

службы для данного вида мягких битумных плиток ($T_{норм} = 20$ лет); средний срок службы элемента $T_{ср} = 193,4$ месяца ≈ 16 лет, он зависит от большого количества случайных факторов, в том числе от качества строительно-монтажных работ.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Gabriel I. Vom Altbau zum Niedrigenergie- und Passivhaus /I. Gabriel, H. Ladene//г. – Staufen bei Freiburg, 2010 – 480 p.
2. Lyons M. Building Back Better [Electronic resource] /M. Lyons, T. Schilderman, C. Vano//– Practical Action, London South Bank University, and International Federation of Red Cross and Red Crescent Societies, 2010 Available at: www.practicalactionpublishing.org
3. Постернак С.А. Инженерная архитектура надземной части жилых зданий исторического ядра города Одессы /С.А. Постернак, О.Н. Коцюрубенко, И.М. Постернак// Вестник строительства и архитектуры: сб. научн. трудов. – Орел: Картуш, 2010 – С.240 – 246.
4. Постернак И.М. Реконструкция зданий фоновой застройки центральной части города Одессы по стандартам энергоэффективности /И.М. Постернак// Мат-ли IV міжн. наук.-техн. конфер. «Буд-во, реконструкція і відновлення будівель міськ. госп-ва». (25.10. ...25.12.2014). – Х.: ХНУМГ, 2014. – С. 10 – 13.
5. Постернак И.М. Организационные мероприятия повышения энергоэффективности реконструкции зданий исторической застройки Одессы. /И.М. Постернак, С.А. Постернак// Материали II міжнародної науково-технічної інтернет-конференції «Ресурсозбереження і енергоефективність інженерної інфраструктури урбанізованих територій і промислових підприємств» (02.02.2016 -27.02.2016). – Харк. нац. ун-т. міськ. госп-ва ім. О.М. Бекетова. – Х.: ХНУМГ, 2016. – С. 85 – 87.
6. Постернак И.М. Постернак С.А. Организационная структура «КНТК ГЭРек» для реконструкции зданий исторической застройки Одессы по стандартам энергоэффективности. /И.М. Постернак, С.А. Постернак// Тези доповідей XIII міжнародної конференції «Управління проектами у розвитку суспільства». Тема: Проекти в умовах глобальних загроз, ризиків і викликів», м. Київ 13-14 травня 2016 р. – К.:КНУБА, 2016 – С.201 - 203.
7. Постернак И.М. Постернак С.А. Организационная структура «КНТК ГЭРек» для реконструкции зданий исторической застройки Одессы с позиции комплексности. /И.М. Постернак, С.А. Постернак// Материали науково-практичної конференції «Проблеми та перспективи розвитку будівельного комплексу м. Одеси» 22-24 вересня 2016р. – Одеса: ОДАБА, 2016. – С. 52.
8. Айвазян С. А. и др. Прикладная статистика: Исследование зависимостей. [Электронный ресурс]: Справ. изд. /С. А. Айвазян, И. С. Енюков, Л. Д. Мешалкин; Под ред. С. А. Айвазяна. – М.: Финансы и статистика, 1985. – 487 с. – Режим доступа к справ. изд.: http://stu.sernam.ru/book_stat2.php?id=171.

УДК 911+631.32: 620.193

Чернявский В.Л., Гасанов А.Б., Макаренко О.В., Косенко Н.А., Бондарь В.А.

Харьковский национальный университет строительства и архитектуры

АДАПТАЦИЯ ЗОНЫ КОНТАКТА ЦЕМЕНТНЫХ ГИДРАТОВ С ОБЛОМОЧНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ИСКУССТВЕННЫХ КАМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Искусственный каменный материал, например, бетон, пребывающий в определенных условиях внешней (эксплуатационной) среды, приобретает признаки, связанные с этими условиями. Длительное сохранение (часто после изменения) таким

конгломератом на некотором удовлетворительном уровне технических свойств может быть обеспечено при двух допущениях: во-первых, и прежде всего, когда действие среды не вызывает катастрофического разрушения материала и во-вторых, когда параметры среды достаточно

продолжительное время остаются практически неизменными или близкими к таковым. Применительно к цементному конгломерату было определено понятие «структурно-функциональной адаптации» [1], которая представляет совокупность химических реакций и физико-химических процессов, лежащих в основе его приспособления к окружающим условиям или их изменению. Структурно-функциональная адаптация искусственного конгломерата направлена на удержание существенных переменных его внутреннего состояния в некоторых пределах и удовлетворительность спектра функциональных свойств. При этом следует различать главное, связанное с потребительскими свойствами (прочность, деформативность, проницаемость, стойкость), и второстепенное, связанное с морфологическими признаками новообразований, прежде всего гидратных.

