

Міністерство освіти і науки України
Національний університет водного господарства та
природокористування

Л.Й. Дворкін

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ БУДІВЕЛЬНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

Навчальний посібник

*Затверджено вченою радою Національного університету
водного господарства та природокористування*

Рівне 2022

УДК 691(075.8)
Д24

Рецензенти:

Кровяков С.О., доктор технічних наук, професор, проректор з наукової роботи Одеської державної академії будівництва та архітектури;

Пушкарьова К.К., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури;

Саницький М.А., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри будівельного виробництва Національного університету "Львівська політехніка".

*Рекомендовано вченою радою Національного університету
водного господарства та природокористування.
(Протокол № від)*

Дворкін Л.Й.

Д24 Теоретичні основи будівельного матеріалознавства: навчальний посібник. – Рівне : НУВГП, 2022. – 799 с.

ISBN

У посібнику розглянуто комплекс питань, щодо впливу особливостей структури та складу основних будівельних матеріалів на їх властивості, сучасні шляхи забезпечення їх якості.

Посібник призначено для поглибленого вивчення дисципліни "Будівельне матеріалознавство" студентами та аспірантами будівельних спеціальностей.

УДК 691(075.8)

ISBN

© Дворкін Л.Й., 2022
© НУВГП, 2022

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕДМОВА	6
1. СТРУКТУРА БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ	7
1.1. Атомно-молекулярна структура.....	7
1.2. Наноструктура матеріалів.....	23
1.3. Мікроструктура матеріалів.....	33
1.4. Макроструктура матеріалів.....	42
2. ПРОЦЕСИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ. МОДЕЛЮВАННЯ ЯК МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ І ОПТИМІЗАЦІЇ СКЛАДІВ МАТЕРІАЛІВ	47
2.1. Фазові рівноваги та діаграми стану.....	47
2.2. Процеси структуроутворення матеріалів.....	58
2.3. Моделювання – основний метод дослідження будівельних матеріалів.....	67
3. ПРИРОДНІ КАМ'ЯНІ МАТЕРІАЛИ	79
3.1. Мінерали.....	79
3.2. Гірські породи.....	94
3.3. Види і властивості природного каменя.....	119
4. КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ	127
4.1. Глини. Склади керамічних мас.....	128
4.2. Процеси випалу та спікання.....	138
4.3. Структура керамічних матеріалів.....	147
4.4. Механічні властивості.....	151
4.5. Теплофізичні властивості.....	159
4.6. Корозійна стійкість.....	165
5. СКЛО ТА СКЛОКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ	169
5.1. Силікатні розплави. Склоподібний стан.....	169
5.2. Види таклади стекл.....	174
5.3. Властивості скла.....	178
5.4. Волокнисті матеріали з силікатних розчинів.....	195
5.5. Склокристалічні матеріали.....	202
6. НЕОРГАНІЧНІ В'ЯЖУЧІ МАТЕРІАЛИ	210
6.1. Фізико-хімічні уявлення щодо природи в'яжучих властивостей матеріалів. Класифікація в'яжучих матеріалів.....	210
6.2. Гіпсові в'яжучі.....	216

6.3.	Будівельне вапно.....	228
6.4.	В'язучі матеріали з сольовими і кислотними отверджувачами.....	248
6.5.	Безклінкерні шлакові і лужні в'язучі матеріали.....	258
6.6.	Портландцемент.....	269
6.7.	Алюмінатні та сульфоалюмінатні цементи.....	322
	7. ЦЕМЕНТНІ БЕТОНИ.....	334
7.1.	Структура та властивості бетонних сумішей.....	335
7.2.	Твердіння і структуроутворення бетону.....	363
7.3.	Міцність бетону.....	368
7.4.	Закон (правило) водоцементного відношення.....	380
7.5.	Адгезія заповнювачів і цементного каменю.....	387
7.6.	Вплив умов і тривалості твердіння.....	396
7.7.	Деформативні властивості.....	408
7.8.	Стійкість бетону до температурно-вологісних впливів. Корозійна стійкість.....	440
7.9.	Особливості структури і властивості легких бетонів..	470
7.10.	Бетони на глиноземистому цементі.....	493
	8. БЕТОНИ НА НЕЦЕМЕНТНИХ МІНЕРАЛЬНИХ В'ЯЖУЧИХ.....	498
8.1.	Силікатні бетони.....	498
8.2.	Шлакові і зольні бетони.....	509
8.3.	Шлаколужні бетони.....	516
8.4.	Гіпсобетони.....	524
8.5.	Бетони на магнезійних, фосфатних в'язучих та рідкому склі.....	530
	9. БУДІВЕЛЬНІ РОЗЧИНИ І СУХІ СУМІШІ.....	540
9.1.	Будівельні розчини.....	540
9.2.	Сухі будівельні суміші.....	559
	10. АРМОВАНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ.....	570
10.1.	Залізобетон.....	570
10.2.	Фібробетони.....	582
	11. МЕТАЛЕВІ МАТЕРІАЛИ.....	600
11.1.	Структура металів і сплавів.....	601
11.2.	Діаграма стану залізовуглецевих сплавів.....	608
11.3.	Вуглецеві та леговані сталі.....	612
11.4.	Термічна обробка сталі.....	624

11.5. Чавуни.....	631
11.6. Сплави кольорових металів.....	636
11.7. Корозія металів.....	641
12. БІТУМНІ І ДЬОГТЕВІ В'ЯЖУЧІ. МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ.....	644
12.1. Бітумні, дьогтеві і композиційні в'язучі на їх основі	644
12.2. Асфальтові і дьогтеві бетони.....	664
12.3. Бітумні і дьогтеві мастики.Рулонні матеріали.....	682
13. ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ.....	688
13.1. Структура та способи отримання полімерів.....	689
13.2. Основні види синтетичних полімерів.....	701
13.3. Наповнення та модифікація полімерів.....	713
13.4. Види та властивості пластмас.....	718
13.5. Синтетичні клеї та мастики.....	729
13.6. Полімерні бетони.....	738
14. ДЕРЕВИНА І МАТЕРІАЛИ НА ЇЇ ОСНОВІ.....	746
14.1. Будова деревини.....	747
14.2. Фізико-механічні властивості деревини.....	754
14.3. Матеріали на основі деревини.....	763
ЛІТЕРАТУРА.....	778
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК.....	783

ПЕРЕДМОВА

В наш час будівельне матеріалознавство сформувалося як прикладна наука, предметом якої є вивчення основних закономірностей, що визначають властивості матеріалів, які застосовуються у будівництві при їх отриманні та експлуатації в конструкціях та спорудах. Науковим фундаментом будівельного матеріалознавства є загальні положення фундаментальних наук, що адаптовані відповідно до особливостей матеріалів як конкретних фізико-хімічних об'єктів. З накопиченням результатів матеріалознавчих досліджень створюються умови для прогресу в технології будівельних матеріалів та виробів, а також ефективного їх використання.

Ця книга призначена як навчальний посібник для поглибленого вивчення будівельного матеріалознавства студентами та аспірантами. Вона не претендує на висвітлення усіх питань, що виникають при вивченні конкретних матеріалів, але допомагає осмислити наявні дані про формування їх структури та властивостей.

Під час підготовки посібника автор проаналізував основні результати як вітчизняних так і зарубіжних дослідників і узагальнив певною мірою результати своїх робіт, виконаних разом із колегами. При цьому він намагався в межах навчальної програми доступно викласти питання, що висвітлюються.

При необхідності більш детального вивчення розглянутих у посібнику питань рекомендується додаткове ознайомлення із матеріалами, викладеними в рекомендованій літературі.

Автор вдячний рецензентам посібника професорам Кровякову С.О., Пушкарьовій К.К., Саницькому М.А. за аналіз, зауваження та підтримку книги, а також інженерам Л.І. Ніхаєвій, Г.В. Киц та Л.А. Мацько за технічну допомогу під час її підготовки до видання.

1. СТРУКТУРА БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Під *структурою* матеріалів розуміють їхню будову, яка визначається взаємним розташуванням, формою, розмірами окремих елементів. *Структурними елементами* можуть бути атоми, іони, молекули, тверді частинки різних розмірів (дисперсності), агрегати частинок, пори, тобто пустоти між частинками, заповнені рідкою чи газоподібною фазою. *Частинки* – це найдрібніші складові частини речовини, які можна отримувати механічним шляхом (диспергуванням) або фізико-хімічними засобами. Агрегати частинок утворюються внаслідок їх злипання, зокрема, із зростанням дисперсності та збільшенням поверхневої енергії, а також зрощення, наприклад, у процесі кристалізації.

Структуру матеріалів, їхні спільні ознаки та особливості можна розглянути 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).

1.1. Атомно-молекулярна структура

Розглядаючи структуру матеріалу на атомно-молекулярному рівні, вивчають: для *кристалічних* матеріалів – особливості будови елементарних комірок; для *аморфних* – особливості агрегатів молекул, атомів або іонів, які не утворюють упорядковані ґратки.

До кристалічних матеріалів належить велика група природних або штучних матеріалів, серед яких є різноманітні мінерали. Ряд матеріалів (наприклад, цементи, полімери, шлаки) містять як кристалічні, так і аморфні компоненти. Найстійкішим є кристалічний стан тіла, оскільки енергія матеріалу при цьому мінімальна. Енергія іонної кристалічної ґратки за О.Є.Ферсманом дорівнює сумі енергій окремих іонів, що її складають.

Енергетичну характеристику, або константу іонів (ЕК) визначають за формулою:

$$EK = \frac{W_i^2}{2l_y} \quad (1.1)$$

де W_i – валентність іона;

l_y – відстань між центрами іонів.

Нижче наведені значення ЕК для деяких іонів:

Іон	ЕК	Іон	ЕК	Іон	ЕК
Ba ²⁺	1,35	Al ³⁺	4,85	ОН ⁻	0,37
Ca ²⁺	1,75	Fe ³⁺	5,15	CrO ₄ ²⁻	0,75
Fe ²⁺	2,12	Ti ³⁺	8,40	O ²⁻	1,55
Mg ²⁺	2,10	Si ³⁺	8,60	SiO ₄ ⁴⁻	2,75
Cr ²⁺	4,75	H ⁺	0,32		

Сумарну енергію кристалічної ґратки U , що не містить поляризованих або поляризованих іонів, можна виразити формулою:

$$U = 256,1 \frac{\sum_n W_k W_a}{l_k + l_a} \quad (1.2)$$

де n – кількість іонів;

W_k, W_a – валентності відповідно катіонів та аніонів;

l_k, l_a – відстані між центрами іонів.

Елементарні комірки кристалів поділяють на примітивні та складні (рис. 1.1). У примітивних комірках на восьми вершинах розташовано вісім іонів або атомів. У складних елементарних комірках на середині ребер або граней розміщено додаткові іони (атоми).

Примітивні елементарні комірки залежно від довжини кристалографічних осей та величини кутів між ними поділяють на сім типів (табл. 1.1).

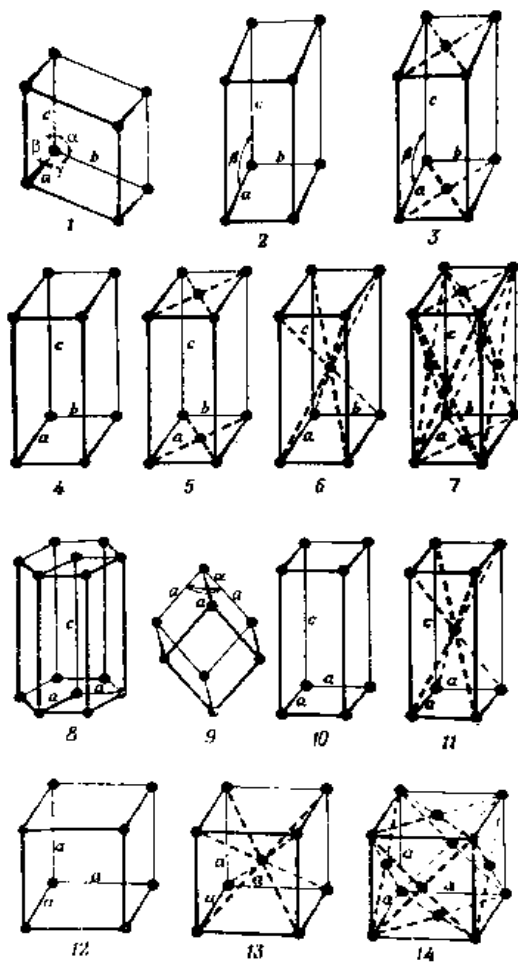


Рис.1.1. Прімітивні й складні елементарні комірки

Теорію побудови просторових ґраток кристалів заснував Є.С. Федоров у 1890 р. Він встановив 230 варіантів комбінацій у просторі елементів симетрії просторових ґраток або просторових груп.

Таблиця 1.1

Типи примітивних елементарних комірок

Тип ґратки	Кут між осями	Співвідношення розмірів осей	Позначення на рис. 1.1
Триклінна	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	1
Моноклінна	$\alpha \neq \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$a \neq b \neq c$	2,3
Ромбічна	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	4...7
Ромбоедрична	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b \neq c$	9
Гексагональна	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$	8
Тетрагональна	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$	10, 11
Кубічна	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$	12...14

Мінерали, що входять до складу будівельних матеріалів утворюють досить різні типи кристалічних ґраток, встановлення параметрів яких – один з головних шляхів їх ідентифікації. Нижче, як приклад, наведено типи кристалічних ґраток мінералів цементного клінкеру:

Мінерал	Ґратка
Трикальцієвий силікат	Триклінна
β - двокальцієвий силікат	Ромбічна
Трикальцієвий алюмінат	Кубічна
Чотирикальцієвий алюмоферит	Ромбічна
Двокальцієвий ферит	Моноклінна

Більшість мінералів утворює одну з високосиметричних ґраток із щільним упакуванням атомів: кубічну, об'ємно центровану, кубічну гранецентровану та гексагональну (рис. 1.2).

Відстані a , b , c між центрами сусідніх атомів в елементарній комірці називаються періодами ґратки та вимірюються нанометрами ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$).

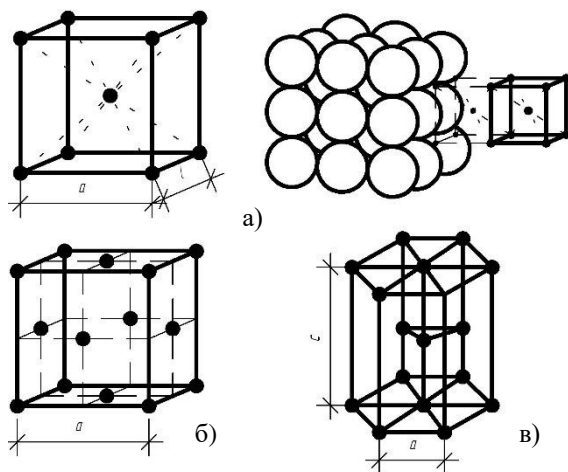


Рис.1.2. Кристалічні ґратки металів:

а – звичайна центрована кубічна; б – гранецентрована кубічна;
в – гексагональна

Щільність кристалічної ґратки характеризується *координаційним числом* K , під яким розуміють кількість атомів, що містяться найближче до даного атома (рис. 1.3). Наприклад, в елементарній комірці об'ємно центрованої кубічної ґратки найменша відстань між атомами $l_a = 0,5\sqrt{3}$. На цій відстані від даного атома знаходиться вісім інших. Координаційне число такої ґратки становить 8.

Найщільнішими є ґратки гексагонального та гранецентрованого типу з координаційним числом 12, коефіцієнтом компактності 74% (відношення об'єму атомів до об'єму комірки).

Половину найменшої відстані між атомами або іонами в кристалічній ґратці називають *атомним (іонним) радіусом*. Із зростанням координаційного числа атомний радіус зменшується, оскільки збільшується відстань між атомами.

Якщо в кристалічній ґратці є атоми (іони) різних елементів, то відношення їхніх координаційних чисел дорівнює оберненому відношенню числа елементів у хімічній формулі речовини.

Наприклад, ґратка SiO_2 має координаційні числа 4 у Si^{4+} і 2 у O^{2-} . Відношення цих чисел становить 2:1, тобто дорівнює оберненому відношенню числа іонів. Найстійкіший стан кристалічної структури речовини досягається тоді, коли катіон контактує з усіма аніонами, що його оточують. В інших випадках елементи ґратки перегруповуються, утворюючи нестабільну структуру зі зменшеним координаційним числом.

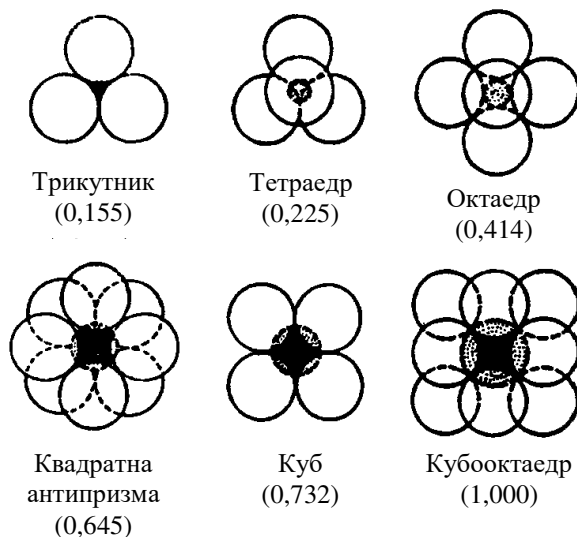


Рис. 1.3. Деякі угруповання аніонів навколо катіона
(для кожного випадку вказане мінімальне відношення
радіусів катіон : аніон)

Нестабільні структури з низьким координаційним числом мають при цьому більшу хімічну активність. Наприклад, у метакаоліні, що утворюється в процесі зневоднення каолініту – глинистого мінералу, координація іона Al^{3+} становить 4, а у вихідного каолініту – 6. Отже на відміну від каолініту, метакаолін може хімічно взаємодіяти в нормальних умовах, а також в процесі автоклавної обробки з гідроксидами кальцію і маґнію.

Структуру кристалів за характеристиками міжатомних

відстаней поділяють на п'ять класів: координаційні, острівні, ланцюжкові, шаруваті та каркасні.

У координаційних структурах, що характерні для оксидів, солей тощо, відстань між структурними одиницями (атомами, іонами) є одного порядку. В острівних структурах є групи відокремлених атомів, які утворюють "острови" (кальцит, пірит, більшість органічних сполук). У ланцюжкових структурах виділяють відокремлені групи атомів, що утворюють суцільні ланцюги (воластоніт CaSiO_3 , діопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ тощо). Шаруваті структури мають нескінчені у двох вимірах шари атомів (графіт, тальк тощо). Каркасні структури складаються з об'ємного тривимірного аніонового остова координаційного типу та 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. Ця особливість кристалічних тіл називається *анізотропією*. Вона не характерна для аморфних тіл (скло, полімери тощо). Найяскравіше анізотропія проявляється в ланцюжкових та шаруватих структурах.

Будівельні матеріали мінерального походження та метали здебільшого перебувають у стані полікристалів, до складу яких входить значна кількість неупорядковано орієнтованих кристалів, що зменшує анізотропію. Деякі способи обробки (наприклад, холодне кування металів) можуть супроводжуватися просторовою орієнтацією кристалів і спричиняти анізотропію властивостей таких матеріалів.

Залежно від типу хімічного зв'язку між структурними елементами розрізняють іонні, атомні (ковалентні), металеві, молекулярні зв'язки (рис. 1.4) і кристали з водневим зв'язком.

Іонний зв'язок характерний для кристалів, які значно відрізняються за електровід'ємністю їх структурних елементів.

Більшість катіонів має менший розмір, ніж аніони, і кристалічна ґратка іонних сполук утворюється за рахунок розміщення катіонів у пустотах між аніонами. Характерними властивостями іонних кристалів є низька електропровідність, теплопровідність, крихкість та висока температура плавлення.

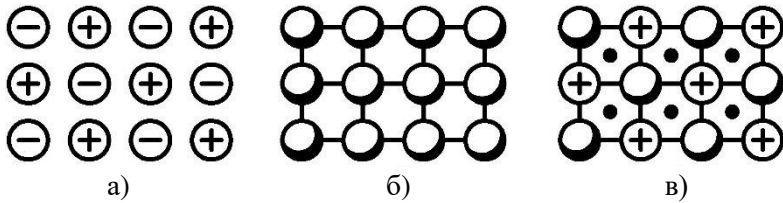


Рис. 1.4. Схеми ґраток:

а – іонної; б – атомної; в – металічної

У вузлах *атомних* кристалічних ґраток містяться нейтральні атоми, поєднані *ковалентним зв'язком*. Ці зв'язки досить міцні. Речовини, які мають такі ґратки, тверді, тугоплавкі та практично нерозчинні (алмаз, кремній, сполуки деяких елементів з вуглецем та кремнієм – карбіди та силіциди). Ковалентні кристали утворюються з атомів, які мають близькі значення електровід'ємності. Якщо збільшується різниця в електровід'ємності елементів, то зростає ступінь переходу ковалентного зв'язку в іонний.

За Полінгом, наприклад, зв'язок Si – O на 50% є іонним і на 50% ковалентним. Кисневим сполукам кремнію, до складу яких входить силосановий зв'язок (Si – O), належить чільне місце в номенклатурі сучасних будівельних матеріалів. Найбільш поширеною і стійкою сполукою кремнію є кремнезем SiO₂, який трапляється у природі переважно у кристалічній формі. За сучасними уявленнями кремнезем складається з тетраедрів [SiO₄]⁴⁻, зв'язаних вершинами в окремі комплекси так, що кожен атом кисню є спільним для двох сусідніх тетраедрів і у свою чергу пов'язаний з двома атомами кремнію (рис. 1.5). Кремнекисневий тетраедр – основна структурна одиниця всіх природних і штучних силікатів. Комплекси кремнекисневих тетраедрів утворюють замкнені кільця або нескінченні ланцюги. Поєднання ланцюгів утворюють нескінченні стрічки (рис. 1.6), які у свою чергу можуть утворювати шари. Прикладами шаруватих силікатів є тальк, слюда, каолініт. Частина іонів Si⁴⁺ може замішатись іонами Al³⁺. Якщо координаційне число іонів Al³⁺ становить 4, то утворюються алюмосилікати з тетраедром

$[\text{AlO}_4]^{-5}$, а якщо 6, то з октаедром $[\text{AlO}_6]^{-9}$. Для силікатів характерні хімічні зв'язки проміжного типу – іонно-ковалентні. Кристали з переважною кількістю ковалентних зв'язків мають вищу твердість у порівнянні з кристалами з переважною кількістю іонних зв'язків.

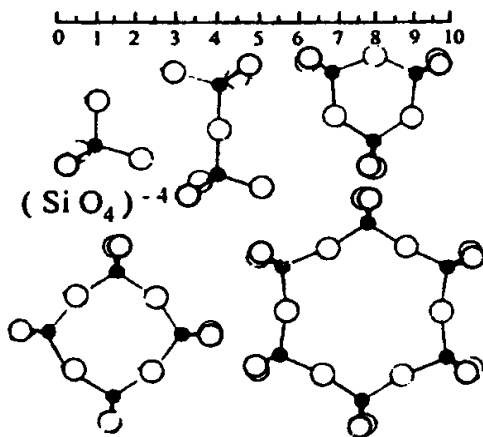


Рис. 1.5. Форми ізольованих кремнекисневих угруповань

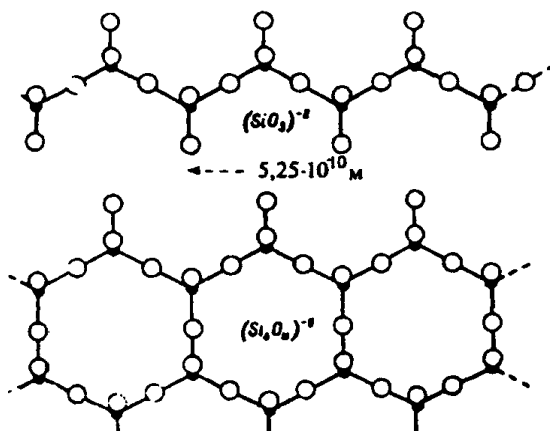
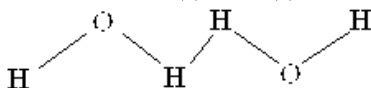


Рис. 1.6. Форми кремнекисневих ланцюжків і стрічок

У металевих кристалах визначальна роль належить електронам. Вони вільно переміщуються між атомами. У вузлах таких кристалів коливаються позитивні іони металу, а валентні електрони перебігають через ґратку в різних напрямках. Сукупність вільних електронів іноді називається електронним газом. Така будова ґратки зумовлює високі тепло- й електропровідність і пластичні властивості металів. Механічне деформування кристалічної ґратки в певних межах не спричинює руйнування кристалів, оскільки іони, що входять до їхнього складу, ніби плавають у хмарі електронного газу.

У вузлах молекулярних кристалічних ґраток розміщені групи атомів або молекули, пов'язані між собою Ван-дер-Ваальсівськими силами та дипольними взаємодіями. Сили Ван-дер-Ваальса зростають у разі, якщо збільшується кількість атомів у молекулі та їх полярність. Молекулярні сили порівняно слабкі, тому молекулярні кристали, що характерні для ряду органічних речовин, легкоплавкі, леткі й мають низьку твердість. Наприклад, кристали парафіну з молекулярною ґраткою дуже м'які, хоча ковалентні зв'язки С – С між атомами у вуглеводневих молекул досить міцні.

Поширений тип зв'язку в кристалах неорганічних речовин – зв'язок через іон водню, що є між двома аніонами і міцно пов'язує їх. Утворення водневого зв'язку має велике значення в структурах води і багатьох інших сполук, до складу яких входять водень і кисень. Утворенням водневого зв'язку пояснюється 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 виникненням двох водневих зв'язків:



За полімеризаційною теорією молекули води можуть існувати у формах гідролу H_2O (рис. 1.7, а), дигідролу $(\text{H}_2\text{O})_2$, а також тригідролу $(\text{H}_2\text{O})_3$. Лід (рис. 1.7, б) складається переважно з молекул тригідролу, які характеризуються найбільшим об'ємом порожнеч і тому найменшою для води густиною, а водяні пари – з молекул гідролу.

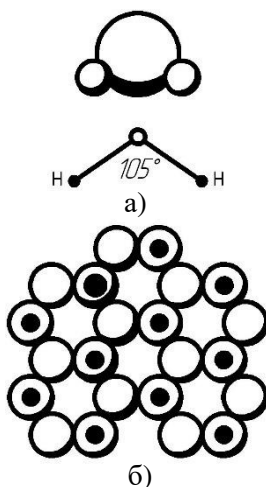


Рис. 1.7. Структура молекули: а – води; б – льоду

Водневим зв'язком значною мірою пояснюються аномальні властивості води: висока діелектрична постійна, поверхневий натяг, здатність до змочування й розчинення багатьох речовин. Виникнення водневого зв'язку зумовлено тим, що атом водню, віддаючи свій єдиний електрон на утворення ковалентного зв'язку з киснем і, залишаючись ядром відносно малих розмірів з досить сильним електричним полем, активно взаємодіє з електронними оболонками атомів кисню в молекулах інших речовин. Водневі зв'язки зумовлюють полімеризацію деяких органічних кислот і сприяють утворенню багатьох неорганічних полімерів. Виникнення водневого зв'язку частково зумовлює гідратацію полярних груп, а також гідрофільність відповідних поверхонь матеріалів.

Енергія ковалентного, іонного і металевого зв'язку становить 126...420 кДж/моль, молекулярного – не перевищує 42 кДж/моль, водневого – 8,4...42 кДж/моль.

У більшості кристалів водночас діють кілька типів зв'язків, з урахуванням характеру яких оцінюють їх теоретичну міцність й інші властивості.

У реальних матеріалах завжди є різні дефекти кристалічної

ґратки. За геометричними ознаками їх поділяють на точкові, лінійні, поверхневі й об'ємні. *Точкові дефекти* (рис. 1.8) можуть бути зумовлені тепловими коливаннями у вузлах, впливом радіації та електромагнітних хвиль (енергетичні дефекти), змінами в розподілі електронів на енергетичних рівнях (електронні дефекти), зміщенням атомів від середнього положення, наявністю домішкових атомів та незайманих вузлів – вакансій (атомні дефекти).

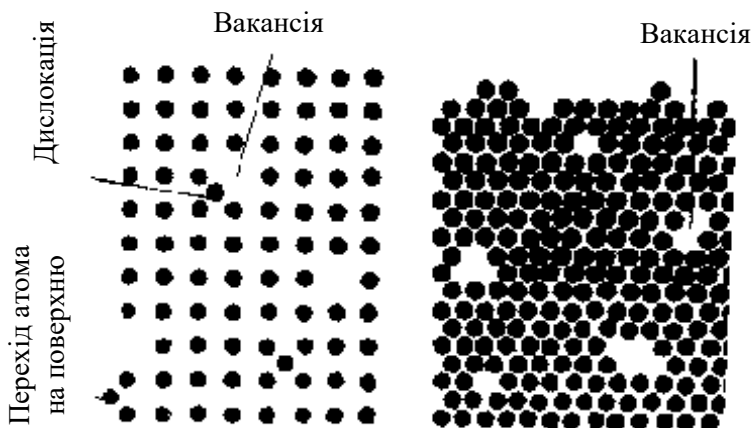


Рис. 1.8. Точкові дефекти кристалічної ґратки

Найбільше значення серед точкових дефектів мають атомні, що підвищують рухомість атомів (іонів) у кристалічній ґратці і, як наслідок, збільшують дифузну проникливість та іонну провідність у кристалах.

Якщо речовина кристалізується з розчину або розплаву при наявності сторонніх атомів, то ці атоми можуть увійти в будову ґратки основної сполуки і утворити *тверді розчини*. Сторонні атоми проникають до ґратки основного кристалу двома шляхами (рис. 1.9): 1) займають вузлові точки кристалічної ґратки, заміщаючи частинки основного компонента (тверді розчини заміщення); 2) розміщуються у міжвузловинах кристалічної ґратки (тверді розчини проникнення).

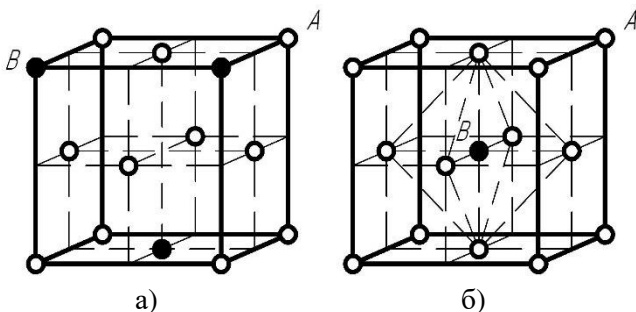


Рис. 1.9. Кристалічна ґратка твердого розчину:
а – заміщення; б – проникнення

Здатність атомів, іонів або молекул заміщати один одного в кристалічних структурах і утворювати при цьому гомогенні фази змінного складу називають *ізоморфізмом*. Ізоморфізм спостерігається, якщо атоми мають однакові координаційні числа, а також за умови близьких розмірів взаємозамінних іонів, однакової будови їхніх електронних оболонок. Так, радіуси іонів натрію і кальцію складають відповідно $0,98 \cdot 10^{-10}$ і $1,04 \cdot 10^{-10}$ м, тому натрієвий та кальцієвий шпати (альбіт та анортит) утворюють безперервний ряд твердих розчинів заміщення (плагіоклази). Наприклад, плагіоклаз, у складі якого 50...70% анортиту, називається лабрадором. Він утворює гірську породу лабрадорит, яка широко використовується як облицювальний матеріал.

Радіуси іонів натрію і калію відрізняються більш ніж на 15% ($0,98 \cdot 10^{-10}$ і $1,33 \cdot 10^{-10}$ м), тому натрієвий та калієвий шпати утворюють тверді розчини лише в умовах високих температур, за нормальної температури вони розпадаються.

Утворення твердих розчинів заміщення (рис. 1.9, а) характерне при отриманні багатьох керамічних матеріалів, цементного клінкеру тощо.

Тверді розчини проникнення (рис. 1.9, б) належать до твердих розчинів, що характеризуються змінним складом. Як правило, через міжвузловини здатні проникати атоми та іони невеликих розмірів сумірні з порожніми місцями кристалічної ґратки.

Найчастіше розчини проникнення трапляються в металевих матеріалах.

Поряд з твердими розчинами заміщення та проникнення існують тверді розчини, які характеризуються незаповненими структурними позиціями. Прикладом таких розчинів є система, утворена нефеліном $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ і кварцом SiO_2 . У кристалічній структурі твердого розчину залишаються порожнечі, що не заповнені Na^+ .

Характер утворення твердих розчинів залежить від умов кристалізації. Наприклад, в процесі синтезу аліту, основного мінералу цементного клінкеру, в умовах рівноваги іони Ca^{2+} можуть заміщатися двома відсотками іонів Mg^{2+} , а в нерівноважних умовах поряд з цими процесами частина іонів Mg^{2+} проникає в порожнечі ґратки трикальцієвого силікату $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, що супроводжується його розпадом на CaO та $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Основними видами *лінійних дефектів* кристалів є *дислокації* (рис. 1.10), вздовж і поблизу яких порушується порядок у розташуванні атомних площин.

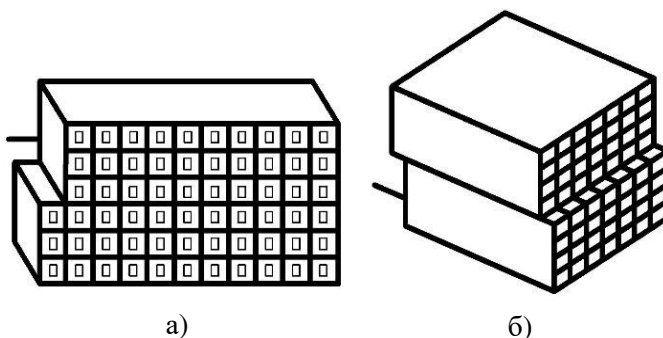


Рис. 1.10. Дислокації, що утворюються при пластичній деформації кристала: а – крайові; б – гвинтові

Розрізняють крайові та гвинтові дислокації (рис. 1.10, а, б). Крайова дислокація – локалізоване спотворення кристалічної ґратки, викликане наявністю в ній "зайвої" атомної

напівплощини (екстраплощини). Гвинтова дислокація – лінія, утворена атомними площинами у вигляді гвинтової поверхні. Дислокація утворюється внаслідок зсуву частин кристала вздовж площини ковзання, паралельної одній з площин кристалічної ґратки. Дислокація є крайовою, якщо вона паралельна напрямку ковзання. Дислокації характеризує вектор Бюргерса, який є одиницею відстані зсуву та паралельний напрямку ковзання. Його визначають, підраховуючи кількість міжатомних відстаней за контуром дислокації. Під щільністю дислокації розуміють їхню сумарну довжину, яка припадає на одиницю об'єму даного кристала.

Під дією дотичних напружень дислокації можуть рухатися, за рахунок чого в кристалах виникають пластичні деформації. Дислокації є джерелами внутрішніх напружень, ділянки кристала поблизу них перебувають у пружно-напруженому стані. Навіть незначна кількість дислокацій може знизити міцність матеріалів на декілька порядків.

Дуже високу міцність, що наближається до теоретичної, мають ниткоподібні кристали, які завдяки такій структурі мають невелику кількість дислокацій. Ці кристали можуть бути ефективними мікроармуючими матеріалами для вогнестійких та інших виробів спеціального призначення. В деяких випадках зміцнення матеріалів досягають введенням легуючих добавок, які запобігають руху дислокацій.

Структура *аморфних матеріалів* (рис. 1.11), як і структура рідин характеризується так званим близьким порядком, коли упорядкований стан спостерігається тільки між сусідніми частинками матеріалу. До головних відмінних особливостей аморфних, у тому числі склоподібних, структур належать ізотропність властивостей та відсутність сталої температури плавлення. Відсутність кристалічної ґратки веде до плавної зміни властивостей аморфних матеріалів при переході їх, наприклад, із твердого стану в рідкий. Аморфні тіла можна розглядати як переохоложену рідину. Проте на відміну від рідин у них не відбувається швидкого обміну місцями між сусідніми частинками, що зумовлює високу їх в'язкість.

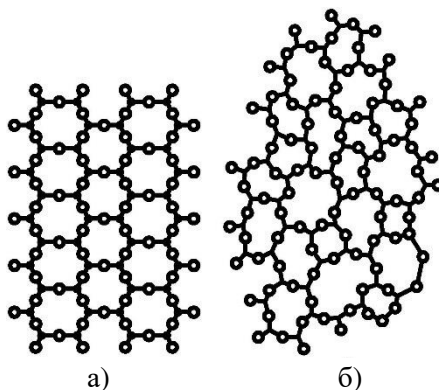


Рис. 1.11. Схема просторової ґратки кремнезему:
а – кристалічного; б – аморфного

До найважливіших методів дослідження структур матеріалів належать *рентгенівські методи*. Рентгенівські промені, проходячи через кристалічні ґратки, зазнають дифракції, оскільки міжатомні відстані в них сумірні з довжиною хвиль рентгенівського випромінювання. Розшифрувавши рентгенограми, можна визначити реальні відстані між атомними площинами у кристалічних ґратках за формулою Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d\sin\varphi \quad (1.3)$$

де n – порядок відбивання променів;

λ – довжина хвиль рентгенівських променів;

d – відстань між площинами;

φ – кут між напрямком пучка та площинами, які відбивають промені.

Кристали на рентгенограмах дають характерні лінії, які відрізняються розташуванням та інтенсивністю. Визначивши відстань між площинами та відносну інтенсивність ліній, можна порівнянням їх із довідниковими даними, складеними попередньо для відомих речовин, визначити фазовий склад

досліджуваного матеріалу. Розшифрування рентгенограм також дає змогу визначити характер дефектів, тип елементарної комірки, положення атомів або іонів та інші особливості структури атомно-молекулярного рівня структури матеріалів.

Рентгенівські промені не розсіюються атомними ядрами і слабо розсіюються легкими атомами. Для вивчення таких структур застосовують *електроннографічний аналіз*, заснований на використанні електронних хвиль, які мають довжину на один-два порядки меншу ніж рентгенівські хвилі і тому здатні проникати в ґратку на глибину не більше ніж 10 атомних шарів. Електронні хвилі отримують у закритій скляній трубці з вакуумом за рахунок пучка електронів від розжареної струмом високої напруги нитки вольфрамового сплаву. Використання пучка електронів з довжиною хвиль на кілька порядків меншою від довжини хвиль видимого світла покладено також в основу електронної мікроскопії, яка дає змогу вивчати об'єкти розміром 6...10 мкм при збільшенні до 200 тис. разів.

На квантових уявленнях засновані *спектроскопічні методи* дослідження структури матеріалів. Для фазового аналізу застосовують інфрачервону спектроскопію, що ґрунтується на здатності хімічних сполук вибірково поглинати промені в інфрачервоній області спектра. На явищі електронного парамагнітного резонансу, що полягає в резонансному поглинанні енергії радіочастотного поля в речовинах, які містять парамагнітні частинки при накладанні магнітного поля, заснований метод, який дає можливість досліджувати характер хімічних зв'язків у матеріалах, їхні валентні стани і ряд інших структурних особливостей. Рентгенівську спектроскопію застосовують, вивчаючи енергетичні особливості атомно-молекулярної структури та проводячи хімічний експрес-аналіз.

