твердих тіл. Новоутворені поверхні мають значно більшу величину поверхневої енергії, що обумовлює їх більш високу адгезійну активність. Особливий енергетичний стан нових поверхонь подрібнених мінеральних матеріалів - кварцу, вапняку, магнезиту, гіпсу та ін. можна пояснити утворен-

ням великої кількості ненасичених валентних зв'язків. Так, при подрібнюванні кварцу в результаті розриву значної кількості зв'язків Si-O на поверхні зерен утворюються іони Si^{4+} і O^{2-} . Певний внесок у підвищення активності кварцового наповнювача при здрібнюванні дає також аморфізація його поверхні. Товщина поверхневого аморфізованого шару подрібненого кварцу досягає величини $(150-400) \cdot 10^{-10}$ м. При подрібненні карбонатних матеріалів відбувається глибоке порушення їх кристалічної структури, аж до часткової дисоціації з виділенням CO_2 . Способи активації кремнеземистих наповнювачів і їхній вплив на механічні властивості бетонів наведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 - Способи активації кремнеземистих наповнювачів і їхній вплив на механічні властивості бетонів

Засоби активації	Кількість наповнювача (від маси цементу), %	Зростання міцності, %
Домел з утворення захисних плівок	5-15	125-140
Додавання активних присадок для підвищення поверхневої енергії	15-30	130-155
Термообробка до скловання	3-18	150
Гідротермальна обробка	30-50	145-165
Гідромеханічна обробка з вапновміщуючими компонентами	30-40	150-170
Обробка розчинами сильних кислот	10-25	150-165
Обробка гідрофільними речовинами	10-25	115-120
Акустична обробка	≤ 100	140-180
Електродинамічна обробка	≤ 100	150-170

Позитивний вплив активних наповнювачів в бетонах удалося істотно підвищити додаванням їх до бетонних сумішей разом із суперпластифікаторами (СП). Різновидом активних мінеральних наповнювачів можна вважати добавки

мінеральних модифікаторів, що істотно поліпшують структуру й властивості бетонів при введенні їх у порівняно невеликій кількості до бетонної суміші.

У композиції з добавками суперпластифікаторів виявилися особливо ефективні високодисперсні кремнеземисті порошки - мікрокремнеземи. Їхня унікальна питома поверхня (до $2000 \text{ м}^2/\text{кг}$) в сполученні з аморфізованою структурою часток, наявністю таких домішок як карбід кремнію, які мають високу поверхневу енергію, обумовлюють високу структуручу й реакційну здатність цих матеріалів у порівнянні з іншими наповнювачами. Вміст мікрокремнезему в бетонах рекомендують в кількості $20\text{-}50 \text{ кг/м}^3$. Більший вміст мікрокремнезему призводить до різкого зростання водопотреби бетонних сумішей, необхідності підвищення кількості суперпластифікаторів. Наукові дослідження В.Г. Батракова, С.С. Капрієлова та ін. довели, що формування структур цементних систем із МК залежить як від фізичних, так і хімічних факторів. Ультрадисперсні частки МК заповнюють простір між порівняно грубодисперсними частками цементу й утворюють численні коагуляційні контакти. При цьому за рахунок збільшення об'єму адсорбційно-зв'язаної води зменшується об'єм вільної води, підвищуються зв'язаність і тиксотропність сумішей. Взаємодія МК із гідроксидом кальцію сприяє збільшенню в складі цементного каменю найбільш міцних і стійких низькоосновних гідросилікатів кальцію. У бетоні відбувається істотне збільшення об'єму гелевих пор і зменшується об'єм капілярних пор. Це дозволило одержувати на звичайному портландцементі при помірній його витраті ($500\text{-}550 \text{ кг/м}^3$) і гранітному щебені бетони з міцністю $80\text{-}120 \text{ МПа}$, проникністю $W16\text{...}W20$ і високою корозійною стійкістю. Для досягнення високої морозостійкості (до $F1000$) до бетонів додатково вводять газоутворюючі добавки.

