

УДК 666.972; 69.059.4

Чернявский В.Л., доктор техн. наук, профессор;

Гасанов А.Б., канд. техн. наук, доцент;

Гуркаленко В.А., канд. техн. наук, доцент, Харьковский национальный университет строительства и архитектуры, г. Харьков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ

Современный подход к изучению «бытия» изделий и конструкций из композиционных материалов характеризуется стремлением выяснить, какие процессы развиваются в теле под нагрузкой от начала ее приложения вплоть до полного разрушения, и дать детальное описание физических, химических и физико-химических событий на всех иерархических уровнях от микроскопического до целостного, присущего техническому объекту. При этом, отдавая (традиционно) ведущую роль процессу накопления повреждений, не следует оставлять без внимания явления, связанные со структурно-функциональной приспособляемостью бетона, как ограниченно самоорганизующейся системы, к действию нагрузки и внешней среды [1]. Известно, что бетон, в условиях изменяющейся эксплуатационной среды, способен приобретать признаки, удовлетворительные для таких условий. Длительное сохранение (как правило, после изменения) бетоном прочностных, деформативных и защитных свойств приемлемого уровня может быть гарантировано при двух допущениях: во-первых, и прежде всего, когда непредвиденное изменение среды не вызывает катастрофического разрушения материала и, во-вторых, когда параметры меняющейся среды достаточно длительное время находятся в диапазоне предельной допустимости. Для систематизации этих положений применительно к бетону нами [2] было определено понятие «структурно-функциональной адаптации», которая представляет совокупность реакций и процессов, лежащих в основе его приспособления к изменению окружающих условий, и направлена на удержание существенных переменных внутреннего состояния в некоторых пределах удовлетворительности для обеспечения спектра функциональных свойств бетона, как основы большинства строительных изделий. При этом следует выделить главные характеристики, связанные с потребительскими свойствами (прочность, деформативность, стойкость), в то же время, не утрачивая профессионального любопытства к причинам глобальных трансформаций, определяемых морфологическими характеристиками гидратных образований и заполнителей (наполнителей). Напомним, что к зернистым наполнителям в строительном материаловедении относят частицы размером менее 0,16 мм, т.н. пылеобразных минеральных образований.

Подтверждением существования адаптационной эволюции цементного камня в структуре бетона слу-

жит факт образования в его структуре под действием среды т.н. модифицированных гидратов [3], характеризующихся большей, по сравнению с традиционными гидратами, устойчивостью в реальной среде их функционирования. Что касается заполнителей бетона, то приспособительное изменение их окружающей средой не было предметом повышенного внимания исследователей, квалифицирующихся в сфере бетоноведения, хотя проблеме химического выветривания горных пород под действием природной обстановки посвящены многочисленные работы специалистов, интересующихся геологическими системами литосферы. Этим фактом определяется тема настоящего сообщения, основой которого служат фундаментальные работы украинской школы специалистов и, прежде всего, А. Г. Ольгинского [4], с которым автор был близок в научных интересах [5].

Считается установленным, что окружающая (внешняя) среда действует на структурные компоненты бетона, в основном, посредством его внутренней среды в виде т.н. жидкой фазы. При одновременном присутствии в жидкой фазе цементного бетона ионов Na^+ , K^+ , Ca_2^+ содержание последних существенно зависит от концентрации щелочи, с увеличением которой концентрация гидроксида кальция будет уменьшаться, а поверхность кремнезема, как главного компонента т.н. «кремнистых пород» слагающих заполнитель, вследствие более высокой концентрации ионов одновалентных щелочных металлов и их большей подвижности будет ими «атакована» в первую очередь. На поверхности заполнителя осуществится реакция иона кальция с растворимым кремнеземом, что приведет к образованию гидросиликатов кальция, т.к. они менее растворимы, и равновесные концентрации, необходимые для существования их в виде твердой фазы, достигаются быстрее. После того, как будут «исчерпаны» ионы кальция, могут начать образовываться гидросиликаты одновалентных щелочных металлов. Не исключено, что гидросиликаты кальция поглотят из жидкой фазы одновалентные ионы и создадут сложный хемосорбционный комплекс [6]. Подобные рассуждения могут быть отнесены также к Al- и Fe-содержащим оксидам соответствующих минеральных фаз заполнителей. Гидросиликатная фаза, первоначально сорбируя CaO своей высокоразвитой поверхностью, затем трансформируется в более устойчивые образования, которые в дальнейшем, дополняя адсорбционные связи химическими, созда-

дуг термодинамически завершённые минеральные структуры повышенной степени кристалличности. Как показали исследования предшественников, которые обобщил В. Эйтель [7], аналогичный механизм может реализоваться и в отношении к гелеобразным гидроалюминатным и реже, гидроферритным фазам.