1.2. Наноструктура матеріалів

Наноструктуру мають об'єкти, розміри яких знаходяться в діапазоні від 0,1 до 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$).

Наноструктури класифікують на суцільні та пористі. До перших відносять наночастинки – нанокристали та нанокластери,

наноплівки, нановолокна, до пористих – нанотрубки та об'ємні наноструктури.

Нанокристали мають безперервну кристалічну ґратку, яка характеризується анізотропією властивостей і має хоча б один розмір не більше 100 нм. Кристалічні наночастинки утворюють монокристали, що не мають дефектів і міжзернових меж.

У нанокристалічному стані речовини набувають нових властивостей, нехарактерних при макроскопічних розмірах. Нанокристали здатні змінювати свої властивості під впливом зовнішніх впливів (світла, механічних напружень, електричних та магнітних полів, радіації, температури, тиску). Нанокристали можна отримувати різними способами з розплавів та розчинів. Наприклад, з розчинів нанокристали можуть бути вирощені низькотемпературним способом у кристалізаторі, де створюється необхідне для зростання кристалів перенасичення, високотемпературним способом за допомогою розплавлених солей та ін., а також гідротермальним способом за рахунок високого тиску (до 300 МН/м²). Нанокристали кварцу, кам'яної солі, ісландського шпату та деяких інших речовин зустрічаються в природі.

Кластери – (англ. cluster – пучок, рій, скупчення) нанорозмірні комплекси окремих атомів та молекул. Основна відмінність нанокластерів і нанокристалів полягає у характері розташування атомів і молекул та хімічних зв'язків між ними. Розрізняють упорядковані (магічні) та невпорядковані нанокластери. У перших атоми або молекули розташовані у певному порядку і досить міцно зв'язані між собою. Можливе існування різних конфігурацій, що представляють собою поєднання угруповань з трьох атомів, які утворюють рівносторонній трикутник. Найпростішою з таких конфігурацій є тетраедр.

Неупорядковані кластери є нестійкими формуваннями, які за структурою аналогічні скупченням молекул або атомів, що виникають за рахунок слабких ван-дер-ваальсових сил.

До наноструктур можна віднести *колоїдні системи*, які мають особливо велике значення в технології будівельних матеріалів.

Для колоїдних систем можна застосувати ряд положень молекулярно-кінетичної теорії. Зокрема, в колоїдних розчинах (золях) так само, як в істинних, дисперсні частинки здатні брати участь у тепловому русі. Водночас значно більші порівняно із звичайними молекулами розміри колоїдних частинок зумовлюють незначний осмотичний тиск колоїдних речовин, їх повільну дифузію. Всі колоїдні системи седиментаційно стійкі, тому що сила тяжіння в них зрівноважується дифузією. Оскільки розміри колоїдних частинок менші, ніж довжина хвиль видимого спектра, то світло вони не відбивають, а розсіюють. Якщо пропустити крізь шар колоїдного розчину інтенсивний пучок променів світла (рис. 1.12), то спостерігатимемо світлу смугу (*ефект Тіндаля*). Зміну інтенсивності світлового потоку, розсіяного твердими частинками, покладено в основу одного з методів дослідження колоїдів – *нефелометрії*. Цей метод дає змогу визначити концентрацію і середній розмір колоїдних частинок, властивості всіх гетерогенних, а особливо колоїдних систем, що зумовлені наявністю поверхні поділу фаз між частинками дисперсної фази та дисперсійного середовища.

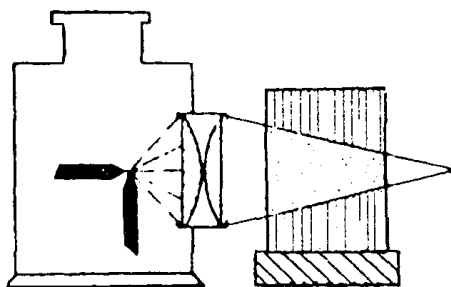


Рис. 1.12. Ефект Тіндаля

Молекули поверхневого шару перебувають під дією молекулярного тиску, тому на поверхні поділу фаз утворюється залишок енергії, кількість якої E , що припадає на 1 см^2 площі поверхні f називається поверхневим натягом σ .

$$\sigma = \frac{E}{f} \quad (1.4)$$

Мінімізація вільної енергії та перехід системи в термодинамічно стійкий стан стають можливими внаслідок зменшення поверхні поділу фаз, що досягається довільною *коагуляцією* або злипанням частинок у колоїдних системах. Вільна енергія може зменшуватися за рахунок зниження поверхневого натягу при поглинанні активних речовин на поверхні поділу фаз – *адсорбції*. Цей процес можна описати рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = \frac{-d\sigma}{dc} \cdot \frac{c}{RT} \quad (1.5)$$

де Γ – адсорбція, моль/л;

σ – поверхневий натяг, Дж/см²;

C – концентрація розчину, моль/л;

R – газова стала, Дж/моль · К;

T – абсолютна температура, °К.

До *поверхнево-активних речовин* (ПАР) належать речовини здебільшого органічного походження, до молекул яких входять як полярні, так і неполярні групи (рис. 1.13). Ця особливість будови молекул ПАР пояснює їхню здатність адсорбуватися на поверхні поділу фаз (рис. 1.14) і орієнтуватися так, щоб полярні групи (ОН, СООН, NH₂ та ін.) були спрямовані до полярних фаз системи (наприклад, до молекул води), а неполярні (вуглеводневий ланцюг) – до неполярної фази (наприклад, повітря). В технології будівельних матеріалів широко використовується явище адсорбції ПАР на твердих поверхнях, в результаті чого змінюється їхня змочуваність відносно рідин, зменшується твердість (ефект Ребіндера), поліпшується пластичність і змінюються інші властивості.

Адсорбція на твердих поверхнях (адсорбентах) недисоціюючих або слабкодисоціюючих речовин (молекулярна адсорбція) є оберненою і з підвищенням температури зменшується. При адсорбції з водних розчинів сильних електролітів (іонна адсорбція) процес характеризується необерненістю і можливим збільшенням інтенсивності у разі підвищення температури. Якщо молекулярна адсорбція зумовлена силами молекулярної взаємодії, то іонна приводить до утворення поверхневих хімічних сполук (хемосорбція). При

іонній адсорбції у разі, коли на поверхні адсорбента сорбований інший електроліт, ніж той, що є в розчині, відбувається іонний обмін, внаслідок чого одні іони витісняють інші. Адсорбенти, здатні до іонного обміну, називають *іонітами*. Поглинання іонів тим сильніше, чим вища їх валентність і більша маса. Іонний обмін дає змогу регулювати стійкість, в'язкість та інші структурно-механічні властивості технічних дисперсій, які використовують при виробництві кераміки, цементів та інших матеріалів.

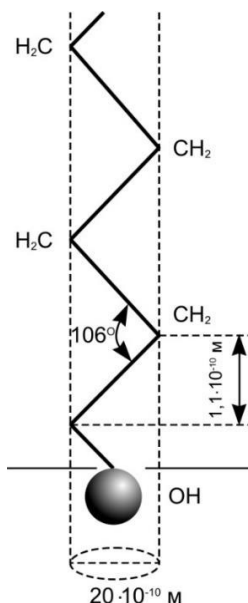


Рис. 1.13. Схема молекули поверхнево-активної речовини

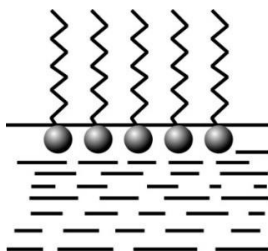


Рис. 1.14. Адсорбційний шар

Колоїдні частинки характеризуються певними зарядами і переміщуються в електричному полі до протилежно зарядженого електрода (*електрофорез*). Через різницю потенціалів рідка фаза в колоїдній системі здатна переміщатися відносно нерухомого твердого пористого середовища (*електроосмос*) (рис. 1.15). Електрокінетичні явища, характерні для колоїдів, використовують в технології будівельних матеріалів. Так, за допомогою електрофорезу можна підготувати керамічні маси для формування фарфоро-фаянсових виробів, відокремити від них дрібні частинки, що не піддаються фільтрації або відтисненню, отримати гумові вироби з латексів. Електроосмос використовують при зневодненні деревини та в інших технологіях промислової обробки різноманітних пористих матеріалів.

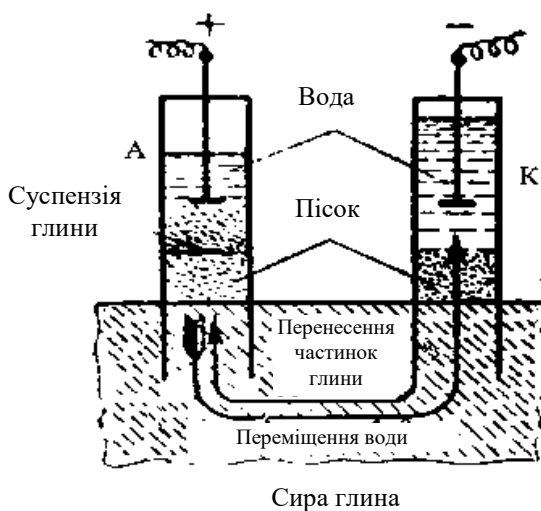


Рис. 1.15. Схема електроосмосу та електрофорезу

У результаті перерозподілу електричного заряду на межі поділу двох фаз різного хімічного складу виникає подвійний електричний шар (рис. 1.16), який складається з двох частин: щільнішої внутрішньої і дифузійної зовнішньої. Різницю

потенціалів між двома частинами подвійного електричного шару називають *електрокінетичним*, або *дзета-потенціалом* (ξ – дзета). Потенціал визначають за швидкістю електроосмосу або електрофорезу. Він має велике значення для характеристики колоїдних систем, зокрема, відображає їхню стійкість. На показник і знак ξ - потенціалу колоїдних розчинів суттєво впливають добавки ПАР та електролітів. Якщо ξ - потенціал дорівнює нулю (ізоелектричний стан), то система нездатна мати електрокінетичні властивості. Якщо ξ - потенціал становить 25...30 мВ, то відбувається коагуляція, тобто агрегація колоїдних частинок. Внаслідок зчеплення невпорядковано розподілених твердих частинок дисперсної фази в суспензіях та колоїдних розчинах утворюється просторова сітка, або *коагуляційна структура*.

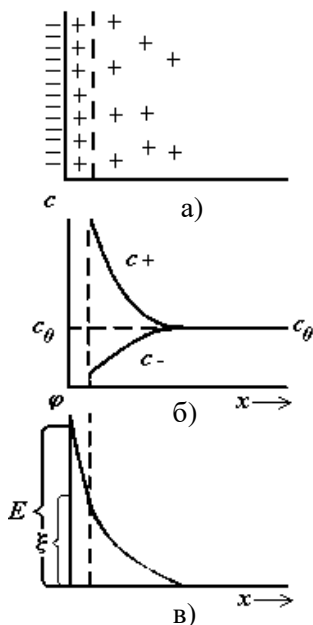


Рис. 1.16. Схема подвійного електричного шару:

а – розподіл надлишкових іонів у подвійному електричному шарі;

б – зміна концентрації іонів залежно від відстані;

в – зміна потенціалу від відстані

Утворення таких структур характерне для багатьох матеріалів, наприклад, на основі в'язучих речовин, у перший період їх твердіння. Характерною ознакою їх твердіння й утворення коагуляційної структури є наявність обернених контактів, тобто довільно відновлюваних після руйнування коагуляційних контактів (рис. 1.17). Міцність цих контактів зумовлена слабкими Ван-дер-Ваальсівськими молекулярними силами зчеплення крізь найтонші прошарки дисперсійного середовища, товщина якого відповідає мінімальному значенню поверхневої енергії.

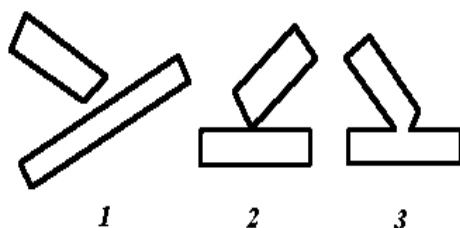


Рис. 1.17. Види контактів у просторових структурах:
 1 – коагуляційні; 2 – точкові (після висихання);
 3 – фазові (після спікання чи зрощення)

Сила взаємодії частинок дисперсної фази в коагуляційних структурах становить в середньому 10^{-10} Н контакт. Сила зв'язку коагуляційних контактів різко зменшується, якщо поверхні частинок вкриті ПАР. Адсорбуючись, ПАР розсувають частинки щонайменше на відстань двох молекулярних шарів, екрануючи енергетично найбільш активні ділянки частинок. Коагуляційні структури інколи називають *гелями* (рис. 1.18). Під гелеутворенням розуміють перехід колоїдного розчину з вільнодисперсного стану (золь) у зв'язнодисперсний (гель). На гелеутворення, тобто на процес коагуляції, впливають різні фактори, зокрема форма частинок, концентрація дисперсної фази, температура суміші, види механічних дій (змішування, вібрування). Коагуляцію спричинюють електроліти, що містять іони протилежного знака відносно колоїдної частини. Коагулююча сила іона-коагулятора пов'язана з його зарядом. Для

одновалентного катіона вона приблизно у 350 разів слабша, ніж для тривалентного. Поріг коагуляції, тобто найменша кількість електроліту, потрібне для початку коагуляції, обернено пропорційний шостому ступені заряду коагулюючого іона.

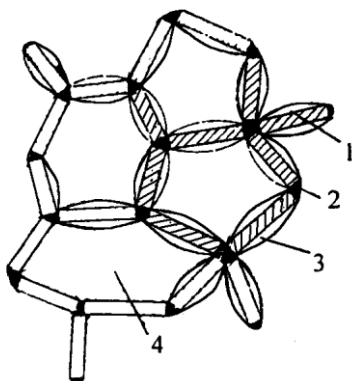


Рис. 1.18. Просторова структура гелю:

1 – частинка дисперсної фази; 2 – ділянки поверхні частинок, які втратили стійкість; 3 – ділянки поверхні частинок, що зберегли стійкість; 4 – структури, заповнені дисперсійним середовищем

Розрізняють дві форми коагуляції – явну та приховану. При явній коагуляції система поділяється на дві макрофази – осад та рідке середовище. При прихованій коагуляції агрегування частинок можна виявити лише спеціальними методами, наприклад, за зміною електрокінетичного потенціалу

Процес, зворотний коагуляції, тобто перехід агрегованих частинок у вихідний колоїдний стан, називається *пептизацією*. Він може відбуватися під впливом речовин-пептизаторів, що сприяють деагрегуванню осадів (наприклад, добавок електролітів, ПАР). Так, глинисті шлікери при отриманні керамічних виробів пептизуються, тобто розріджуються під впливом лугів. Ефект пептизації за допомогою ПАР використовують для розрідження сировинних шламів при отриманні цементного клінкеру. Механізм пептизації полягає у вилученні з осадів коагулюючих іонів або утворенні у колоїдних

частинок подвійних електричних шарів внаслідок адсорбції ними пептизатора.

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

Властивості колоїдних розчинів можна пов'язати також з їхньою міцелярною будовою. *Мицела* – це найменша кількість колоїдної речовини, що є складним утворенням, в якому частинки дисперсної фази (ядро) перебувають у певному фізико-хімічному зв'язку з розчином через подвійний електричний шар іонів (рис. 1.19).

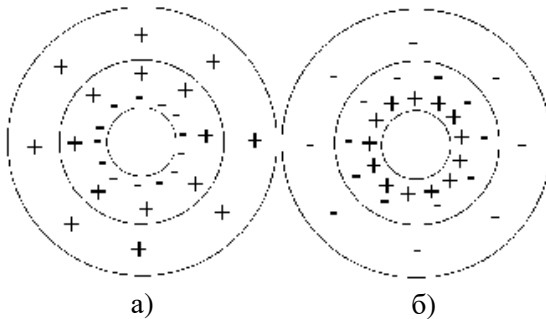


Рис.1.19. Будова мицели:

- а – з від'ємно зарядженою частинкою;
- б – з позитивно зарядженою частинкою.

Вплив міцелярної будови відчутно позначається на властивостях будівельних матеріалів. Наприклад, тверда дисперсна фаза бітуму – асфальтени утворює ядра, оточені оболонкою рідкого середовища - від важких смол до порівняно

легких масел. У разі надлишку рідкого середовища міцели не контактують між собою і вільно пересуваються під впливом броунівського руху. Ця структура характерна для рідких бітумів. При нагріванні в'язкого бітуму колоїдний розчин типу гель руйнується, якщо концентрація міцел збільшується, то бітум знову набуває структури гелю.

Коагуляційні структури для багатьох будівельних матеріалів, зокрема на основі в'язучих речовин, є первинними. Вони з часом переходять у *конденсаційно-кристалізаційні* (за класифікацією П.О. Ребіндера). При утворенні таких структур розвивається сітка хімічних зв'язків (наприклад, при просторовій полімеризації, утворенні драглів кремнекислоти у воді, випалюванні керамічних та інших виробів). Конденсаційно-кристалізаційні структури з характерними необоротними контактами мають високу міцність, малу пластичність і не відновлюються після механічного руйнування.

Поряд з коагуляційними та конденсаційно-кристалізаційними структурами можуть бути й структури проміжного типу. Наприклад, якщо склад твердої фази і відповідно міцність коагуляційної структури перевищує деяку межу, то її механічне руйнування стає необоротним. Серед таких об'єктів – висушені керамічні пасти, відпресовані напівсухим способом прес-порошки. У цьому разі в структурах, що розвиваються, виявляються точкові або псевдокоагуляційні контакти середньої міцності. Їм властивий коагуляційно-конденсаційний характер.

1.3. Мікроструктура матеріалів

На мікроскопічному рівні вивчають елементи структури матеріалів, які можна виявити за допомогою оптичного або електронного мікроскопа, їхні розміри становлять $10^{-4} \dots 10^{-7}$ м, вони характерні для елементів мікрогетерогенних систем. Щодо бетонів, то це елементи структури цементного каменю і контактного шару, кераміки – кристалічні й склоподібні фази, металів – лінійні, поверхневі та об'ємні дефекти, різні фази тощо.

Типові мікрогетерогенні системи – це порошки, суспензії,

емульсії й піни. Для мікрогетерогенних систем на відміну від колоїдних броунівський рух не характерний. Частинки в таких системах переміщуються під впливом ваги, тому ці системи седиментаційно нестійкі.

Порошки, які широко використовуються в будівельних матеріалах, можна розглядати як дисперсні системи, дисперсійним середовищем в яких є повітря. Порошки отримують переважно, використовуючи різні методи подрібнення. Дисперсність порошоків контролюють за площею питомої поверхні (чи просто – питомою поверхнею) й зерновим складом. Серед методів визначення питомої поверхні будівельних порошоків поширений метод, заснований на вимірюванні опору, який чинить шар досліджуваного матеріалу повітрю, що крізь цей шар проходить. Просмоктування повітря тим важче, чим дрібніший порошок. Для пористих порошоків застосовують також адсорбційний метод, який ґрунтується на залежності, що виражається рівнянням:

$$S = \Gamma N S_0 \quad (1.6)$$

де Γ – адсорбція на поверхні порошку (наприклад, кількість азоту, що адсорбується на поверхні цементних частинок);

N – число Авогадро;

S_0 – площа поверхні, яка вкривається однією молекулою адсорбованої речовини.

Для визначення зернового складу порошоків використовують ситовий та седиментаційний аналізи. Седиментаційний аналіз пов'язаний з тим, що швидкість осідання частинок у рідкому середовищі змінюється залежно від їхніх розмірів.

Зменшення розмірів зерен у порошках нижче критичного рівня спричинює їх злипання та гранулювання. Гранулювання порошоків відбувається завдяки зменшенню поверхневої енергії системи при злипанні частинок, Активізації цього процесу сприяє змочуваність поверхні твердої фази рідиною. Це забезпечує утворення на межі поділу прошарку з підвищеною в'язкістю, що збільшує адгезійну взаємодію.

За формою у порошкоподібних матеріалах розрізняють

ізометричні (кулясті, багатогранні) та неізометричні (волокнисті або у вигляді голок, пластинчасті тощо) зерна. Існує багато перехідних форм зерен. Неізометричність зерен впливає на їх розташування в просторі й призводить до анізотропності властивостей порошків.

Важливе практичне значення мають особливості поверхні зерен, які визначаються способами та умовами їх отримання.

У найпростішому випадку, кулясті зерна залежно від характеру їх просторового розташування (кубічне, ромбоєдричне, гексагональне) торкаються сусідніх зерен у 6, 8 або 12 точках. При цьому вільний простір між зернами (пустотність чи міжзернова пористість) займає від 47,64 до 25,95%. У реальних порошках загальна пористість у вільно насипному стані, включаючи власну пористість зерен, зазвичай становить 50...80%.

Суспензії та емульсії – це мікрогетерогенні системи, в яких тверда або рідка дисперсні фази розподілені в рідкому дисперсному середовищі. У виробництві будівельних матеріалів суспензії широко використовують при отриманні сировинних шламів, шлікерів, розчинів. Емульсії застосовують зокрема як лакофарбові матеріали. Концентровані суспензії називають *пастами*. Мікроструктуру бітумної пасти наведено на рис. 1.20.

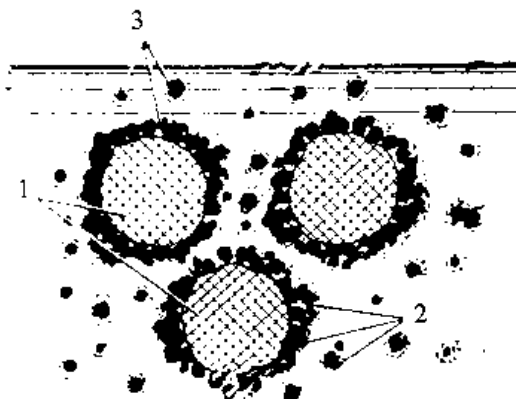


Рис.1.20. Структура бітумної пасти:
1 – бітум; 2 – частинки емульгатора; 3 – гідратаційні плівки води.

Для забезпечення агрегатної стійкості суспензій та емульсій, тобто запобігання коагуляції (злипання крапель емульсії називають *коалесценцією*), потрібно, щоб їхні частинки були вкриті оболонками з молекул дисперсійного середовища (сольватними оболонками). Це можливо, якщо дисперсійне середовище змочує частинки дисперсної фази. Змочуваність частинок можна поліпшити, використовуючи добавки ПАР. Стабілізації системи сприяє утворення навколо мінеральних частинок подвійного електричного шару іонів.

Емульсії можуть бути прямими та оберненими (рис. 1.21). У прямих емульсіях, або емульсіях першого роду, дисперсна фаза є неполярною або слабкополярною рідиною (наприклад, масло), а дисперсійне середовище – неполярне. Водорозчинні емульгатори сприяють утворенню емульсій типу масло у воді (М/В), а нерозчинні - типу вода у маслі (В/М). Характерними емульгаторами є високомолекулярні сполуки та мила. Емульгаторами можуть бути також порошки, які добре змочуються дисперсійним середовищем і мають розміри зерен як мінімум на порядок менші від розміру частинок дисперсної фази. На практиці в деяких випадках слід викликати прискорений розпад емульсії. З цією метою використовують речовини, що мають високу активність поверхні, але при цьому не утворюють міцних плівок в адсорбційних шарах (деемульгатори).

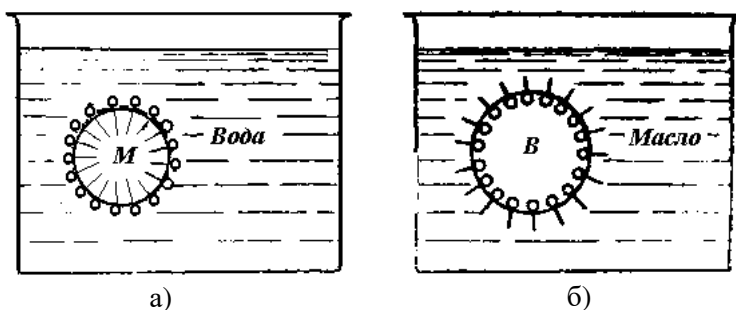


Рис.1.21. Типи емульсій:
а – пряма М/В; б – обернена В/М.

Як будівельні матеріали широко застосовують емульсії на основі органічних в'язучих речовин – бітуму, дьогтю, полімерів тощо.

Бітумні емульсії бувають аніонними та катіонними. Для приготування перших використовують аніонні ПАР (це переважно вищі органічні кислоти або їх лужні мила). Для отримання других застосовують емульгатори катіонного типу – солі амінів, амідо-амінні мила та ін. Для прискорення або регулювання розпаду емульсій застосовують 0,5...1% калієво-алюмінієвого галуна, солей хрому, магнію, калію.

Значно простіше приготувати бітумні пасти, що є концентрованими дисперсними системами з бітуму, води й твердого емульгатора, яким можуть бути використані вапно, цемент або пластична глина.

До *пін* належать висококонцентровані системи, в яких дисперсна фаза – газ, дисперсійне середовище – рідина. При цьому вона розтягується в тонкі плівки. Як будівельні матеріали, переважно теплоізоляційні, застосовують тверді піни, в яких перетинки між газовими бульбашками подані твердою фазою (пінопласти, піноскло, газо- й пінобетони).

Для отримання стійких пін використовують піноутворювачі – високомолекулярні речовини, мила та інші сполуки, які мають високу активність поверхні. Основними показниками пін є кратність, дисперсність та стійкість.

Кратність піни – це відношення її об'єму до об'єму рідкої чи твердої фази, що утворює стінки бульбашок. Будівельними матеріалами можуть бути піни з кратністю 5...10. Для іншої мети, наприклад, для гасіння пожеж, використовують піни з кратністю 90 і більше.

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

Піни, як й інші дисперсні системи, можна отримати двома шляхами: конденсаційним – об'єднуванням дуже дрібних бульбашок у крупніші; дисперсійним – подрібненням крупних бульбашок і газових включень.

Ряд будівельних матеріалів, зокрема на основі в'язучих речовин і заповнювачів, утворюють конгломератний тип

структури. Термін "конгломерат" (від лат. conglomeratus) означає механічне об'єднання різноманітних компонентів. Конгломератом називають також уламкову породу, що складається з обкатаних уламків гірського походження, зцементованих глиною, оксидами заліза, кремнеземом тощо (рис. 1.22).

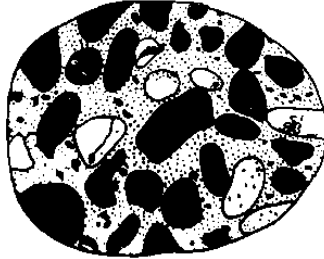


Рис.1.22. Структура гірської породи – конгломерату

На мікроструктурному рівні вивчають в'язучу частину конгломератів. Її (за І.О. Риб'євим) можна розглядати як своєрідний мікродисперсний конгломерат, в якому є цементувальні речовини та поровий простір. Цементувальні речовини із в'язучих, які тверднуть за рахунок хімічної взаємодії з водою або водними розчинами, представлені гідратними новоутвореннями, а із синтетичних в'язучих на органічній основі – отверділими полімерами. Гідратні новоутворення цементного каменю за класифікацією О.Є. Шейкіна залежно від їхньої дисперсності можна розділити на три групи: колоїдні – менше ніж 10^{-6} м (тоберморитовий гель); субмікрокристалічні – 10^{-6} ... 10^{-5} м (фази, до складу яких входять Al^{3+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-}); мікрокристалічні – понад 10^{-5} м ($Ca(OH)_2$). Субмікрокристалічні та мікрокристалічні новоутворення становлять кристалічний зросток. Мікрофотографії цементного каменю показують, що кристалічний зросток заповнюється гелеподібними продуктами гідратації.

Особливості мікроструктури матеріалів суттєво залежать від кількості наповнювачів, їх дисперсності та фізико-хімічної активності поверхні. *Наповнювачі* – це високодисперсні

компоненти матеріалів, які самостійно не утворюють структуру твердіння, але активно втручаються в її формування разом із цементуючими речовинами. Для будівельних матеріалів на основі мінеральних в'язучих наповнювачі утворюють первинні адгезійні контакти на стадії формування коагуляційної структури, що переходять в міру гідратації в необоротні контакти зрощення, міцність і структура яких визначають ефективність наповнювача. Наповнювачі, зменшуючи енергію на поверхні поділу фаз, прискорюють тим самим кристалізацію новоутворень. Вони також можуть вступати в хімічну взаємодію з продуктами гідратації в'язучого і збільшувати, таким чином, об'єм новоутворень.

Перехід в'язучих речовин у наповнених системах від об'ємного стану до тонкоплівкового дає змогу суттєво поліпшити їхні технічні властивості і зменшити витрати.

Мікроструктурам конгломератних матеріалів властива значна неоднорідність. Частинки в'язучого і наповнювачів утворюють агрегати – *кластери* різних розмірів. При оптимальних розмірах зерен та їх співвідношенні відбувається взаємопроникнення кластерів та їх 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 частинок конденсаційних структур, а також їх випадкової орієнтації в просторі у процесі росту. Прикладами таких пор є пори в частинках гідратованого цементу (так звані *гелеві пори*), розмір яких становить $(15...30)10^{-8}$ м. Вода в них перебуває під сильною дією поля сил стінок пор. З цієї причини багато її властивостей (густина, в'язкість, теплопровідність тощо) мають аномальний характер. Крупніші пори штучних матеріалів здебільшого технологічного походження. Вони виникають внаслідок нещільного укладання суміші, защемлення повітря, випаровування надлишкової води, деструктивних процесів вилуговування, дегідратації або вивітрювання тощо.

Пори можна поділити на дві групи: капілярні та

некапілярні. В *капілярних порах* поверхня рідин набуває форму, зумовлену силами поверхневого натягу і мало спотворюється за рахунок ваги. Для капілярів з радіусом r характерна висота підняття рідини h , яка визначається за формулою Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{rg\rho_p} \quad (1.7)$$

де σ – поверхневий натяг;
 θ – крайовий кут змочування;
 g – прискорення вільного падіння;
 ρ_p – густина рідини.

Мікрокапіляри ($r < 0,1$ мкм) в результаті характерного для них ефекту капілярної конденсації можуть бути повністю заповнені рідиною за рахунок поглинання її парів з навколишнього середовища.

Макрокапіляри ($1,0 > r > 0,1$ мкм) можуть бути заповнені рідиною тільки у разі безпосереднього контакту з нею. Крім того, особливістю макрокапілярів є те, що вони не тільки не адсорбують вологу повітря, а навпаки віддають вологу в атмосферу.

Мікрокапіляри за розмірами відповідають субмікроскопічному рівню структури, а макрокапіляри – мікроскопічному.

Усі матеріали, які містять у собі пори, можна поділити на капілярно-пористі та звичайні пористі. Капілярно-пористими називають матеріали, для яких капілярний потенціал значно перевищує потенціал поля тяжіння. *Капілярний потенціал* ψ_k – це потенціальна енергія поля капілярних сил, віднесена до одиниці маси рідини:

$$\psi_k = hg \quad (1.8)$$

Потенціал поля ваги $\psi_{п.в.}$ можна знайти з умови:

$$\psi_{п.в.} = \frac{mgh_1}{m} = gh_1, \quad (1.9)$$

де m – маса тіла;

h_1 – висота над рівнем моря.

Якщо капілярний потенціал того самого порядку, що й потенціал поля ваги, то матеріал можна вважати просто пористим тілом. Капілярно-пористими тілами є, зокрема, глина, кераміка, бетон, деревина, а пористими – пісок, щєбінь. Особливості пористої будови матеріалу суттєво впливають як на властивості матеріалів, так і на оптимальні режими їхньої обробки.

Щоб оцінити вплив структури на властивості матеріалів, застосовують поняття *пористості* – відношення об'єму пор до загального об'єму матеріалу. Інтегральними параметрами порового простору є істинна (або повна), відкрита (або уявна), умовно-замкнена пористість тощо. При цьому важливо розрізняти пори за їхніми розмірами, формою, характером. На рис. 1.23 подано типи пористих структур цементного каменю. У першому з них пори розмежовані твердою фазою і замкнені, в іншому представлені порожнечами різного ступеня викривленості. З цих крайніх типів пор можуть бути утворені складніші системи з порами обох типів.

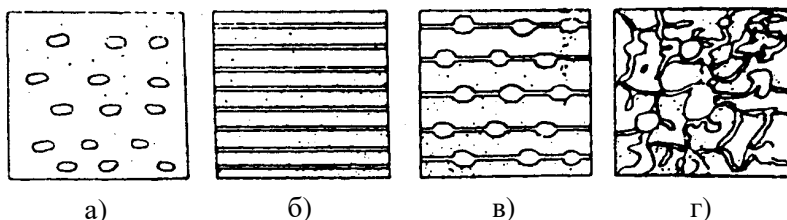


Рис. 1.23. Схеми типів структури цементного каменю:
а – вихідна схема з кулеподібними порами; б – те саме з циліндричними; в – те саме з порами змінного перерізу;
г – схема структури цементного каменю.

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

1.4. Макроструктура матеріалів

На макроскопічному рівні структуру матеріалів розглядають, якщо розміри частинок становлять понад 10^{-4} м. Макроструктуру вивчають неозброєним оком або при незначному збільшенні. При цьому можна визначити особливості будови та дефектів матеріалів, зумовлених процесами їх формування, виробництва та експлуатації (наприклад, дефекти ливарного походження у металів, вади деревини, бульбашки та сторонні вclusions у склі, тріщини та раковини у бетони).

Вивчення макроструктури матеріалів конгломератного типу дає змогу визначати відносну кількість в'язучого матеріалів і заповнювачів, їх розподіл, а інколи й мінералогічний склад, розмір і форму зерен, характер поверхні, форму й кількість макропор тощо.

У ряді випадків складні багатокомпонентні структури можна звести на макрорівні до двохкомпонентних. Наприклад, макроструктуру бетону можна розглядати як систему "цементний камінь – заповнювач" (інколи під макроструктурою бетону розуміють систему цементно-піщаний розчин – щебінь), а макроструктуру ситалів – як систему "склоподібна сполучуюча частина – кристалічний наповнювач".

Двокомпонентні структури можна поділити на паралельно складені й послідовно складені. Однак найчастіше трапляються змішані структури – паралельно-послідовні (рис. 1.24).

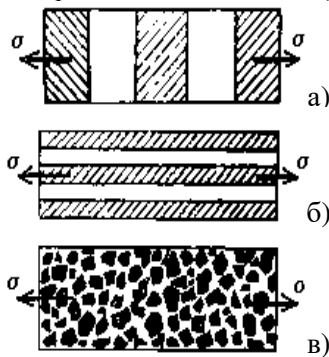


Рис. 1.24. Схеми структур: а – послідовно складена; б – паралельно складена; в – структура конгломератного матеріалу

Конгломератні двокомпонентні структури (рис. 1.25) поділяють на три групи залежно від ступеня розсування зерен заповнювача. Якщо структура матеріалу з *базальною цементацією*, то зерна заповнювачів не утворюють контактів між собою, вони ніби плавають у сполучній масі. Властивості матеріалу при такій макроструктурі зумовлені переважно властивостями сполучної матричної частини. Заповнювачі, діючи як концентратори напружень, можуть погіршувати механічні властивості конгломерату. В міру насичення структури зернами заповнювача утворюється щільний каркас, склеєний тонким прошарком штучного або природного в'язучого. Таку структуру називають *поровою*. Вона сприятлива як з боку витрат в'язучого, так і надання матеріалам потрібних технічних властивостей.

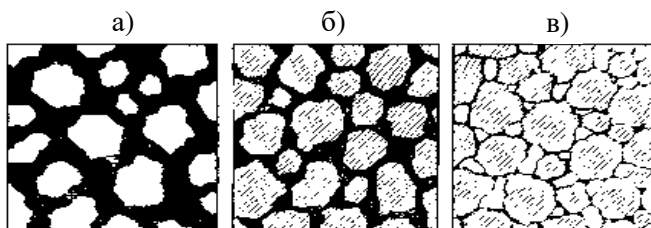


Рис.1.25. Схеми макроструктур конгломератного матеріалу:
а – з базальною цементацією; б – порова; в – контактна.

Контактна структура характеризується максимальним насиченням матеріалу заповнювачем, коли кількості в'язучого недостатньо для заповнення порожнин між зернами заповнювача і в ряді випадків для створення суцільної оболонки на їхній поверхні.

Показником макроструктури є коефіцієнт пакування:

$$K_n = \frac{I_{np} - D}{D} \quad (1.10)$$

де I_{np} – проекція відстані між центрами сусідніх зерен;

D – діаметр зерен (при різному діаметрі зерен $D = r_1 + r_2$, де r_1 та r_2 – радіуси сусідніх зерен).

При $K_n > 0$ зерна заповнювача поділені прошарком в'язучого; при $K_n = 0$ вступають у контакт; при $K_n < 0$ – зачіплюються, тобто заходять один за одний (рис. 1.26).

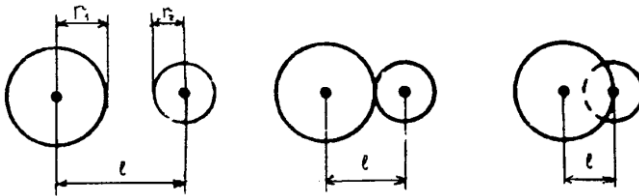


Рис. 1.26. Схема розміщення частинок у структурах при визначенні коефіцієнта упаковки

Розрахунком можна показати, що щільності вкладення кулястих зерен, розміщених рядами і в шаховому порядку в одиниці об'єму, суттєво відрізняються (рис. 1.27). У першому випадку кількість куль, які можна вкласти в одиниці об'єму $n_V = n^3 = 1/D^3$, об'єм куль $V_k = (n_V \pi D^3)/6 = \pi/6$; у другому відповідно: $n'_V = 4/3D^3$, $V'_k = n'_V \pi D^3/6 = 2\pi/9$.

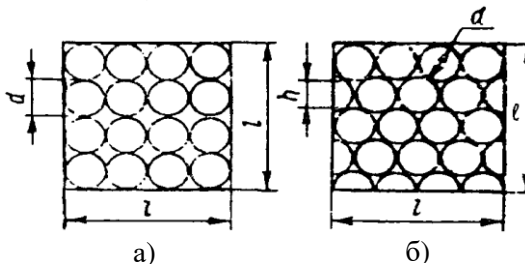


Рис. 1.27. Розміщення кулеподібних зерен: а – при рядовій укладці; б – при шаховій укладці

Об'єм пустот при розташуванні зерен-куль рядами:

$$V_{\Pi} = 1 - \pi/6 = 0,476 ; \quad (1.11)$$

у шаховому порядку:

$$V'_{\Pi} = 1 - 2\pi/9 = 0,3 \quad (1.12)$$

Макроструктури розрізняються також абсолютними та відносними розмірами зерен. Граничні розміри зерен для дрібно-, середньо- та крупнозернистих порід можуть бути різними залежно від матеріалу. Наприклад, структури гірських порід належать до дрібнозернистих, якщо розміри зерен менше

ніж 2 мм, бетонів – 5 мм; до середньозернистих – відповідно 2...5 мм та 5...20 мм; до крупнозернистих - понад 5 та 20 мм.