Активованим станом речовини називається деякий його критичний проміжний стан, через який проходить процес, що протікає в часі. За визначенням К. Мейера, активованими твердими тілами називають тіла з термодинамічно нестабільним розташуванням елементів кристалічних решіток, що відрізняються підвищеною величиною вільної ентальпії. Активуючі впливи призводять до зміни енергетичного стану речовини та інтенсивності їхньої взаємодії. Змен-

шення E_a досягають різними способами механічних, механохімічних, гідравлічних, магнітних та інших впливів. У технології бетону багато досліджень присвячені питанням механічної й механохімічної активації як вихідних компонентів, так і всієї суміші. При цьому досягають істотної інтенсифікації процесів твердіння, зростання міцності й поліпшення ряду інших властивостей.

Були проведені дослідження й по активації цементів шляхом їх домелу із використанням вібромлінів. Мокре подрібнювання цементів є більш ефективним, ніж сухий помел. Істотний недолік мокрої активації полягає в тому, що при В/Ц нижче 0,4 її вплив різко знижується. Ефективність додаткового помелу цементу можна підвищити при спільному помелі його з добавками ПАР.

Віб्रोактивацію проводять зануренням глибинного вібратора в ємність із цементним тістом або розчином. При віб्रोактивації збільшується число колоїдних часток у суміші, більш рівномірно розподіляється вода між зернами цементу. Ефект віб्रोактивації, на думку більшості дослідників, особливо відчувається в першу добу твердіння, коли міцність може підвищуватися до 30-40 %.

Пізніше був запропонований вібраційний спосіб перемішування компонентів бетонної суміші, що передбачає передачу інтенсивних вібраційних імпульсів через корпус змішувача. Ефект підвищення міцності віброперемішуваних бетонів повільно загасає в часі, такий спосіб більше ефективний для жорстких сумішей з низьким В/Ц, які важче приготувати у звичайних змішувачах.

Ступінь підвищення міцності бетону, який досягають в результаті віброзмішування, залежно від виду цементу, якості заповнювачів, складу й рухливості суміші, може становити 17-32 %. Але досвід використання віброзмшувачів показав їхню недовговічність. Проблема полягає в створенні неприйняттого рівня шуму на виробництві, а вібраційні характеристики працюючого устаткування сильно зношують обладнання.

Активації бетонної суміші можна також досягти при турбулентному перемішуванні, заснованому на створенні високих градієнтів швидкостей. За даними Ю.Г. Хаятіна міцність цементу, активованого в турбозмішувачі протягом 1-

3 хв, у віці 1 доби перевищує міцність контрольних зразків зі звичайного цементу на 40-50 %, а у віці 28 діб - на 10-20 %.

Промисловість випускає турбулентні змішувачі зі швидкістю обертання ротора до 600 об/хв і конструкції їх удосконалюють. Застосування турбулентного змішування дозволяє роздільно готувати в'язуче й бетонну суміш в одній ємності й здійснювати механічну активацію великого заповнювача й цементу.

Роздільний принцип приготування бетонної суміші покладений в основу інтенсивної роздільної технології. За такого способу в швидкісному змішувачі-активаторі попередньо готують цементне тісто з добавкою наповнювача (в'язуче), яке потім перемішують у звичайному змішувачі із заповнювачами. У турбулентному змішувачі частки багаторазово стикаються між собою, як результат - підвищується однорідність і рівномірний розподіл компонентів, ступінь змочування цементу, має місце фізичне й хімічне диспергування. Здирання з клінкерних часток гідросульфатомінеральних плівок, що їх екранують, сприяє оголенню нових активних центрів їхньої поверхні. За турбулентного змішування досягають прискорення й збільшення ступеня гідратації цементу, підвищується міцність цементного каменю. Найбільше зміцнення цементного каменю (50-60 %) забезпечується при швидкості обертання ротора 18-24 м/с і тривалості перемішування 60-120 с.