По сравнению с цементным камнем, заполнители из горных пород в меньшей степени структурно чувствительны, как к действию внешней эксплуатационной среды, так и внутренней среды в виде жидкой фазы бетона, находящейся в его пустотно-поровом пространстве. Однако, в экстремальных условиях действия химически активных сред, существенно отличающихся от традиционных условий образования природного камня, возможны структурно-химические перестройки адаптационного характера. Склонность к структурной изменчивости заполнителей из кремниевых пород давно известна специалистам как проявление т.н. «внутренней коррозии» [8], по поводу которой до сих пор продолжаются научные и практические дискуссии. В этой связи нам представляется, что значительная часть исследователей, высказывающих тревогу по этому поводу, сами же приводят в публикациях сведения, которые позволяют рассматривать взаимодействие активного кремнезёма заполнителей со щелочесодержащей внутренней и внешней средой цементного бетона как созидательный процесс, особенно на ранних стадиях взаимодействия строительных конструкций с водными растворами R_2O . При этом отмечают два основных источника щелочной коррозии: внутренний за счёт щелочей цементного клинкера и внешний при действии, например, сульфатсодержащих растворов природного либо технологического происхождения [8, 9]. Факт протекания обменных реакций в т.н. «преадаптационный период» и следующий за ним период взаимодействия бетона с сульфатными водами даже у настойчивых скептиков находит согласие по поводу того, что первые несколько лет эти взаимодействия происходят по адаптационно-коррозионному (коррозионно-адаптационному) механизму под диффузионным контролем. Не говоря уже о том, что бетоны на пуццолановых и шлаковых цементах более стойки в аналогичных средах, а шлакощелочные вяжущие [10] прошли успешную апробацию в строительных объектах разнообразного назначения.

Минералы заполнителей бетона в процессе эксплуатации строительных конструкций подвергаются воздействию как продуктов гидролиза цементных вяжущих, химических добавок-ускорителей твердения, а также химических агентов внешней среды. С начала эксплуатации цементного бетона заполнитель пребывает преимущественно в условиях щелочной среды ($pH > 10$), что способствует максимальному растворению и выносу SiO_2 и Al_2O_3 из алюмосиликатов. В результате, параллельно с расчленением большинства минералов заполнителя происходит модификация цементных гидратов оксидами кремния и алюминия [5], что подтверждает наличие условий практической реализации принципа структурно-функциональной адаптации. Рассматривая особенности адаптации

заполнителей в цементном бетоне необходимо учитывать, по крайней мере, две стадии этого процесса, которые связаны с внутренней средой бетона, в основном зависящей от свойств цементного камня, а также с внешней средой, которая определяется эксплуатационными воздействиями. Заметим, что строгие пространственно-временные границы между этими стадиями установить, как правило, не представляется возможным из-за сложности вещественного состава и неоднородности пустотно-поровой структуры бетонной матрицы, как чрезвычайно изменчивого материала. На первой стадии на заполнитель действует преимущественно жидкая фаза собственно бетона со значениями pH более 11...11,5 единиц и преимущественным содержанием CaO (Ca^{2+} , $CaOH^+$), SiO_2 (SiO_3^{2-} , $HSiO_3^-$, $Si_2O_5^{2-}$), Al_2O_3 ($Al(OH)_4^-$), Fe_2O_3 ($Fe(OH)_4^-$) и в меньшей степени Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} . На этой стадии заметную роль играют реакции щелочей с минералами заполнителей, прежде всего SiO_2 , в результате чего на поверхности зерен заполнителя образуются слаборастворимые известково-щелочные гидросиликаты кальция (например, родезит $[Ca, Na_2, K_2]_8 S_{16}O_{40} \cdot 11H_2O$, мантанит $[Ca, Na_2, K_2]_{16} S_{32}O_{80} \cdot 24H_2O$), остающиеся вблизи мест их появления, либо хорошо растворимые натриевые (калиевые) силикаты, выносимые жидкой фазой в близлежащие поры и капилляры цементного камня. Вторая стадия соответствует интенсивному воздействию на бетон эксплуатационных сред, как правило, нейтральных либо слабокислых с $pH < 6$, когда резко снижается растворимость SiO_2 . Приспособительная изменчивость минералов заполнителя к действию окружающей среды протекает в направлении расчленения исходных минералов на более простые составляющие, из которых за счёт выноса подвижных катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} с участием компонентов внешней среды, формируются соответствующие легкорастворимые карбонаты, нитраты и сульфаты, нередко гели кремниевых кислот, а при наличии ионов Fe^{2+} (Fe^{3+}) – гидроксиды железа. Для последних типичным является гидратация алюмокремнекислотных комплексов с образованием глинистых минералов [11, 12] типа каолинита и галлуазита, что подтверждает термодинамические расчеты [4]. Заметим, что интенсивный дренаж способствует дальнейшему упрощению состава конечных гидратов, вплоть до гиббсита $Al(OH)_3$ и каолинита, стабильность которых является предпочтительной. Приведенные данные подтверждают существование физико-химической адаптации минералов заполнителей цементного бетона.