За відносними розмірами виділяють рівномірно- та нерівномірно-зернисті структури. Типовими різновидами нерівномірнозернистих структур є *порфірові* структури, які характеризуються наявністю в матеріалі склоподібної або тонкозернистої основної маси, в якій розсіяні окремі крупні кристали – вкраплення. Такі структури мають вилиті гірські породи, ряд конгломератних матеріалів штучного походження.

Структура будівельних матеріалів з часом змінюється під впливом процесів, зумовлених як внутрішньою їх природою, так і навколишнім середовищем. Ці процеси можуть бути конструктивними, що поліпшують структуру і властивості матеріалу, і деструктивними, які спричинюють зворотну дію. Так, розвиток новоутворень у процесі гідратації підвищує міцність бетонів, поліпшує ряд інших властивостей, але водночас під впливом агресивних факторів навколишнього середовища відбуваються корозійні процеси, що мають руйнівний характер. Бажана довговічність матеріалу досягається при формуванні такої його структури, при якій вплив деструктивних процесів стає мінімальним. Характерним прикладом спрямованого формування такої структури є утворення в бетоні за допомогою добавок ПАР повітряних пор, рівномірно розподілених в усьому об'ємі. Такі пори запобігають зростанню тиску води, що виникає при її замерзанні, а також зменшують капілярне підсмоктування води внаслідок гідрофобізації поверхні капілярів.

На розвиток деструктивних процесів впливають дефекти структури матеріалів – пори, тріщини тощо. Найнебезпечнішими порами є капіляри, заповнені водою.

Тріщини – невід'ємні елементи структури будівельних матеріалів, які можна розглядати як порушення їхньої суцільності. Вони мають дві вільні поверхні, що змикаючись, утворюють гостру вершину. Тріщини виникають внаслідок механічної, електрохімічної, термічної або іншої обробки матеріалу. За походженням тріщини поділяють на: силові, усадкові, температурні, корозійні. Загальною характеристикою тріщин можуть бути їх розміри – довжина, глибина, ширина

розкриття, форма поперечного та поздовжнього перерізів. Тріщини суттєво знижують міцність матеріалів, вони є "воротами агресії". Особливо небезпечні тріщини в крихких матеріалах і в конструкціях, які піддаються циклічному навантаженню. Тріщини виявляють за допомогою візуального огляду, ультразвуковою та магнітною дефектоскопією, люмінесцентними рідинами, просвічуванням тощо.

Одним з головних технологічних завдань є отримання матеріалів з оптимальними структурами. Залежно від особливостей постановки завдання можна дати два визначення оптимальної структури:

1. Структура, яка дає можливість досягти заданого рівня критерію ефективності при мінімальній витраті ресурсів.

2. Структура, що дає змогу досягти максимального рівня критерію ефективності при повній витраті виділених ресурсів.

Критеріями ефективності структури найчастіше є показники структурно-чутливих властивостей матеріалів – міцності, теплопровідності, морозостійкості, непроникності тощо. Для досягнення найкращих значень показника конкретної властивості матеріалу потрібна цілком визначена структура.

Так, оптимізація структури бетону з позиції міцності вимагає мінімізації об'єму відкритих і замкнутих пор, а з позицій морозостійкості вирішальне значення має забезпечення потрібного співвідношення об'єму замкнутих і умовно-замкнутих пор до об'єму відкритих пор, які насичуються водою. Критерієм оптимізації структури при нормуванні показників кількох властивостей матеріалу може бути показник однієї з властивостей за нормуванням іншої (або інших) на певному рівні.

Властивості, які зв'язані між собою однозначно і формуються під впливом одних і тих самих структурних параметрів, набувають найбільшого чи найменшого значення практично за деякої однієї структури, яку можна вважати оптимальною.

До параметрів структури належать вміст дисперсної фази та дисперсійного середовища, фазові співвідношення, ступінь однорідності розподілу частинок дисперсної фази в масі середовища тощо.

2. ПРОЦЕСИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ. МОДЕЛЮВАННЯ ЯК МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ І ОПТИМІЗАЦІЇ СКЛАДІВ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Фазові рівноваги та діаграми стану

Виробництво штучних будівельних матеріалів ґрунтується на комплексі процесів, які супроводжуються здебільшого хімічними взаємодіями або поліморфними перетвореннями речовин і сполук. Імовірність хімічних взаємодій, вихід продуктів реакцій, теплові ефекти, які їх супроводжують, можна попередньо оцінити за допомогою *термодинамічного методу*. Цей метод ґрунтується на використанні першого та другого законів термодинаміки. Перший закон виражає ідею збереження енергії, а другий вказує на напрямок самочинного протікання процесу.

Можливість самочинного протікання хімічної реакції або фазового перетворення можна прогнозувати за допомогою рівняння Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

де ΔZ – зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергія Гіббса);
 ΔH , ΔS – зміни відповідно ентальпії та ентропії процесу;
 T – температура.

Принципова можливість або неможливість будь-якої взаємодії визначається знаком ΔZ . Реакція:



де A і B – реагуючі компоненти;

v_1 і v_2 – стехіометричні коефіцієнти), можлива, якщо $\Delta Z < 0$.

Якщо $\Delta Z > 0$, то може відбуватися лише зворотний процес.

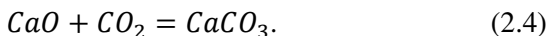
Між будь-яким і стандартним (розрахованим для базової температури 298° K) значеннями ізобарно-ізотермічного потенціалу Z_0 існує залежність:

$$\Delta Z = \Delta Z_0 + RT \ln \alpha, \quad (2.3)$$

де R – газова стала;

α – активність речовин (для чистих рідин і твердих тіл $\alpha=1$).

За термодинамічним методом, як приклад, визначимо можливість протікання реакції:



Для CaO, CO₂ і CaCO₃ довідникові значення ΔH_{298}^0 відповідно дорівнюють, кДж/моль: -636,46; -394,07; -1208,61, а значення ΔS_{298}^0 , кДж/моль·К: 0,0398; 0,2139 і 0,0930. Тоді:

Значення ΔH і ΔS для будь-якої реакції рівні різниці відповідно між сумою ентальпій продуктів реакцій (CaCO₃) і вихідних продуктів (CaO і CO₂):

$$\Delta Z = -1208,61 - (-636,46 - 394,07) - 298(0,0930 - 0,0398 - 0,2139) = -130,2 \text{ кДж/моль.}$$

Отже, реакція протікає із зменшенням вільної енергії, тобто самочинно.

Умові рівноваги відповідає мінімум зміни вільної енергії, тобто $\Delta Z = 0$. Знайдемо необхідну температуру T для наведеної вище реакції, тобто при якій $\Delta Z = 0$:

$$T = \Delta H / \Delta S = (-1208,61 - (-636,46 - 394,07)) / (0,0930 - 0,0398 - 0,2139) = -178,08 / 0,1607 = 1108^\circ \text{K}.$$

Для практичних цілей важливо знати не тільки можливість хімічної взаємодії, а й швидкість реакції і фактори, від яких вона залежить. Кількісні закономірності розвитку реакцій у часі вивчає *хімічна кінетика*.

Для *гомогенних* хімічних реакцій (що протікають в об'ємі однієї фази), швидкість реакції ν прямопропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин C , взятих у ступені їхніх стехіометричних коефіцієнтів. У цьому полягає основний закон хімічної кінетики. Для реакції (2.2):

$$\nu = K C_A^{\nu_1} C_B^{\nu_2}, \quad (2.5)$$

де K – константа швидкості реакції.

Константа швидкості залежить від температури. Відповідно до рівняння Арреніуса:

$$K = K_0 e^{-E/RT}, \quad (2.6)$$

де K_0 – константа, що визначає умови перебігу реакції.

У рівнянні (2.6) E – ефективна енергія активації, під якою розуміють надлишкову енергію, необхідну для здійснення реакції. Значення E обчислюють за тангенсом кута нахилу експериментальної прямої в координатах $\lg K - (1/T)$ (рис. 2.1).

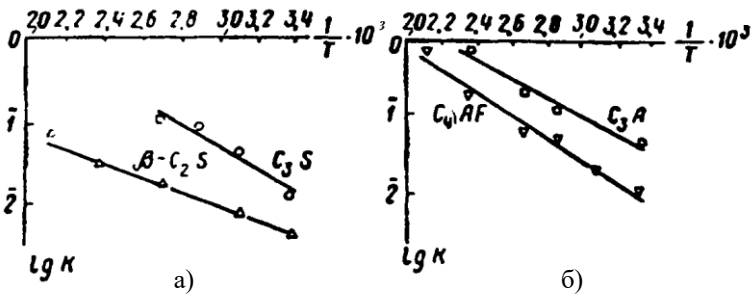


Рис. 2.1. Вплив температури на константу швидкості гідратації мономінеральних цементів

Значення ефективної енергії активації більшості хімічних процесів становлять 40...400 кДж/моль; для процесів твердіння будівельних в'язучих вони не перевищують 40...50 кДж/моль. Показник енергії активації зменшують каталізатори – речовини, які прискорюють хімічну реакцію, але не входять до її кінцевих продуктів. Каталізаторами, наприклад, реакції полімеризації та поліконденсації служать добавки - затверджувачі.

Для виготовлення та експлуатації будівельних матеріалів характерні гетерогенні хімічні процеси, які відбуваються на поверхні поділу декількох фаз (твердіння в'язучих, корозія тощо). Швидкість гетерогенних процесів залежить від площі реакційної поверхні, тому, щоб прискорити твердіння цементів, утворення цементного клінкеру, отримання ряду керамічних матеріалів тощо, слід тонко подрібнювати вихідні продукти. Поверхню розділу фаз збільшують також іншими методами,

наприклад, інтенсивним перемішуванням, використанням теплообмінних пристроїв та ін.

У гетерогенних процесах найповільнішими стадіями є дифузія вихідних речовин у зону реакції і кінцевих продуктів з цієї зони. Якщо на поверхні поділу фаз з підвищенням температури на 1°C швидкість реакції збільшується приблизно в 2..4 рази, то швидкість дифузійних процесів на кожен градус підвищення температури зростає на 1..3%.

Рівноважний стан окремих речовин або їхніх сумішей залежить від зовнішніх умов (температури та тиску) і характеризується кількістю і концентрацією утворених фаз. Співвідношення між кількістю компонентів, фаз і ступенів свободи рівноважної системи встановлюється *правилом фаз Гіббса*. Під кількістю ступенів свободи розуміють найменшу кількість параметрів, що характеризують стан системи. Зазвичай для фізико-хімічних систем параметрами стану є тиск і температура. Згідно з правилом фаз для фізико-хімічних систем у стані рівноваги сума кількості ступенів свободи і кількості фаз дорівнює кількості компонентів, збільшеній на два:

$$f + n = k + 2, \quad (2.7)$$

де f – кількість ступенів свободи;

n – кількість фаз;

k – кількість компонентів.

Розглянемо приклади рівноважних станів фізичної та хімічної систем. Прикладом фізичної системи може бути вода.

Вода у стані рівноваги складається з однієї, двох чи трьох фаз (рис. 2.2). Якщо вода становить тільки рідку фазу, то температуру і тиск можна змінювати в певних межах без утворення нової фази, тобто двоваріантна система ($f = 1 + 2 - 1 = 2$). Якщо є дві фази (припустимо, рідка вода і насичена пара), довільно можна змінити лише один з параметрів системи – температуру або тиск, і система є одноваріантною ($f = 1 + 2 - 2 = 1$). Якщо тиск більший від рівноважного, то вода перетворюється на пару, і система стає однофазною. Рівноважне існування трьох фаз – льоду, рідкої води і пари, можливе тільки при певних значеннях температури і тиску ($0,0076^{\circ}\text{C}$ і $610,5\text{ Па}$), така система

називається нонваріантною ($f = 1 + 2 - 3 = 0$).

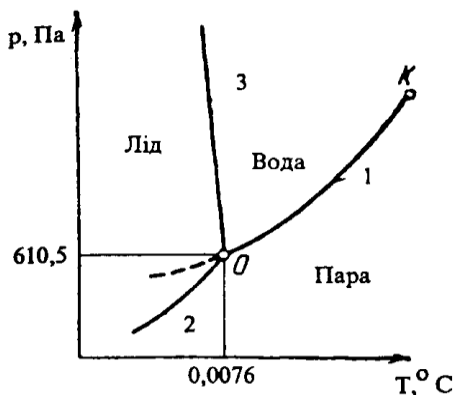
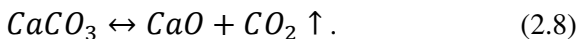


Рис. 2.2. Діаграма рівноважного стану води:
1 – вода – пара; 2 – лід – пара; 3 – лід – вода

Прикладом хімічної системи може бути карбонат кальцію, що розпадається при нагріванні на CaO та CO_2 :



На відміну від попередньої системи тут є два незалежні компоненти. Рівновага реакції можлива при зміні в певних межах одного з параметрів, наприклад, температури ($f = 2 + 2 - 3 = 1$).

Для розробки технологічних процесів отримання матеріалів з заданими властивостями потрібно знати умови існування окремих фаз, поведінку досліджуваних систем при зміні температури й тиску. З цією метою застосовують *діаграми стану* – графічні зображення співвідношення між параметрами стану фізико-хімічних систем. Найбільше значення в будівельному матеріалознавстві мають діаграми типу склад – властивість і особливо концентраційно-температурні діаграми, їх будують за експериментальними даними, отриманими за допомогою різних фізико-хімічних методів аналізу. Кожній фазі на діаграмі стану відповідає певний геометричний образ – точка, лінія або поверхня (принцип відносності). Початку кристалізації відповідає лінія ліквідуса, вище якої розміщена область

існування рідкої фази, а кінцю кристалізації – лінія солідуса, нижче якої лежить область існування твердої фази.

Розглянемо найпростішу діаграму стану двокомпонентної системи $A-B$, яка характеризується повною взаємною розчинністю в рідкій фазі та відсутністю розчинності у твердих фазах (рис. 2.3, а). Діаграма поділяється лініями ліквідуса T_0E і T_0E та лінією солідуса FG на чотири області. У межах області I, обмеженої знизу кривими ліквідуса, існує лише одна рідка фаза, склад якої змінюється від A до B . Рідини області I мають два ступені свободи ($f=2+1-1=2$). Точки в областях II та III відповідають таким значенням температури та концентрації системи, при яких можуть існувати дві фази: тверда – кристали компонента A в області II, компонента B в області III та рідка – розплав. За цих умов система має один ступінь свободи ($f=2+1-2=1$).

В умовах, які відповідають точці E , можуть одночасно існувати три фази, що складаються з двох компонентів як у твердому, так і рідкому стані, і система є нонваріантною ($f=2+1-3=0$). Вміст двох компонентів, що відповідає цій точці, називається *евтектичним складом*, або *евтектикою*. Евтектична температура – найнижча з усіх температур, при яких система може існувати в рідкому стані.

В області IV, розташованій нижче лінії солідуса, система знаходиться лише у твердому стані.

За діаграмою стану за допомогою графічних (правила тяги) та аналітичних способів можна розв'язати задачі визначення складів сумішей. Наприклад, визначимо склад розплаву речовин A і B , взятих у певному співвідношенні, при температурі T . Відповідно до правила тяги добуток маси кристалів B на плече TP дорівнює добутку маси розплаву, що залишився, L на плече PS :

$$B \cdot TP = L \cdot PS . \quad (2.9)$$

Кількість масових частин $B=L \cdot PS/TP$, а розплаву $L=100-B$. Підставивши значення L у вираз (2.9), матимемо:

$$B = (100 - B)PS/TP. \quad (2.10)$$

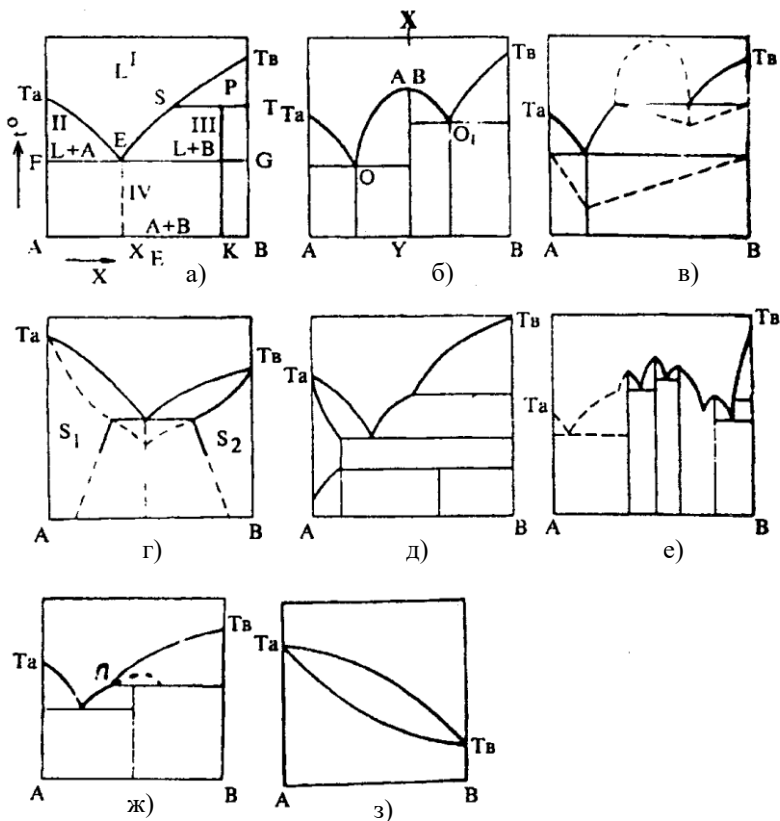


Рис. 2.3. Основні види діаграм стану двокомпонентних систем:
 а – проста евтектика (повна розчинність у рідкій фазі та відсутність розчинності у твердих фазах); б – хімічна сполука; в – обмежена розчинність у рідкому виді; г – обмежена розчинність у твердому виді;
 д – поліморфні перетворення; е – кілька хімічних сполук;
 ж – хімічна сполука, яка плавиться з розпадом;
 з – безперервний ряд твердих розчинів

Замірявши на діаграмі відрізки PS і TP можна знайти спочатку кількість кристалів речовини B , що виділяється при температурі T в точці P , а потім розплаву L (в мас. %).

Діаграми систем, що складаються з двох компонентів, що

утворюють між собою одну або кілька хімічних сполук, мають деякі особливості. Так, система на рис. 2.3, б має дві евтектичні точки O і O_1 ; та один максимум AB , що означає утворення хімічної сполуки. Перша евтектична точка O відповідає евтектиці речовин A і AB , друга O_1 – речовин AB та B . Пряма XU поділяє діаграму на дві частини, які можна розглядати як окремі самостійні діаграми двокомпонентних систем. Якщо на діаграмі є два або більше максимума, то це означає, що дані компоненти утворюють відповідну кількість хімічних сполук.

На діаграмі стану системи з хімічною сполукою, яка плавиться з розкладанням, ліквідус характеризується "прихованим максимумом" (пунктирні лінії на рис. 2.3), який відображає недосягну для плавлення цієї сполуки температуру. Точка P (рис. 2.3, ж), що характеризує склад розплаву, який виникає при розкладанні хімічної сполуки, називається *точкою перитектики*.

Під час поліморфних перетворень, тобто перетворень, пов'язаних із зміною кристалічної структури речовин при зміні зовнішніх умов, на діаграмі з'являються додаткові горизонтальні лінії, які визначають області стійкості окремих модифікацій.

Діаграми двокомпонентних систем, які утворюють безперервний ряд твердих розчинів, не мають мінімумів на кривих плавлення. Нижче лінії солідуса і вище лінії ліквідуса система однофазна і є твердим або рідким розчином.

На діаграмі (рис. 2.3, г) представлені відповідні області, які виникають при утворенні твердих розчинів обмеженої розчинності (область S_1 – тверді розчини компонента B у компоненті A , S_2 – A у B).

На рис. 2.4 наведено діаграму стану двокомпонентної системи $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, що використовується на практиці при теоретичних обґрунтуваннях технологічних процесів керамічних виробництв. Діаграма складається з восьми областей: I – розплав обох компонентів; II – суміш розплаву з кристалами крістобаліту – одного з поліморфних різновидів кремнезему, що знаходиться в стабільному стані при температурах $1470^\circ\text{C} \dots 1728^\circ\text{C}$; III – розплав із змінним вмістом кристалів муліту (муліт – мінерал $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); IV – суміш розплаву з кристалами корунду

(α – Al_2O_3); V – суміш розплаву та твердого розчину муліту; VI – твердий розчин муліту; VII – суміш твердого розчину муліту та кристалів корунду; VIII – суміш кристалів кристобаліту та муліту.

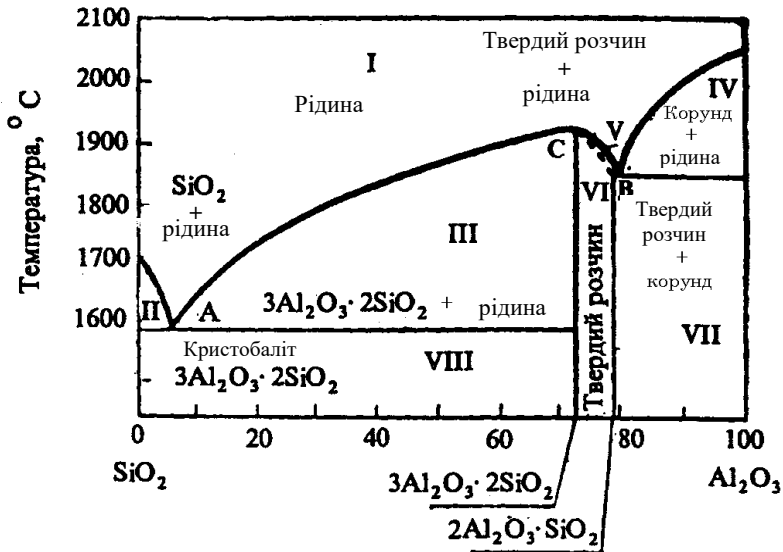


Рис. 2.4. Діаграма стану системи $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

У системі $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ є дві евтектичні точки – *A* при 1585°C і *B* при 1850°C і один максимум *C* відповідає складу муліту з температурою плавлення 1910°C .

У трикомпонентних системах склади показують за допомогою рівностороннього трикутника концентрації. Вершини трикутника *ABC* означають 100% відповідного компонента. Точки всередині трикутника відображають певні співвідношення трьох компонентів.

Так, на рис. 2.5 склад, який заданий точкою *D*, характеризується таким вмістом компонентів: 40% *A*, 30% *B*, 30% *C*. На рис. 2.6 представлені приклади використання трикутника концентрацій для зображення хімічного та

речовинного складів матеріалів.

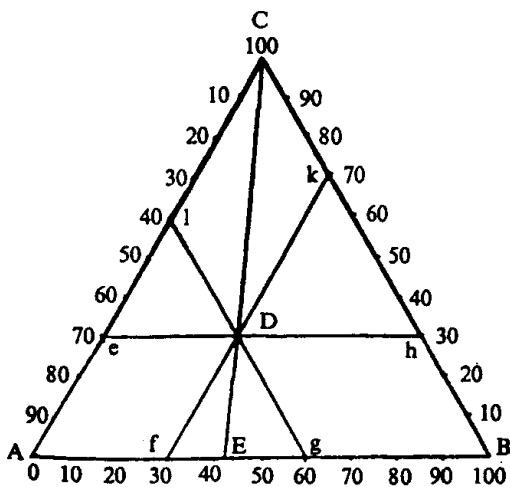


Рис. 2.5. Рівносторонній трикутник концентрацій

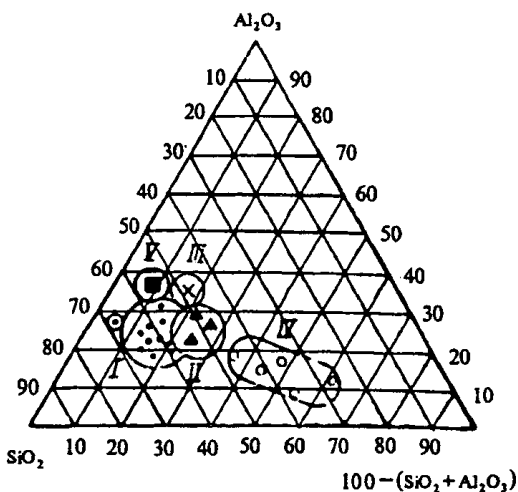


Рис. 2.6. Хімічний склад зол електростанцій, що працюють на вугіллі різних басейнів: I-V – відповідно Кузнецького, Донецького, Підмосковного, Кансько-Ачинського, Екібастузького

У виробництві силікатних будівельних матеріалів важливе місце належить таким потрійним системам, як $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ широко використовується у вогнетривкій, цементній та керамічній промисловості. Діаграма стану цієї системи представлена на рис. 2.7. У системі є 15 хімічних сполук, у тому числі три – прості оксиди, два – потрійні, інші – бінарні сполуки. Потрійними (тобто включають три оксиди) сполуками є анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ і геленіт $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (температури плавлення відповідно 1553° і 1593° С). Анортит – мінерал, який часто зустрічається у гірських породах, а геленіт – у різних металургійних шлаках.

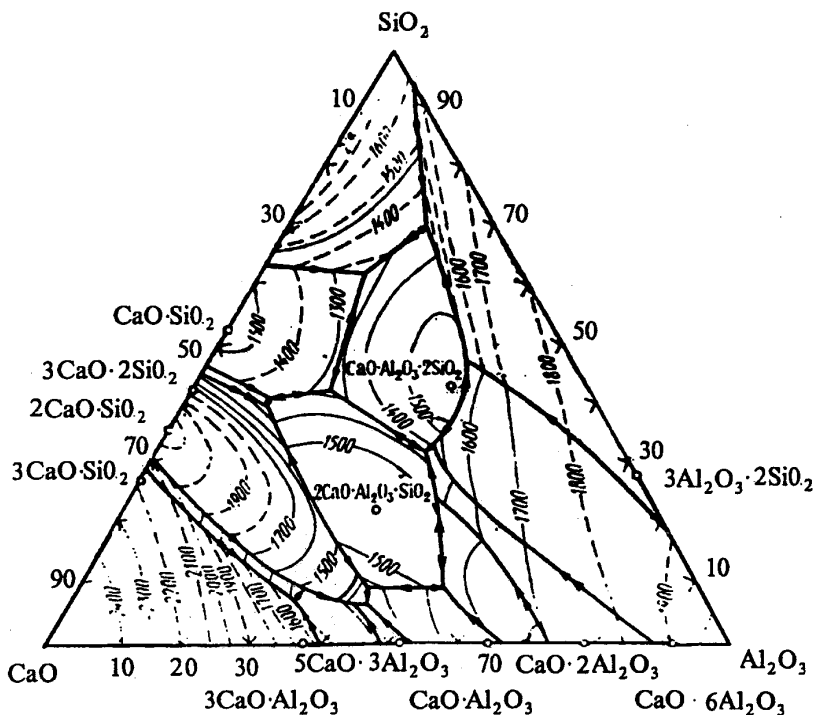


Рис. 2.7. Діаграма стану системи

Серед подвійних сполук особливо важливими є $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – мінерали портландцементного клінкеру; $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ – основний мінерал глиноземистого цементу; $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ – муліт, що входить у керамічні вироби і надає їм вогнетривкість, підвищені електроізоляційні властивості і т.п.

На діаграмах потрійних систем відзначають температури плавлення чистих компонентів, а також подвійних та потрійних евтектик. Для визначення температур кристалізації на діаграму наносять ізотерми – лінії однакової температури.

2.2. Процеси структуроутворення матеріалів

Утворення природних і штучних будівельних матеріалів є результатом комплексу фізико-хімічних процесів, з яких найважливіші – процеси розчинення, гідратації, коагуляції, полімеризації, кристалізації, спікання. Залежно від виду матеріалів вирішальними є ті або інші процеси. Наприклад, для штучних кам'яних матеріалів, отриманих при твердінні мінеральних в'язучих, основними є процеси гідратації та кристалізації новоутворень, а для органічних в'язучих – полімеризації та поліконденсації.

Формування керамічних матеріалів визначається піросилікатними реакціями процесів спікання, металів – процесами плавлення та кристалізації.

Розчиненням твердого тіла в рідині називають його руйнування під дією розчинника з утворенням розчину – гомогенної системи, що складається з розчинника і молекул або іонів, які перейшли в нього. При хімічній взаємодії розчинника з речовиною, що розчиняється, утворюються сольватні сполуки (якщо розчинник – вода, то гідратні), і в цих випадках практично неможливо виділити розчинену речовину із розчину її кристалізацією. У разі, якщо немає хімічної взаємодії, то може відбуватися зворотна кристалізація розчиненої речовини. Здатність речовини розчинятися при контакті з розчинником залежить від зміни енергії Гіббса ΔZ . Розчинними є лише речовини, які мають $\Delta Z < 0$. В іншому випадку енергія, яку можна

отримати від зміни ентальпії та ентропії, недостатня для руйнування кристалічних ґрат розчинної речовини. Мірою розчинності речовини служить концентрація насиченого розчину. Розчинність більшості речовин з підвищенням температури зростає але вона може і зменшуватися (рис. 2.8). Існують також пересичені розчини, які є нестабільними, оскільки не перебувають у термодинамічній рівновазі з твердою фазою.

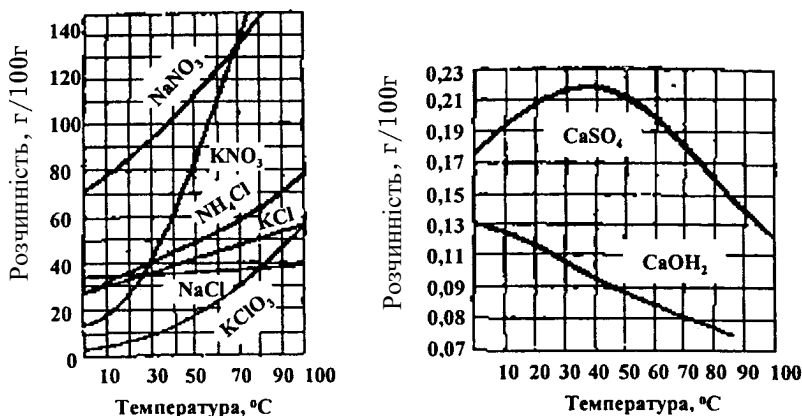


Рис. 2.8. Вплив температури на розчинність деяких речовин

Загальне рівняння швидкості розчинення має такий вигляд:

$$-dm/Fd\tau = k(C_0 - C), \quad (2.11)$$

де m – маса розчиненого продукту;

F – площа поверхні кристалів;

τ – час;

k – коефіцієнт швидкості розчинення;

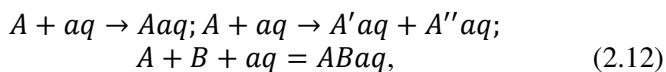
C_0 – концентрація насиченого розчину за певної температури;

C – концентрація розчиненого продукту в рідкій фазі.

При розчиненні твердих тіл утворюються істинні або колоїдні розчини. *Істинний розчин* характеризується гомогенним розподілом частинок молекулярного або іонного розміру. До *колоїдних розчинів* належать системи з розміром частинок дисперсної фази 1...100 мкм. Необхідними умовами для утворення колоїдних розчинів є досить низька розчинність

дисперсної фази і наявність речовин, що стабілізують колоїдні частинки. На основі частинок іонного або молекулярного розміру можуть утворитися колоїдні частинки за рахунок полімеризації або поліконденсації.

Процеси *гідратації* відповідно до сучасних уявлень відбуваються, головним чином, внаслідок хімічної взаємодії попередньо розчиненої речовини з водою (гідратація через розчин). Реакції гідратації та реакції гідролітичної дисоціації, які часто їх супроводжують, можна описати такими схемами:



де A, A', A'', B – гідратуючі та гідратовані компоненти;
 aq – вода.

Термодинамічно можлива гідратація і в твердій фазі без попереднього розчинення вихідної речовини (*топохімічний процес*).

Розчинення та гідратація – найважливіші процеси, які зумовлюють твердіння мінеральних в'язучих речовин. Перебіг топохімічного чи рідкофазового процесів залежить від умов і насамперед від водотвердого відношення. Розмір частинок продуктів гідратації змінюється від колоїдних до кристалів, які можна спостерігати під мікроскопом. Утворення переважно колоїдних продуктів гідратації характерна для портландцементу та автоклавних матеріалів, кристалічних продуктів – для гіпсових і магнезійних в'язучих.

У висококонцентрованих дисперсних системах із розвинутою міжфазовою поверхнею виникають просторові *коагуляційні структури* (рис. 2.9), особливості яких вже розглядалися. Для гідратаційних і поліконденсаційних або полімеризаційних в'язучих такі структури є проміжними, для в'язучих коагуляційного типу – основними. Так, у глиняних суспензіях дисперсні глинисті частинки – міцели заряджені від'ємним зарядом, який запобігає їх зчепленню. Після втрати заряду (висиханні) частинки глини злипаються та коагулюють. Утворені під час коагуляції гелі з часом втрачають воду та піддаються перекристалізації.

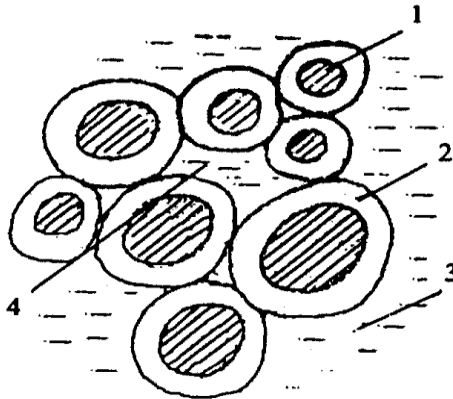


Рис. 2.9. Схема коагуляційної структури цементного тіста
(за Ю.М. Баженовим):
1 – частина цементу; 2 – сольватна оболонка; 3 – вільна вода;
4 – "защемлена" вода ("нерухома").

Мицелярні колоїдні структури утворюють також органічні в'язучі – бітуми. Тверда частина (асфальтени) бітумів, покрита оболонками смол, утворює мицели, суспензовані в маслах. Стабільність системи залежить від поверхневої взаємодії між мицелами та масляним середовищем.

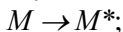
Для твердих бітумів при температурі 20...25° С характерна коагуляційна структура – гель, обумовлена підвищеним вмістом асфальтенів. Для бітумів рідкої консистенції з підвищеним вмістом смол і масел характерніша структура – золь. Структура бітумів під впливом температур зворотно змінюється. Під впливом кисню повітря в бітумі відбувається окислення (полімеризація та поліконденсація), що призводить до переходу його в крихкий стан (старіння).

В основі формування полімерних матеріалів лежать процеси полімеризації та поліконденсації. *Полімеризацією* називають взаємодію низькомолекулярних продуктів – мономерів між собою без утворення побічних продуктів. Мономерами, які вступають у реакцію полімеризації, найчастіше бувають сполуки з кратними зв'язками (подвійними, потрійними) або циклічні. У першому випадку полімеризація відбувається

внаслідок розкриття кратного зв'язку під впливом енергетичного впливу, у другому – в результаті розмикання циклів.

Полімеризація може відбуватися за ланцюговим або ступінчастим механізмом. Ланцюгова полімеризація характеризується трьома стадіями:

1. збудження мономеру M з утворенням активних радикалів M^* :

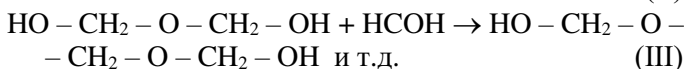
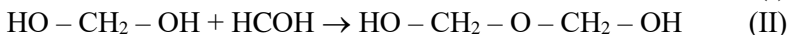


2. зростання ланцюга: $M^*_{n-1} + M \rightarrow M^*_n$;

3. обрив ланцюга: $M^*_n \rightarrow P_n$, де P_n – макромолекула полімеру.

Збудження мономерів можна викликати нагріванням, дією променів, струмів високої частоти або випромінюванням, застосуванням ініціаторів і каталізаторів.

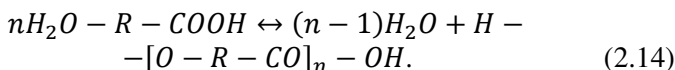
При ступінчастій полімеризації реакція відбувається поступовим приєднанням молекул одна до одної за рахунок міграції рухомих атомів. Наприклад, утворення полімеру з формальдегіду відбувається за схемою:



Полімеризацію можна здійснювати блоковим способом, в емульсії та в суспензії.

Поліконденсація – це утворення полімерів, що супроводжується виділенням низькомолекулярних речовин (води, аміаку, хлориду водню тощо). При цьому маса полімеру, яку отримують, на відміну від полімеризації менше маси вихідних речовин, а його елементарний склад не збігається з елементарним складом сполук, що вступають у реакцію.

Приклад реакції поліконденсації при отриманні поліефірів:



Поліконденсація відбувається ступінчасто. Її можна проводити в розплаві, розчині, емульсії, суспензії, твердій фазі як з каталізаторами, так і без них.

У перенасичених розчинах мінеральних в'язучих матеріалів відбуваються процеси *кристалізації*. Вони можуть проходити і при структуроутворенні полімерних сполук. Здатність полімерів до кристалізації визначається їх хімічним складом. Ступінь кристалізації більшості полімерів становить від 10 до 90%. Кристалізаційні процеси поділяють на елементарні процеси виникнення зародків кристалів та їх росту.

За теорією Гіббса – зародки кристалізації виникають, якщо в метастабільній системі (перенасичений розчин, переохолоджена рідина) є центри кристалізації (колоїдні крапельки, сторонні частинки і т.п.).

Вірогідність самочинного утворення зародків p описують рівнянням:

$$p = e^{-\Delta U/kT}, \quad (2.15)$$

де k – стала Больцмана;

T – абсолютна температура;

ΔU – зміна вільної енергії між твердою і рідкою фазами.

Наявність центрів кристалізації призводить до зменшення ΔU за рахунок зниження енергії поверхні розділу фаз. Якщо центрів кристалізації порівняно небагато, то утворюється крупнокристалічна структура матеріалів, а якщо багато, то – дрібнокристалічна. Регулювання кількості центрів кристалізації з допомогою, наприклад, запровадження спеціальних затравок дає можливість відповідно регулювати особливості структури матеріалів.

Ріст кристалів забезпечується доставкою розчиненого матеріалу. Швидкість росту кристалів:

$$v = (k_D S / \Delta) (C_n - C_H), \quad (2.16)$$

де k_D – коефіцієнт дифузії;

S – площа поверхні кристалу;

Δ – товщина дифузійного шару;

$C_n - C_H$ – різниця концентрації перенасиченого розчину і концентрації на поверхні кристалу.

Дрібнокристалічна структура матеріалу може утворюватися за такої умови:

$$v_1 \geq v_2, \quad (2.17)$$

де v_1 – швидкість утворення зародків;

v_2 – швидкість росту кристалів.

Застосування добавок поверхнево-активних речовин дає можливість внаслідок відбіркової адсорбції сповільнити ріст кристалів і модифікувати їх.