Необходимыми условиями адаптивности цементного конгломерата как структурно-изменяющейся системы следует считать, во-первых, присутствие в нем материальных ресурсов (реликтов цементного клея и гидратов, пор) и во-вторых наличие механизмов их использования (поздние стадии гидратации, ранние стадии коррозии). Мощность источников адаптации определяет возможность и степень конструктивной перестройки цементного конгломерата в эксплуатационный период за счет соотношения созидательных и разрушительных актов.

Бесспорным подтверждением существования адаптационной эволюции связующего и зоны контакта цементного конгломерата служит факт образования в его структуре под действием эксплуатационной среды «модификационных гидратов» [1], характеризующихся предпочтительной (по сравнению с традиционными гидратами) устойчивостью в среде, аналогичной среде их образования. Что касается обломочной составляющей конгломерата, то их адаптационные возможности не были предметом внимания исследователей, квалифицирующихся в сфере неорганического материаловедения, хотя про-

блеме гипергенетического преобразования минералов и горных пород при воздействии окружающей среды посвящен ряд работ [2,3,4].

По определению А.Е. Ферсмана [4] процессы гипергенеза представляют собой совокупность сложных физических и химических взаимоотношений атмосферы и гидросферы с каменной оболочкой Земли, протекающих при воздействии температуры и давления, изменений логарифма концентрации водородных ионов (1 кислородного потенциала, процессов адсорбции и ионного обмена. Здесь определенная роль может принадлежать бактериям и продуктам их метаболизма.

Многие селективно адсорбирующиеся ионы (прежде всего Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) образуют с гелем кремниевой кислоты соединения, подчиняющиеся стехиометрически определенным соотношениям. Поэтому со временем на таком геле, первоначально сорбирующем только поверхностью, могут иметь место все переходы от аморфного образования собственно адсорбционной формы до конечной кристаллической минеральной фазы. Например, агаты зонально-концентрического строения, являются продуктами диагенеза кремнегеля, в которых наблюдается переход от аморфного опала в наружных слоях, через скрыто-волокнистый халцедон к кристаллическому кварцу в центральной части. Эффекты, аналогичные природному диагенезу гидрогелей кремнекислоты, наблюдали при затвердевании искусственных известковых песчаников, образующихся из песка и известкового раствора [5]. Известно, что активному кремнезему в пуццолановых системах уделяется существенное внимание в теории смешанных цементов. Имеются сведения о том, что гель кремнезема обладает свойством адсорбировать сульфат-ионы, которые, как правило, более подвижны, чем упомянутые ранее катионы.

Реакционная способность компонентов цементного конгломерата создает возможность химических (хемосорбционных) реакций между цементными гидратами и некоторыми минералами обломоч-

ной составляющей. Обязательным условием прохождения химического взаимодействия является участие в них жидкой фазы в виде водного раствора, содержащего кроме типичных для системы "цементные минералы-вода" ионов $[CaO(Ca^{2+}, CaOH^+); SiO_2 (SiO_3^{2-}, HSiO_3^-); Si_2O_5^{2-}); Al_2O_3 (Al(OH)^4); Fe_2O_3 (Fe(OH)^4); Na^+; K^+]$, «нетипичных» ионов, источником которых являются химические добавки, вводимые при получении конгломератов, а также внешняя среда, содержащая сульфаты, карбонаты (бикарбонаты), хлориды, нитраты, фториды и др. Наибольший интерес в этой связи представляет возможность взаимодействия ионов щелочных металлов с SiO_2 и Al_2O_3 минералов обломочной составляющей, доломитизированных известняков, а также примесных соединений серы.