Активаційний вплив на цементне тісто робить і ультразвукова обробка. Вона викликає ефект кавітації, диспергування твердих часток, утворює мікротріщини в кристалах, що сприяє розчиненню цементних часток і їх більш повній гідратації. На відміну від високочастотного вібрування при ультразвуковому впливі відносний приріст міцності прямо пропорційний зростанню В/Ц. Під впливом хвильового тиску, який виникає в акустичному полі, формується щільна й міцна кристалогідратна структура цементного каменю. І.Н. Ахвердов встановив, що після ультразвукової обробки зразків розміром 2х2х2 см "клінкерний" камінь в 28-добовому віці при нормальному твердінні має міцність близько 180 МПа, а контрольний на звичайному клінкері - 50 МПа.

Інтенсифікації процесу зміцнення бетону досягають комплексним впливом акустичного поля із частотою 10-16 кГц і підвищеної температури. Цементне тісто можна попередньо обробляти в аерогідродинамічному активаторі з наступним перемішуванням із заповнювачами й розігрівом до укладання при температурі 60-65 °С. Термоакустична активація бетонної суміші можлива також при перемішуванні в розігрітому стані в змішувачах з акустичними випромінювачами. Сполучення активації з попереднім розігрівом дозволяє приблизно в 1,5 рази збільшити 28-добову міцність бетону.

Наприкінці першої стадії структуроутворення бетону, коли сформувався просторовий каркас коагуляційної структури, спостерігається позитивний ефект при повторному віброущільненні.

Інтенсифікацію процесів фізико-хімічної взаємодії можна посилювати також обробкою рідкої фази. Цьому сприяють:

- свіжеконденсований стан води замішування;
- підвищення термодинамічних параметрів системи (температури, тиску та ін.);
- зниження в'язкості води за рахунок введення деяких іонів;
- короткочасна обробка води замішування в енергетичних полях: механічних, електромагнітних, акустичних, радіаційних і ін.;
- деаерація води замішування й очищення твердофазних поверхонь від включень і домішок;
- іонізація води замішування й зміна рН дисперсійного середовища;
- посилення електронно-донорних властивостей води шляхом зниження ступеня асоціювання її молекул або ослаблення водневого зв'язку.

Найбільш відомим видом активування води замішування є електромагнітна її обробка, хоча механізм такої дії не цілком ясний і носить дискусійний характер, а ефективність, що досягається, є нестабільна в часі й коливається в широких межах.

Водні системи здатні підкорятися впливу зовнішніх енергетичних полів, змінюючи свою структуру й властивості: гідратаційну здатність, змочуваність, поверхневий натяг, в'язкість, ємність іонного обсягу та ін. У результаті коли-

вань електронної щільності хмар іонів примісних солей під дією електромагнітного поля може відбуватися зміна енергії їхньої взаємодії з водою або її асоціатами. Виявлений ефект проявляється у зміні розчинності клінкерних мінералів, інтенсивності виділення гідратної фази й дисперсності структурних новотворів. Ефект збільшення міцності бетону у віці 28 діб при електромагнітній обробці води, за даними різних дослідників, коливається від 15 до 40 %. Відзначено, що ефективність електромагнітної обробки може підсилюватися до 55 % в "гарячих" сумішах і при наявності добавок.

Дія ультразвукового поля аналогічна дії електромагнітного й в оптимальних умовах забезпечує приріст міцності бетонів на 25-50 %. Домішки до води, активовані фізичними впливами (введенням до віброзмішувача, обробкою в роторній мішалці та ін.) можуть істотно впливати на інтенсивність процесів гідратації й структуроутворення.

Ефективним, за даними І.М. Грушко, є замішування бетонної суміші дистильованою водою, у тому числі - омагніченою, або водяними розчинами ЛСТ, що супроводжується активізацією поверхні клінкерних мінералів за рахунок руйнування адсорбційних плівок, інтенсифікацією фізико-хімічної взаємодії й підвищенням міцності бетонів у середньому на 30-40 %.