Збільшення механічної міцності будівельних матеріалів у процесі твердіння зумовлене утворенням кристалічних зростків. За П.О. Ребіндером структура твердіння розвивається в два етапи:

1. формування каркасу кристалічної структури з утворенням контактів зростання;
2. обростання каркасу без нових контактів.

Кристалічні контакти між частинками виникають, якщо вони наближаються одна до одної при тепловому русі та дифузії на відстань не більше за товщину подвоєного адсорбційного шару з молекул гідрату. На міцність твердіючих матеріалів, особливо впливає величина і кінетика перенасичення рідкої фази.

Процеси кристалізації відбуваються не тільки в пересичених розчинах при твердінні в'язучих, а й під час формування різних матеріалів з розплавлених мас – гірських порід, скла, шлаків, металів. Кристалізація з розплавів протікає при температурі, нижчій від рівноважної. На термодинамічній кривій при температурі кристалізації спостерігається горизонтальна площадка, утворення якої пояснюється виділенням прихованої теплоти кристалізації (рис. 2.10). За умови вільного росту кристали мають правильну форму. Зазвичай під час кристалізації матеріалів утруднення вільного доступу поживної рідини до кристалів обумовлює їх неправильну форму (рис. 2.11). Такі кристали, що утворюють матеріали, називають *кристалітами*, або зернами. Розмір зерен, який визначається співвідношенням швидкості утворення зародків та їх зростанням, суттєво впливає на властивості матеріалів. Наприклад, для металів в'язкість і пластичність значно вища при дрібнозернистій структурі.

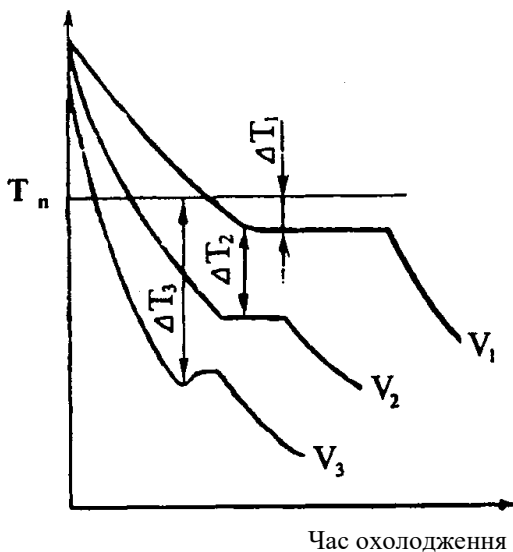


Рис. 2.10. Криві охолодження металу при кристалізації:
 V – швидкість охолодження; T_n – температура плавлення

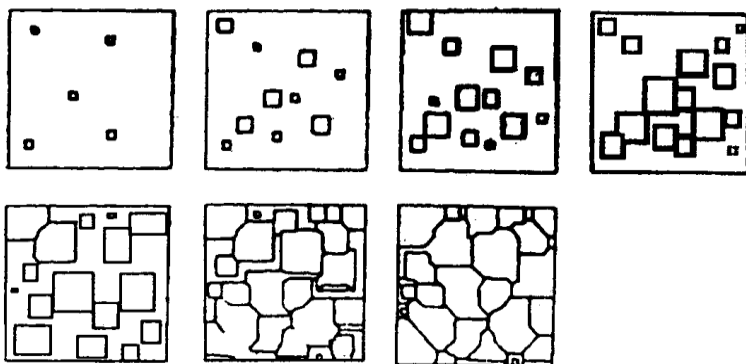


Рис. 2.11. Схема кристалізації металу

У зростаючих кристалах завжди є дислокації. На поверхні гвинтової дислокації існує сходинка, до якої легко приєднуються

атоми, внаслідок чого на поверхні кристалів з'являються спіралі росту висотою до кількох тисяч атомів. Кристалізація розплавів може сповільнюватися і практично зупинятися при високій в'язкості розплаву, а також при великих розмірах молекул або структурних груп, які утворюють розплав. В обох випадках для розплаву характерний низький коефіцієнт дифузії, що визначається залежністю:

$$k_D = RT/6\pi Nr\eta, \quad (2.18)$$

де R – універсальна газова постійна;

N – число Авогадро;

r – радіус молекул;

η – коефіцієнт внутрішнього тертя (в'язкість).

Якщо коефіцієнт дифузії низький, а температури, які відповідають інтенсивному утворенню зародків і значній швидкості росту кристалів істотно відрізняються, то розплав твердне у склоподібному стані. Найбільш характерний склоподібний стан, що спостерігається при швидкому охолодженні силікатних розплавів. Скло можна розглядати як переохолоджену рідину, воно за структурою ближче до розплавів, ніж до твердих тіл.

Скло – нестабільна форма стану матеріалів і при певних впливах, наприклад випалі, воно може кристалізуватися. Процес кристалізації скла екзотермічний. Кристалізаційна здатність скла залежить від його хімічного складу. Наприклад, кристалізації силікатного скла перешкоджає наявність у невеликих кількостях одночасно MgO та Al_2O_3 , а прискорює – введення фтору.

На кристалізаційній здатності скла певного складу засновано отримання склокристалічних матеріалів – *ситалів*, які мають особливо високі механічні властивості і стійкість.

Для керамічних та ряду інших випалювальних матеріалів структура формується при спіканні, яке відбувається при високих температурах, супроводжується усадкою та різким збільшенням міцності.

2.3. Моделювання – основний метод дослідження будівельних матеріалів

У будівельному матеріалознавстві моделювання традиційно використовується як основний метод дослідження. Вже перші зразки для визначення властивостей матеріалів були їх фізичними моделями, а перші емпіричні залежності – математичними моделями. З розвитком теорії синтезу будівельних матеріалів із заданими властивостями, фізичних і кібернетичних методів дослідження та технічних засобів для їх реалізації значення моделювання неухильно зростає.

До найбільш загального визначення моделі відноситься визначення академіка В.С. Немчинова: "*Модель* є засіб виділення будь-якої об'єктивно діючої системи закономірних зв'язків і відносин, що мають місце в реальній дійсності, що вивчається".

Запропоновано безліч класифікаційних схем моделей. При дослідженні матеріалів їх речовий склад може моделюватися субстанціальними, структура – структурними, а поведінка – функціональними моделями. *Субстанціальні* моделі розглядають сам матеріал (субстанцію) за його основними властивостями. Так, зразок для лабораторних випробувань маючи зазвичай менші розміри, ніж конструкція або виріб, моделює матеріал у цих об'єктах за основними властивостями. *Структурні* моделі імітують окремі ознаки структури матеріалів або їх поєднання (взаємне розташування структурних елементів на мікро- і макрорівнях, способи укладання зерен, розміщення пор і дефектів, механізм формування структурних блоків та ін.).

На *функціональних* моделях вивчається поведінка матеріалу у певних умовах. Типовим прикладом функціональних є реологічні моделі матеріалів (рис. 2.12).

Усі моделі умовно поділяють на два класи – фізичні та математичні.

Фізичне моделювання засноване на використанні принципів подібності. Найпростішим видом подібності є геометрична, заснована на використанні інваріантів, що зберігають незмінне значення в моделі та натуральному вигляді – т.зв. коефіцієнтів подібності.

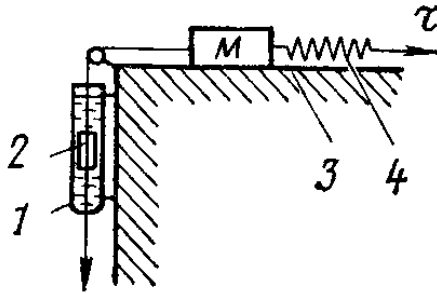


Рис. 2.12. Модель пластично-в'язкого тіла (Бінгама – Шведова):
 1 – циліндр; 2 – поршень; 3 – стіл; 4 – пружина

Розрізняють повну та неповну подібність. В останньому випадку розглядають подібність об'єктів, наприклад, лише у часі чи просторі. Наближена подібність пов'язана з деякими спрощуючими припущеннями, заздалегідь відомими і оцінюваними кількісно на підставі аналітичних або експериментальних досліджень. Подібність може бути встановлена для явищ, які підпорядковуються як детермінованим законам, так і статистичним закономірностям. В останньому випадку говорять про наявність статистичної подібності.

Усі види подібності підпорядковуються загальним закономірностям, що описуються теоремами подібності. Для подібних явищ можна виділити деякі співвідношення параметрів або критерії подібності (Π), які чисельно однакові, тобто:

$$\Pi = idem \quad (2.19)$$

("idem" – латинське слово – ("те саме").

У вигляді залежності між критеріями подібності можна записати повне рівняння фізичного процесу та поширити результати досліджень на цілу низку подібних об'єктів.

Математичне моделювання в порівнянні з фізичним є більш узагальненим.

Математичні моделі можна об'єднати у дві групи – детерміновані та стохастичні або ймовірнісні.

У детермінованих моделях вхідні параметри $x_1, x_2 \dots x_m$

пов'язані з вихідними $y_1, y_2 \dots y_n$ системою функціональних рівнянь:

$$\begin{aligned} y_1 &= f_1(x_1, x_2 \dots x_m) \\ y_2 &= f_2(x_1, x_2 \dots x_m) \\ &\dots\dots\dots \\ y_n &= f_n(x_1, x_2 \dots x_m) \end{aligned} \tag{2.20}$$

У детермінованих моделях відображається жорсткий причинно-наслідковий зв'язок, їх побудова можлива при досить повному теоретичному та експериментальному вивченні системи, вони зазвичай придатні для опису порівняно простих явищ і мають обмежене застосування.

Найбільші можливості у матеріалознавчих дослідженнях становлять *стохастичні* моделі, при побудові яких використовуються кібернетичні уявлення про т.зв. "чорний" або "сірий" ящики, що розрізняються так в залежності від відсутності або наявності певних попередніх відомостей про вид моделі об'єкта (рис. 2.13). Для систем "чорного" і "сірого" ящиків невідома внутрішня структура, завдання моделювання полягає в тому, щоб дослідити зміну параметрів "виходу" Y при зміні параметрів (факторів) "входу" X і отримати рівняння зв'язку, використовуючи їх для встановлення та аналізу їх причинно-наслідкової природи, оптимізації рецептурно – технологічних рішень (рис. 2.14).

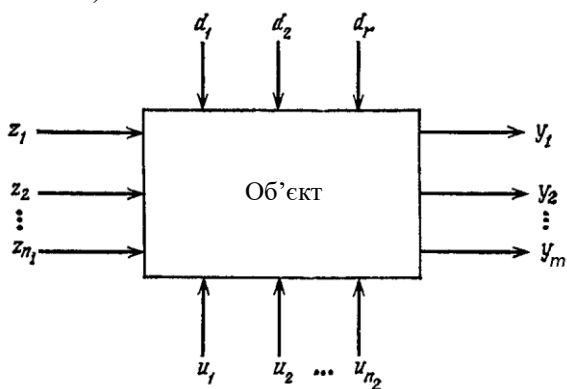


Рис. 2.13. Схематичне подання об'єкта

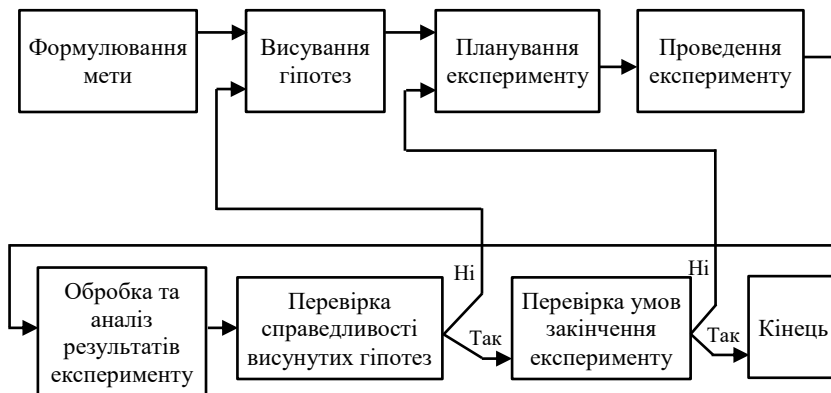


Рис. 2.14. Стратегія побудови математичної моделі

Стохастичні моделі складають із застосуванням експериментально - статистичних методів, обробляючи дані "пасивного" або "активного" експерименту. При "пасивному" експерименті проводять досліди з почерговим варіюванням кожного фактора або збирають необхідний статистичний матеріал, не проводячи спеціальних дослідів. "Активний" експеримент ставиться за заздалегідь складеним планом (*планування експерименту*), при цьому передбачається зміна всіх досліджуваних факторів.

Обробка отриманих даних проводиться за допомогою кореляційного та регресійного аналізів. Найпростішим рівнянням парного зв'язку є лінійне рівняння виду:

$$y = b_0 + b_1x \quad (2.21)$$

Найпростішою формою вираження множинної кореляції є лінійна залежність виду:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n \quad (2.22)$$

Кореляційні зв'язки можуть бути виражені і нелінійними залежностями, а також добутком деяких функцій, кожна з яких виражає зв'язок лише з однією змінною.

Якщо кореляційний аналіз дозволяє знайти силу зв'язку між змінними, то регресійний – отримати рівняння, визначити значимість коефіцієнтів і встановити його адекватність. Регресійний аналіз базується на гіпотезі, що зв'язок між параметрами може бути описаний безперервною функцією, що розкладається в ряд Тейлора. Рівняння регресії з вибірковими коефіцієнтами має вигляд:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i \neq j \\ i, j=1}}^n b_{ij} x_i x_j + \dots \quad (2.23)$$

Коефіцієнти рівняння регресії визначаються методом найменших квадратів, при якому мінімізується сума квадратів різниць Δ_u між значеннями y_u , що спостерігаються і розрахованими за моделлю значеннями \hat{y}_u :

$$\sum_{u=1}^N \Delta_u^2 = \sum_{u=1}^N (y_u - \hat{y}_u)^2 \rightarrow \min, \quad (2.24)$$

де N – об'єм вибірки.

Перевірка гіпотези про адекватність моделі проводиться за допомогою статистичного аналізу зіставленням точності моделі з величиною, що характеризує точність виконаних дослідів. У моделях фактори x_i враховуються зазвичай в кодованому вигляді:

$$x_i = \frac{X_i - X_{i_0}}{\Delta X_i}, \quad (2.25)$$

де X_i – натуральне значення i -го фактору;

X_{i_0} – натуральне значення i -го фактору на нульовому рівні;

ΔX_i – крок варіювання.

В даний час розроблено велику кількість типових планів

для побудови лінійних і квадратичних моделей (рис. 2.15), а також комп'ютерних програм, що дозволяють повністю обробити вихідні дані, виконати необхідний аналіз.

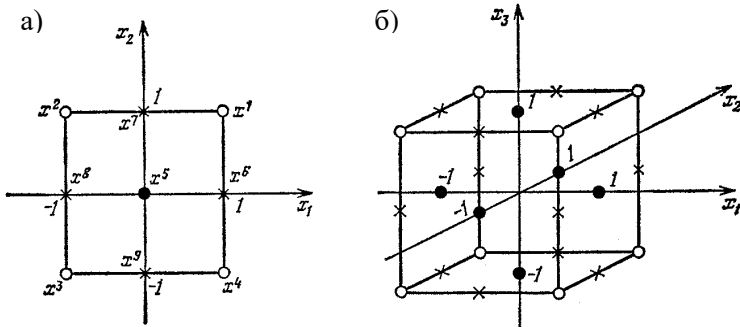


Рис. 2.15. Точки безперервного D-оптимального плану Кіфера на кубі при $n=2$ (а) та $n=3$ (б) для квадратичних моделей

Із застосуванням поліноміальних моделей можна вирішувати великий комплекс завдань проектування оптимальних складів і структури матеріалів із заданими властивостями та технологічних параметрів, що забезпечують необхідні умови оптимальності.

В.А. Вознесенський сформулював та методично розробив 10 типів завдань, що вирішуються індивідуально або спільно на основі поліноміальної моделі та дозволяють визначити:

1. Значення вихідного параметра (\hat{Y}) для розташованої всередині області вивченого факторного простору точки з координатами, відмінними від точок плану експерименту (інтерполяційне завдання).
2. Значення \hat{Y} для точки, розташованої поза областю вивченого факторного простору (екстраполяційне завдання);
3. Геометричну фігуру (поверхню відгуку), що описується моделлю (аналітико - геометричне завдання);
4. Мінімально можливе значення \hat{Y} в зоні експерименту (мінімізація виходу \hat{Y});
5. Максимально можливе значення \hat{Y} в зоні експерименту (максимізація виходу \hat{Y});

6. Можливі співвідношення між значеннями факторів у зоні експерименту для необхідного рівня \hat{Y} (управління при фіксованому \hat{Y});
7. Мінімальні значення факторів, що характеризують витрату ресурсів при заданому рівні якості об'єкта (мінімізація ресурсів X_i при фіксованому \hat{Y});
8. Дані для побудови регулювальних діаграм для \hat{Y} при двох змінних і одному фіксованому факторах (управління \hat{Y} при двох змінних факторах);
9. Дані для побудови однофакторних моделей, що описують вплив кожного фактора на \hat{Y} (управління \hat{Y} при одному змінному факторі);
10. Ефект впливу кожного фактора на величину \hat{Y} (оцінка ролі факторів X_i).

Комплекс різноманітних завдань можна вирішувати спільним аналізом поліноміальних моделей.

До основних матеріалознавчих завдань відносяться завдання побудови і дослідження діаграм "склад – властивості" для багатокомпонентних сумішей. При плануванні експерименту в сумішевих системах необхідно враховувати, що при вираженні складів сумішей концентраціями v_i окремих компонентів справедлива умова:

$$\sum_{i=1}^q v_i = 1. \quad (2.26)$$

Діаграми "склад – властивість" як і діаграми стану силікатних систем прийнято представляти у координатах симплексу, тобто опуклої фігури, утвореної безліччю $(m+1)$ незалежних точок у m - мірному просторі що має мінімальну кількість вершин. На площині це трикутник (рис. 2.16), в 3-мірному просторі – тетраедр і т.д. Завдання планування експерименту зводиться до того, щоб оптимально розташувати експериментальні точки на симплексі. З цією метою зазвичай застосовують плани Шеффе.

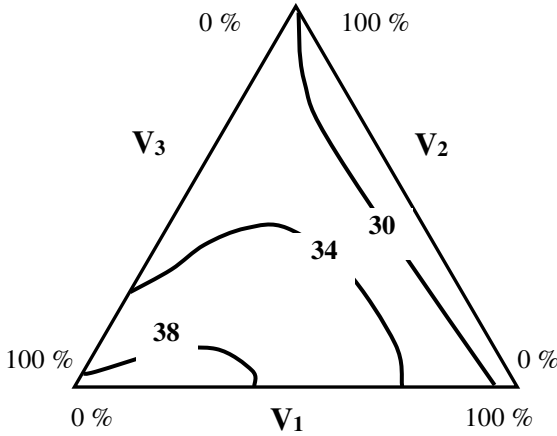


Рис. 2.16. Ізолінії міцності бетону, МПа в залежності від об'ємного вмісту, %, трьох фракцій (V_1 , V_2 , V_3) гранітного відсіву

Для опису сумішевих систем використовують наведені поліноми типу:

$$y = \sum_{1 < i < q} A_i v_i + \sum_{1 < i < j < q} A_{ij} v_i v_j + \dots \quad (2.27)$$

Для дослідження складніших систем із взаємозалежними (сумішевими – v) та незалежними (технологічними – x) факторами застосовують спеціальні плани експерименту. Опис таких систем виконують за допомогою моделей, що отримали множенням наведеного полінома від v на стандартний поліном від x .

Метою математичного моделювання часто є не тільки опис досліджуваної системи, а й визначення умов досягнення нею деяких оптимальних показників.

При дослідженні матеріалів критеріями оптимальності чи ефективності можуть бути показники їх властивостей, техніко-економічні або технологічні параметри їх отримання (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Основні критерії оптимальності при проектуванні
складів та структури бетону

<p>Показник властивості (комплексу, співвідношення властивостей) бетонної суміші або бетону (P_i):</p> $P_i \rightarrow \max (\min)$ <p>де P_i – рухливість бетонної суміші, міцність, морозостійкість, усадка бетону та ін.</p>
<p>Відношення показників властивості для аналізованого бетону (P_i) та бетону еталонного складу (структури) (P_o):</p> $P_i / P_o \rightarrow \max (\min)$
<p>Відношення показників властивості бетону (P_i) до питомої витрати матеріального чи енергетичного ресурсу, необхідного для його виготовлення (X):</p> $P_i / X \rightarrow \max$ <p>де X – витрати цементу, заповнювачів, добавок, теплової, електричної енергії та ін.</p>
<p>Питома витрата ресурсу (на 1 м^3 бетонної суміші, конструкції, споруди):*</p> $X \rightarrow \min$
<p>Відношення питомої витрати ресурсу до показника якості бетону:</p> $X / P_i \rightarrow \min$
<p>Питомий вартісний показник*:</p> $C \rightarrow \min$ <p>де C – вартість 1 м^3 бетону, конструкції, споруди; вартість ресурсів; приведені витрати та ін.</p>
<p>Відношення питомих вартісних показників для аналізованого бетону та бетону еталонного складу (структури) (C_o):*</p> $C / C_o \rightarrow \min$
<p>Відношення питомих вартісних показників та показників властивостей (або навпаки)*:</p> $C / P_i \rightarrow \min \quad (\text{або} \quad P_i / C \rightarrow \max)$

Примітка: * – Критерій оптимальності розглядається за обов'язкового забезпечення заданих показників властивостей

Завдання оптимізації полягає в досягненні максимально або мінімально можливого значення критерію оптимальності, який може задаватися при певних обмеженнях (по витраті ресурсів, технологічних параметрах) (рис. 2.17...2.19). У деяких випадках можливе застосування узагальненого критерію оптимізації (K_0), математична модель якого має вигляд:

$$K_0 = \sum_i a_i x_i, \quad (2.28)$$

де x_i – часткові показники ефективності;

a_i – коефіцієнт, який враховує порівняльну значимість i -го показника в моделі K_0 :

$$\sum_i a_i = 1 \quad (2.29)$$

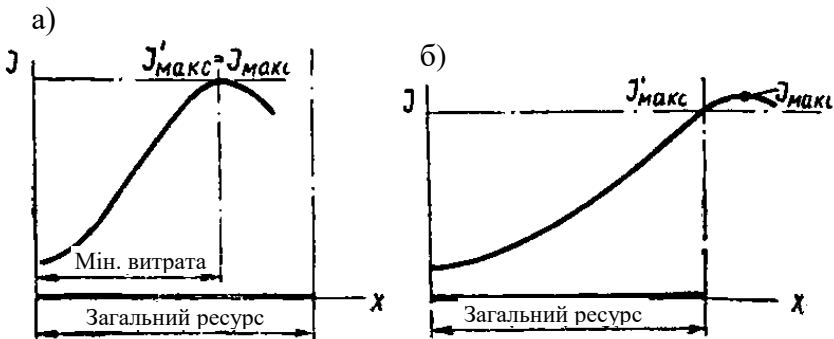


Рис. 2.17. Типи завдань оптимізації (за В.А. Вознесенським):
 а – досягнення заданого рівня критерію ефективності за мінімальної витрати ресурсів; б – досягнення максимального рівня критерію ефективності при повній витраті виділених для досягнення мети ресурсів

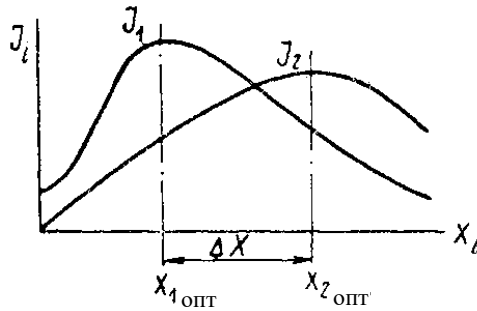


Рис. 2.18. Зміна критеріїв ефективності та зона компромісних рішень

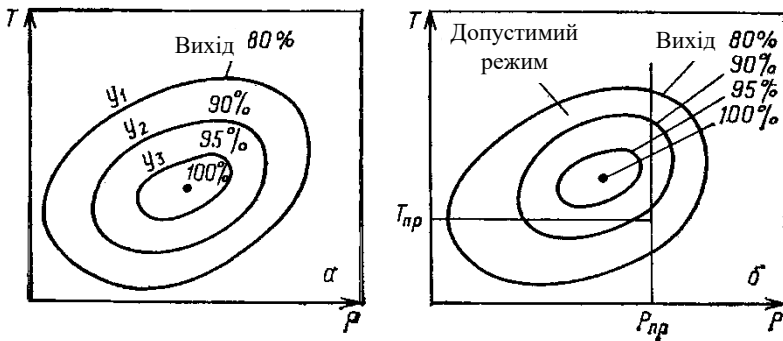


Рис. 2.19. Поверхня відгуку, що виражає залежність виходу продукту від температури та тиску: а – оптимум за відсутності обмежень; б – оптимум за наявності обмежень

При двох або кількох критеріях ефективності, якщо вони однозначно не пов'язані кореляційним зв'язком неможливо одночасне досягнення їх екстремальних значень і оптимальні рішення лежать у компромісній зоні впливу факторів.

При вирішенні завдань підбору оптимальних складів багатокомпонентних сумішей часто ставиться вимога визначити співвідношення компонентів, що дозволяє досягти не екстремальні, а задані показники властивостей матеріалу при

мінімізації витрати ресурсу, що лімітується. Для таких завдань останній є критерієм оптимізації та бажано отримання його математичної моделі, що описує вплив на критерій факторів, які вивчаються. Прикладом таких завдань є проектування складів бетону із заданими властивостями при мінімальній витраті цементу. При вирішенні цього завдання розглядаються можливості зменшення витрати цементу при забезпеченні заданих показників легкоукладальності бетонної суміші, міцності та інших властивостей бетону. Для заданих умов в системі, що вивчається, аналізуються на одній або декількох математичних моделях взаємозв'язки: витрата цементу (Π) – водоцементне відношення (B/Π) – витрата води (B) – зерновий склад заповнювачів та ін. і вибирається оптимальне рішення.

Все більш широко в дослідницькій і технологічній практиці застосовується системний аналіз, що включає всебічне кількісне порівняння альтернатив і вибір оптимальних рішень при широкому застосуванні математичного моделювання та ЕОМ. Системний аналіз доцільний при ширшій ніж зазвичай постановці завдань, наприклад, коли потрібно підібрати оптимальний склад бетону з одночасною оцінкою оптимальності вимог до нього. Для таких завдань найкраще використання вартісних критеріїв оптимальності (собівартості, наведених витрат, прибутку та ін.).

Розроблено багато математичних методів оптимізації. Переважно для детермінованих систем з критерієм оптимальності у вигляді диференційованих функцій застосовують аналітичний пошук екстремуму, при цьому в задачах з обмеженнями використовують метод множників Лагранжа. Системи, що описуються рівняннями з критеріями оптимальності у вигляді лінійних функцій, оптимізують за допомогою лінійного програмування, а багатостадійні процеси з критеріями оптимальності у вигляді адитивних функцій – за допомогою динамічного програмування. Для оптимізації складних об'єктів застосовують адаптивні алгоритми оптимізації, що самоналаштовуються та реалізуються за допомогою автоматичних пристроїв.

3. ПРИРОДНІ КАМ'ЯНІ МАТЕРІАЛИ

Природні кам'яні матеріали одержують із гірських порід механічною обробкою (блоки, плити, щебінь та ін.) або без неї (гравій, пісок). *Гірські породи* – це природні мінеральні агрегати, що утворюють земну кору. Наука, що вивчає хіміко-мінералогічний склад та структуру гірських порід називається *петрографією* (грецьк. петрос – камінь та графо – пишу, тобто опис каменю).

Для оцінки якості та визначення раціональної області використання кам'яних мінералів необхідні знання про особливості їх структури, фізико-механічних властивостей окремих мінералів, що складають гірські породи, умови їх утворення.

3.1. Мінерали

Мінерали (від лат. *minerale* – руда) – хімічні сполуки або самородні елементи, що мають кристалічну структуру та постійні фізико-механічні властивості.

Більшість мінералів належать до природних хімічних сполук та характеризуються властивими їм складом та фізико-механічними властивостями.

За хімічним складом усі мінерали поділяють на дев'ять класів:

I. *Силікати* є найпоширенішими в природі мінералами. Вони є солями кремнієвих кислот, серед яких виділяють підгрупи мінералів, що мають деяку спільність складу та будови: польові шпати, піроксени, амфіболи, слюди, олівін, тальк, хлорити та глинисті мінерали. Це найчисленніший клас, що налічує до 800 мінералів. Особливо велика роль польових шпатів, які становлять близько 50% (за масою) всієї земної кори.

Сучасна класифікація силікатів побудована за типами їх кристалохімічних структур, які перебувають у тісному зв'язку з хімічним складом мінералів, і визначають їх найважливіші фізичні властивості.

У мінералах-силікатах кожен іон кремнію Si^{4+} знаходиться у поєднанні з чотирма іонами кисню. Основною структурною одиницею кристалічних ґраток силікатів є *кремнекисневий тетраедр* ($[\text{SiO}_4]^{4-}$), у кутах (вершинах) якого розташовуються іони кисню O^{2-} , а в центрі – іон кремнію Si^{4+} (рис. 3.1). Цей кремнекисневий тетраедр має чотири вільні валентні зв'язки, чим і визначаються різні способи поєднання кремнекисневих тетраедрів і приєднання іонів інших елементів, що входять до складу силікатів. Кремнекисневі тетраедри можуть бути відокремлені один від одного або з'єднутися за допомогою загальних кисневих іонів, що призводить до появи ізольованих (острівних), ланцюжкових, стрічкових, шаруватих, каркасних силікатів (рис. 3.2) і, відповідно, різних властивостей мінералів.

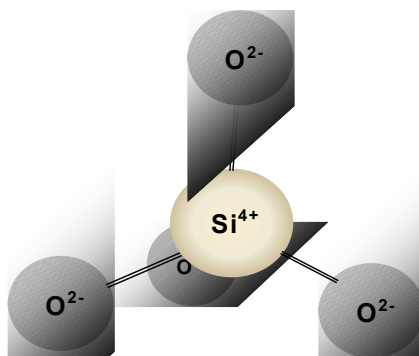


Рис. 3.1. Кремнекисневий тетраедр

Острівні силікати представлені одиночними або здвоєними кремнекисневими тетраедрами, що утримуються катіонами Mg , Ca та ін. *Кільцеві силікати* складаються з груп, що включають 3, 4 та 6 тетраедрів, пов'язаних у кільця. У структурі *ланцюжкових* і *стрічкових* силікатів кремнекисневі тетраедри з'єднані або в безперервні ланцюжки з радикалом $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ – ланцюгові силікати, або в подвоєні ланцюжки з радикалом $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ – стрічкові силікати. Кристалічна структура листових силікатів має форму стрічок, з'єднаних в один безперервний шар – лист. *Каркасні силікати* відрізняються

неправильним тривимірним зчепленням кремнекисневих тетраедрів. В цьому випадку кожен іон кисню належить одночасно двом тетраедрам. Зчеплення тетраедрів відбувається через усі чотири вершини.

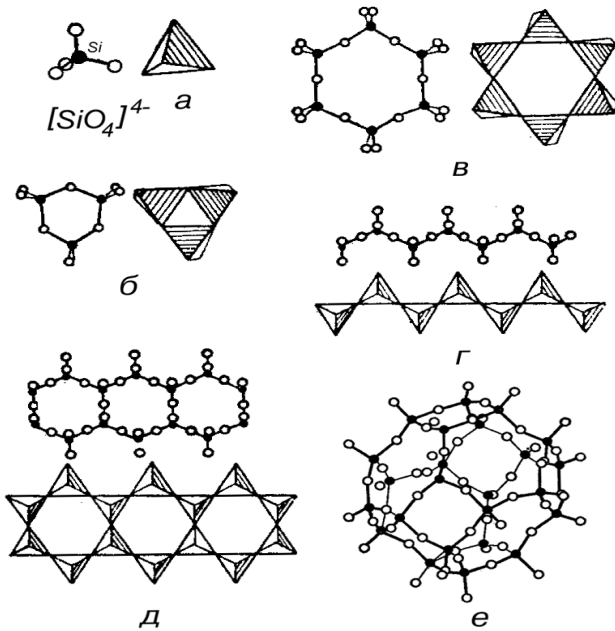


Рис. 3.2. Типи структур силікатів:

а, б – ізольована (острівна) структура; в – кільцева; г – ланцюжкова; д – стрічкова; е – каркасна

Характерною особливістю кремнекисневих тетраедрів є здатність іона Si частково замінюватися іоном Al з появою в кристалічній решітці інших алюмокисневих тетраедрів $[AlO_4]^{4-}$ та утворенням каркасних алюмосилікатів. Така властивість хімічних елементів заміщати один одного в кристалічних структурах, не порушуючи їхньої будови, називається *ізоморфізмом*.

Сучасна класифікація силікатів за типами кристалохімічних структур, що утворюються кремнекисневими

тетраедрами, добре пов'язується з поділом силікатів на безводні та водні силікати. Так, острівні силікати – це *ортосилікати*, тобто солі ортокремневої кислоти H_4SiO_4 . Типовими мінералами подібного складу є олівін та топаз. Кільцеві, ланцюжкові та стрічкові силікати – це *метасилікати*, тобто солі метакремневої кислоти H_2SiO_3 . Характерними метасилікатами є: амфібол (рогова обманка), піроксени (авгіт), берил. Листові силікати – це *водні силікати*: тальк, хлорити, серпентин, каолінит, монтморилоніт, слюди. Каркасні силікати – це польові шпати (ортоклаз, мікроклін, альбіт та ін.) і фельдшпати (наприклад, нефелін).

II. *Карбонати* – солі вугільної кислоти H_2CO_3 , включають до 80 мінералів (зокрема найпоширеніші кальцит, магнезит, доломіт).

III. *Оксиди та гідрооксиди* – кисневі та гідроксильні сполуки, що налічують близько 200 мінералів, найбільш поширені серед яких кварц, корунд, опал.

IV. *Сульфіди* – сірчисті сполуки (відомо до 200 мінералів). Представники: пірит, кіновар, галеніт.

V. *Сульфати* – солі сірчаної кислоти, що включають близько 260 мінералів. До цього класу належать такі широко відомі мінерали, як гіпс, ангідрит, барит та ін.

VI. *Галоїди* – це хлориди (солі соляної кислоти) та фториди (солі плавикової кислоти). Характерні представники: галіт (кухонна сіль), флюорит (плавиковий шпат).

VII. *Фосфати* – солі фосфорної кислоти. Найяскравішим представником цього класу є мінерал апатит.

VIII. *Вольфрамати* – вольфрамокислі сполуки, за структурою близькі сульфатам, але відмінні за низкою властивостей та генезису. Поширений мінерал цього класу – вольфраміт.

IX. *Самородні елементи*, серед яких найпоширеніші алмаз, графіт, сірка.

Фізико-механічні властивості мінералів класифікуються на три основні групи: морфологічні, оптичні та механічні. Морфологічні властивості визначаються зовнішньою формою мінералів. До оптичних властивостей належать колір,

прозорість, блиск; до механічних – твердість, ступінь спайності, вид зламу та ін.

Форма – властивість мінералів, за якою їх можна поділити на три види або на три т.зв. габітусних типи (рис. 3.3). До ізометричного типу габітусу належать мінерали, кристали яких розвинені у просторі приблизно однаково у всіх трьох напрямках (пірит, галіт). До довгастого типу (стовпчасті, голчасті, біпірамідальні, волокнисті тощо) відносяться мінерали, витягнуті в одному напрямку (кварц, азбест). Плоскі, листуваті та лускаті мінерали (сплюснутий тип габітусу) мають форму, витягнуту у двох напрямках (слюда, графіт).

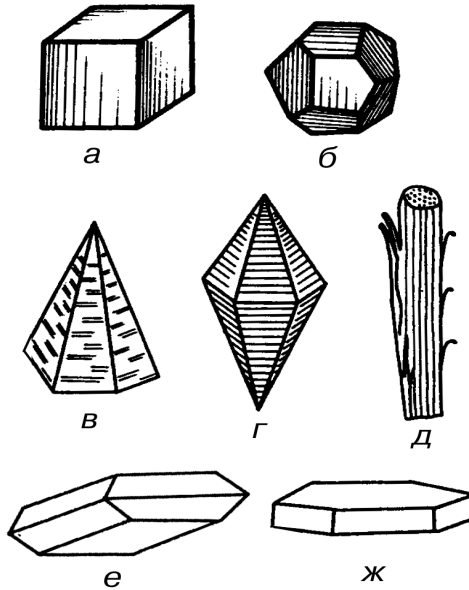


Рис. 3.3. Різновиди форм (габітусні типи) мінералів:
а, б – ізометричний тип (пірит та гранат); в, г, д – довгастий тип (корунд, кварц, азбест); е, ж – сплюснутий тип (гіпс, мусковіт)

Колір відображає характер взаємодії світлових хвиль зі структурними елементами, що входять до складу кристалічної структури мінералів. Ця властивість значною мірою

визначається їх хімічним складом, а також наявністю механічних домішок, дефектів структури, мікротріщин і рядом інших факторів. Колір мінералів відрізняється великою різноманітністю. Розрізняють мінерали світлі (кварц, польові шпати, гіпс, кальцит) і темні або кольорові (рогова обманка, біотит, авгіт, олівін, рубін). Забарвлення обумовлене присутністю барвників (хромофор) у складі мінералу, серед яких найбільш типовими є титан, ванадій, хром, марганець, залізо, кобальт і деякі інші елементи. Так Fe^{3+} викликає червонобуре забарвлення, Fe^{2+} – зелене, Ti^{4+} – інтенсивне червоне тощо. Багато мінералів мають строго постійний колір, так у хлориту він завжди зелений. У деяких із мінералів спостерігається зміна кольору або поява відтінків через різні домішки.

Блиск – це властивість мінералу відбивати від своєї поверхні частину світлових променів. Числове значення відбиваючої здатності називається *показником відбиття* (R), значення якого завжди менше одиниці. Показник відбиття пов'язаний з коефіцієнтами заломлення і поглинання та виражається формулою:

$$R = \frac{(N-1)^2 + N^2 \cdot K^2}{(N+1)^2 + N^2 \cdot K^2}, \quad (3.1)$$

де N – середній коефіцієнт заломлення по відношенню до повітря;

K – коефіцієнт поглинання світлових променів мінералом.

Залежно від величини показника відбивання блиск мінеральних індивідів поділяється на чотири основні типи: скляний, алмазний, напівметалевий та металевий. Характер блиску мінеральних агрегатів визначається розміром окремих зерен, типом габітусу окремих індивідів, характером їх зрощення та рядом інших факторів. У лабораторних умовах блиск визначають фотометричним шляхом, у польових умовах – за еталонною шкалою блисків, в які входять найбільш типові мінерали.

Прозорість мінералів тісно пов'язана з блиском і характеризує здатність пропускати світло у видимому спектрі. Залежно від коефіцієнта поглинання світла, всі мінерали умовно

можна поділити на три групи: прозорі (кварц, алмаз), напівпрозорі (гіпс, гематит) і непрозорі (графіт).