Минералы и горные породы по убытанию содержания растворимого кремнезема составляют следующий ряд: опал, халцедон, обсидиан, альбит, липарит, андезит. Указанные минеральные образования называют «потенциально реакционно-способными» т.к. их химическая активность проявляется преимущественно в условиях повышенной влажности и определенного количества щелочей в искусственном конгломерате. Взаимодействие с внешней средой собственно минералов обломочной составляющей, как правило, не приводит к их конструктивным перестройкам. Однако, в зоне контакта обломочной составляющей с цементными гидратами такие перестройки возможны, т.к. последний имеет в своей структуре необходимые для этого резервы в виде реликтовых минералов цементного клея и гидратов.

При значениях $pH > 10$ характерна высокая растворимость глинозема и кремнезема, причем кремнезем как более устойчивый к коагуляции, легко выносятся из зоны контакта, а глинозем остается в ней в виде гиббсита и таких глубоко преобразованных алюмосиликатных «реликтов», как каолинит, галлуазит, особенно, аллофан, способных накапливать оксиды Fe, Mg, Ca, Na, K и S.

Присутствие Fe в виде изоморфных

примесей возможно как в гиббсите, так и брусите. Но чаще гидроксиды железа в виде лепидокрокита и гетита, наряду с гелем кремниевых кислот образуют самостоятельные скопления. Образование фторита связано с поступлением фтора из внешней среды в жидкую фазу искусственного конгломерата. Вначале при воздействии фтористоводородной кислоты на богатые кремнеземом образования и кварц обломочной составляющей, образуется гексафторкремниевая кислота, которая, взаимодействуя с карбонатами, гидроксидом и гидросиликатами кальция, вызывает осаждение полигенного минерала флюорита в широком температурном диапазоне. Гидрослюды, образовавшиеся за счет выноса из слюд катионов преимущественно K^+ , обладают способностью к катионному обмену. Они способны интенсивно поглощать катионы $Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$ в результате чего переходят в магнезиальные хлориты.

Наиболее значительными, с нашей точки зрения, процессами упрочнения листовых силикатов типа каолинита, галлуазита и гидрослюды при воздействии внешней среды, является переход их в каркасные силикаты типа цеолитов. Именно по этому пути при низких положительных температурах происходит, как отмечал В.И. Вернадский [6], переход глин в филлипсит, ломонтити стильбиты природных системах. Подобные образования описаны в техногенных системах при взаимодействии ионов жидкой фазы цементного связующего и K_2CO_3 с добавками глинистых минералов при температурах $-5 \dots +25^\circ C$ [7].

Необходимо напомнить, что при переходе листовых моноклинных силикатов, какими являются глинистые минералы и слюды, в каркасные силикаты (цеолиты) наблюдается значительное увеличение твердости с 1...2 до 3,5...4,5 у филлипсита, ломонтита, стильбита и гейландита. А при достижении большего совершенства кристаллической структуры у морденита и томсонита их твердость достигает 5...5,5. Если учесть, что в этих же условиях возможно образование флюорита твердостью 4, то становится объяснимым факт

упрочнения зоны контакта в цементных искусственных конгломератах не только при воздействии внешней активации обломочной среды, а также в результате физико-химической составляющей слабыми растворами электролитов [8].

Производственные процессы, сопровождаемые интенсивным тепловыделением, могут вызвать перестройку кристаллической структуры и свойств глинистых минералов, весьма сходную с их эволюцией, описанной Н.В. Беловым [9] в условиях глубинного катагенеза природных систем. При этом логично, что воздействие в последнем случае повышенного давления и температур свыше 125°C приводит к образованию соответствующих цеолитов типа анальцима, морденита, гейландита, ломонтита, вейракита.

Характерным для механизма упрочнения зоны контакта является то, что наиболее активные и подвижные катионы калия, натрия, кальция минералов обломочной составляющей могут связать анионы углерода, серы, азота, хлора и фтора, поступающие из внешней среды. В результате этого образуются растворимые соединения, которые также как коллоидные формы гидроксидов железа и магния, наряду с солями кремниевых кислот в той или иной степени удаляются от мест их образования в зоне контакта. Последняя уплотняется за счет обогащения трудно растворимыми в воде минеральными формами типа листовых силикатов, подобными по кристаллохимическому мотиву минералам группы окенита - тоберморита, а также каркасными силикатами (цеолитами) и фторидом кальция (флюоритом).

Остановимся на нескольких характерных примерах из области неорганического материаловедения. Так, при транспортировании в течение нескольких лет через трубы из цементного искусственного конгломерата хлоридно-сульфатных вод с повышенным содержанием ионов кальция и магния, являющихся согласно нормативным документам сильно агрессивными по отношению к искусственному конгломерату на обычном портландцементе, не произошло существенного ухудшения его физико-технических свойств.