Остановимся на нескольких характерных примерах из области бетоноведения. Так, при транспортировании через бетонные трубы хлоридно-сульфатных вод с повышенным содержанием ионов сульфатов и магния, по концентрации являющихся (согласно нормативным документам) сильно агрессивными по отношению к бетону на обычном портландцементе, не происходит существенного ухудшения его физико-технических свойств [5]. Аналитически зафиксировано уплотнение структуры бетона за счёт дополнительного образования в цементном камне гелеобразных гид-

ратов в результате вторичной гидратации клинкерных реликтов и зарастание пустотно-порового пространства вторичными образованиями в виде карбонатов кальция, гипса и реже этtringита. На этом фоне уплотняется и переходной слой вблизи зоны контакта цементных гидратов с заполнителем. При этом происходит «слияние» поверхности кварцевых зерен с гидратами граничащего с ними цементного камня в результате взаимодействия силикатных минералов и, прежде всего, кварца под действием щелочной жидкой фазы бетона.

Подобного рода изменения в переходной зоне от цементных гидратов до кварцевого заполнителя являются неперенным следствием вторичной гидратации клинкерных реликтов при воздействии внешней среды. Сопровождается это снижением основности первичных гидратов зоны контакта за счет их насыщения ионами кремния из зерен кварца или других силикатсодержащих минералов заполнителя [4]. При воздействии на цементный бетон кислых сульфатсодержащих сред, характерных для предприятий черной металлургии [2], или кислых сред биохимического и микробиологического происхождения [13] наблюдается двоякое распределение гидроксидов железа: либо в виде пятен в зоне контакта по трещинам или плоскостям спайности темноцветных железосодержащих минералов заполнителя, либо в виде буроокрашенных зон вдоль поверхности бетона или вблизи трещин. Полагаясь на экспериментальные наблюдения ряда исследователей, 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 выносится за пределы источника поступления Fe^{2+} ; тогда как зональное распределение гидроксидов в цементном камне [5] указывает на менее интенсивное окисление, например, при колебании уровня грунтовых вод, когда высвобождающийся в незначительных количествах Fe^{2+} , обладая некоторой подвижностью, с раствором выносится в виде Fe^{3+} и осаждается в виде соответствующих гидратов. 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 заполнителем и гидратами в зоне их соприкосновения. В поверхностных участках бетона строительных конструкций четко выделяются в разной степени окрашенные зоны, представленные гелем кремниевых кислот и гидроксидов железа, как выноса ионов кремния, железа и магния из кварца и темноцветных алюмосиликатов заполнителя [5]. В результате происходит расширение и уплотнение переходной зоны, идентифицированное как проявление адаптационного эффекта. При воздействии внешней среды после завершения процессов вторичной гидратации возрастает микротвердость гидратов зоны контакта и в целом прочностные характеристики вяжущей составляющей бетона [4].