Твердість мінералів – це ступінь їх опору зовнішньому механічному впливу, здатність протистояти проникненню в них інших, твердіших тіл. Існує кілька способів визначення твердості, серед яких найбільш поширеними та доступними є: визначення твердості за допомогою склерометра та за допомогою шкали Мооса.

Для інструментальної оцінки мікротвердості у лабораторних умовах застосовують різні типи склерометрів або твердомірів. Цей метод дозволяє визначити твердість мінералів у МПа і заснований на вдавлюванні під певним навантаженням у відшліфовану поверхню мінералу або на рівну грань кристалу алмазної або сталльної чотиригранної піраміди, загостреної під певним кутом. Величина вм'ятини, що утворилася при цьому на поверхні мінералу дає можливість розрахувати абсолютну твердість T :

$$T = 2 \sin \frac{\alpha P}{2d^2}, \quad (3.2)$$

де α – кут між протилежними гранями алмазної (сталльної) піраміди;

P – величина навантаження;

d – діагональ вм'ятини.

Значення мікротвердості для деяких мінералів складають, МПа: тальк – 25, графіт – 100, гіпс – 360, апатит – 5300, кварц – 11200, алмаз – 100600.

Відносна твердість мінералів найчастіше визначається за допомогою наближеного методу оцінки твердості за шкалою, запропонованою німецьким вченим Ф. Моосом, яка й носить його ім'я.

За шкалою Мооса десять спеціально підібраних мінералів від найм'якшого – талька до найтвердішого – алмаза, розміщені у послідовності, при якій наступний по порядку мінерал залишає ризику на попередньому, а сам ним не прокреслюється. Порядковий номер мінералу означає його твердість (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Шкала Мооса для визначення твердості мінералів

Відносна твердість	Мінерал-еталон	Основні показники	Групи мінералів за твердістю
1	Тальк	Залишає сліди на бумазі, дереві, шкірі	М'які
2	Гіпс	Креслиться нігтем	
3	Кальцит	Легко креслиться ножом або мідним дротом	Середньої твердості
4	Флюорит	Креслиться ножом під натиском	
5	Апатит	Ледве дряпається ножом	
6	Ортоклаз	Слабо дряпає скло при сильному натиску, ножом не дряпається	Тверді
7	Кварц	Легко креслить скло	
8	Топаз	Ріже скло	Дуже тверді
9	Корунд	Ріже скло при несильному натиску	
10	Алмаз	Легко ріже скло, дряпає та креслить усі інші мінерали	

Крихкість і *пластичність* визначають двома методами: експериментальним – на склерометрах та відносним – дряпанням мінералу загостреним сталевим предметом. Визначення крихкості та пластичності на склерометрі дозволяє всі мінерали згрупувати за п'ятьма ступенями крихкості (табл. 3.2).

Спайність – здатність деяких кристалічних мінералів розколюватися при ударі за певними напрямками з утворенням гладких поверхонь різного ступеня дзеркальності – площин спайності. Вона залежить від внутрішньої структури кристалічної речовини і не пов'язана з її зовнішньою формою. Наявність спайності може бути встановлена оглядом поверхні зламу при відбитому світлі.

Таблиця 3.2

Шкала крихкості та пластичності мінералів

Ступінь крихкості	Характеристика крихкості	Навантаження, при якому утворюються тріщини	Мінерали-еталони
I	Дуже крихкі	<20	Гіпс
II	Крихкі	20...50	Пірит
III	Слабо пластичні	50...100	Кварц
IV	Пластичні	100...200	Самородне залізо
V	Дуже пластичні	>200	Самородна мідь

Залежно від ступеня та характеру розколу та дзеркальності, що утворюються при дробленні мінералів, розрізняють різні ступені спайності (табл. 3.3). Дуже досконала спайність утворюється коли мінерал розщеплюється на найтонші пластинки; досконала, якщо при розколі мінералу молотком утворюються уламки, обмежені правильними площинами із дзеркально-гладкою поверхнею; середня, коли на уламках мінералу чітко видно як площини спайності, так і нерівні злами; недосконала (або дуже недосконала), при якій площин спайності майже не видно, а злам уламків нерівний або мінерал розколюється за невизначеними напрямками. Спайність зазвичай відноситься до негативних ознак гірських порід як будівельних матеріалів. При досконалій спайності знижуються міцність і стійкість як самого мінералу, так і гірської породи, що містить його, утрудняється технологічна обробка.

Таблиця 3.3

Ступені відносної спайності мінералів

Ступінь спайності	Назва ступеня спайності	Характеристика спайності	Проекція площини спайності	Мінерали-еталони
I	Дуже досконала	Мінерал легко розколюється на тонкі листи з утворенням дзеркальних площин спайності		Слюда (мусковіт, біотит)
II	Досконала	Мінерал розколюється на пластини з утворенням поодиноких сходнок на площинах спайності		Гіпс, кальцит
III	Середня	Мінерал слабо розколюється на окремі блоки з утворенням багатоступінчастої поверхні		Авгіт, мікроклін
IV	Недосконала	Мінерал дробиться з утворенням зерен з нерівною поверхнею та малопомітними площинами		Кварц, олівін

Злам – форма поверхні розколу окремих мінералів або їх агрегатів, що складають гірські породи. Основні типи поверхонь зламу мінералів приведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Основні типи зламів мінералів

Тип зламу	Назва зламу	Характеристика поверхні зламу	Характерні мінерали
I	Дзеркально-рівний	Рівна, дзеркальна	Мінерали з дуже досконалою спайністю (мусковіт, біотит)
II	Ступінчастий	Ступінчаста в декількох напрямках	Мінерали з досконалою спайністю (флюорит, польові шпати)
III	Нерівний без дзеркальних поверхонь і сходинок	Нерівна без площин	Мінерали з незначною спайністю (берил, турмалін)
IV	Раковиста	Раковиста без площин спайності	Мінерали, у яких спайність відсутня (кварц, халцедон)
V	Занозистий	Занозиста аж до гачкуватої	Горці волокнистих і голчастих мінеральних агрегатів

Основні породоутворюючі мінерали. З багатьох мінералів лише близько 50 беруть участь в утворенні гірських порід. Відсоткове співвідношення породоутворюючих мінералів у складі гірських порід може бути різним. Так, наприклад, основними мінералами граніту є польові шпати (до 60%), кварц (до 40%), слюда, рогова обманка та авгіт (разом до 10%); Ангідрит майже повністю складається з однойменного мінералу.

До найголовніших породоутворюючих мінералів належать польові шпати, кварц, слюди, залізо-магнезійні мінерали, сульфати, карбонати.

Польові шпати – велика і важлива в промисловому відношенні група силікатів, що є основними породоутворюючими мінералами більшості вивержених (граніти, діорити, габро, лабрадорити), а також багатьох метаморфічних (гнейси, магматити) порід. За хімічним складом польові шпати являють собою алюмосилікати натрію, калію та

кальцію. Розрізняють калієві польові шпати (ортоклаз, мікроклін) та натрієво-кальцієві польові шпати (плагіоклази).

Ортоклаз – калієвий польовий шпат $K[AlSi_3O_8]$ рожево-червоного кольору, що має дві площини спайності, розташовані під прямим кутом один до одного, звідки й походить його назва.

Різновидом калієвих польових шпатів є *мікроклін* (грец. "мікрос" – маленький та "клінайн" – кут, що характеризує малий кут між площинами спайності). Це мінерали білого, жовтого чи червоного кольору, що мають найчастіше кристали призматичної форми. Ортоклаз і мікроклін можуть заміщати один одного в породах або бути присутніми одночасно.

Плагіоклази – ряд натрієво-кальцієвих алюмосилікатів від білого до темно-сірого кольору, мінерали якого є ізоморфною сумішшю альбіту $Na[AlSi_3O_8]$ та анортиту $Ca[AlSi_2O_8]$. Відсотковий вміст альбіту та анортиту в плагіоклазі визначає його назву. Так, наприклад, за вмістом анортиту, %:

Альбіт	1...10	Лабрадор.....	51...70
Олігоклаз.....	11...30	Бітовніт.....	71...90
Андезін.....	31...50	Анортит.....	91...100

Блиск у польових шпатів скляний, твердість 6...6,5 за шкалою Мооса; спайність досконала за двома напрямками, дійсна густина 2500...2700 kg/m^3 . Будучи породоутворюючими компонентами, польові шпати збільшують твердість та міцність порід, польовошпатові різновиди останніх широко застосовуються в будівництві і у промисловості будівельних матеріалів.

Кварц – SiO_2 – найчисленніший представник класу оксидів та гідроксидів. Зустрічається у вигляді трьох основних модифікацій: α -кварц, тридиміт і кристобаліт. Утворення кварцу пов'язане як з магматичними процесами в надрах землі, так і з випаданням з холодних розчинів на її поверхні. Найбільш вивченим є α -кварц, який називають просто кварцем. Він стійкий за температури нижче 573° С.

Тридиміт стійкий у температурному інтервалі від 870 до 1470° С, а *кристобаліт* – при температурі нижче 1713° С.

Властивості цих модифікацій залежать від щільності пакування іонів кисню в кремнекисневих каркасах. При одному і тому ж способі зчеплення кремнекисневих тетраедрів один з одним через їх вершини між тетраедрами з'являються порожнини, які в низькотемпературному кварці мають малі розміри, а в високотемпературних, більш рихло побудованих тридиміті і кристобаліті, вони більші. Тому α -кварц значно щільніший, ніж тридиміт і кристобаліт, і твердіший, ніж останні. У прямій залежності від будови перебувають і оптичні характеристики кварцу.

Звичайний колір кварцу – молочно-білий чи сірий. Прозорий кристалічний різновид кварцу називають гірським кришталем, чорний – моріоном, фіолетовий – аметистом. Блиск у мінералу скляний, спайність дуже недосконала, злам раковистий.

Кварц є хімічно стійким мінералом і накопичується у вигляді потужних осадових відкладень (піски, піщаники). Він один із найпоширеніших мінералів земної кори, що входить до складу гранітів, кварцитів, піщаників, діоритів та ін.

Слюди – група мінералів, що являють собою алюмосилікати шаруватої структури і мають дуже досконалу спайність в одній площині, тобто здатні розщеплюватися на найтонші пластинки (листочки), що відрізняє їх від інших мінералів. Блиск у них скляний, твердість 2,5...3, розмір пластинок до 1...1,5 мм. Слюди входять до складу багатьох вивержених, осадових та метаморфічних порід. Найбільш поширені два види слюд: *біотит* – чорна залізисто-магнезійна слюда з дійсною густиною 3,0...3,3 г/см³ та *мусковіт* – прозора калієва слюда з дійсною густиною 2,77...3,10 г/см³. При вивітрюванні слюди розшаровуються, знижуючи цим міцність гірських порід і прискорюючи їх руйнування.

Гідрослюди – слюдоподібні мінерали, що містять значну кількість молекул води. Вони є результатом вивітрювання мусковіту, біотиту та інших мінералів групи слюд і розглядаються як проміжні сполуки між слюдами та глинистими мінералами шаруватої структури. Серед цих мінералів найбільш практичне значення має *вермікуліт*. Він має низьку твердість

(1...1,5) і густину (2,4...2,7 г/см³), досконалу спайність і здатний поділятися на тонкі гнучкі непружні пластинки. При температурі близько 1000° С його молекулярна вода перетворюється на пару з утворенням внутрішнього тиску, під впливом якого відбувається розшарування шаруватих пакетів та їх поділ. Утворення величезної кількості повітряних прошарків у кристалічній решітці супроводжується сильним (у 15...25 разів) збільшенням об'єму спученого вермікуліту та зменшенням його середньої густини до 100...300 кг/м³. Спучений вермікуліт є гарним теплоізоляційним та звукопоглинаючим матеріалом.

Залізо-магнезійні силікати – група темно забарвлених мінералів, що входять до класу силікатів, які є складовою основних та ультраосновних вивержених порід – габро, діабазів, базальтів. Ці мінерали відрізняє підвищена дійсна густина (3,20...4,35 г/см³), а також висока ударна в'язкість, завдяки якій породи, що їх містять, мають меншу крихкість. Їх твердість 5,5...7; колір – від темно-зеленого до чорного залежно від наявності заліза у їх складі. Найбільш поширені мінерали цієї групи: *піроксени*, *амфіболи*, *олівіни*. Характерним представником піроксенів є авгіт, що у великій кількості входить до складу габро. Серед амфіболів найбільш значний мінерал – *рогова обманка* – має скляний блиск, колір – від зеленого до бурого; у невеликих кількостях входить до складу гранітів. *Олівін* – мінерал оливково-зеленого кольору, має скляний жирний блиск, раковистий злам, спайність недосконалу. Олівін входить до складу діабазів, базальтів, з нього майже повністю складаються дуніти.

Основою структури *сульфатів* є тетраедричні аніонні групи (SO₄)²⁻, які, зв'язуючись одна з одною за допомогою різних катіонів, молекул води та ін, утворюють різноманітні острівні, каркасні, ланцюжкові, шаруваті структури. Сульфати характеризуються невисокою твердістю та міцністю, високою спайністю, світлим забарвленням.

Гіпс CaSO₄·2H₂O – кристалічний мінерал, що зазвичай утворює у природі величезні скупчення гіпсових порід. Він має білий колір з різноманітними відтінками, скляний, іноді матовий

блиск, малу твердість (1,5...2), низьку густину (2,3 г/см³), дуже досконалу спайність і листуватий злам, відрізняється крихкістю. Порівняно добре розчиняється у воді з максимумом розчинності при температурі 37...38° С та зниженням її до мінімуму при 107°С і вище, що пояснюється утворенням нової сполуки – напівгідрату CaSO₄·0,5H₂O. У генетичному відношенні гіпс відноситься до типових хімічних осадів і утворює гірську породу – гіпсовий камінь. Разом з ангідритом широко використовується для отримання в'язучих речовин.

Ангідрит CaSO₄ — безводний і більш твердий різновид гіпсу, що зовні нагадує мармур. Має блакитно-білий колір зі скляним блиском, невисоку твердість (3...3,5), густину близько 3 г/см³, досконалу спайність і листуватий злам. Легко приєднує у природних умовах воду, переходячи у гіпс зі значним (до 30%) збільшенням об'єму. Є породотворюючим компонентом у породах однойменної назви.

Барит (важкий шпат) BaSO₄ – дуже поширений після ангідриту мінерал з табличастою формою кристалів. Він утворює грубозернисті щільні маси білого та сірого кольору зі скляним блиском, невисокою твердістю (2,5...3,5), досконалою спайністю, нерівним зломом і характерною для нього крихкістю. Відрізняється слабким пропусканням рентгенівських променів, внаслідок чого використовується для виробництва спеціальних бетонів, а також для кераміки та в хімічній промисловості.

Основою кристалічної структури *карбонатів* є комплексні аніони (CO₃)²⁻, які, зв'язуючись один з одним, можуть утворювати ланцюгові, шаруваті або каркасні структури. У кристалічних ґратках вони беруть участь як самостійні елементи, які не розпадаються навіть при розчиненні мінералу.

Кальцит CaCO₃ – найхарактерніший представник класу карбонатів, один із найпоширеніших мінералів у земній корі. Зустрічається у вигляді кристалів різної форми, безбарвних та молочно-білого кольору з різними відтінками. Блиск у нього скляний, твердість близько 3, дійсна густина 2,6...2,85 г/см³, має досконалу спайність. Кальцит малорозчинний у воді, але під впливом вуглекислоти, що часто міститься у воді (наприклад, ґрунтової), він переходить у бікарбонат кальцію:

$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, який розчиняється у воді приблизно в 100 разів легше, ніж сам кальцит. Тому породи, що містять кальцит, швидко руйнуються при контакті з водою, насиченою вуглекислою. Входить до складу вапняків, мармурів, травертинів та ін.

Магnezит MgCO_3 – мінерал, близький за властивостями до кальциту, але рідше зустрічається в природі. Твердість його 3,5...4, дійсна густина $3,0 \text{ г/см}^3$. У природі зустрічається у вигляді суцільних мармуроподібних (кристалічних) та щільних (аморфних) мас, які мають велике промислове значення, особливо при виробництві високовольтних виробів. Складає ідентичну гірську породу.

Доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – карбонат сірувато-білого кольору з різними відтінками, що за властивостями займає проміжне положення між кальцитом і магнезитом. Блиск у нього скляний, твердість 3,5...4, досконала спайність, густина $2,80...2,95 \text{ г/см}^3$. Зустрічається у вигляді щільних мармурових мас. Доломіт широко поширений у природі як породоутворюючий компонент ідентичних за назвою гірських порід та доломітизованих вапняків.

3.2. Гірські породи

Класифікація гірських порід. За походженням, пов'язаним з умовами утворення, гірські породи класифікуються на три групи: вивержені або магматичні (первинні), осадові (вторинні) та метаморфічні (видозмінені). У своїй основі всі групи гірських порід утворилися з магми – складного силікатного розплаву, що виникає у земній корі в умовах високої температури.

Вивержені гірські породи утворилися безпосередньо з магми внаслідок її охолодження та застигання. Вони становлять близько 90% земної кори. Залежно від умов охолодження магми серед вивержених порід розрізняються глибинні, або інтрузивні (лат. *intrusio* – впровадження) і вилиті або ефузивні (лат. *effusio* – вилив) породи.

Глибинні породи виникли в результаті поступового остигання високотемпературної магми в надрах земної кори при високому тиску. У цих умовах всі складові магми встигли викристалізуватися, а самі кристали досягли значних розмірів, завдяки чому з неї утворилися масивні щільні породи з повнокристалічною структурою (граніти, габро, діорити та ін.), що залягають, як правило, великими масивами.

Вилиті породи сформувалися у верхніх шарах земної кори внаслідок вулканічного виверження магми і в умовах швидкого охолодження при низькому тиску. Кожній глибинній гірській породі відповідає вилита порода, яка утворилася з тієї ж магми, що і глибинна, внаслідок чого їх хімічний склад близький.

У хімічному складі вивержених гірських порід найбільше значення має кремнезем SiO_2 . За ним йдуть глинозем (Al_2O_3), оксид магнію (MgO), оксиди заліза, натрію, калію та інших елементів. З мінералів переважають кварц та силікати (польові шпати, піроксени, амфіболи, слюди та ін.).

Залежно від вмісту кремнезему вивержені породи класифікують на кислі, середні, основні та ультраосновні (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Класифікація вивержених гірських порід за вмістом кремнезему

Хімічні назви порід	Вміст SiO_2 , %	Види порід		
		глибинні	вилиті (аналоги глибинних)	
			древні	молоді
Кислі	Більше 65	Граніт	Кварцовий порфір, вулканічний туф	Ліпарит
Середні	52...65	Сієніт, діорит	Ортоклазовий порфір, порфірит	Трахіт, андезит
Основні	40...52	Габро	Діабаз	Базальт
Ультра основні	Менше 40	Піроксеніт, перидотит, дуніт	–	підкрит

Ця класифікація має велике практичне значення з позицій виявлення закономірностей зміни властивостей вивержених порід залежно від вмісту кремнезему. Так, зі зменшенням його змісту збільшується густина порід, знижується їх температура плавлення, змінюється забарвлення від світлого до темного, полегшується обробка каменю. При високому вмісті кремнезему в породі він випадає у вигляді зерен кварцу – дуже твердого мінералу, що ускладнює механічну обробку каменю.

Осадові гірські породи – це продукти руйнування та перевідкладення вивержених та метаморфічних гірських порід.

Осадові гірські породи складають верхні шари літосфери, покриваючи своєрідним чохлам породи магматичної та метаморфічної груп. У загальному обсязі земної кори вони становлять лише 1%, займаючи при цьому близько 70...75% всієї її площі. Потужність товщі осадових порід коливається в дуже широких межах – в одному місці вона дуже мала, в інших обчислюється кілометрами. Так, наприклад, товща осадових утворень на дні Чорного моря сягає 14000 м.

Залежно від умов утворення розрізняють осадові *породи механічного, хімічного та органічного походження*. Загальна їх особливість – шаруватість залягання, пов'язана з періодичною зміною умов утворення.

Породи механічного походження відкладалися у водоймах чи на поверхні землі внаслідок руйнації вивержених порід та їх наступного перевідкладення. Вони поділяються на сипкі та зцементовані відкладення. До сипких матеріалів на основі осадових порід відносяться пісок, глина, гравій, галька, валуни. Зцементовані відкладення сформувалися внаслідок цементації сипких порід. До найбільш характерних представників зцементованих відкладень належать: піщаник (з кварцових пісків, зв'язаних кремнистим або вапняним цементом), брекчія (зі зцементованого щебеню), конгломерат (зі зцементованої гальки).

Породи хімічного походження виникли в процесі висихання озер та заток, що відокремилися від морських басейнів, внаслідок випадання в осад різних сполук. До них належать: гіпсовий камінь, травертин, доломіт, ангідрит, барит.

Загальна особливість таких порід – порівняно підвищена розчинність у воді, тріщинуватість, пористість.

Породи органічного походження (органогенні) утворилися внаслідок життєдіяльності рослинних та тваринних організмів. До них належать вапняк, діатоміт, трепел, крейда.

Метаморфічні гірські породи утворювалися шляхом перетворення вивержених і осадових гірських порід на новий вид каменю під впливом різних геологічних факторів – підвищеної температури, тиску, хімічно-активних речовин. У загальному обсязі земної кори вони становлять 4%. Метаморфічні зміни можуть бути настільки сильними, що змінюється не лише зовнішній вигляд породи, але і її структура, мінералогічний та хімічний склад. Повна чи часткова перекристалізація порід часто призводить до появи нових мінералів. Серед метаморфічних порід розрізняють масивні (зернисті) породи (кварцити, мармури) та сланцеві (гнейси, сланці). Гнейси належать до метаморфічних вивержених порід, а кварцити, мармури та сланці – до метаморфічних осадових.

Генетична класифікація гірських порід, що найбільш широко використовуються в будівництві, представлена на рис. 3.4.

Структура та властивості гірських порід. Кожна гірська порода має специфічну внутрішню будову, що визначається структурними та текстурними особливостями.

Структура гірської породи зумовлена розміром, формою та взаємним розташуванням складових частин, що утворюють породу. Структури бувають кристалічні, порфірові, уламкові, склуваті, оолітові та ін.

Породи з *кристалічною структурою* складаються або з повних за формою кристалів, або з неповних кристалів, так званих кристалічних зерен (у цьому випадку структуру називають *зернисто-кристалічною*). Кристалічну структуру мають кварцити, мармури, зернисто-кристалічну – граніти, сієніти.

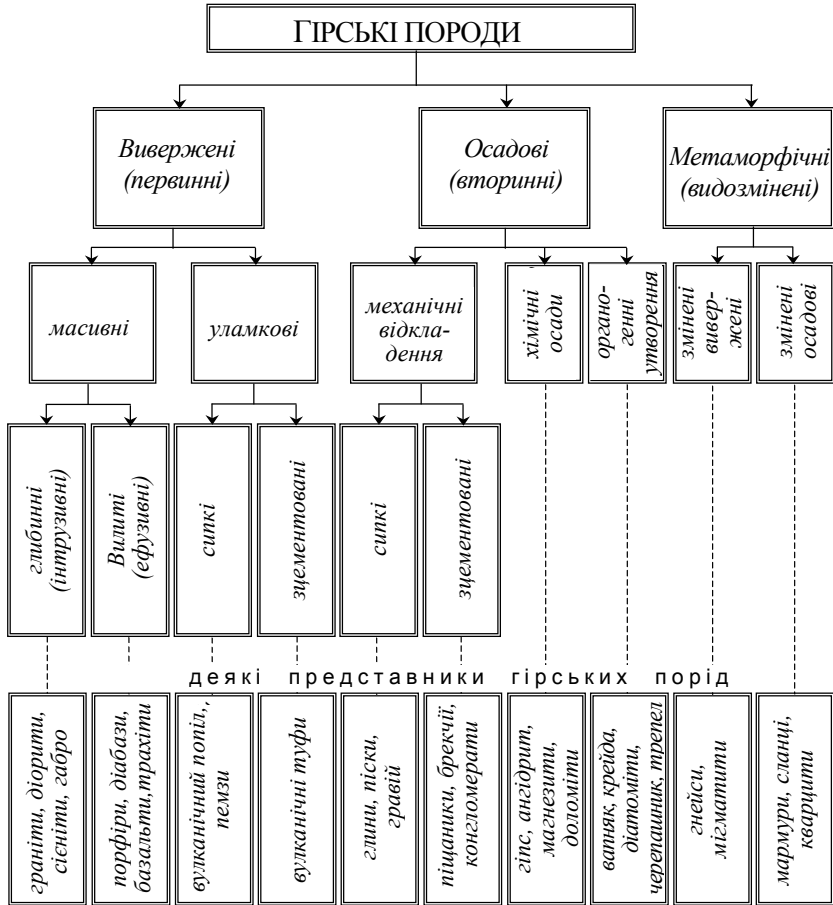


Рис. 3.4. Генетична класифікація гірських порід

Розрізняють повнокристалічну структуру (наприклад, у граніту) та неповнокристалічну (наприклад, у деяких напівкристалічних вапняків). Крім того, виділяють крупнозернисту, середньозернисту та дрібнозернисту структури (наприклад, у гранітів).

У породах кристалічної або зернисто-кристалічної структури (на відміну від зернистих і порфірових структур)

кристали або зерна зрослися один з одним безпосередньо, без будь-якої в'язучої речовини.

У породах *порфірової структури* окремі кристали різних розмірів з'єднані між собою значною кількістю щільної, тонкозернистої або склуватої речовини (наприклад, у порфірів). Кристалічні породи, подібні за структурою до порфірів, називаються порфіроподібними. Серед дрібних зерен кристалів у структурі цих порід виділяються великі зерна, ніби вкраплені в породу. Однак, на відміну від порфіру, зерна тут зрослися безпосередньо одне з одним без проміжної цементуючої речовини.

Породи *уламкової структури* складаються з уламків інших порід, що раніше утворилися, а потім зруйнувалися. Залежно від крупності уламків, що утворюють породу, розрізняють грубоуламкову та дрібноуламкову структури.

Склувата структура характерна для порід, що не мають кристалів і нагадують штучне скло (обсидіан, базальт).

Олітова структура зустрічається в осадових породах, що зберегли у своєму складі залишки дрібних організмів – раковини, скелети (наприклад, вапняки-черепашники).

Крім поняття "структура" в петрографії використовується термін *текстура*, що характеризує взаємне розташування складових частин породи у просторі без урахування форми та розміру цих частин. Текстури поділяються на масивні, лінійно-паралельні, смугасті, шаруваті, пористі. Текстура істотно впливає на довговічність та декоративні якості гірських порід.

Вивержені породи. *Глибинні породи* мають високі показники міцності, середньої густини, а також незначну пористість, з якою пов'язані дуже низьке водопоглинання, висока теплопровідність та морозостійкість. До найголовніших глибинних порід належать граніт, сієніт, діорит, габро і лабрадорит.

Граніти – найпоширеніші глибинні породи з яскраво вираженою зернисто-кристалічною структурою та масивною текстурою (рис. 3.5). Вперше термін "граніт" був застосований у літературі італійським мінералогом Андреа Цезальпіно в 1596 р. Граніти складаються з польових шпатів (зазвичай 40...60%),

кварцу (20...40%), слюди, залізисто-магнезійальних силікатів - рогової обманки, амфіболів, рідше піроксенів (до 10%), які надають світло-сіре, м'яко-червоне забарвлення цим породам. За величиною зерен розрізняють три структури гранітів: дрібнозернисті (до 2 мм) (рис. 3.6,а), середньозернисті (від 2 до 5 мм), крупнозернисті (понад 5 мм) (рис. 3.6,б). При великій кількості кварцу граніти набувають високих твердості та крихкості, а зі збільшенням вмісту рогової обманки стають більш в'язкими, проте легше вивітрюються, особливо за наявності тріщин. Дрібнозернисті різновиди відрізняються вищими густиною і міцністю та менш схильні до процесів вивітрювання. Границя міцності гранітів при стиску коливається від 90 до 280 МПа, при розтягу від 2 до 7,5 МПа, а середня густина становить 2600...2900 кг/м³. Вони є породами з вмістом пор до 1,5% та незначним водопоглинанням (до 0,5%). Граніти характеризуються високими морозостійкістю та опором до стирання, порівняно легко піддаються механічній обробці (переробці на вироби, шліфуванню та поліруванню), хоча остання з підвищенням вмісту слюди ускладнюється. Граніти недостатньо вогнестійкі: при нагріванні до 900° С і вище вони різко знижують міцність у зв'язку з поліморфними перетвореннями кварцу.

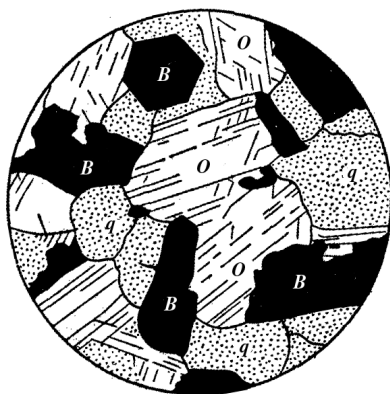


Рис. 3.5. Повнокристалічна структура граніту:
О – ортоклаз; В – біотит; q – кварц

Завдяки високим механічним показникам і експлуатаційним властивостям, граніти знаходять широке застосування у будівництві.

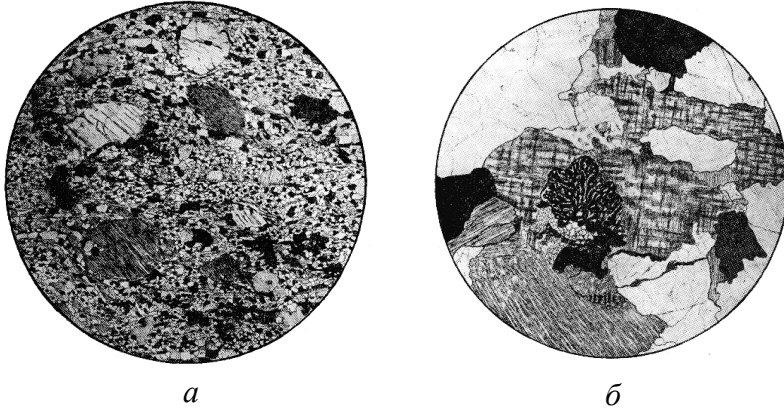


Рис. 3.6. Структури дрібнозернистого (а) та крупнозернистого (б) гранітів

Сієніти – глибинні зернисто-кристалічні породи, що відрізняються від гранітів відсутністю (або незначним вмістом) вільного кварцу і, як наслідок, кращою оброблюваністю, а також менш чітко вираженою зернистістю. Сієніти зазвичай темніші за граніти за рахунок більшого вмісту в них рогової обманки та біотиту (до 25%). Колір сієнітів сірий, темно-сірий, сіро-блакитний, темно-рожевий. Середня густина їх приблизно 2700 кг/м^3 , границя міцності при стиску до 220 МПа; структура зазвичай середньозерниста, текстура масивна. Область застосування сієнітів у будівництві та ж, що й у гранітів, проте обсяги використання обмежені через нечисленність родовищ цього каменю.

Діорити – глибинні зернисто-кристалічні породи, що складаються в основному з плагіоклазу (до 75%) та рогової обманки (рис. 3.7). Колір діоритів від сірого до темно-зеленого та чорного. Середня густина їх $2700\text{...}2900 \text{ кг/м}^3$, границя міцності при стиску (150...300 МПа) в середньому вища, ніж у

гранітів і сієнітів. Структура дрібно-, середньо- та крупнозерниста, текстура масивна. Діорити відрізняються високою в'язкістю, підвищеним опором удару та стиранню, а також стійкістю проти вивітрювання. З глибинних порід діорити поступаються у легкості обробки лише сієнітам. Властивості діоритів дозволяють використовувати їх як матеріали, що протидіють різним вібраційним впливам (підпірні камені, фундаменти мостових споруд та ін.), а також застосовувати як цінний декоративний матеріал. При обробці діоритам надають в основному фактуру сколювання, застосовують виробу на їх основі для зовнішнього облицювання будівель. Найбільш декоративними вважаються темно-сірі діорити з інтенсивно вираженим зеленуватим відтінком або чорні.



Рис. 3.7. Структура діориту

Габро – глибинні зернисто-кристалічні породи, що складаються з плагіоклазу (до 70%), рогової обманки та біотиту (рис. 3.8). Колір габро від темно-сіро-зеленого до чорного, середня густина 2800...3100 кг/м³, границя міцності при стиску 200...300 МПа. Структура дрібно-, середньо- та крупнозерниста, текстура зазвичай масивна. Габро відрізняється підвищеною в'язкістю та стійкістю проти вивітрювання. Застосовується в дорожньому будівництві та як облицювальний камінь (переважно дрібнозернисті зеленувато-чорні та чорні різновиди габро).

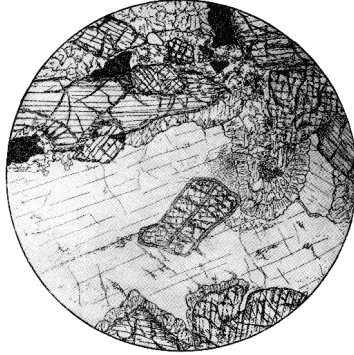


Рис. 3.8. Крупнозерниста структура габро

Лабрадорити – глибинні зернисто-кристалічні породи (рис. 3.9), генетично пов'язані з габро, головною складовою яких є плагіоклаз лабрадор. За кольором та особливостями мінералогічного складу виділяють два основних типи лабрадоритів: темні та світлі

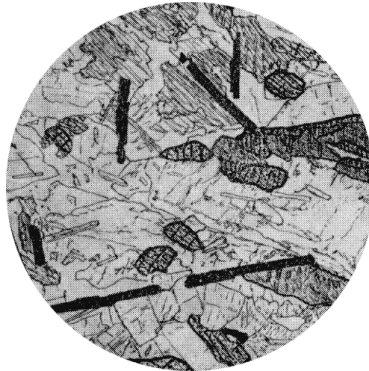


Рис. 3.9. Безортоклазовий лабрадорит

Найбільш поширені темні лабрадорити. Середня густина їх 2900 кг/м^3 , границя міцності при стиску $100\text{...}180 \text{ МПа}$. Структура лабрадоритів переважно крупнозерниста, через що вони при розколюванні дають нерівну поверхню, що ускладнює обробку сколюючим інструментом. У той же час, лабрадорити

досить добре піддаються різанню та шліфуванню. Характерна особливість лабрадоритів – *іризація* (оптичний ефект райдужного кольорового сяйва). Деякі різновиди лабрадориту містять до 2000...3000 іризуючих кристалів розміром до 60...80 мм у поперечнику на 1 м² поверхні.

Лабрадорити застосовуються для зовнішнього та внутрішнього облицювання, покриттів підлог, деталей пам'ятників головним чином у полірованій фактурі, рідше у фактурах сколювання.

Виліті породи є аналогами глибинних за складом, але сильно відрізняються від них за структурними та текстурними особливостями. Наявність неповнокристалічної та склуватої структур, а також немасивної часто пористої текстури несприятливо відбивається на стійкості їх до вивітрювання і стабільності показників міцності. Однак серед них виявляється чимало щільних і міцних різновидів, що широко застосовуються у будівництві, серед них: порфіри, андезити, діабази та базальти.

Порфіри мають два різновиди: кварцовий (аналоги гранітів) і безкварцовий (аналоги сієнітів). Колір порфірів від червоно-бурого до сірого із різноманітними відтінками. Середня густина їх 2400...2500 кг/м³, границя міцності при стисканні 120...130 МПа. Характеризуються порфіровою структурою (рис. 3.10), тобто наявністю вкраплень в основній дрібнозернистій масі. Порфіри поступаються гранітам і сієнітам у міцності, довговічності, опорі стиранню.

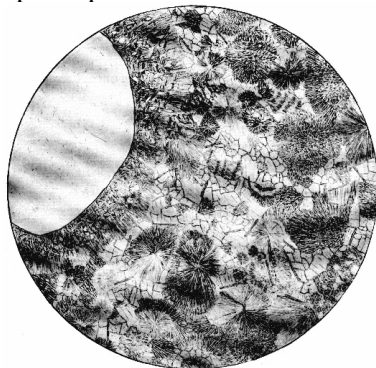


Рис. 3.10. Структура кварцового порфіру

Андезити – аналоги діоритів темно-сірого або темно-червоного кольорів. Відрізняються пористою текстурою та порфіровою структурою з вкрапленнями плагіоклазів або рогової обманки. Середня густина їх 2700...3100 кг/м³, границя міцності при стисканні від 140 до 250 МПа. Андезити використовуються як дорожній камінь; пористі легкі різновиди йдуть на виготовлення стінового матеріалу, із щільних андезитів отримують кислотостійкі вироби.

Діабази – вилиті аналоги габро, мають приховано кристалічну структуру (рис. 3.11), характерну тим, що проміжки між переплетеними кристалами основного плагіоклазу (лабрадора) заповнені дрібнозернистою авгітовою масою. Колір їх від темно-сірого до чорного, іноді із зеленуватим відтінком. Діабази відрізняються великою в'язкістю і малим стиранням. Середня густина порід 2900...3100 кг/м³, границя міцності при стиску близько 250 МПа, а в окремих різновидів 400 МПа. Обробка їх утруднена через значну в'язкість.

Область використання діабазів у будівництві: архітектурно-будівельні вироби для зовнішнього облицювання будівель, бортові камені, бруківка. Висока кислотостійкість дозволяє застосовувати ці породи як матеріал для кислототривкого футерування. Діабази (як і базальти) можуть успішно використовуватися для одержання кам'яного лиття.



Рис. 3.11. Діабаз

Базальти – вилиті аналоги габро темно-сірого або чорного кольорів з синюватим відтінком (рис. 3.12). За структурою базальти залежно від умов остигання можуть бути склуваті або скритокристалічні. Довговічність їх неоднакова і залежить від петрографічного складу, характеру структури та пористості. Найбільш довговічні породи з мінімальним вмістом кристалічної фази.

Базальти здебільшого є щільними та високоміцними породами, проте серед них є також пористі різновиди. У базальтах часто зустрічаються різні включення (ксеноліти), що знижують їх якість як будівельних матеріалів. Вони є твердими і одночасно крихкими породами, що важко обробляються; їх міцність варіюється в широких межах від 100 до 500 МПа і у зв'язку з великим вмістом скла може різко падати; середня густина становить 3000...3300 кг/м³. Найбільш цінними вважаються дрібнозернисті базальти, що не містять скла та олівіну. Базальти є хорошими кислототривкими та електроізоляційними матеріалами і високо цінуються як сировина для кам'яного лиття. Литий камінь використовується для отримання оздоблювальних виробів, труб, хімічної апаратури, що відрізняються кислототривкістю, високою міцністю та довговічністю.



Рис. 3.12. Структура базальту

Вулканічні туфи – пористі породи, що утворилися з ущільненого та зцементованого вулканічного попелу (рис. 3.13). Вони різні за будовою і характеризуються непостійними хімічними та фізико-механічними властивостями. Найбільш цінними вважаються каменеподібні туфи з підвищеним вмістом розчинного кремнезему – *траси*, які використовуються як гідравлічні добавки до цементу.