Аналитически зафиксировано уплотнение структуры цементного искусственного конгломерата за счет дополнительного образования среди цементных гидратов geleобразных минеральных образований, в результате вторичной гидратации клинкерных реликтов и зарастание пустотного пространства вторичными образованиями в виде карбонатов кальция, гипса и этtringита. В частности, уплотняется и зона контакта цементных гидратов с обломочной составляющей. При этом происходит «слияние» поверхности кварцевых зерен с граничащими гидратами в результате взаимодействия силикатных минералов и прежде всего кварца под действием щелочной жидкой фазы, образующейся при вторичной гидратации реликтов цементных минералов вяжущего.

Подобного рода изменения зоны контакта цементных гидратов с кварцевой обломочной составляющей являются неизменным следствием вторичной гидратации реликтов цементных минералов при воздействии внешней среды. Сопровождается это снижением основности гидратов зоны контакта за счет их насыщения ионами кремния из зерен кварца или других силикатных минералов обломочной составляющей. При воздействии на цементный искусственный конгломерат кислых сульфатсодержащих сред, характерных для предприятий черной металлургии [11] или кислых сред биохимического и микробиологического происхождения [12] наблюдается двойное распределение гидроксидов железа: либо в виде пятен в зоне контакта по трещинам или плоскостям спайности темноцветных железосодержащих минералов обломочной составляющей, либо в виде буроокрашенных зон вдоль поверхности искусственного конгломерата или вдоль трещин в искусственном конгломерате. Полагаясь на экспериментальные наблюдения [13], можно заключить, что в первом случае происходят интенсивные процессы окисления с накоплением коллоидного геля $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который не выносятся за пределы источника поступления Fe^{2+} . Тогда как зональное распределение гидроксидов в цементиру-

ющем веществе указывает на менее интенсивное окисление, например, при колебании уровня грунтовых вод, когда высвобождающийся в незначительных количествах Fe^{2+} , обладая некоторой подвижностью, с раствором выносятся в виде Fe^{3+} и осаждаются в виде осадка FeO_2H . При подобных воздействиях, вокруг зерен калийно-натрово-кальциевых алюмосиликатов типа полевых шпатов или плагиоклазов образуются окаймления из вторичных глинистых и слюдисто-глинистых минералов.

Вторичные глинистые минералы часто заполняют трещины по плоскостям спайности или первичные трещины, проходящие по границам раздела между обломочной составляющей и гидратами в зоне контакта. В поверхностных участках искусственного конгломерата строительных конструкций четко выделяются в разной степени окрашенные зоны, представленные гелем кремниевых кислот и гидроксидов железа за счет выноса ионов кремния, железа и магния из кварца и темноцветных алюмосиликатов обломочной составляющей [8]. В результате происходит расширение и уплотнение зоны контакта [11]; идентификационное как проявление адаптационного механизма. При воздействии внешней среды после завершения процессов вторичной гидратации возрастает микротвердость гидратов зоны контакта и в целом прочностные характеристики искусственного конгломерата.

Адаптационные возможности цементного искусственного конгломерата проявляются не только в эксплуатационный период (при действии активной внешней среды), а могут искусственно инициироваться на стадии его получения, например, методом предварительной физико-химической активации обломочной составляющей [14] слабыми растворами электролитов. Последние готовятся на основе кислот или щелочей или солей слабого основания и сильной кислоты или солей сильного основания и слабой кислоты, а также возможных смесей перечисленных компонентов и характеризуется значениями pH от 1 до 14. По сути такая обработка

является направленным введением химических добавок крайне малой концентрации непосредственно в зону контакта.

Уже на этом начальном этапе структурообразования искусственного конгломерата действие таких добавок можно рассматривать аналогичным воздействием внешней среды. И составляющие компоненты зоны контакта чутко реагируют на подобные воздействия, активно к ним приспосабливаясь. Несомненно, что определяющая роль в этих процессах принадлежит поверхностным минеральным комплексам (ПМК), представленным, как правило, пылевато-глинистыми минералами, которые практически всегда присутствуют на поверхности минералов обломочной составляющей, образуясь в результате получения обломочной составляющей или в процессе выветривания. При получении искусственного конгломерата традиционными способами ПМК препятствуют адгезии цементноводной суспензии к поверхности обломочной составляющей, способствуя разрыхлению и ослаблению зоны контакта. Однако, при предварительной обработке обломочной составляющей слабыми растворами электролитов, именно ПМК определяют сложные процессы модификации поверхности зерен обломочной составляющей, регулируя при этом происходящие на его поверхности процессы адсорбции, катионного обмена, изменения электроповерхностных свойств, хемосорбции и катализа. Именно эти процессы обеспечивают хемосорбционно-контактообразование [8].