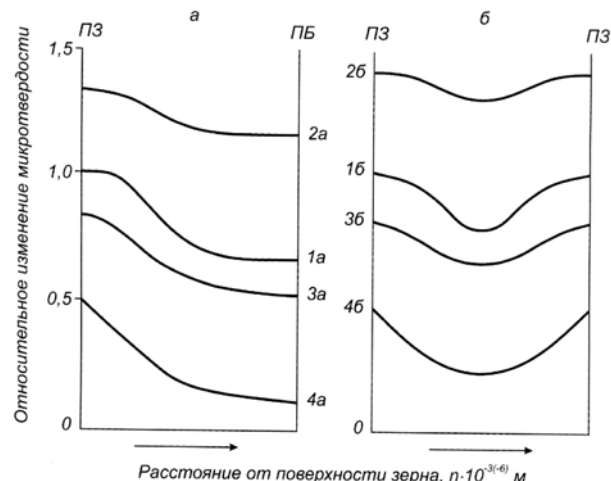


Рис 1. Схема относительного изменения $\frac{R_m^{(r)}}{R_m^{(o)}}$ микротвердости в переходном слое цементного камня при воздействии агрессивной среды в периоды: преадаптационный (1), адаптационный (2), коррозионно-адаптационный (3), коррозионного разрушения (4); а – минеральная частица с одной стороны, б – минеральные частицы с обеих сторон

Рисунок иллюстрирует характер взаимодействия активного зерна заполнителя с вяжущей компонентой бетона (цементным камнем) в условиях действия внешней среды (например, сульфатсодержащего водного раствора). В преадаптационный период при одностороннем расположении зерна заполнителя (вблизи поверхности бетона ПБ) слои вяжущего (кривая 2а), прилегающие к границе ПЗ поверхности заполнителя (наполнителя), характеризуются более высокой (иногда на 20...30 %) микротвердостью, чем микротвердость собственно вяжущей составляющей. С течением времени это различие увеличивается, достигая 30...50 %. При этом микротвердость участков вяжущего непосредственно соседствующих с заполнителем уменьшается. Микротвердость граничных слоев вяжущего в дальнейшем убывает (кривые 3а, 4а) примерно вдвое по сравнению первоначальной (кривая 1а).

В тех случаях, когда границы поверхности соседствующих зерен сближаются, происходят весьма любопытные процессы. Напомним, что в подобных ситуациях ярко проявляет себя известный в минералогии т.н. «эффект подтягивания» [4], отображенный на схеме линиями 16, 26, 36, 46. Чтобы не повторять приведенных выше рассуждений, обратим внимание заинтересованного читателя к тому, что присутствие заполнителя в вяжущей составляющей бетона (особенно, мелкого до 2,5...5 мм) в оптимальном количестве способствует повышению механических свойств бетона. Далее, введение в вяжущую компоненту пылеватых фракций т.н. микрозаполнителя (0,05...0,005 мм) должно способствовать повышению механических свойств бетона, не только за счет интенсификации гидратации вяжущего [14], когда появляются дополнительные «центры кристаллизации» вяжущего, а и от результата реализации упомянутого выше «эффекта

подтягивания», когда происходит квазисуммирование эффектов от соседствующих частиц заполнителя либо наполнителя, но чаще всего – от плотно упакованных частиц различной дисперсной принадлежности. Возможно, первый механизм характерен для стадии образования первичной структуры бетона, а второй механизм превалирует на стадии обобщения бетона с активной (эксплуатационной) средой [1].

Пользуясь случаем опубликования настоящей статьи, автор считает своевременным отметить некоторый «терминологический хаос» в определении предмета зоны контакта заполнителя с цементным камнем. Возможно, что разнообразие формулировок связано с научными вкусами отдельных исследователей, поэтому встречаются определения, которые часто не могут быть причислены к синонимам, а именно: контактная, переходная, демпферная, буферная, реакционная, активная, транзитная, транспортирующая и др. Автор, не ставя своей целью «навести порядок» в терминах, имеет основание высказать собственные предложения по этому поводу, что могло бы успокоить хотя бы часть ученых-оппонентов. Речь, очевидно, может идти о переходном слое (зоне) между заполнителем и вяжущим компонентом, где проявляются достаточно сложные взаимодействия в системном комплексе «цементный камень – заполнитель – среда». Именно в этом переходном слое происходят физические, химические и физико-химические процессы как созидательного, так и разрушительного характера. Учитывая результаты собственных исследований, а также мнение предшественников-экспериментаторов, при наличии обоснованной научной решительности автор предлагает поименовать переходную зону от заполнителя к вяжущему «зоной адаптивности».