Вулканічні туфи відрізняються стійкістю до вивітрювання, малою теплопровідністю, гарною морозостійкістю, легко обробляються, але не поліруються. Їх відрізняє велика різноманітність забарвлень, що надає породі підвищеної декоративності. Міцність їх становить 5...20 МПа, більш щільних – до 50 МПа, а середня густина 800...2000 кг/м³.

У сучасному будівництві туфи застосовуються як місцеві матеріали у вигляді стінових каменів і блоків, бутового каменю а також як облицювальні плити переважно для зовнішньої обробки будівель.



Рис. 3.13. Вулканічний туф

Осадкові породи. Осадкові породи різко відрізняються від порід вивержених як за своїм складом, так і за структурою. Для більшості осадових порід характерна шарувата структура та значна пористість. Остання особливо важлива, тому що дуже

впливає на фізико-механічні властивості порід: міцність, щільність і середню густину, водопоглинання, морозостійкість та ін. Осадкові породи відрізняються різноманіттям структур із широким варіюванням форми, розмірів частинок та їх співвідношення у різних представників. Для них характерна значна різноманітність мінеральних компонентів. Серед породоутворюючих мінералів зустрічаються осажені з водних розчинів карбонати, сульфати, водний кремнезем; вторинні (глинисті) продукти вивітрювання материнських порід – каолінит, монтморилоніт; слюдяні мінерали, гідроксиди Al і Fe, реліктові мінерали, що збереглися без зміни, – магматичний кварц, польові шпати, а також уламки порід різного генезису та залишки організмів.

Породи *уламкового (механічного) походження* є продуктами механічного руйнування материнських порід та складаються переважно з уламків стійких до вивітрювання мінералів. Вони поділяються на грубо-, середньо- (піщані), дрібно- (пилуваті) та тонкоуламкові (глинисті). Серед них лише глинисті породи є продуктами хімічного розкладання материнських порід, інші ж породи складені уламками, що не зазнали суттєвого вивітрювання. Незалежно від розмірів частинок уламкові породи можуть бути сипкими чи зцементованими.

Найкрупніші механічні відклади утворюють валуни (понад 300 мм) та булижники (150...300 мм). Гравій представлений обкоченими зернами розмірами від 5 до 150 мм.

Піщані (середньоуламкові) породи є сипкою сумішшю зерен з розмірами 0,1...1 мм. Їх прийнято розділяти за крупністю зерен на крупнозернисті з діаметром частинок 0,5...1 мм; середньозернисті – 0,25...0,5 мм; дрібнозернисті – 0,1...0,25 мм. За мінералогічним складом піски можуть бути моно- та полімінеральні. Найбільш поширеною мономінеральною породою є кварцовий пісок. У складі полімінеральних пісків найчастіше зустрічаються найстійкіші до вивітрювання мінерали – кварц, польові шпати, слюди, магнетит.

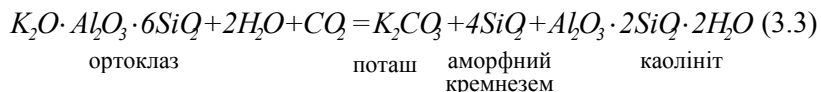
Найбільшою чистотою та однорідністю зерен відрізняються морські та річкові піски. Шкідливою домішкою

до пісків є глинисті та пиловаті фракції (0,005...0,05 мм). Піски є сировиною для отримання скла, бетонів та розчинів, використовуються для дорожнього покриття, в абразивному виробництві.

Пиловаті (дрібноуламкові) породи складаються з частинок розміром від 0,01 до 0,1 мм і відрізняються від піщаних вмістом більш дрібних частинок. Представником цих порід є *лес* – світлозабарвлена пориста (до 50%) порода, що містить кварц, польові шпати, кальцит і до 50% глинистих мінералів. Використовуються у цементній промисловості як добавка до бетонів, у виробництві цегли, черепиці та ін.

Глинисті (тонкоуламкові) породи складаються більш ніж наполовину з найдрібніших (менше 0,001...0,01 мм) лускоподібних частинок глинистих мінералів, серед яких не менше 25% мають розміри менше 0,001 мм. Глини утворюються при вивітрюванні польовошпатових та деяких інших силікатних порід і складаються переважно з глинистих мінералів типу каолініту, монтморилоніту та гідрослюд з домішками кварцу, слюди, вторинного кальциту, опалу та ін. Вони дуже широко поширені на земній поверхні та становлять 50% загального об'єму осадових гірських порід.

Залежно від переважання того чи іншого вторинного (глинистого) мінералу у складі глинистих порід останні можуть бути: каолінітовими, монтморилонітовими та гідрослюдистими. Каолінітові глини складаються в основному з каолініту і є продуктами хімічного розкладання алюмосилікатів під дією води та вуглекислого газу. Процес каолінізації польових шпатів схематично представляється в наступному вигляді:



До групи глинистих порід тісно примикають *аргіліти* – щільні, зневоднені, частково перекристалізовані глини. Одним з різновидів аргілітів є глинисті сланці.

Глинисті породи широко використовуються у керамічній промисловості.

Зцементовані уламкові породи утворилися шляхом цементації сипких порід різноманітними хімічними речовинами. Найбільш міцним є кремнеземистий цемент (вторинний кварц, опал, халцедон), менш міцні залізистий (лимоніт), карбонатний (кальцит) і малою здатністю цементу відрізняється глинистий цемент.

За структурою розрізняють такі основні типи цементації (рис. 3.14):

- а) базальний – окремі уламки не стикаються один з одним, а як би плавають у масі цементу. Цементация такого типу дуже міцна;
- б) контактний – цемент розвинений лише у місцях зіткнення зерен, цементация неміцна;
- в) поровий – цементом заповнені порожнечі між обломками;
- г) обростання – уламки зовні покриваються облямівкою новоутворень, за рахунок яких здійснюється цементация.

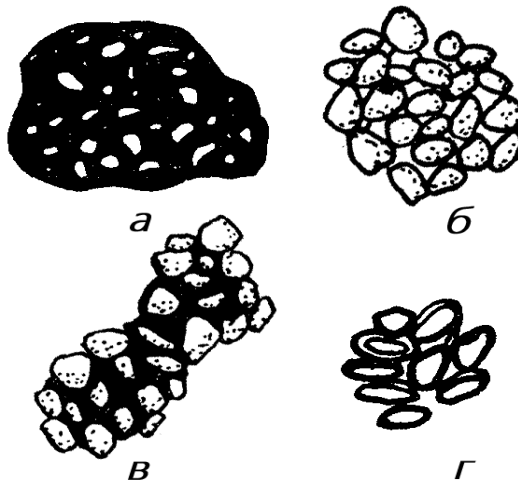


Рис. 3.14. Типи цементації осадових порід:

а – базальний; б – контактний; в – поровий; г – обростання

Серед зцементованих уламкових порід найбільше значення у будівництві мають *піщаники* (рис. 3.15), тобто зцементовані кварцові піски.

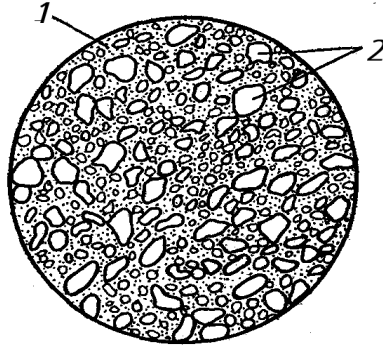


Рис. 3.15. Зерниста структура піщаника:
1 – цементуюча речовина; 2 – зерна піску

Залежно від цементуючої речовини розрізняють піщаники глинисті, мергелисті, вапнякові, кремністі, бітумні і ін. Забарвлення піщаникам надають цементуючі речовини. Для будівництва найчастіше використовують кремністі і вапнякові піщаники. Перші зцементовані кремнеземом, другі – кальцитом. Найбільш стійкі і міцні кремністі піщаники – границя міцності їх при стиску досягає 250 МПа. Внаслідок великої середньої густини(до 2700 кг/м³) і високої теплопровідності піщаників їх можна застосовувати лише для стін неопалювальних будівель, фундаментів, підпірних стінок, набережних, для влаштування сходів і тротуарів, а особливо стійкі – для облицювання будівель і споруд (опор мостів і ін.). Піщаники використовують також у вигляді щебеню і буту; щебінь застосовують для приготування бетону, в дорожньому будівництві.

Конгломерати та брекчії – уламкові породи карбонатного, рідше силікатного складу у вигляді відповідно гальки або щебеню, зв'язаних природним цементом в монолітну масу. Середня густина їх 2600...2850 кг/м³, міцність при стиску від 50 до 160 МПа. Різні забарвлення включень надають конгломератам і брекчіям високу декоративність, що дозволяє їх використовувати як облицювальний матеріал. Вони також застосовуються в дорожньому будівництві.

Породи хімічного походження (хемогенні) утворилися в результаті випадання з водних розчинів різних речовин,

головним чином карбонатного і сульфатного складу. Важливою структурною ознакою цих порід є форма та розміри зерен з характерною для них появою оолітів – зерен округлої або еліпсоїдної форми розміром 1...5 мм та сферолітів – кристалічних агрегатів голчаної будови. Текстури хімічних порід аналогічні уламковим. Забарвлення їх залежить від домішок.

До карбонатних порід належать *вапняки*, *доломіти* та *магнезити*. Пороутворюючими мінералами вапняків слугують кальцій або арагоніт (CaCO_3), доломітів і магнезитів – мінерали $\text{CaMg}(\text{CaCO}_3)_2$ і MgCO_3 . Пористість зцементованих вапняків не перевищує десятих долей відсотка, а в слабозцементованих може досягати 20% і вище. Середня густина вапняків змінюється в межах 1900...2600 кг/м^3 , знижуючись до 1000 кг/м^3 в сильнопористих і кавернозних різновидах; границя міцності при стиску 10...100 МПа.

Оолітові вапняки складаються з оолітів кальциту, рівномірно занурених в цементуючу масу CaCO_3 або, рідше, глини і щільно дотичних між собою (рис. 3.16). Вони – пористі, малостійкі до вивітрювання і недостатньо морозостійкі породи. Застосовують їх для виготовлення повітряного та гідравлічного вапна, цементу, рідше як стіновий матеріал.

Вапнякові туфи мають високопористу ніздрювату структуру, складаються з кальциту, що випадає з холодних і гарячих вуглекислих джерел при виході їх на поверхню землі. Вони відрізняються легкістю, невеликою середньою густиною до 1700 кг/м^3 і малою міцністю, зазвичай близько 10 МПа, хоча в щільних різновидів (*травертин*), вона може досягати 80 МПа. Вапнякові туфи застосовують як стіновий і декоративний матеріал.

Доломіти і магнезити за властивостями близькі до щільних вапняків. Доломіт використовують для виробництва в'язучих речовин (каустичного доломіту, вапна) вогнетривів, теплоізоляційних матеріалів, а також як будівельний камінь. Магнезити є сировиною для виробництва вогнетривких виробів і мінеральних в'язучих (каустичного магнезиту).



Рис. 3.16. Структура оолітового вапняку

Головними представниками сульфатних порід є *ginc* (*гіпсовий камінь*) і *ангідрит*. Мають зернистокристалічну структуру і утворені з мінералів однойменної назви з можливими невеликими домішками глини, піску, органічних речовин. Залежно від домішок забарвлені в білий, сірий, жовтуватий, коричневий колір. Характеризуються границею міцності при стиску близько 25 МПа і середньою густиною 2100...2300 кг/м³. Ангідрити – щільніші породи з границею міцності при стиску до 60 МПа, що залягають зазвичай спільно з гіпсом. Гіпс і ангідрит є сировиною для виробництва в'язучих, а також стінових і оздоблювальних матеріалів.

Породи *органогенного походження* утворилися в результаті біохімічних процесів з подальшим ущільненням і цементацією отриманих осадів.

Діатоміти (рис. 3.17) є слабо або зовсім нецементованими землистими породами, багатими на аморфний кремнезем, білого, жовтого, сірого і рожевого кольору. Діатоміти утворюються з діатомітових водоростей, що живуть в прісній і солоній воді. Макроскопічно вони схожі на крейду, і відрізняються підвищеною гідрофільністю. Діатоміти – легкі (середня густина 400...900 кг/м³) з високою (до 92%) пористістю породи.

Трепели за виглядом, складом і властивостями дуже схожі з діатомітами, проте містять аморфний кремнезем переважно у вигляді найдрібніших кульок опалу (аморфного мінералу,

утвореного гідроксидом кремнію). Відрізняються дещо більшою середньою густиною. Поряд з діатомітами характеризуються вогне- та кислотостійкістю, погано проводять звук і тепло, використовуються як адсорбенти, ізоляційні і фільтруючі матеріали.

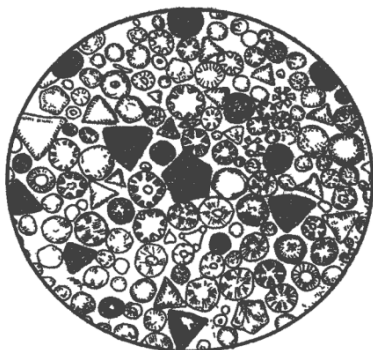


Рис. 3.17. Схематична будова діатоміту

Опоки – породи, утворені внаслідок ущільнення та цементування трепелів і діатомітів. Цементуючою речовиною є аморфний кремнезем, інколи карбонат кальцію. Середня густина 800...1600 кг/м³, міцність 1...10 МПа, як правило неморозостійкі. Застосовуються як стінові матеріали, заповнювачі та добавки для цементів.

Органогенні карбонатні породи складаються переважно з кальциту з домішками кремнезему, глинистих і піщаних часток та ін. Широко поширені *органогенні вапняки*, утворені шляхом накопичення продуктів життєдіяльності організмів на дні мілководних водоймищ: черепашники, коралові вапняки, крейда. Вони залягають пластами значної потужності в декілька десятків метрів. За ознакою текстури виділяються щільні, дрібно- та крупнопористі, а також кавернозні різновиди. У зв'язку з різною пористістю середня густина вапняків коливається від 1200 до 2800 кг/м³. Значні зміни властивостей викликаються також і вмістом глинистих домішок: границя міцності при стиску коливається від 1 до 80 МПа. Вони широко застосовуються у будівництві і промисловості будівельних

матеріалів як заповнювач, сировина для отримання в'язучих, вогнетривів, легких заповнювачів, стінових блоків.

Різновидом органогенних вапняків є *крейда* – мікрозерниста, слабозцементована м'яка порода, утворена найдрібнішими частками скелетів карбонатних водоростей та одноклітинних організмів. Вона широко застосовується у виробництві цементу, хімічній промисловості.

Мергелі є перехідними між карбонатними і глинистими породами. При вмісті глини до 50...75% утворюються глинисті мергелі, а при подальшому її збільшенні – вапнякові глини. Мергелі – тонкозернисті, нестійкі до хімічного вивітрювання породи з фізико-хімічними властивостями, що залежать від вмісту глини. Середня густина 2000...2500 кг/м³, границя міцності при стиску – близько 60 МПа. Мергелі використовують для виробництва цементів.

Метаморфічні породи. Метаморфічні породи займають проміжне місце між магматичними і осадовими породами, за мінералогічним складом вони ближчі до магматичних порід. З мінералів найчастіше зустрічаються: слюди, кварц, польові шпати, тальк, хлорит, амфіболи, корунд та ін. Метаморфічним гірським породам властива в основному кристалічно-зерниста структура а також шарувата і сланцювата текстури.

Головними представниками метаморфічних гірських порід є: гнейси, сланці, кварцити, мармур.

Гнейси – гірські породи, що утворилися в результаті перекристалізації гранітів та інших вивержених порід при високій температурі і великому одноосному тиску, що зумовив їх шарувату (сланцювату) будову (рис. 3.18). За мінералогічним складом гнейси схожі на граніти, діорити, сієніти та ін., але відрізняються від них тим, що мінерали в гнейсах розташовані орієнтовано, з чим пов'язані їх властивості.

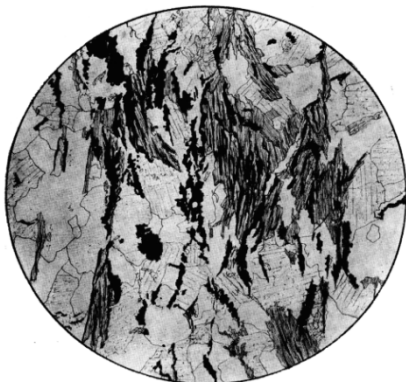


Рис. 3.18. Шарувата текстура гнейсу

За походженням гнейси поділяються на *ортогнейси* – що утворилися в результаті метаморфізму магматичних гірських порід, і *парагнейси* – що утворилися в результаті метаморфізму осадових порід, головним чином піщаників і рідше глини. Тонкошаруваті гнейси не відрізняються морозостійкістю і порівняно швидко вивітрюються. Середня густина їх складає $2500...2600 \text{ кг/м}^3$, границя міцності при стиску $120...300 \text{ МПа}$ (зазвичай цей показник приблизно в 2 рази нижче при прикладанні сили перпендикулярно сланцюватості. Шаруватість полегшує видобуток і переробку гнейсів, але при цьому утворюється небажана лещадність щебеню. Вони використовуються у вигляді облицювальних плит, для кладки фундаментів, як бутвий камінь та ін. Гнейси є найпоширенішими метаморфічними породами.

Сланці – щільні і тверді породи (рис. 3.19), що утворилися в основному з глин, які сильно ущільнилися і частково перекристалізувалися під великим тиском. Залежно від складу розрізняють сланці глинисті, піщано-глинисті, вуглисто-глинисті, хлоритові, талькові, слюдяні та ін. Середня густина їх $2700...2900 \text{ кг/м}^3$, границя міцності при стиску від 60 до 250 МПа, пористість $0,3...3\%$. Більшість сланців мають високу довговічність. Вони відрізняються здатністю розколюватися на рівні тонкі пластинки і, володіючи достатньою щільністю,

в'язкістю, твердістю і водостійкістю, використовуються як місцевий покривельний матеріал.



Рис. 3.19. Шаруватий мусковіт-кварцовий сланець

Цінною властивістю *шунгізитових сланців* є їх здатність перетворюватися при випалюванні в легкий пористий заповнювач – шунгізитовий гравій. Особливістю шунгізитового гравію є наявність склуватої структури і стійкість до агресивних середовищ.

Кварцити – дрібнозернисті породи, що утворилися при перекристалізації кремнистих піщаників і складаються в основному з кварцових зерен, зв'язаних кремнистим цементом (рис. 3.20). Колір їх сірий, рожевий, жовтий, темно-вишневий, а інколи білий, текстура масивна або сланцювата. Середня густина 2700...3000 кг/м³, границя міцності при стиску досягає 400 МПа. Кварцити відрізняються слабким зчепленням з в'язким, великою крихкістю і важко обробляються; мають високу вогнетривкість, кислото- та лугостійкість і застосовуються головним чином у виробництві динасу, а також як абразивні, кислото- та лугостійкі матеріали.

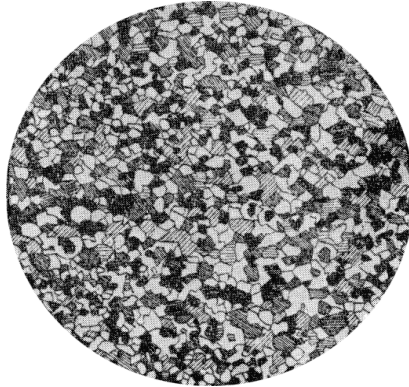


Рис. 3.20. Мозаїчний мікрокварцит

Мармури – зернисто-кристалічні породи з рівномірно-зернистою масивною або шаруватою текстурою, що утворилися в результаті перекристалізації вапняків і доломітів під впливом високої температури і великого тиску. Вони складаються в основному з кальциту, інколи з домішками інших мінералів. Кристали кальциту часто видно неозброєним оком, вони міцно сполучені між собою без цементуючої речовини (рис. 3.21). Мармур буває білосніжний або рожевий, жовтий, червоний, чорний та інших кольорів (залежно від домішок); у ньому часто є прожилки та узор.



Рис. 3.21. Структура мармуру

У сучасному будівництві під терміном "мармур" розуміють як власне мармур, так і інші щільні перехідні карбонатні породи, що легко піддаються поліруванню: мармуровидні вапняки, доломіти та ін. Середня густина мармурів 2700...2800 кг/м³, границя міцності при стиску від 40 до 170 МПа.

3.3. Види і властивості природного каменя

Природні кам'яні матеріали залежно від способу видобутку та подальшої обробки поділяються на дві групи: штучні камені, що видобуваються у вигляді блоків та кам'яні матеріали неправильної форми. До першої групи відносяться пиляні, колоті, шліфовані та поліровані вироби, до другої – переважно рвані, подрібнені та фракціоновані.

Основні напрями застосування у будівництві різних виробів із природного каменю наведено в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Застосування різних видів каменю у будівництві

Призначення	Вид матеріалів та виробів із природного каменю	Рекомендовані гірські породи
Фундаменти	Бутовий камінь, пиляні та колоті камені	Усі види щільних порід
Стіни	Стінові (пиляні) камені, великі стінові блоки, тесаний камінь	Пористі породи – вапняки, вулканічні туфи, доломіти
Зовнішнє облицювання	Облицювальні плит та камені, профільні елементи	Граніти, лабрадорити, габро, базальти, вулканічні туфи, кварцити, щільні вапняки, мармури

Продовження табл. 3.6

Призначення	Вид матеріалів та виробів із природного каменю	Рекомендовані гірські породи
Внутрішнє облицювання	Облицювальні плити, профільні елементи	Мармури, мармурові вапняки, гіпси, травертини, вулканічні туфи
Зовнішні сходи та майданчики, парапети, огорожі	Сходи, плити для майданчиків та стін, облицювальні плити	Граніти, сієніти, діорити, габро, базальти, піщаники
Внутрішні сходи та майданчики, підлога	Плити для сходових майданчиків та підлог, сходи	Мармури, граніти, лабрадорити
Покриття та основи автомобільних доріг	Камені бортові, бруківка, камінь колотий, щебінь	Граніти, діорити, габро, базальти, піщаники, вапняки щільні
Гідротехнічні споруди	Бутовий камінь, пиляні, колоті, подрібнені камені, валуни, щебінь	Щільні вапняки, доломіти, піщаники, граніти, діорити, габро, базальти
Заповнювачі важких бетонів	Дроблений камінь, відходи від видобутку штучного каменю	Вивержені породи, щільні вапняки, доломіти, піщаники
Заповнювачі легких бетонів	Те саме	Вапняки пористі, вулканічні туфи та шлаки

Область використання природного каменю визначається його фізико-механічними властивостями, зумовленими особливостями утворення, хіміко-мінералогічним складом, структурою та текстурою. Значення показників основних базових властивостей ряду будівельних гірських порід наведено у табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Основні фізико-механічні властивості деяких гірських порід

Порода	Середня густина, кг/м ³	Границя міцності на стиск, МПа	Водопоглинання, %	Стиранність, г/см ²
Граніт	2500...2700	100...250	0,1...1	0,1...0,5
Базальт	2200...3000	200...300	0,01...0,2	0,4...1
Вапняки щільні	1800...2700	3,5...200	0,5...30	2...5
Вапняки пористі	900...2000	0,4...20	6...40	—
Піщаники	1900...2800	10...200	0,2...2,5	0,1...2
Гнейси	2400...2800	50...240	0,1...1	—
Кварцити	2500...2700	120...400	0,01...0,2	0,1...3

Якісні характеристики гірських порід, що застосовуються як будівельні матеріали, в основному визначаються властивостями їх породоутворюючих мінералів, формою та розміром їх частинок, дефектами структури, типом хімічного зв'язку між частинками, макро- та мікропористістю, тощо. Наприклад, кварцитам значною мірою передаються властивості породоутворюючого мінералу – кварцу: високі твердість, густина і механічна міцність, мала деформативність (крихкість), раковистість зламу, висока стійкість до хімічного вивітрювання та ін. Так само характерні особливості кальциту позначаються на фізико-механічних властивостях вапняків: порівняно легка розчинність у воді, низька твердість і досконала спайність, з якими безпосередньо пов'язана знижена міцність цих порід.

При переважанні в породах скла міцність їх знижується, вони більш схильні до впливу температурних змін. Більш високу міцність мають дрібнозернисті породи, що складаються із зерен неправильної, зазубреної форми.

У гірських породах, особливо осадових, зустрічаються слабкі різновиди, що містяться у вигляді окремих шарів або

прошарків. Однорідність міцнісних властивостей породи є найважливішим показником їх якості.

При виборі виду каменю істотне значення має його середня густина, яка для гірських порід певного мінерального складу та структури є непрямою характеристикою їхньої міцності та довговічності. При збільшенні основності порід, відношення відсоткового вмісту основних оксидів та кислотних, густина порід зазвичай зростає.

Морозостійкість більшості порід може бути визначена за водопоглинанням. Водопоглинання щільних магматичних порід, що не зазнали процесів вивітрювання, зазвичай не перевищує 0,7%, водопоглинання осадових порід досягає 10% і більше.

У малопористих різновидів мономінеральних порід значення показників міцності, густини, пружності та деяких інших властивостей наближаються до величин показників тих самих властивостей їх породоутворюючого мінералу. Зі збільшенням пористості, а також з появою нещільностей у контактах та деяких інших структурних дефектів, що неминуче виникають при формуванні гірських порід, їх пружні та міцнісні властивості інтенсивно знижуються.

Властивості полімінеральних порід в першу чергу зумовлені впливом мінералу, що кількісно переважає. Наприклад у гранітів, зі збільшенням вмісту кварцу, що має дуже високу границю міцності при стиску (близько 2000 МПа), підвищується механічна міцність. Збільшення вмісту польових шпатів, міцність яких приблизно на порядок менша за міцність кварцу, навпаки, знижує міцність гранітів. Слюда, з характерною їй високою спайністю і шаруватою структурою, сприяє механічному руйнуванню граніту з появою внутрішніх сколюючих напружень.

Породи, що мають однорідно-кристалічну будову, мають найбільшу міцність при стиску, незначну пористість і водопоглинання, стійкі до впливу зовнішніх агресивних чинників. При приховано кристалічній або афанітовій структурі властивості порід близькі до повнокристалічних. Однак при переважанні в породі склуватої фази міцність та довговічність її знижується.

Дрібнозернисті породи характеризуються вищою міцністю, ніж крупнозернисті.

При порфіровій будові породи велике значення має будова як основної маси, так і вкрапленників. Якщо основна маса має мікрокристалічну структуру, а вкрапленники складені міцними і стійкими мінералами, породи мають досить високу міцність. При склуватій основній масі і нестійких до вивітрювання вкрапленниках (слюда, плагіоклаз) стійкість породи невисока.

Смугаста, шарувата і гнейсовидна текстури вивержених і метаморфічних порід також сприяє зниженню міцності, особливо якщо напруження спрямоване паралельно смугастості шаруватості. При наявності в породі дрібних порожнин, розташованих паралельно смугастості, міцність її ще більше знижується, так як це сприяє проникненню води до шарів.

Властивості багатьох осадових полімінеральних порід, що є агрегатами неоднакових за розміром уламків мінералів, обумовлюються як властивостями самих уламків, так і властивостями природної в'язучої речовини, що виконує роль матриці. Найбільш міцними серед таких природних цементів є кварцовий та кремнистий рівномірно-зернисті цементи. Значно поступаються їм за міцністю цементи, що складаються з мінеральних зерен різного складу з неоднаковими розмірами частинок, а також глинисті та розчинні сполуки (глини, гіпси та ін.).

Характер пористості в гірських породах може бути різноманітним та мати широкий діапазон значень. Для туфів, наприклад, характерні переважно крупні макропори, а для діатомітів – найтонші мікропори, які важко розрізнити. *Первинна пористість*, що виникла у процесі формування породи, є зазвичай закритою та тонкодисперсною. Вона залежить від характеру пакування, форми та розміру частинок, їх взаємного розташування та величини початкового тиску. *Вторинна пористість*, найчастіше відкрита, виникає на більш пізніх стадіях утворення породи при розчиненні чи заміщенні у ній окремих мінералів і, особливо, внаслідок подальшого вивітрювання.

Як важливий структурний елемент, пори спільно з мінеральними частинками беруть активну участь у формуванні властивостей гірських порід. Встановлено, що при пористості менше 1%, пружні та міцнісні властивості мінералів та гірських порід визначаються переважно їх мінеральним складом. При збільшенні пористості значення цих властивостей зменшуються відповідно до емпіричної залежності:

$$\lg \frac{P}{P_0} = a\Pi_2 - b\Pi_1, \quad (3.4)$$

де P і P_0 позначають властивості каменю відповідно з порами та без пор;

Π_1 та Π_2 – значення первинної та вторинної пористості.

За величиною пори поділяються на субкапілярні (< 0,0002 мм), капілярні (0,0002...0,1 мм) та надкапілярні (>0,1 мм). Пори бувають відкриті та закриті. Відкриті пори з'єднані із зовнішнім середовищем та між собою. Закриті пори ізольовані від зовнішнього середовища та одна від одної. За рівнем пористості гірські породи діляться на три групи: низької пористості ($\Pi < 5\%$), середньої пористості ($\Pi = 5 \dots 20\%$) і високої пористості ($\Pi > 20\%$).

Як зазначалося, найбільш високу пористість мають осадові породи, зокрема туфи. Магматичні породи зазвичай є низькопористими, за винятком сильно вивітрених.

Підвищення міцності при зменшенні пористості пояснюється тим, що збільшується площа контакту між зернами, що становлять породу. Наприклад, міцність вапняків збільшується з 5 до 180 МПа при зменшенні пористості з 40 до 2%. Загальний характер впливу пористості на механічні властивості порід наведено на рис. 3.22.

При використанні гірської породи в якості облицювального каменю, важливе значення має її декоративність. Як облицювальні застосовують камені світлого забарвлення (рожеві, червоні та сірі граніти, білі та кольорові мармури) та темно-забарвлені породи (діорити, базальти, чорні мармури). Колір гірської породи визначається кольором

мінералів, що її складають. Інрузивні породи найчастіше забарвлені в червоні, сірі та рожеві кольори, що залежать від кольору кількісно переважаючого польового шпату.

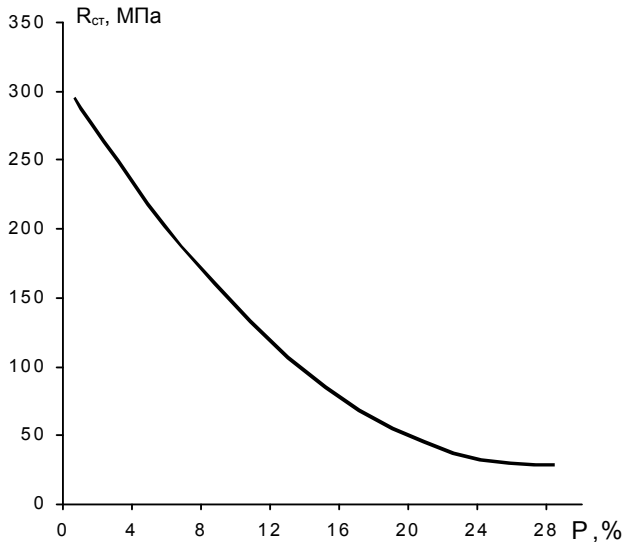


Рис. 3.22. Зв'язок між міцністю та пористістю порід

О. Е. Ферсман виділяє три типи забарвлення мінералів:

1. *Ідіохроматичне забарвлення*, обумовлене хромофорами, якими можуть бути як основні іони мінералів, так і ізоморфні домішки. Ідіохроматичне забарвлення є характерною особливістю самого мінералу, його закономірною властивістю.

2. *Алохроматичне забарвлення*, що залежить від сторонніх механічних домішок. Воно викликається включеннями забарвлених мінералів, бульбашок газу та ін. Такого роду забарвлення не пов'язане з хімічним складом мінералу і може значно змінюватись залежно від характеру домішок.

3. *Псевдохроматичне (хибне) забарвлення* мінералу, обумовлене розсіюванням білого кольору, інтерференцією або дифракцією світлових хвиль у поверхневих шарах мінералу. Як

приклад можна навести мінерал лабрадор, іризуюче забарвлення якого пов'язане з явищами інтерференції.

Найбільше практичне значення для оцінювання декоративних якостей облицювального каміння має ідіохроматичне забарвлення. Найголовнішими хромофорами є титан, ванадій, хром, марганець, залізо, кобальт, нікель, мідь. Причому головна роль належить залізу у формі іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} , потім титану, марганцю та хрому. Набагато рідше забарвлення мінералів пов'язане з присутністю нікелю, міді, ванадію, кобальту.

Тривалентне залізо є найбільш сильним хромофором, обумовлюючи переважно червоно-буре забарвлення мінералів. Двовалентне залізо є слабкішим хромофором і викликає зелене забарвлення. Марганець, що міститься у вигляді іона Mn^{3+} , дає червоне забарвлення. Нікель може викликати зелене, жовте та фіолетове забарвлення. Тривалентний ванадій забарвлює мінерали у зелений колір, іон міді – у зелений чи синій.

Важливе значення для визначення декоративних властивостей каменю має також і стійкість забарвлення, яка може суттєво змінюватися. Як правило, вивержені породи мають досить стійке забарвлення, що повільно піддається змінам під впливом процесів вивітрювання. Менш стійким є забарвлення осадових і метаморфічних порід, що іноді порівняно швидко зникає на відкритому повітрі.

Для природних кам'яних матеріалів важливе значення має їхня здатність до обробки. Гірські породи, що мають високу стійкість, важче обробляються.

Камені, що мають крупнокристалічну структуру, сколюючими інструментами обробляються гірше, ніж дрібнокристалічні, тому що на поверхні, що обробляється, можуть утворюватися виколи по граням кристалів або площинах спайності. Значно ускладнює обробку каменю наявність у ньому включень твердіших або м'якіших, ніж основна маса породи.

4. КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ

До *керамічних* належать матеріали, які отримують спіканням глин, їх сумішей з мінеральними добавками, оксидів металів та інших тугоплавких сполук. Сучасна кераміка – це великий клас неорганічних матеріалів, виробі з яких знаходять широке застосування у будівництві та багатьох галузях техніки, включаючи атомну, ракетно-космічну промисловість, радіоелектроніку та ін.

Будівельна кераміка належить в основному до традиційної або силікатної кераміки, відомої як промисловий продукт більше 5 тис. років до н. е.

Будівельні керамічні вироби виготовляють здебільшого з глин. Саме слово "кераміка" походить від грецького "керамейя", що означало в давні часи мистецтво виготовляти вироби з глини.

Будівельні керамічні матеріали класифікують за ознаками структури та призначення у будівлях та спорудах.

Розрізняють *щільні* матеріали з пористістю менше 5%, водопоглинанням 2...4% за масою (клінкерна цегла, плитки для підлоги, каналізаційні труби та ін.) і *пористі* – з пористістю більше 5% та водопоглинанням зазвичай 8...20% за масою (цегла, черепиця, дренажні труби, теракота та ін.).

Залежно від ступеня однорідності та зернистості будівельну кераміку умовно поділяють на *грубу* (цеглу, плитки для підлоги, труби, черепиця та ін.) та *тонку* (облицювальні плитки, санітарно-будівельні вироби, майоліка та ін.). Основні групи будівельних керамічних матеріалів за призначенням наведено у табл. 4.1.

Роль будівельних матеріалів можуть виконувати керамічні матеріали, що виділяються в окремі групи: вогнетриви, призначені для використання в умовах високих температур у різних теплових агрегатах; хімічно стійка кераміка, здатна протягом тривалого часу протистояти дії хімічних реагентів та призначена для виготовлення конструктивних елементів будівель, транспортування та зберігання різних речовин; технічна кераміка, що відрізняється рядом спеціальних

властивостей, що дозволяють застосовувати її в конструкційних, електроізоляційних, електровакуумних та інших виробках.

Таблиця 4.1

Класифікація будівельних керамічних матеріалів
за призначенням

Призначення матеріалів в елементах будівель та споруд	Види виробів
Стінові	цегла, керамічні камені, блоки та панелі з них
Для перекриттів та покрівель	блоки, панелі, спеціальні камені, черепиця
Фасадні	лицьова цегла, фасадні плити та плитки, теракота
Для внутрішнього облицювання	плитки, фасонні деталі, пічні кахлі
Для доріг та підлог	клінкер, плити, плитки
Санітарно-будівельні	умивальники, унітази, ванни
Для підземних комунікацій	дренажні та каналізаційні труби
Теплоізоляційні	пориста кераміка, діатомові та шамотні легковажні вироби
Заповнювачі бетону	керамзит, аглопорит

Різновидами кераміки, що застосовуються в будівництві, є *майоліка* – кераміка з кольорової випаленої глини з крупнопористою структурою, покрита глазур'ю або емаллю, *теракота* – однотонна неглазурована природно забарвлена кераміка; *фаянс* – дрібнопористий керамічний матеріал, покритий прозорою легкоплавкою глазур'ю; *фарфор* – спечений керамічний матеріал білого кольору, що просвічує в тонкому шарі.

4.1. Глини. Склади керамічних мас

Основними вихідними матеріалами для отримання кераміки є *глини* – осадові породи, які складаються з глинистих

мінералів і домішок. До головних глинистих мінералів належать мінерали групи каолініту, монтморилоніту та гідрослюд. Усі глинисті мінерали належать до водних алюмосилікатів.

Каолінит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$) має шарувату структуру (рис.4.1, 4.2), його кристалічна решітка складається з двошарових плоских пакетів, кожен пакет включає шар кремнекисневих тетраедрів і шар, утворений атомами алюмінію, кисню та гідроксильної групи. Розмір часток каолініту від 1 до 3 мкм.

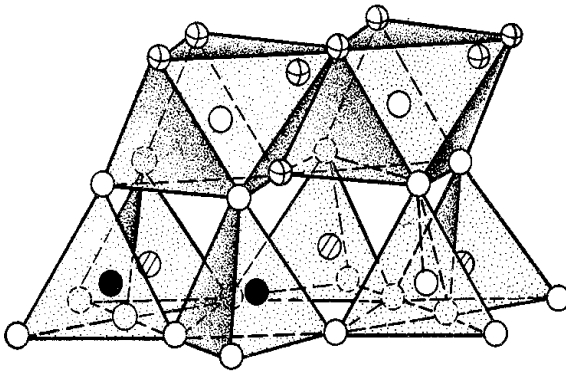


Рис. 4.1. Схематична структура каолініту.
Кружки вказують центри тяжіння окремих іонів:

○ - O; ⊙ - OH; ● - Si; ⊘ - Al (Mg)

Монтморилоніт ($\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) так само як і каолінит має шаруваті кристалічні ґратки. Окремі шари можуть розсуватися під впливом молекул води, що вклинюються. Цим обумовлена здатність монтморилонітових глин інтенсивно поглинати велику кількість води, міцно її утримувати і важко віддавати при сушінні. Внаслідок сильного набухання при зволоженні об'єм монтморилоніту може збільшуватися до 16 разів. Розміри частинок монтморилоніту значно менші 1 мкм.