Максимальне зміцнення має місце при ультразвуковому впливі. Вібрація зі звичайними частотами (50-200 Гц) також дає значне, хоча й менше збільшення міцності бетону. Вода коагуляційної структури, що вивільнилася при додатковому ущільненні в результаті процесу синерезису, залишається в системі, що твердіє. Додатково підвищити міцність затверділого матеріалу можна, якщо одночасно з вібрацією проводити його вакуумування.

Ефект повторного вібрування бетонної суміші погоджується з основами теорії спрямованого структуроутворення бетону, що була розроблена О.П. Мchedловим-Петросяном. Відповідно до цієї теорії, кінцевий результат різних фізико-механічних і фізико-хімічних впливів залежить від моменту їхнього прикладання, інтенсивності й тривалості. Механічний вплив, зокрема на сформовані бетонні й залізобетонні вироби, необхідно прикладати в строго певний

відрізок часу, коли йде перехід від періоду формування до періоду зміцнення структури.

На часі продовжуються дослідження з електромагнітних методів активації, які спрямовані на інтенсифікацію гідратації окремих клінкерних мінералів, регулювання основності гідросилікатів шляхом впливу змінним або дискретним постійним електричним полем певної частоти.

Значні результати отримані при активації цементного тіста джерелами високих енергій аерогідродинамічними випромінювачами, а також при магніто-механічних, електрогідравлічних і термоелектричних впливах на розчини й бетони.

Перспективними є дослідження з активації води замішування бетонної суміші. Відповідно до сучасних джерел інформації, вода є мікрогетерогенною анізотропною системою, в якій завжди присутні ультратонкі частки й газові пухирці, а молекули води перебувають у безперервному поступальному русі, що визначає рівень їхнього внутрішнього зв'язку. Тільки полярні рідини можуть служити дисперсійним середовищем для різних цементних композицій, тому що саме полярність рідини замішування забезпечує достатню змочуваність компонентів і утворення гідратів, що мають в'язучі властивості. Дж. Бернал виявив, що ступінь асоціації молекул води й структура асоціатів залежать від числа ефективних зв'язків, що утворюються при взаємодії з іншими молекулами, а також від температури й тиску середовища. Прийнято вважати, що ці зв'язки хоча й невеликі, але послабляють електронно-донорні властивості води й цим викликають уповільнення процесів гідратації.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.

1. Баженов Ю.М., Воробьев В.А., Илюхин А.В. и др. Компьютерное материаловедение строительных композиционных материалов. – М., 2006. – 255 с.
2. Бондарев Б.А., Харчевников В.И., Корнеев А.Д. и др. Выносливость композиционных материалов в конструкциях железнодорожных шпал. – Липецк, 2002. – 220 с.
3. Братчун В.І., Золотарьов В.О., Пактер М.К., Беспалов В.Л. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів. – Макіївка-Харків, 2006. – 302 с.
4. Шibaков В.Г., Калашников В.И., Соколова Ю.А. и др. Производство композиционных материалов в машиностроении. – М., 2008. – 95 с.

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Конспект лекцій до дисципліни «Композиційні будівельні матеріали»
(для студентів 4 курсу денної і 5 курсу заочної форм навчання напряму
6.092100 (6.060101) «Будівництво» спеціальності «Міське будівництво та гос-
подарство»)

Укладач: Олена Володимирівна Кондращенко

Редактор: Д.Ф. Курильченко

Верстка: Ю. П. Степась

План 2009, поз. 18 Л

Підп. до друку 3.02.2009	Формат 60x84 1/6	Папір офісний
Друк на ризографі.	Умовн.-друк. арк. 2,8	Обл.-вид. арк. 3,3
Замовл. №_____	Тираж 50 прим.	
61002, Харків, ХНАМГ, вул. Революції, 12		
Сектор оперативної поліграфії ЦНІТ ХНАМГ 61002, м. Харків, вул. Революції, 12		