Скорость накопления повреждений или обратная ей интегральная величина – долговечность – основные характеристики процессов трансформации бетона (объекта) грубо гетерогенного строения, имеющего в своей структуре, по крайней мере, два различных компонента в виде вяжущего (связующего) и наполнителя (заполнителя), где особо важную роль играют приграничные переходные слои между компонентами. Это обуславливает определенную специфику исследования кинетики процесса разрушения любого из композиционных материалов по сравнению с результатами соответствующих исследований гомогенных структур. Целесообразно изучить и, по мере сил, достаточно строго описать кинетику образования и накопления повреждений в заполнителе (наполнителе), в вяжущем и по границам, а также зонам раздела между ними. Следует при этом учесть достижения в изучении природы адгезии и ее влияния на прочностные свойства композиционных материалов, отраженные во многих публикациях последних десятилетий. Было показано [15], а затем неоднократно подтверждено, что прочностные свойства, вступающих в адгезию материалов существенно отличаются от свойств тех же материалов в «свободном» состоянии. Адгезия проявляет скрытые потенциальные возможности материалов, обеспечивает возможность их работы в экстремальных условиях. Исследователи, например, часто сталкиваются с важностью учета релье-

фа поверхности подложки при изучении адгезии, что для бетона может иметь первостепенное значение.

Физико-химическая чувствительность является общим для любых композиционных материалов свойством, которое зависит не только от структурных особенностей матрицы и наполнителя (заполнителя), но и от структуры и прочностных свойств граничных слоев между компонентами, от геометрии их взаимного расположения, а также приспособительных процессов, происходящих в композиционном материале, имеющем ресурс адаптивности [1], к которым прежде всего относятся искусственные конгломераты на основе технических силикатов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чернявский В.Л. Адаптация бетона. – Днепропетровск: Нова Ідеологія, 2002. – 116 с.
2. Чернявский В.Л. Адаптационные особенности материалов на основе технических силикатов // Техника и технология силикатов. – 1995. – №3–4. – С. 37–41.
3. Чернявский В.Л. Об адаптации цементного бетона к действию внешней среды // Бетон и железобетон. – 1994. – №5. – С. 7–10.
4. Ольгинский А.Г. Оценка и регулирование структуры зоны контакта цементного камня с минералами заполнителя. Дис... д-ра техн. наук. – Харьков, 1994. – 397 с.
5. Ольгинский А.Г., Чернявский В.Л. Влияние среды на адаптацию зоны контакта заполнителей с цементным камнем в бетоне // Бетон и железобетон. – 2000. – №4. – С. 5–8.
6. Москвин В.М., Рояк Г.С. Коррозия бетона при действии щелочей цемента на кремнезем заполнителя. – М.: Госстройиздат, 1962. – 164 с.
7. Эйтель В. Физическая химия силикатов. – М.: ИЛ, 1962. – 1056 с.
8. Иванов Ф.М., Любарская Г.В., Розенталь Н.К. Взаимодействие заполнителей бетона со щелочами цемента и добавок // Бетон и железобетон. – 1995. – №1. – С. 15–18.
9. Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона. – Киев: Оранта, 2004. – 301 с.
10. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К. Долговечность шлакощелочного бетона. – Киев: Будівельник, 1993. – 224 с.
11. Богомоллов Г.В., Шпаков О.Н., Левых Н.Н. О роли палеогидрогеологических условий при формировании кор выветривания. – Докл. АН БССР. – 1972, 16. – №8. – С. 743–744.
12. Melfi Adolfo Jose, Levi Franko. Geochemical and mineralogical study of the second stages at weathering of basic and related rocks. Part 1. Mineralogical study. – Rev. brasil. Geocienc, 1971, 1, №1. – Р. 28–29.
13. Юрченко В.А., Ольгинский А.Г., Чернявский В.Л. Особенности коррозии бетона в самотечных трубопроводах водоотведения // Экология и ресурсосбережения. – 2001. – №6. – С. 61–66.
14. Рунова Р.Ф., Косовський Ю.Л. Технологія модифікованих будівельних розчинів. – Київ: Видавн. КНУБіА, 2007. – 256 с.
15. Регель В.Р. Исследования по физике прочности композитных материалов. Обзор // Механика композитных материалов. – 1979. – №6. – С. 999–1020.