* Формули глинистих мінералів наводяться спрощені

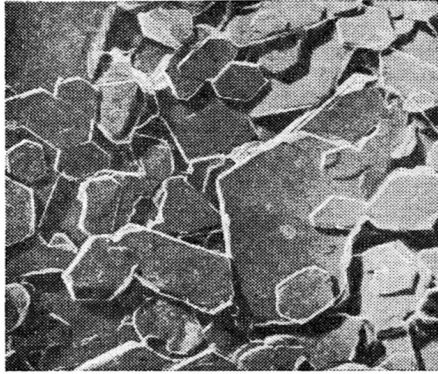


Рис. 4.2. Електронна мікрофотографія каолініту ($\times 17200$).

Гідрослюди ($K_2O \cdot MgO \cdot 4Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 2H_2O$) – продукти багаторічної гідратації слюд. За інтенсивністю зв'язку з водою займають проміжне положення між каолінітом та монтморилонітом. Характерна особливість окремих катіонів до ізоморфних заміщень. Так, Si^{4+} може замінюватись Al^{3+} , а останній Mg^{2+} . Розмір частинок близько 1 мкм.

Основні домішки у глинах представлені кварцем, карбонатами, залізистими сполуками, польовими шпатами, органічними включеннями.

У природі глини зустрічаються частіше як полімінеральні утворення, що включають два-три глинисті мінерали. З глин, що наближаються до мономінеральних, для одержання керамічних матеріалів застосовують каоліни. Нижче наведено середній хімічний склад глин (%): SiO_2 – 58,10; Al_2O_3 – 15,40; Fe_2O_3 – 4,02; FeO – 2,45; MgO – 2,44; CaO – 3,11; K_2O – 3,24; Na_2O – 1,30; H_2O – 5,00; CO_2 – 2,63. У кількості менше одного відсотка входять домішки оксидів титану, сірки, фосфору та ін.

Глини класифікують за багатьма ознаками. У табл. 4.2 наведено класифікацію глинистої сировини, що застосовується для отримання керамічних будівельних матеріалів за найбільш характерними ознаками.

Таблиця 4.2

Класифікація глин для отримання будівельної кераміки

№	Класифікаційна ознака	Величина		Види глин
1	Вміст глинистої речовини (менше 0,005 мм)	Більше 60%		важкі глини
		30...60		глини
		20...30		суглинок
		5...10		супісок
2	Вміст дисперсних фракцій (менше 10 та 1 мкм)	<10 мкм	<1 мкм	1) тонкодисперсні 2) дисперсні 3) грубодисперсні
		1) більше 85%	більше 60%	
		2) 40...85	20...60	
		3) менше 40%	менше 20%	
3	Пластичність (число пластичності)	> 25		високопластичні
		15...25		середньопластичні
		15...7		помірнопластичні
		< 7		малопластичні
4	Здатність до спікання (водопоглинання за масою, %)	< 2		ті, що сильно спікаються
		от 2 до 5		ті, що середньо спікаються
		> 5		ті, що не спікаються
5	Вміст $Al_2O_3 + TiO_2$, % у прожареному стані	більше 40%		високоосновні
		30...40%		основні
		15...30%		напівкислі
		менше 15%		кислі
6	Вогнетривкість	>1580 ⁰ С		вогнетривкі
		1350...1580 ⁰ С		тугоплавкі
		<1350 ⁰ С		легкоплавкі

Можливість застосування глин для отримання тих чи інших керамічних виробів визначається насамперед їх хімічним складом (рис.4.3).

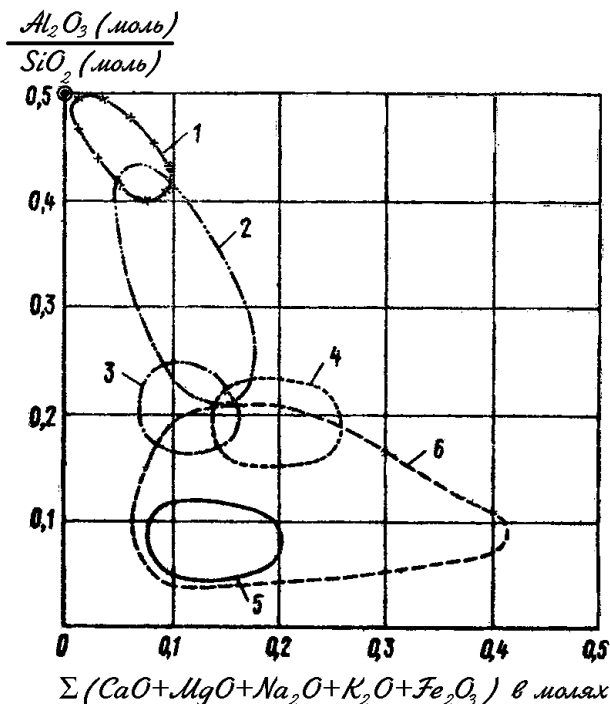


Рис. 4.3. Промислове призначення глин залежно від їх хімічного складу (за А. І. Августинником):

- 1 – вогнетривкі шамотні вироби; 2 – плитки для підлоги, каналізаційні труби, кислототривкі вироби та кам'яний товар; 3 – гончарні та теракотові вироби; 4 – черепиця; 5 – дорожній клінкер; 6 – цегла

Глини належать до гідрофільних колоїдів і містять велику кількість води, значна частина якої знаходиться у вигляді тонких прошарків, що розділяють тверді набряклі частинки. Гідрофільність глин може оцінюватися теплотою змочування (Q), яка знаходиться як різниця повної поверхневої енергії речовини до змочування $E_{т-г}$ на границі розділу тверде тіло-газ і після змочування $E_{т-р}$ на границі розділу тверде тіло-рідина:

$$Q = (E_{m-g} - E_{m-p})S, \quad (4.1)$$

де S – питома поверхня глин.

Величину Q визначають у калориметрах адіабатичного типу. Вона змінюється для глинистих мінералів діапазоні 8...100 кДж/кг.

Здатність глин утримувати певну кількість води називається їх *вологосмістю*. У системі глина-вода зерна глинистих мінералів, маючи негативні заряди, утворюють силове поле. Дипольні молекули води утворюють у безпосередній близькості від глинистих частинок адсорбований полімолекулярний, а потім при віддаленні від їх поверхні дифузний шар відносно слабозв'язаної води. У дифузний шар частина води проникає шляхом осмотичного всмоктування, а в порах вона може утримуватися додатково капілярними силами.

Гранулометричний склад глин залежить від вмісту в них глинистих, пиловатих та піщаних фракцій та визначає придатність їх як керамічної сировини (рис. 4.4). Зі збільшенням дисперсності вологосмість глин зростає. Найбільше значення вона має для монтморилонітових, найменше для каолінітових глин.

В результаті проникнення дисперсійного середовища (води) у частинки дисперсної фази (глинисті мінерали) збільшується об'єм системи та глина набухає. Якщо для каолініту набухання ($H \cdot 10^2$) становить в середньому 2,5, то для монтморилоніту $H > 4$ м²/кг.

При приготуванні пластичного глиняного тіста або глиняної суспензії (шлікера) важливе значення має розмокання глин – здатність їх до диспергування у воді. Першою стадією розмокання є набухання глинистих частинок, зі зростанням товщини водні оболонки екранують міжмолекулярні сили зчеплення. До деякої товщини водні оболонки на частинках утримуються капілярними силами, які практично зникають при заповненні пор. При повному розмоканні тверді частинки вільно переміщуються у воді, перебуваючи в ній у рівноважному стані. Інтенсивність розмокання зростає при підігріві води та перемішуванні її з глинами.

Для коагуляційних структур, що утворюються глинами з водою, характерна здатність до тиксотропії та збільшення

міцності при незмінній вологості, що враховується у технології підготовки керамічних мас.

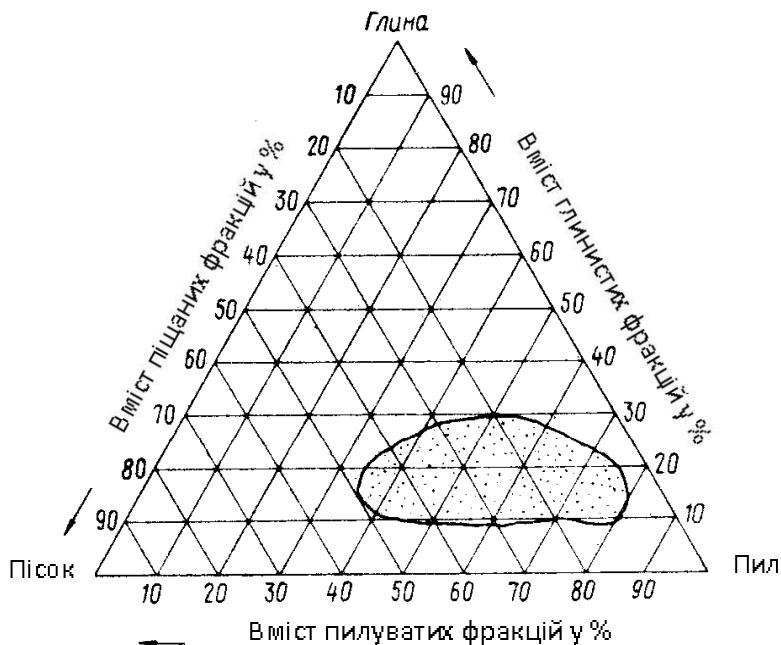


Рис. 4.4. Діаграма гранулометричного складу глин, придатних для виготовлення звичайної будівельної цегли

Основною механічною властивістю глин, що виявляється при впливі на них зовнішніх зусиль, є *пластичність* – здатність без розриву суцільності набувати заданої форми і зберігати її після припинення дії зусиль. Пластичний стан матеріалу є проміжним між крихким та в'язкотекучим (рис. 4.5). У цій області міцність глиняного тіста, обумовлена силами міжмолекулярного тяжіння та капілярного тиску, достатніми для збереження зразком форми, але недостатніми для опору ковзанню частинок відносно одна одної при дії на них зовнішніх зусиль. Пластичності глин сприяє ультрависока дисперсність глинистих мінералів.

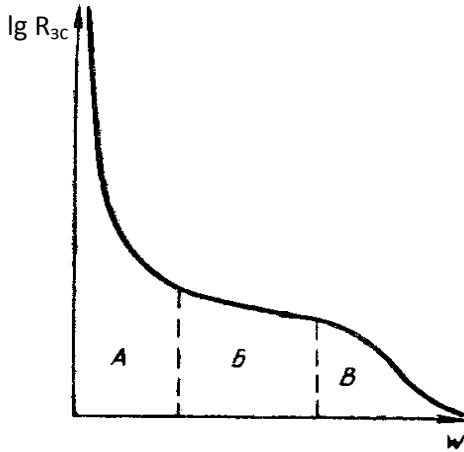


Рис. 4.5. Зміна міцності при зсуві глини, залежно від її вологості.

Області стану:

А – крихкого; Б – пластичного; В – в'язко-текучого

За М.П. Воларовичем показник пластичності в'язких рідин можна знайти з виразу:

$$\varphi = \frac{R_{zc}}{\eta}, \quad (4.2)$$

де R_{zc} – пластична міцність (границя міцності під час зсуву);

η – структурна в'язкість.

Технологічним показником пластичності глин є число пластичності $Пл$:

$$Пл = \omega_m - \omega_p, \quad (4.3)$$

де ω_m – вологість границі текучості, %;

ω_p – вологість границі розкочування зразка-джгута з глини, %.

Пластичність глин визначається мінералогічним складом, вмістом глинистих мінералів та дисперсністю.

Зміни, що відбуваються з глиною при сушінні, характеризуються величиною т.зв. повітряної усадки зразків, чутливістю до сушіння, вологопровідними властивостями.

Усадкові деформації глини при сушінні обумовлені силами капілярного тиску. Тиск виникає при видаленні води з капілярів, коли порушується силова рівновага між капілярними та гравітаційними силами.

Кількісною мірою усадкових деформацій при сушінні глини є величина відносної усадки:

$$U = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100\%, \quad (4.4)$$

де l_0 та l_1 – відповідно початкова та кінцева після висушування довжина зразка.

Для більшості глини відносна повітряна усадка знаходиться в інтервалі 2...8%.

Усадка збільшується зі зростанням вологості глини, вона залежить також від режиму сушіння, досягаючи більшого значення в умовах повільного випаровування вологи.

Неоднакова величина усадки по перерізу і поверхні глиняних виробів при сушінні викликає появу напружень розтягу та тріщин. Показником тріщиностійкості глини є коефіцієнт їх чутливості до сушіння:

$$K_m = \frac{V}{V_0 \left(\frac{m_0 - m}{V_0 - V} - 1 \right)}, \quad (4.5)$$

де V_0 та m_0 – відповідно об'єм та маса вологого зразка безпосередньо після формування;

V та m – те саме, зразка, висушеного при 16...20⁰ С.

При $K_T < 1$ глини вважають малочутливими, $K_T = 1...1,5$ – середньочутливими та $K_T > 1,5$ – високочутливими до сушіння.

Поряд з усадковими деформаціями тріщиностійкість глиняних виробів при сушінні визначається міцністю, розтяжністю та вологостійкими властивостями глини.

Коригування необхідних властивостей керамічних мас досягається використанням різних додаткових матеріалів. Наприклад, у сировинній масі, що використовуються у

виробництві виробів стінової кераміки, крім основної сировини – глини, застосовують добавки, які:

- поліпшують формувальні властивості маси (високопластична глина, поверхнево-активні речовини);
- покращують сушильні властивості (шамот, пісок, дегідратована глина, тирса);
- покращують умови випалу (золи ТЕС, шлаки, вугілля);
- підвищують міцність та морозостійкість (бій скла, піритні недогарки, залізна руда);
- спеціального призначення – що покращують колір виробів, запобігають вицвітам, нейтралізують шкідливий вплив природних включень, що містяться в глинах (барвники, рідке скло, хлористий кальцій та ін.).

Склади керамічних мас визначаються необхідною структурою виробів та його властивостями. При отриманні, наприклад, фаянсових та фарфорових будівельних виробів поряд з глинами та каоліном обов'язково застосовують плавні – добавки, що утворюють з глиною при випалюванні легкоплавкі сполуки та які сприяють підвищенню ступеня спікання (польовий шпат, пегматит, нефеліновий сієніт та ін.). Деякі склади мас для виробництва санітарно-будівельних виробів наведено у табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Склади мас для виробництва санітарно-будівельних виробів

Матеріали	Вміст у % для мас		
	Фаянсові	Напівфарфорові	Фарфорові
Глина вогнетривка	25	17...20	13...23
Каолін	30	25...30	27...30
Пегматит	-	15...20	-
Польовой шпат	-	-	18...20
Пісок кварцовый	33	24...26	22...27
Доломіт	-	1	-
Бій готової продукції	12	4...6	8...12
Понад 100% сірчано-кислий кобальт	0,025	0,025	-
Сода	0,2	0,12	-
Рідке скло	0,1...0,15	0,2	-

Вогнетривкі глини та каоліни є основною сировиною для отримання найбільш поширених вогнетривів – шамотних та напівкислих виробів. Для виробництва високоглиноземистих вогнетривів застосовують як основний сировинний матеріал корунд, магнетитових – магнетит, талькових – тальк тощо. При отриманні технічної кераміки основними вихідними компонентами часто є оксиди ряду металів.

4.2. Процеси випалу та спікання

Керамічні матеріали формуються в результаті високотемпературних процесів, що відбуваються при випалі різноманітних мінеральних матеріалів, що володіють здатністю спікатися. Під *спіканням* загалом розуміють здатність речовин при випалі ущільнюватися з утворенням твердих каменеподібних тіл.

Поряд із кристалічними фазами при спіканні зазвичай відбувається часткове плавлення, що призводить до утворення склоподібної фази. Співвідношення кристалічної та склоподібної фаз багато в чому визначає фізико-механічні властивості матеріалів (рис. 4.6).

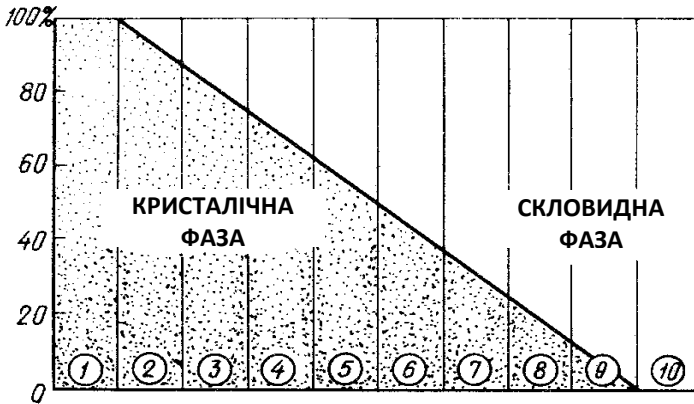


Рис. 4.6. Співвідношення кристалічної та склоподібної фаз:

- 1 – мікроклин; 2 – високовогнетрив; 3 – вогнетрив; 4 – фаянс;
 5 – порцеляна; 6 – кістяний фарфор; 7 – кістяне скло; 8 – опалове скло;
 9 – молочне скло; 10 – скло

Спінання здійснюється на повітрі або в захисному газовому середовищі за температури, як правило, не нижче 0,6...0,7 від абсолютної температури плавлення матеріалу.

Спінанню передують низка складних фізико-хімічних процесів у сировинних масах. Так, при випалі глинистої кераміки при 100...200⁰ С видалається вільна та гігроскопічна вода, при 600...800⁰ С видалається основна маса хімічно зв'язаної або гідратної води і утворюється *метакаолін* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$).

Термодинамічно та експериментально підтверджена гіпотеза про утворення після дегідратації глинистих мінералів метакаоліну – силікату складу $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ замість вільних оксидів була висунута В.І.Вернадським. Метакаолін має приховано кристалічну структуру та високу реакційну здатність. При 850...1000⁰ С видалаються сліди ОН-іонів і відбувається перебудова кристалічних ґраток глинистих мінералів зазвичай для каолінітової групи з відщепленням кремнезему, монтморилонітової групи з виділенням *шпінелі* – мінералу з хімічною формулою MgAl_2O_4 та скла.

У даному температурному інтервалі вже можливе пряме утворення *муліту* – силікату алюмінію $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (рис. 4.7) який інтенсивно синтезується при 950...1200⁰ С. Крім муліту в каолінітій кераміці утворюється поліморфна модифікація кварцу – *кристобаліт*, у монтморилонітій – шпінель і скло.



Рис. 4.7. Мікрофотографія кристалів муліту, виділених із шамотного вогнетриву ($\times 500$)

Вироби грубої стінової кераміки випалюються за максимальної температури 950...1050⁰ С. Помітне утворення розплаву відбувається за температур 850...900⁰ С і вище. З фізичного боку дія розплаву проявляється в усадці виробів, зниженні їх пористості. Така кераміка характеризується грубозернистою структурою, часто високою пористістю (7...20%). Клінкерну цеглу та метлахську плитку випалюють при більш високих температурах – не нижче 1100...1200⁰ С. Щільність таких виробів висока: водопоглинання клінкерної цегли становить 0,9..5%, плитки для підлог – до 4%.

Випал виробів тонкої кераміки (облицювальні плитки, санітарно-технічні вироби) за традиційною технологією проводиться при температурах до 1250...1280⁰ С з утворенням маси, що щільно спеклася (водопоглинання до 4%). Для випалу на швидкісних конвеєрах облицювальних плиток при температурі до 1100⁰ С необхідно використовувати відповідні склади сировинних шихт. Спеціальні види твердого фарфору випалюють при температурах до 1450⁰ С. В результаті випалу до спікання структура тонкої кераміки характеризується оплавленням поверхневих зон зерен кварцу, польового шпату з утворенням зерен муліту 2Al₂O₃·3SiO₂; пори такої кераміки в основному закриті, розмір їх близько 10 мкм, кількість не перевищує 5%. Кількість скломулітової фази становить 22...28%.

У виробництві будівельної кераміки ступінь спікання контролюється водопоглинанням і матеріалом, що спікся, вважають такий, що має водопоглинання не вище 5%. У зв'язку з цим для глин здатність до спікання визначають як їхню здатність давати без ознак перепалу матеріал з водопоглинанням менше 5%. Залежно від ступеня спікання глини класифікують на три групи: такі, що сильно спікаються – з водопоглинанням кераміки не більше 2%, що середньо спікаються – не більше 5%, ті, що не спікаються – більше 5%. Зазначені значення водопоглинання мають бути забезпечені у двох температурних точках з інтервалом 50⁰ С.

Глини класифікують також на три групи і за температурою спікання: низькотемпературного – до 1100⁰ С,

середньотемпературного – від 1100 до 1300 та високотемпературного спікання – понад 1300⁰С.

Для вогнетривких матеріалів за температуру спікання приймають температуру відповідну точці перегину на кривій залежності відносної пористості від температури випалу.

Ступінь спікання глин характеризується також температурним інтервалом спікання Δt_{cn} . Для легкоплавких глин:

$$\Delta t_{cn} = t_{\omega=1\%} - t_{\omega=5\%}, \quad (4.6)$$

вогнетривких глин

$$\Delta t_{cn} = t_{\omega=2\%} - t_{\omega=5\%}, \quad (4.7)$$

де $t_{\omega=5\%}$, $t_{\omega=2\%}$, $t_{\omega=1\%}$ – температури, при яких кераміка набуває водопоглинання відповідно 5; 2 та 1%,

$t_{\omega=2\%}$ – температура вогнетривкості глини.

Збільшення інтервалу спікання позитивно впливає на якість матеріалу, що випалюється у промислових печах, для яких характерні певні перепади температур за об'ємом. Сприяють розширенню інтервалу спікання Al_2O_3 , Na_2O , різко зменшує його CaO . Інтервал спікання глин зменшується зі зростанням їх записочення. Легкоплавкі глини мають інтервал спікання 50...100⁰ С, вогнетривкі – до 400⁰С.

Для деяких керамічних виробів, коли надмірно низьке водопоглинання є неприпустимим (будівельна цегла), температурні межі випалу обмежуються не інтервалом спікання, а т.зв. інтервалом випалу – діапазоном температур, в якому вироби набувають регламентованих показників властивостей. Інтервал випалу зазвичай значно ширший, ніж інтервал спікання.

Спікання обумовлено переважно надмірною вільною поверхневою енергією системи. При зменшенні цієї енергії виникає капілярний тиск (лапласівські сили), під дією якого утворюються контакти між частинками та зменшується пористість. У загальному випадку капілярний тиск обернено пропорційний середньому розміру частинок порошку, тому

характеристика дисперсності значною мірою визначає його спікання.

Поряд зі зменшенням пористості зовнішньою ознакою спікання матеріалу є зменшення його розмірів – усадка. Обов'язковим наслідком спікання є зміцнення матеріалу. Запропоновано характеризувати спікання узагальненим коефіцієнтом Z:

$$Z = \frac{C_1(P_1 - P_2)}{P_1} + \frac{C_2(R_2 - R_1)}{R_1}, \quad (4.8)$$

де $(P_1 - P_2)/P_1$ – відносна зміна пористості;

$(R_2 - R_1)/R_1$ – відносне підвищення міцності;

C_1, C_2 – коефіцієнти.

У технології кераміки здебільшого використовують композиції, що містять кілька компонентів. Спікання сировинних шихт може відбуватися як у твердій фазі, так і в присутності рідкої фази. При спіканні сумішей у твердій фазі прийнято розрізняти спікання компонентів, що мають повну та обмежену взаємну розчинність, а також нерозчинних один в одному компонентів. Необхідно розрізняти також спікання спресованих порошків із відносно великою поверхнею контакту та малою пористістю та вільно насипаних порошків із пористістю до 90% і більше.

Закономірності твердофазового спікання базуються на теорії Я.І.Френкеля-Б.Я.Пінеса. Відповідно до цієї теорії спікання розглядається як дифузійний процес заповнення речовиною пор матеріалу (рис. 4.8). Механізм перенесення речовини при спіканні може бути різним: об'ємна дифузія, пластичний перебіг, поверхнева дифузія та випаровування-конденсація, проте тільки в результаті об'ємної дифузії та пластичного перебігу відбувається усадка. Процес спікання можна активізувати за рахунок реакцій, що збільшують рухливість атомів (дисоціація, поліморфізм оксидів та ін.), а також зовнішнього тиску (гаряче пресування). На початковій стадії спікання загальна пористість змінюється в основному за рахунок відкритих пор, закрита пористість змінюється значно

менше. На кінцевій стадії, коли немає відкритих пор, матеріал ущільнюється за рахунок закритих пор.

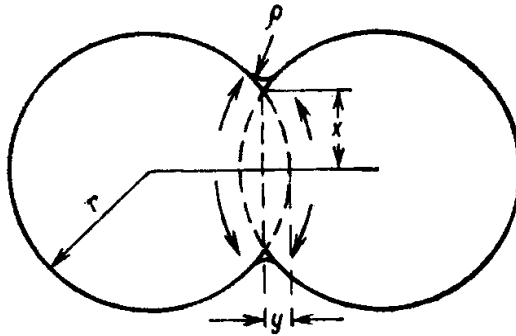


Рис. 4.8. Модель спікання за рахунок дифузії:

r – радіус сфери; ρ – радіус кривизни перемічки, що утворилася;
 y – різниця між діаметром сфери і центрами сфер, що зблизилися

Перебіг процесу спікання порошоків забезпечується їхньою термодинамічною нестабільністю. Нестабільність викликана високою питомою поверхнею порошоків та активним станом кристалічних ґраток, тобто дефектами кристалічної структури. За сучасними уявленнями в кристалічній решітці є вакансії тобто вузли, що не містять молекул, атомів чи іонів. Концентрація вакансій визначається співвідношенням:

$$C = \exp(-U_v / KT), \quad (4.9)$$

де U_v – енергія утворення вакансій;

K – стала Больцмана;

T – абсолютна температура.

Концентрація вакансій не збігається поблизу викривлених та плоских поверхонь кристала. Градієнт концентрації вакансій і є рушійною силою дифузії та заповнення пор (пустот) речовиною.

Б.Я. Пінес показав, що існує аналогія між сферичною порою у суцільному тілі і краплею речовини, що випаровується. Так само, як і біля краплі, рівноважна пружність пари

підвищена, а рівноважна концентрація вакансій поблизу пори радіусу r підвищується на величину

$$\Delta C = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{V_o}{KT} C_o, \quad (4.10)$$

де σ – поверхневий натяг;

V_o – елементарний об'єм;

C_o – рівноважна концентрація вакансій поблизу плоскої поверхні.

Значна роль у процесі спікання належить переміщенню частинок та їх злиттю подібно до злиття крапель води під дією сил надлишкового капілярного тиску.

Умовно виділяють три стадії спікання: 1 – припікання – утворення контактів між сусідніми частинками; 2 – основна стадія – злиття частинок між собою без утворення замкнутих пор; 3 – утворення закритих пор та їх заростання (рис. 4.9). На першій стадії спікання за більш низьких температур відбувається головним чином поверхнева дифузія. З підвищенням температури роль поверхневої дифузії зменшується та зростає роль об'ємної дифузії. Дифузійне спікання супроводжується зростанням зерен – рекристалізацією. Надмірно велике зростання кристалів погіршує механічні властивості кераміки, викликаючи збільшення напруження на межі між кристалами.

Спікання за участю рідкої фази або рідинне спікання є найпоширенішим у технології кераміки, воно властиве всій глиновмісній кераміці. Розрізняють 2 випадки рідинного спікання: 1 – взаємодія твердої та рідкої фаз відсутня; 2 – така взаємодія відбувається. Найчастіше взаємодія може бути незначною і не впливає на механізм спікання.

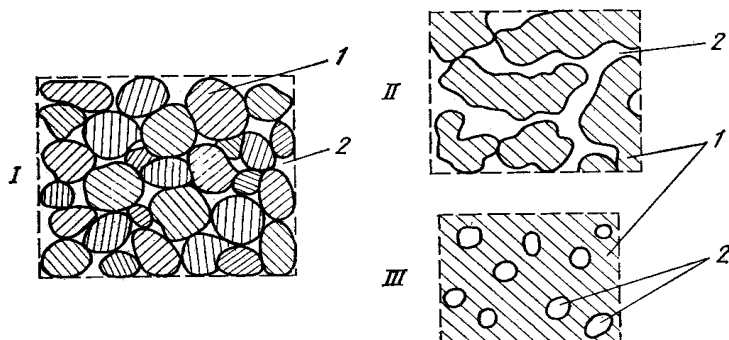


Рис. 4.9. Стадії процесу спікання:

I – припікання; *II* – основна стадія; *III* – утворення закритих пор та їх заростання;

1 – тверда фаза; 2 – пори

Спікання багатофазної кераміки супроводжується заповненням пор між зернами кристалічної фази розплавом та склеюванням кристалічних частинок. Модель такого спікання представлена на рис. 4.10, на якому видно утворення шийки з рідкої фази між сферами кристалів. Кінетика такого спікання визначається поверхневим натягом на границі фаз, в'язкістю розплаву, дисперсністю кристалічних частинок. Вплив цих факторів на усадку Δl , яка визначається як відносне зближення центрів двох частинок, можна відобразити формулою:

$$\Delta l = \frac{3\sigma L_0}{4\eta r} t, \quad (4.11)$$

де σ – поверхневий натяг;

L_0 – відстань між центрами зерен до спікання;

η – в'язкість розплаву;

r – радіус частинок;

t – температура.

На швидкість усадки найбільше впливає розмір частинок.

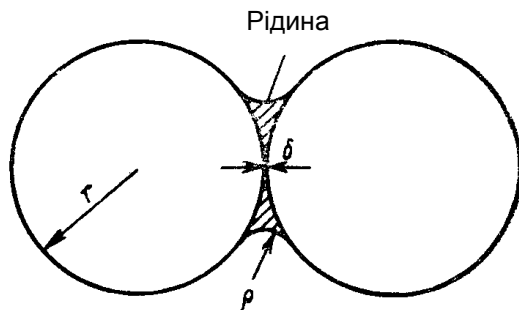


Рис. 4.10. Модель рідинного спікання без взаємодії між твердою та рідкою фазами

Для кераміки на основі глин усадка при спіканні (вогнева усадка) коливається від 2 до 8%. Для сильно запісочених глин усадка при випалі мінімальна або взагалі практично не спостерігається. Величина усадки залежить від мінералогії глин, наприклад, для монтморилонітових глин вона більша, ніж для каолінових. Лужні оксиди завжди підвищують усадку, а залістисті – при випалі у відновлювальному середовищі.

Значною мірою процес рідинного спікання визначається в'язкістю рідкої фази. В'язкість розплаву не повинна бути дуже великою, щоб гальмувати спікання внаслідок зниження рухомості, але не повинна бути настільки малою, щоб відбувалася деформація виробу під впливом сил тяжіння.

Якщо кількість рідкої фази перевищить об'єм порожнин, то після заповнення їх рідиною подальшого ущільнення не станеться. Якщо рідкої фази мало або вона не добре змочуватиме тверду фазу, то можливе часткове або місцеве твердофазне спікання. При значному вмісті розплаву у матеріалах можливий процес перекристалізації через розплав дрібних кристалів, насамперед у зонах контактів зерен. Центри зерен зближуються, утворюється твердий кристалічний каркас до закінчення процесу спікання.

Для ряду керамічних матеріалів, наприклад, фарфору характерне змішане спікання за участі процесів у твердій фазі та у присутності розплаву.

Поряд із твердофазовим спіканням та спіканням за участю рідкої фази можливі й особливі види спікання – за рахунок випаровування та конденсації, пластичної деформації, реакційне спікання. Перенесення речовини за рахунок випаровування її з одних кристаликів і конденсації на поверхні інших можливе при спіканні деяких тонкодисперсних кристалічних порошків, наприклад, при отриманні карбіду кремнію. Спікання за рахунок пластичної деформації може відбуватися під впливом на деякі полікристалічні матеріали гарячого пресування. Таким способом отримують деякі види оксидної кераміки. При реакційному спіканні ущільнення матеріалу відбувається за рахунок утворення нової кристалічної речовини. Реакція йде між твердою речовиною одного компонента та пароподібною фазою іншого. На способі реакційного спікання засновані деякі технології отримання високовогнетривкої карбідної та нітридної кераміки.

4.3. Структура керамічних матеріалів

Структура керамічних матеріалів характеризується структурою фаз, що входять до них, і їх взаємним розташуванням. Мікроструктуру кераміки вивчають методами оптичної та електронної мікроскопії, рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, рентгенівської дефектоскопії та ін.

Найважливішою фазою керамічних матеріалів, що впливає на всі основні властивості, є пори. Вміст їх може бути близьким до нуля (фарфор) або досягати 90% загального об'єму матеріалу (пінокераміка). Одним із найпростіших методів визначення пористості є визначення т.зв. уявної або відкритої пористості методом водонасичення. Загальна пористість складається з відкритих і закритих пор і її для кераміки так само, як і для інших матеріалів, можна розрахувати, знаючи істинну та середню густину.

При випалі частина відкритих пор перетворюється на закриті. При зменшенні пористості кераміки приблизно до 5%

відкриті пори практично зникають, вироби стають газонепроникними.

Найбільш поширеною структурою кераміки є така структура, коли одна або кілька фаз дисперговані в основній безперервній масі скла. Дисперговані кристали можуть мати найрізноманітнішу форму – стовпчасту, призматичну, кубічну, сферичну та ін. Інший звичайний вид структури кераміки представлений частинками, що складаються з конгломерату окремих зерен, які зцементовані між собою лінзоподібними перемичками. Елементами тонкої мікроструктури є дислокації, інші дефекти ґраток кристалів, поверхні та границі розділу між різними фазами.

Для найпоширенішої у будівництві кераміки з глин фазовий склад визначається діаграмою стану $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Ця діаграма особливо важлива для напівкислих, шамотних вогнетривів, мулітової та корундової технічної кераміки. У системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ утворюється подвійна хімічна сполука – муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (A_3S_2), що плавиться без розкладання при 1850°C .

Для складів із вмістом від 72 до 77% Al_2O_3 муліт утворює тверді розчини з корундом.

Мулiт зустрічається у вигляді дрібних голчастих, призматичних, рідко округлих кристалів, густина його $3,08 \text{ г/см}^3$, твердість 6...7.

При випалі трикомпонентних керамічних мас, що включають глину, польовий шпат і кварц, що є традиційними для фаянсових і фарфорових виробів, кристали муліту з'являються за температури близько 1000°C і при подальшому підвищенні температури ростуть безперервно. Після випалу при температурах вище 1400°C муліт присутній у вигляді призматичних кристалів, довжина яких досягає $0,01 \text{ мм}$ і більше.

Найважливішою складовою багатьох керамічних мас є кристалічний кремнезем. У багатьох глинах він присутній у вигляді домішки – кварцового піску, а в деякі маси вводиться як добавка. При нагріванні кремнезем зазнає модифікаційних перетворень, схема яких наведена на рис. 4.11.

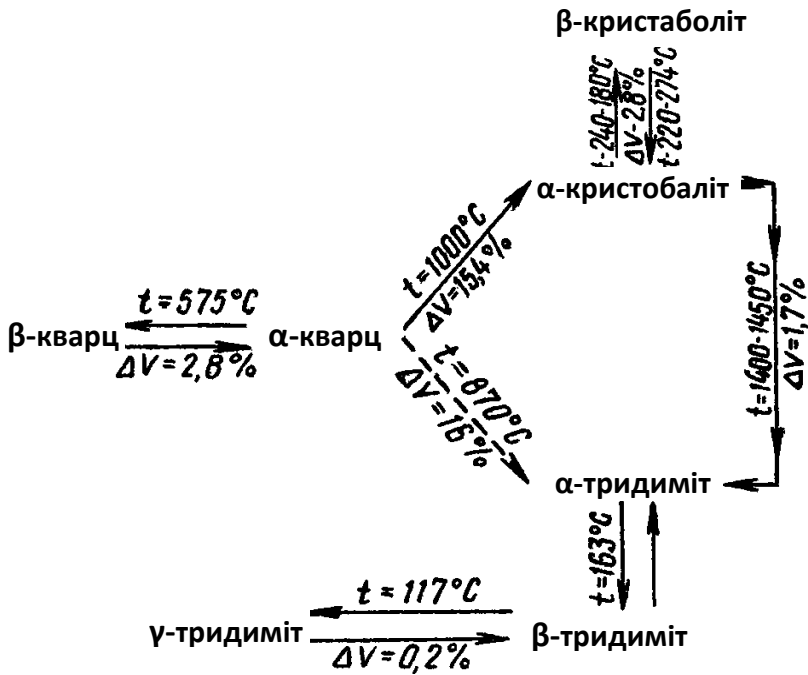


Рис. 4.11. Схема модифікаційних перетворень кремнезему при випалі керамічних виробів

Кремнезем, що найчастіше зустрічається в природі, у формі β-кварцу при 575⁰ С переходить у α-кварц зі збільшенням об'єму на 2,8%. Цей перехід зворотний, відбувається з відповідним зменшенням об'єму та можливий для виробів, випалених при температурі нижче 1000⁰ С. При температурі вище 1000⁰ С α-кварц незворотно перетворюється на α-кристобаліт з дуже значним (15,4%) збільшенням в об'ємі. Форма α-кристобаліту стійко існує до 1400⁰ С. При охолодженні вона перетворюється на β-кристобаліт при 240...180⁰ С. В інтервалі температур 1400...1450⁰ α-кристобаліт переходить у α-тридиміт з об'ємним збільшенням 1,7%, який у свою чергу при 163⁰ С переходить у β-тридиміт, а потім при 117⁰ С у γ-тридиміт. Обидва ці перетворення супроводжуються незначними змінами

об'ємів. При дуже повільному та тривалому нагріванні при 870°C α -кварц може переходити безпосередньо в α -тридиміт, минаючи форму крістобаліту. Однак в умовах випалу керамічних виробів у промислових печах цей перехід практично неможливий.

Модифікаційні перетворення в межах однієї кристалічної форми відбуваються майже миттєво і супроводжуються лише деяким зміщенням атомів у кристалічній ґратці, у той час як при переході в різнойменні форми відбуваються глибокі структурні зміни в кристалічній ґратці з розривом зв'язків. Наявність домішок прискорює модифікаційні перетворення кремнезему та забезпечує їхню більшу повноту.

Модифікаційні перетворення кремнезему можуть мати вирішальний вплив на міцність і цілісність випалених керамічних виробів. Найбільше значення має перехід кварцу в крістобаліт та перехід останнього з однієї форми в іншу.

При виготовленні поширених будівельних керамічних виробів – цегли, черепиці, дренажних та каналізаційних труб, різного типу плиток використовують місцеві глини, що мають найрізноманітніший склад та структуру. Глинисті мінерали в таких глинах зазвичай знаходяться в суміші з домішками кварцу, польового шпату, залістистих сполук, слюди та ін. Домішки в глинах сприяють утворенню склоподібної фази. Структура готових виробів зазвичай характеризується наявністю зерен вторинних домішок, вкраплених в основну масу, що складається з тонкозернистого муліту та скла.

Дисоціація карбонатів кальцію та магнію, присутніх як домішки у багатьох глинах, збільшує пористість випалених виробів. Якщо матеріал до початку інтенсивного розкладання карбонатів знаходиться вже в досить щільному стані, то вуглекислий газ, що виділяється, може бути причиною утворення бульбашок, спучування та інших дефектів.