Движущей силой этих процессов являются, по-видимому, как и в природных процессах литогенеза [9], не изменения термодинамических условий существования системы, а ее внутренняя энергия. Такими «внутренними противоречиями» зоны контакта являются процессы хемосорбции, вторичной гидратации реликтов цементных минералов и «гипергенного метасоматического замещения» [13] глинистых минералов ПМК коллоидными гидроксидами железа и магния. При более жестких воздействиях внешней среды, они, по-видимому, способны замещать, как и в «геосистемах обломки силикатных,

алюмосиликатных минералов и даже кварца». Не исключается адаптационное преобразование глинистых минералов зоны контакта и по пути переходы их в более устойчивые минералы типа хлоритов и разнообразных цеолитов, образующихся в естественных системах на стадии катагенеза, тем более, что в техногенных условиях конгломератообразования фиксируется образование цеолитовых минералов.

Разно заряженные ноны обрабатывающих растворов электролитов и внешней среды адсорбируются крупными межагрегатными микропорами ПМК и субмикропорами кристаллической структуры глинистых пакетов. Параллельно протекают и процессы ионного обмена с поверхностью обломочной составляющей и ПМК различных ионов жидкой фазы гидратированных цементных минералов. В результате происходит модификация кристаллической решетки глинистых минералов ПМК с достройкой кремнекислородных [9], а возможно и алюмокислородных мотивов $CaO-Ca(OH)_2$. Тем более, что теоретически подтвержден [8] факт подобия, согласно А. Грудемо, кристаллической структуры и морфологии глинистых минералов с гидросиликатами кальция. Следствием модификации является упрочнение структуры ПМК с зернами обломочной составляющей и слияние их с цементными гидратами, контактирующими с обломочной составляющей.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чернявский В.Л. Адаптационные особенности материалов как основе технических силикатов. // Техника и технология силикатов. 1995. - №3-4. - С.37-41.
2. ЯргЛ.А. Инженерно-геологическое изучение процесса выветривания. М: Недра,

1987. - 236 с.
3. Матвеева Л.А. Механизм разрушения алюмосиликатных и силикатных минералов. Кора выветривания. М.: Наука, 1974. - вып 14. - С.227-239.
4. Ферсма А.Е. Избранные труды. М.: Изд, АН СССР, 1953. -т.2. - 768 с.
5. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М.: Изд, ИЛ, 1962. - 1055 с.
6. Вернадский В.Н. История минералов земной коры. Л.: ОМТИ. Хим. теорет., тип «Кр. Печатник», 1934. - т.2. - ч.1. - вып.2. - С. 201-403.
7. Ольгинский А.Г. Оценка и регулирование структуры зоны контакта цементного камня с минералами заполнителя. Дисс. докт. техн. наук. - Харьков, 1994. - 397с.
8. Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М: Мир, 1971. - 252с.
9. Страхов Н.М. Основы литогенеза. М.: Изд. АН СССР, 1962. -т. 1,2. - 574с.
10. Гасанов А.Б. Направленное структурообразование в зоне контакта путем увеличения площади контакта цементного камня с поверхностью заполнителя. Дисс. канд. техн. наук. - Харьков. - 2002. - 90 с.
11. Мчедлов-Петросян О.П., Курягая В.А., Ольгинский А.Г., Чернявский В.Л. О влиянии кислой сульфатосодержащей среды и повышенной температуры на физико-химические свойства цементных материалов. // Известия вузов. Хим и химич. технолог., 1972. - т. XV, вып. 4. - С. 588-591.
12. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. М.: Недра, 1968. - 331с.
13. Карпова Г.В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. М.: Недра. 1972. - 174с.
14. Грудемо А. Микроструктура твердеющего цементного теста. / IV Международный конгресс по химии цементов. М.: Изд-во лит. по строит., 1964. - С 439-469.