Залістисті домішки, що присутні у значних кількостях у легкоплавких глинах, при випалюванні в окислювальному середовищі не мають помітного впливу на якість кераміки, надаючи їй забарвлення від кремових до червоних тонів. При випалюванні у відновлювальному середовищі або в масах з

органічними домішками та добавками оксидні сполуки при температурі нижче 1000 °С відновлюються в закисні. При цьому утворюється легкоплавке залізне скло,гази, що виділяються, можуть викликати спучування виробів, якщо вони не мають достатньої відкритої пористості. Домішки заліза у фарфорових та фаянсових масах можуть сприяти появі на виробах чорних плям ("мушка").

4.4. Механічні властивості

Для більшості керамічних матеріалів справедливий закон Гука (рис. 4.12):

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (4.12)$$

де σ – величина розтягуючого напруження;

E – модуль Юнга;

ε – відносне подовження.

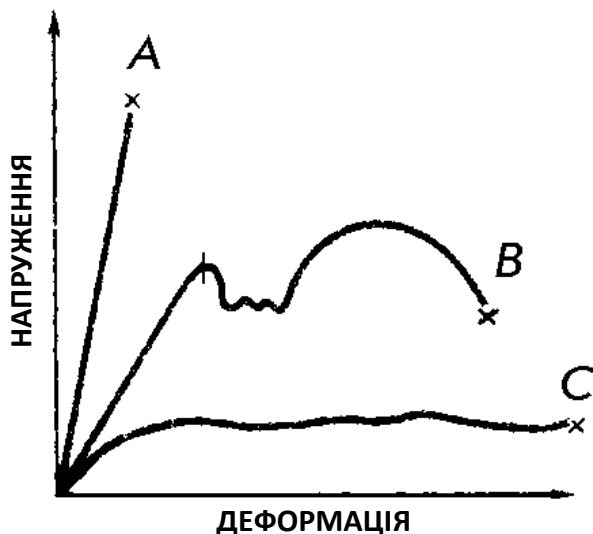


Рис. 4.12. Класична залежність напруження – деформація кераміки (A), металів (B) та високомолекулярних сполук (C)

Модуль Юнга або *модуль пружності* характеризує силу хімічного зв'язку структурних елементів у кристалічній ґратці.

Поряд із природою кераміки на її модуль пружності впливає пористість. За Кнудсеном для пористого матеріалу:

$$E_n = E_0 \exp(-a\Pi), \quad (4.13)$$

де E_n и E_0 – модуль пружності відповідно пористого та безпористого матеріалу,

Π – пористість,

a – коефіцієнт, що залежить від структурних особливостей.

Модуль пружності може досягати для конструкційної кераміки $1 \dots 4 \cdot 10^5$ МПа.

Поряд із модулем пружності деформативні властивості кераміки характеризуються *коефіцієнтами Пуассона* μ та *зсуву* φ :

$$\mu = \frac{\Delta d / d}{\Delta l / l}, \quad (4.14)$$

$$\varphi = \tau_c / \varepsilon_c, \quad (4.15)$$

де $\Delta d / d$ – відносна зміна товщини зразка при одновісному стиску або розтягу;

$\Delta l / l$ – відносна зміна довжини;

τ_c – напруження зсуву;

ε_c – відносна деформація зсуву.

Модуль пружності, коефіцієнти Пуассона та зсуву зв'язані співвідношенням

$$\mu = \frac{E}{2\varphi} - 1. \quad (4.16)$$

Теоретична *міцність* R_T визначається модулем пружності E , поверхневою енергією твердого тіла σ та параметром ґратки α :

$$R_T = \sqrt{2E\sigma / \alpha}. \quad (4.17)$$

Істотну відмінність між теоретичною та фактичною міцністю пояснюють теорії Гріффітса, Вейбулла, Журкова, дислокаційна теорія та ін.

Кераміка має дефектну структуру, зумовлену утворенням мікротріщин і дислокацій, впровадженням в кристалічну ґратку домішкових іонів. Дефекти знижують міцність матеріалу. Теоретична міцність кераміки становить близько $1 \dots 5 \cdot 10^4$ МПа. Фактична міцність залежить від виду кераміки. Найбільшу міцність має оксидна кераміка кристалічної будови. Границя міцності при статичному згині корундової кераміки досягає 500...600 МПа, для муллїто-корундової кераміки – 200 МПа, а для кераміки з великою кількістю склофази (наприклад, порцеляни) – 100 МПа. Зниженню міцності кераміки сприяють пори, часто внутрішньокристалічні, а також дрібні та найдрібніші тріщини, які концентрують напруження. Однією з істотних причин, що сприяють руйнуванню, може бути відмінність коефіцієнтів термічного розширення окремих фаз, що призводить до підвищення напружень на границях цих фаз у випадках зміни температури матеріалу.

Крихке руйнування матеріалів, у якому утворюються тріщини, вперше було описано Гріффїтсом. За Гріффїтсом

$$R = (2E\sigma/\pi \cdot c)^{1/2}, \quad (4.18)$$

де c – початкова довжина тріщини.

За статистичною теорією міцності крихких тіл Вейбулла ймовірність знаходження найнебезпечніших тріщин залежить від об'єму зразка. Відповідно до кінетичної теорії міцності С.М. Журкова руйнація відбувається не тільки за рахунок механічної сили, а й флуктуацій теплової енергії, що руйнує хімічні зв'язки. Однією з визначальних властивостей міцності є її залежність від часу. Відповідно до дислокаційної теорії міцності зародження тріщин в результаті концентрації напружень виникає при накопиченні дислокацій та їх злитті.

У механіці руйнування розрізняють 3 основні типи руйнувань (рис. 4.13). У матеріалах, для яких характерне крихке руйнування, наприклад, в кераміці, руйнування відбувається, головним чином, по типу I.

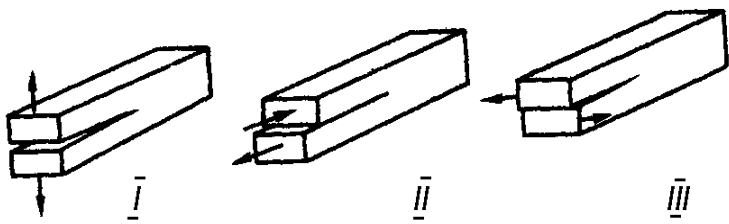


Рис. 4.13. Характер руйнування трьох типів

Міцність керамічного виробу залежить від однорідності розміщення компонентів (фаз) у черепку, його пористості (рис. 4.14, 4.15), поля напружень.



Рис. 4.14. Вплив пористості на міцність кераміки

Вплив пористості на міцність можна виразити рівнянням:

$$R = R_0 e^{-b\Pi}, \tag{4.19}$$

- де R_0 – міцність матеріалу без пор;
- b – константа;
- Π – об'єм пор у частках від одиниці.



Рис. 4.15. Взаємозалежність пористості та деяких властивостей вогнетривких виробів: 1 – термостійкість; 2 – коефіцієнт теплопровідності; 3 – уявна густина; 4 – механічна міцність

Наявність пори в матеріалі викликає збільшення концентрації напружень навколо неї до 2 разів порівняно з величиною напружень в навколишній матриці матеріалу, відповідно послаблюється міцність. Так, для розтягнутої плоскої мікропори довжиною l і радіусом закруглення r коефіцієнт концентрації напружень дорівнює $2\sqrt{l/r}$, і значення напружень навколо такої пори зростає в 5...10 разів, у таких же пропорціях падає міцність матеріалу. Поєднання двох округлих пор з капіляром між ними збільшує напруження приблизно у 20 разів.

Кераміка дрібнозернистої будови, як правило, міцніша, ніж крупнозерниста, маючи той самий хімічний і фазовий склад.

З урахуванням розмірів зерен формула міцності Кнудсена має вигляд:

$$R = kd^{-a} \exp(-b\Pi), \quad (4.20)$$

де d – середній розмір зерна;

k і a – константи.

Значення міцності керамічних матеріалів коливаються у широкому діапазоні. Так, якщо для грубої (будівельної) кераміки границя міцності на стиск коливається від 10 до 30 МПа, то для технічної корундової кераміки вона становить 200...300 МПа.

Міцнісні властивості кераміки з підвищенням температури, як правило, знижуються.

У ряді випадків кераміка працює у напруженому стані, перебуваючи під зусиллями стиску чи розтягу. Здатність кераміки витримувати ці постійні навантаження за високої температури оцінюють методом визначення температури початку деформації при навантаженні 0,2 МПа.

При низьких температурах кераміка руйнується як крихке тіло, пластична деформація майже повністю відсутня. Руйнування відбувається як по склоподібній фазі, так і по кристалах. В деяких випадках у кераміці суто кристалічної будови руйнування відбувається по границях зерен, не порушуючи їх цілісності.

У кераміці кристалічної будови міцність корелюється з енергією кристалічної ґратки, якщо в ній міститься значна кількість склофазы, то руйнування відбувається в першу чергу по склу, яке має меншу міцність.

Оцінюючи міцність, як і інші механічні властивості керамічних матеріалів, слід пам'ятати, що результати вимірювань значною мірою визначаються методикою підготовки зразка та проведення випробувань. Зокрема, на міцність впливають стан поверхні зразка, швидкість навантаження, характер розподілу навантаження. Цю обставину необхідно враховувати під час порівняльної оцінки властивостей матеріалів.

Твердість можна розглядати як міцність матеріалу при вдавлюванні стороннього тіла. Здавна для оцінки твердості використовували шкалу Мооса, в якій виділено тверді тіла стандартних матеріалів 10 видів – від тальку до алмазу, які класифіковані від 1 до 10 для порівняння твердості при взаємному дряпанні твердих тіл з цих матеріалів. М'якшим є те тіло, на якому залишається подряпина. Показник твердості

орієнтовно виражає опір матеріалу пластичній деформації. Показник твердості за Моосом дає якісні уявлення про цей показник. За допомогою інших експериментальних методів твердість можна виразити і кількісно. Для цього застосовують методи Роквелла, Брінелля, Віккерса (різновиди методів, заснованих на вдавлюванні індентора в зразок матеріалу), а також метод Шора (твердість виражається через висоту відскоку сталеві кульки при падінні на поверхню твердого тіла). Величина твердості залежить від способу випробувань. Однак існують деякі залежності між величиною твердості, яка визначається різними методами. Так, залежність між твердістю за Моосом M та твердістю за Віккерсом H_V виражається формулою:

$$\lg H_V = KM, \quad (4.21)$$

де K – постійна: для металів $K=\lg 1,2$; для кераміки $K=\lg 1,6$.

У методах вдавлювання індентора при навантаженнях, нижчих від деякої певної величини, виникає тільки пружна деформація і відбитка від індентора не залишається. При збільшенні навантаження вище певної величини виникає відбиток від індентора. Кераміка погано піддається пластичній деформації і найчастіше руйнується у межах пружності. Отже, якщо навантаження викликає зародження відбитка, відбувається не тільки пластична деформація, а й виникають тріщини, які можуть бути причиною локального руйнування. Залежність опору (напруження) руйнування кераміки σ_k від твердості за Віккерсом виражається рівнянням:

$$\sigma_k = H_V/n, \quad (4.22)$$

де n складає 20...50;

H_V – твердість за Віккерсом.

Твердість кераміки пов'язана чіткою кореляційною залежністю з модулем Юнга.

Зовнішня сила, прикладена до твердого тіла, викликає пластичну деформацію, якщо величина цієї сили перевищить границю текучості матеріалу. Після видалення зовнішньої сили,

тверде тіло не повертається до початкової форми. Такий тип пластичної деформації відбувається в результаті ковзання деяких площин атомної ґратки завдяки напруженню зсуву, прикладеному до кристала. Напруження τ_m , необхідне для зміщення ряду атомів уздовж деякої площини, можна оцінити з теоретичної залежності:

$$\tau_m = (b/h)(G/2\pi), \quad (4.23)$$

де G – модуль зсуву;

b – відстань між атомами у напрямку ковзання;

h – відстань між площинами ковзання.

Якщо до кристала докласти напруження зсуву, то відбувається ковзання його верхньої і нижньої частин у взаємно протилежних напрямках (рис. 4.16). Внаслідок цього виникають дислокації. Дислокації є видом дефектів ґратки, які зумовлюють нерівноважний стан кристалів. Кристали без дислокацій є стабільними. Число (щільність) дислокацій залежить від способу виготовлення (виникнення) кристалів, умов термообробки матеріалу.

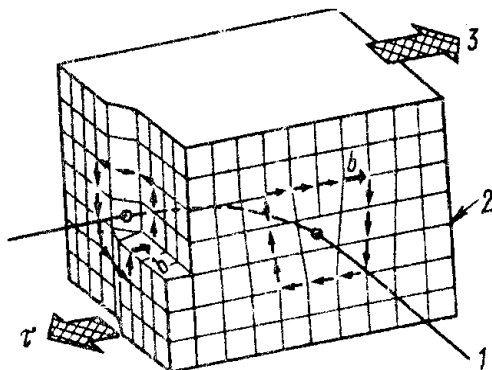


Рис. 4.16. Схематична модель дислокацій, що дозволяє інтерпретувати напруження зсуву в кристалі:

1 – лінійна дислокація; 2 – площина ковзання S; 3 – напруження зсуву τ

Особливим видом незворотної деформації є *повзучість*, коли пластична деформація у матеріалі з часом зростає при дії

статичного навантаження. Ця деформація зумовлена, головним чином, ковзанням по межі між окремими кристалами або переміщеннями дислокацій. При цьому може відбуватися дифузійне перенесення атомів від границь зерен, що знаходяться під напруженням стиску, до границь, що знаходяться під дією напружень розтягу. При повзучості, що обумовлена рухом дислокацій, швидкість дифузії не залежить від розміру зерна, у разі дифузійної повзучості така залежність існує.

Швидкість повзучості залежить від величини навантаження, температури, розміру зерен кристалів.

4.5. Теплофізичні властивості

Теплоємність кераміки характеризує кількість теплоти, яка потрібна, щоб нагріти матеріал на один градус. При цьому передбачається, що зміна температури не призводить до фазових перетворень та зміни складу матеріалу. Розрізняють справжню питому теплоємність тобто теплоємність при даній температурі та середню – теплоємність в інтервалі температур. Питома теплоємність кераміки задовільно описується адитивною формулою:

$$c = \sum_{i=1}^n c_i m_i, \quad (4.24)$$

де c_i – питома теплоємність i -тої фази;

m – масова частка фази.

Середня теплоємність глиняної цегли 0,74, шамотних виробів 1,04 кДж/(кг·К).

Теплоємність суттєво змінюється при низьких температурах і незначною мірою при високих, особливо вище 1000⁰ С.

У процесі підвищення температури при поглинанні речовиною теплової енергії питому теплоємність можна грубо поділити на дві складові. Одна складова теплоємності відноситься до процесу поглинання завдяки тепловому

збудженню електронів, інша – до процесу теплового поглинання завдяки коливанням ґратки та пов'язаних з цим тепловими пружними хвилями – *фононами*. Поглинання теплоти електронами має суттєвий вплив на питому теплоємність кераміки при високих температурах, але найбільше впливає на питому теплоємність теплове поглинання.

Дебаєм встановлено, що об'ємна теплоємність C_V збільшується пропорційно T^3 і наближається при гранично низьких температурах до величини

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 NK(T/\theta)^3, \quad (4.25)$$

де N – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$);

K – стала Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹);

T – абсолютна температура Дебая (параметр, обернено пропорційний модулю Юнга);

θ – температура.

За високих температур величина C_V стає постійною, наближаючись до $C_V = 24,9$ Дж·моль⁻¹К⁻¹.

На величину теплоємності певною мірою впливають дефекти кристалічної ґратки матеріалу та деякі інші фактори.

Термічне розширення твердих тіл відбувається, головним чином, внаслідок збільшення при їх нагріванні амплітуди коливань атомів відносно їхнього середнього положення. Для характеристики температурного розширення використовують об'ємний (β) та лінійний (α) коефіцієнти (к.т.р.)

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right), \quad (4.26)$$

де L – початкова довжина зразка вздовж обраного напрямку.

Об'ємне розширення β приймається $\beta = 3\alpha$.

Значення к.т.р. залежить від кристалічної структури матеріалу, сил зв'язку між структурними елементами і не залежить від макро- та мікроструктури. Для напівкислих керамічних виробів середні значення $\alpha \cdot 10^6$ К⁻¹ в інтервалі

температур 0-1000⁰ С 7...9, мулітових – 5,5...5,8, каолінових 4,5...5,5, шамотних 4,5...6.

Середній коефіцієнт об'ємного термічного розширення $\bar{\beta}$ керамічного матеріалу можна виразити наступною формулою:

$$\bar{\beta} = \frac{\sum \beta_i V_i K_i}{\sum V_i K_i}, \quad (4.27)$$

де β_i , V_i , K_i – відповідно коефіцієнт термічного розширення, відносний об'єм, коефіцієнт всебічного стиску і-ї фази.

На межі двох дотичних фаз з різним коефіцієнтом термічного розширення діють напруження стиску на фазу з більшим коефіцієнтом термічного розширення і напруження розтягу – на фазу з меншим коефіцієнтом термічного розширення. При перевищенні напруження більше деякого критичного з'являються тріщини. Через утворення великої кількості дрібних тріщин напруження можуть релаксувати, що сприяє зменшенню розширення матеріалу.

Теплопровідність характеризує швидкість перенесення тепла керамічним матеріалом. Теплопровідність залежить від складу кристалічної та скловидної фаз, а також від пористості (рис. 4.17). Теплопровідність матеріалу λ визначається з рівняння теплового потоку:

$$\lambda = \frac{Q \cdot \delta}{\tau F (t_1 - t_2)}, \quad (4.28)$$

де Q – кількість тепла, Дж;

δ – товщина стінки, м;

F – площа проходження теплового потоку, м²;

τ – час, с;

t_1, t_2 – температура на гарячій та холодній поверхнях.

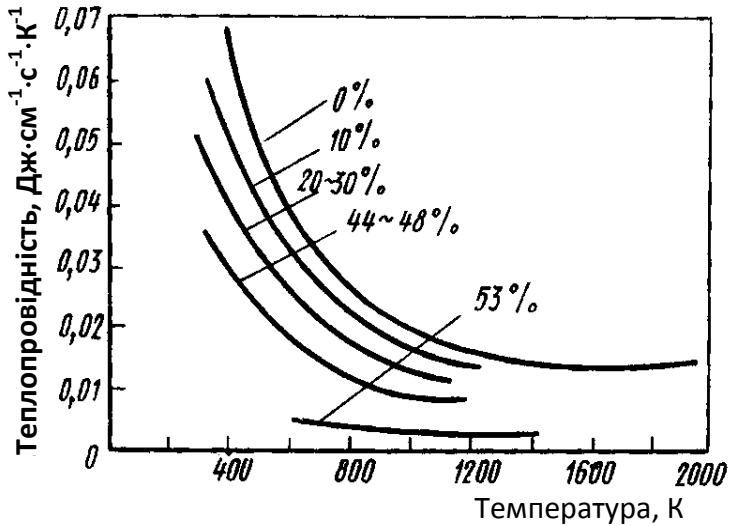


Рис. 4.17. Залежність теплопровідності Al_2O_3 від пористості

Теорія теплопровідності базується на уявленнях про перенесення тепла у твердих неметалічних тілах фонами (тепловими квантами). Теплопровідність визначається довжиною вільного пробігу фонів та ступенем порушення гармонійності коливань теплових хвиль у період їх проходження через речовину. Тому теплопровідність залежить від структури речовини, кількості та виду атомів та іонів, які розсіюють теплові коливання. Кристали зі складною будовою ґратки мають нижчу теплопровідність, оскільки вони більшою мірою розсіюють теплові пружні хвилі, ніж кристали простої будови. При утворенні твердих розчинів також спостерігається зниження теплопровідності.

З підвищенням температури теплопровідність зазвичай зменшується в кераміці кристалічної будови. У скла та кераміки, що містить значну кількість склоподібної фази (наприклад, муліто-кременеземистої), теплопровідність з підвищенням температури збільшується.

Теплопровідність кераміки при кондуктивній передачі теплоти змінюється обернено пропорційно температурі:

$$\lambda_k \approx \frac{1}{k_1 T} + k_2, \quad (4.29)$$

де k_1 та k_2 – константи.

В умовах впливу теплового випромінювання:

$$\lambda = \lambda_k + \lambda_p, \quad (4.30)$$

де λ_p – радіаційна теплопровідність ($\lambda_p \sim T^3$).

Запропоновано ряд формул визначення теплопровідності матеріалів залежно від пористості. Найпростіша з них рекомендована для застосування до температури 500^0 С має вигляд:

$$\lambda = \lambda_0(1 - \alpha P), \quad (4.31)$$

де λ_0 – теплопровідність матеріалу з нульовою пористістю;

P – загальна пористість;

α – коефіцієнт (при $P < 0,10$ $\alpha = 1,5$; $0,10 \dots 0,15$ $\alpha = 2,0$; $0,15 \dots 0,20$ $\alpha = 2,4$; $0,2 \dots 0,25$ $\alpha = 2,6$).

Особливо сильно впливають на теплопровідність пори, що є мікророзривами у вигляді тонких площин товщиною $10^{-5} \dots 10^{-4}$ см. Теплопровідність теплоізоляційних керамічних матеріалів слабо залежить від складу твердої фази і визначається головним чином пористістю та характером структури.

Для багатофазних керамічних матеріалів при $T > 500^0$ С, коли передача теплоти відбувається випромінюванням, застосовують емпіричні формули виду:

$$\lambda = a + bT \pm cT^3, \quad (4.32)$$

де a , b , c – емпіричні константи.

Швидкість розповсюдження тепла (температури) характеризується *температуропровідністю*, пов'язаною з λ залежністю:

$$a_t = \lambda / \rho_0 c, \quad (4.33)$$

де ρ_0 – середня густина, кг/м³; c – теплоємність Дж/(кг·К).

Термостійкість – властивість матеріалів зберігати механічні характеристики і не руйнуватись при багаторазових термічних впливах. Термічне руйнування кераміки зумовлене виникненням градієнтів температур (напруження I виду), а також анізотропним розширенням, локальними хімічними реакціями, нерівномірною зміною об'єму при поліморфізмі тощо. (напруження II виду). Запропоновано низку критеріїв термостійкості кераміки з урахуванням умов служби виробів. Основні з них: кількість теплозмін, при якому виріб руйнується за певного режиму нагрівання та подальшого охолодження; втрата механічної міцності зразка після певної кількості теплозмін; граничний температурний перепад, при якому виріб руйнується чи погіршуються його технічні характеристики.

Коефіцієнт термічної стійкості K пов'язаний з його теплопровідністю λ , границею міцності при розриві R_p , теплоємністю c , густиною ρ , коефіцієнтом термічного розширення α та модулем пружності E :

$$K = \frac{\lambda R_p}{c \rho \alpha E}. \quad (4.34)$$

Залежність (4.34) дозволяє визначити можливі напрями одержання термостійких матеріалів. Це насамперед зменшення коефіцієнта термічного розширення, збільшення коефіцієнта теплопровідності та зниження модуля пружності. Термічна стійкість також великою мірою залежить від особливостей мікро- і макроструктури матеріалу. Наприклад, щільні матеріали, які спеклися, мають більш високу термостійкість при крупній кристалізації основної фази.

Вогнетривкість – властивість матеріалу протистояти не розплавлюючись впливу високих температур. Показником вогнетривкості зазвичай служить температура, під впливом якої зразок у вигляді тригранної зрізаної піраміди (конус – піроскоп) розм'якшується і деформується так, що його вершина торкається

основи. Ця температура зазвичай не тотожна температурі плавлення.

Поява розплаву у багатофазних керамічних матеріалів спостерігається при нижчих температурах, ніж температура плавлення, коли зникає кристалічна фаза. Вогнетривкість і температура плавлення тотожні тільки для однокомпонентних систем, наприклад, для високовогнетривких матеріалів чистих оксидів. Вогнетривкі матеріали мають вогнетривкість від 1580 до 1770⁰С, високовогнетривкі вище 1770⁰С.

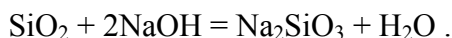
Вогнетривкість керамічної сировини залежить від її хімічного складу. Так, глинозем підвищує вогнетривкість глин, лужні оксиди є найбільш сильними плавнями, оксиди лужноземельних металів також є плавнями, але їхня флюсоуюча дія, проявляється при більш високій температурі. Вогнетривкість матеріалів, що містять залізисті оксиди, залежить від хімічного характеру газового середовища при випалі, відновлювальне середовище істотно знижує вогнетривкість.

4.6. Корозійна стійкість

У процесі експлуатації керамічні вироби взаємодіють з твердими, рідкими і газоподібними агресивними середовищами. Для роботи в умовах високоагресивних середовищ виготовляють спеціальні хімічно стійкі керамічні вироби. На них не мають руйнівної дії багато хімічно активних сполук (окрім плавикової та гарячої фосфорної кислот).

Хімічна стійкість керамічних виробів залежить від їх складу (таблиця. 4.4).

Лугостійкість виробів із тонкокам'яних і звичайних фарфорових мас, виготовлених з напівкислих і основних глин недостатня. Керамічні апарати для лугів зазвичай не застосовуються. Досить висока розчинність керамічних виробів у лугах і особливо в їх концентрованих розчинах пов'язана з утворенням розчинних солей, наприклад, силікатів натрію:



Таблиця 4.4

Хімічна стійкість деяких керамічних виробів

Вид кераміки	Розчинність, %	
	у лузі	у кислоті
Кислототривка кераміка	12...21	4...6
Фарфор	12...14	3...6
Стеатитова	5...6	0,5...0,8
Кордієритова	14...15	2...3
Форстеритова	11...12	5...6

Різні агресивні середовища та експлуатаційні умови піддають руйнуванню не тільки неглазуровані, а й глазуровані керамічні вироби. Збільшення *кислотостійкості* досягається при зменшенні як у кераміці, так і в глазурях вмісту лужних та лужноземельних оксидів. Висока хімічна стійкість та механічні властивості кераміки забезпечуються при сприятливому поєднанні у її складі склофази та кристалічних фаз (особливо муліта). Розчинність керамічних виробів у кислотах та лугах зростає із зменшенням ступеня мулітизації та збільшенням тривалості впливу агресивного середовища (рис. 4.18). Фаза корунду практично однаково стійка до дії розчинів кислот, лугів та розплавів солей. Шпінель ($MgAl_2O_4$) стійка у розчині лугів. Сірчана кислота є сильнішим розчинником шпинелі.

Поширеним видом хімічного впливу на кераміку особливо в умовах високих температур є взаємодія з газоподібними речовинами. Вогнетривка кераміка повинна протистояти дії газоподібних галоїдів, сірчистого газу, оксидів азоту, різних вуглеводнів та інших газів. Якщо до складу кераміки входять елементи зі змінною валентністю, то при дії газового середовища можливий перебіг окислювально-відновних реакцій з утворенням більш легкоплавких сполук. Вплив газів посилюється у вологому середовищі та при підвищених температурах. Стійкість кераміки проти газоподібних реагентів залежить від її хімічної природи та структурних особливостей.

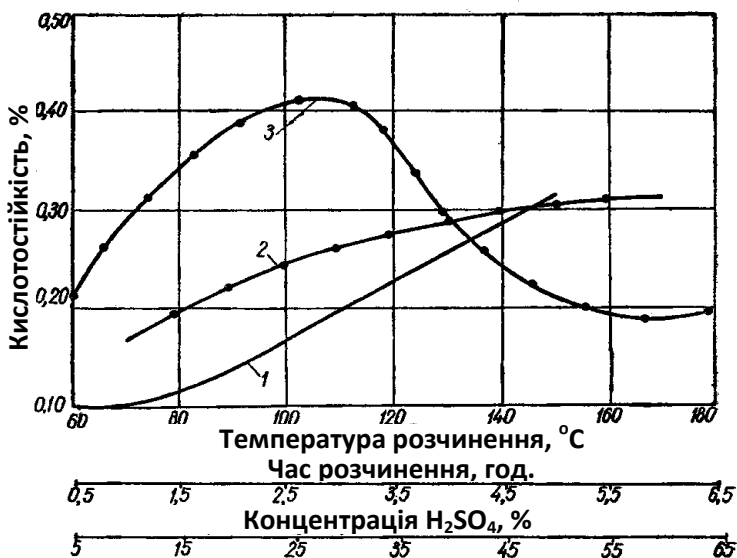


Рис. 4.18. Графік залежності кислотостійкості цегли від умов розчинення: 1 – температура розчинення; 2 – час розчинення; 3 – концентрація сірчаної кислоти

Керамічні вироби, що містять вапно, руйнуються в результаті гідратації CaO водяними парами. У легкоплавких глинах часто є вапнякові включення і зерна вапна утворюють один з найпоширеніших дефектів кераміки – т.зв. "дутики". Продукти гідратації CaO руйнуються приблизно при 600⁰C.

Агресивну дію на вогнетривки має оксид вуглецю, що викликає відновлення оксидів, які входять у матеріали і осадження вуглецю у вигляді сажі.

Специфічними для вогнетривкої кераміки корозійними процесами є процеси взаємодії з розплавленими металами. При цьому можливе відновлення вогнетривкого матеріалу, якщо теплота утворення вогнетривкого оксиду менша, ніж теплота утворення оксиду металу, що переплавляється. У деяких випадках відбувається взаємодія між двома видами керамічних матеріалів при високій температурі з утворенням легкоплавких евтектик.

Поряд з хімічними кераміка може бути схильна до фізичних видів корозії. Для виробів, що працюють в умовах насичення водою та знакозмінної температури, до таких видів корозії можна віднести циклічну дію заморожування та відтавання. Фізичні основи морозостійкості всіх капілярно-пористих матеріалів однакові, вони докладно розглянуті у розділі “Бетони”. Вимоги до морозостійкості керамічних матеріалів можуть бути різними: від 25 циклів для стінових, до 100 і вище для дорожньо-будівельних виробів. Висока морозостійкість керамічних матеріалів, як і інших, досягається при задовільному співвідношенні закритих або резервних пор і відкритих – “небезпечних” пор. Пори розміром до 0,25 мкм практично не заповнюються водою через труднощі видалення з них повітря. Вміст більше 50% таких пор у матеріалі забезпечує високу морозостійкість. Небезпечними вважають особливо пори розмірами 0,25...1,4 мкм, що повністю заповнюються замерзаючою водою. У глиняній цеглині пористість від поверхні до центру зменшується, у центрі вона на 8...16% менша. Це негативно позначається на морозостійкості, перш за все поверхневих шарів матеріалу, враховуючи, що міграція вологи при заморожуванні йде в напрямку теплового потоку і шари виробів, що заморожуються і містять максимальну кількість води, будуть зазнавати і найбільші руйнівні зусилля.

5. СКЛО ТА СКЛОКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ

Скло та склокристалічні матеріали складають групу матеріалів, які одержують з мінеральних розплавів. Їх поєднує ряд загальних структурних та технологічних особливостей. Технологія виробів зі скла та склокристалічних матеріалів включає підготовку та плавлення вихідної сировини, охолодження отриманої скломаси, формування виробів з подальшою термічною обробкою для зняття внутрішніх напружень, отримання необхідної структури та необхідних властивостей.

Скло та склоподібні матеріали одержують із силікатних розплавів, здатних при швидкому охолодженні переходити в склоподібний стан, для якого характерні ізотропність властивостей, відсутність певної температури плавлення та безперервна зміна властивостей при нагріванні з переходом у крапельно-рідкий стан.

Склокристалічні матеріали (ситали та шлакоситали) поєднують у собі позитивні властивості скла та кристалічних речовин.

5.1. Силікатні розплави. Склоподібний стан

Силікатні розплави. *Силікатні розплави* – гетерогенні мінеральні системи, які представлені переважно силікатами, переведеними при нагріванні в рідкий стан. Вони являють собою дисоційовані електроліти, в яких зв'язки між кисневими аніонами і катіонами Si^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} мають в основному електростатичний характер, а зв'язки O^{2-} з комплексоутворюючими катіонами Si^{4+} , Al^{3+} . P^{5+} – змішаний гетерополярний та ковалентний характер. На відміну від електростатичних ковалентні зв'язки є жорсткими, обумовленими більш високою величиною енергії утворення оксидів.

Оксиди SiO_2 та Al_2O_3 схильні до комплексоутворення. Вони утворюють структурні тетраедри при координаційному

числі $n=4$ для Si^{4+} та Al^{3+} , тетраедри з'єднуються один з одним через загальні кисневі вершини.

Ступінь комплексоутворення залежить від атомарного відношення $\text{O}:\text{Si}$ та від величини енергії взаємодії катіонів металів з O^{2-} . Зі зменшенням величини $\text{O}:\text{Si}$ збільшується число кисневих вершин тетраедра $[\text{SiO}_4]^{4-}$, спільних з вершинами сусідніх тетраедрів. У розплаві чистого SiO_2 відношення $\text{O}:\text{Si}=2$, тобто мінімальне, що забезпечує зв'язування майже кожним O^{2-} двох вершин сусідніх тетраедрів.

Мікрогетерогенність силікатних розплавів призводить до створення іонами структурно впорядкованих груп, що нагадують будову кристалічної фази (сиботаксисів), які стають центрами кристалізації.

Підвищення основності розплаву шляхом введення лужних оксидів супроводжується дробленням комплексів SiO_2 . При температурах вище ліній ліквідусу на діаграмах стану оксидних систем структурні групи розплаву зазнають флуктуації, тобто ближній порядок то порушується від розпаду груп, то відновлюється. Чим ближче до температури ліквідусу, тим більша впорядкованість структурних груп та їх розміри.

В'язкість розплаву тим вища, чим більші у ньому структурні комплекси і більше їх кількість. Лужні катіони знижують в'язкість, сприяють дробленню комплексів SiO_2 . Заміна катіону натрію на сильніші двовалентні катіони підвищує в'язкість в результаті зростання зазначених комплексів.

Якщо охолоджувати розплав, то з наближенням до температури кристалізації він все більше набуває схожості з кристалічним тілом. Закономірності розташування центрів коливання частинок у ґратках кристалів, що виявляються на будь-яких великих відстанях, називаються *дальнім порядком*. З іншого боку, існує *ближній порядок*, тобто. закономірність розташування біля кожної частинки інших частинок найближчого її оточення, наприклад, протилежно їй заряджених іонів. При розплавленні кристалів дальний порядок зникає, а ближній зберігається. Згідно з Я.І.Френкелем при високій температурі далекий порядок порушується тепловими

коливаннями атомів та іонів, а також посиленням внутрішньої їхньої дифузії. При охолодженні розплав легко переходить у склоподібний стан, якщо перегрупування іонів для утворення кристалічних зародків пов'язане зі значним енергетичним бар'єром.

Кристалізацію гальмують і уповільнюють:

- висока в'язкість розплаву та у зв'язку з цим низька дифузія структурних елементів до зародків кристалів;
- великі розміри структурних асоціацій у розплаві та низький їх коефіцієнт дифузії;
- схильність розплаву до переохолодження, коли фази утворення центрів кристалізації та максимальної лінійної швидкості росту кристалів не збігаються.

Чим менше величина числа центрів кристалізації, що виникають, і лінійної швидкості росту кристалів, тим легше досягається і стійкішим є склоподібний стан речовини.

Однією з основних властивостей розплаву, що впливає на його здатність переходити у склоподібний стан, є *в'язкість*. З рідкого стану в твердий кристалічний переходять при охолодженні розплави з порівняно малою в'язкістю, що повільно зростає при охолодженні аж до моменту кристалізації. Для склоутворюючих розплавів при температурі плавлення характерні високі значення в'язкості. Так, якщо при температурі плавлення Fe – 1535⁰С динамічна в'язкість розплаву $\eta=0,007$ Па·с, то для SiO₂ при 1713⁰ $\eta=10^{6,7}$ Па·с. В'язкість склоутворюючих розплавів може бути теоретично розрахована за рівнянням Френкеля-Андраде:

$$\eta = Ae^{U_{\eta}/RT}, \quad (5.1)$$

де U_{η} – енергія активації, дж/моль (для SiO₂ при 1442...1727⁰ С $U_{\eta}=633\pm 42$ дж/моль);

R – універсальна газова стала, дж/моль;

T – температура, К;

A – стала.

Поряд із в'язкістю важливою технологічною характеристикою розплаву є його *поверхневий натяг*. Зокрема,

відношення в'язкості розплаву до його поверхневого натягу характеризує здатність витягування мінерального розплаву у волокна.

Під *поверхневим натягом* розплаву σ розуміють роботу, яку необхідно витратити на утворення одиниці поверхні розділу фаз. При нагріванні шихти спочатку відбувається швидке зниження поверхневого натягу, а потім після розм'якшення та розплавлення зміна σ стає більш уповільненою (рис. 5.1).

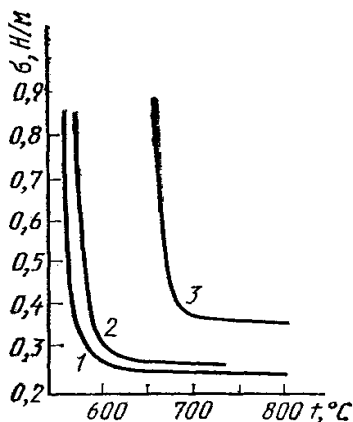


Рис. 5.1. Залежність поверхневого натягу скла від температури:

- 1 - натрій-калій-свинцеве скло; 2 – калій-свинцеве скло;
- 3 – натрій-кальцій-цинкове скло

Склоподібний стан. *Склоподібним* називають твердий метастабільний стан речовини, при якому відсутня кристалічна ґратка, а елементи кристалізації спостерігаються лише для «ближнього порядку». Склоподібний стан займає проміжне положення між кристалічним і рідким. Відомо декілька гіпотез, які пояснюють склоподібний стан речовини. Найбільшого визнання набули кристалітна гіпотеза і гіпотеза безперервної неупорядкованої сітки.

Кристалітна гіпотеза була сформульована О.О.Лебедєвим у 1921 році. До неї існували уявлення про скло як про повністю аморфну переохолоджену рідину. Відповідно до цієї гіпотези, скло має упорядковані області субмікронних

розмірів – *кристаліти*. Кристаліти утворені з тетраедрів $[\text{SiO}_4]$ та поліедрів $[\text{MeO}_n]$, їх розміри знаходяться в межах $(15...25) \cdot 10^{10}$ м. Вони можуть збільшуватися у відповідних температурних умовах і кристалізуватися. Аморфні прошарки зв'язують кристаліти в єдине ціле. Гіпотеза Лебедева набула свого розвитку у роботах багатьох учених (Євстроп'єв, Флоринська, Матоссі, Герловін та інш.).

На підтвердження цієї кристалітної гіпотези наводиться зміна показника заломлення скла в інтервалі $520...595^\circ\text{C}$, що пов'язується з поліморфними переходами мікрокристалів кварцу. Кристалітна гіпотеза дозволяє пояснити багато процесів утворення ситалів. Спектральні криві, отримані при вивченні п інфрачервоних спектрів поглинання і відбиття стекол, подібні до аналогічних кривих відповідних кристалів і мають різні максимуми.

Хоча не всі положення кристалітної гіпотези можна вважати цілком експериментально доведеними, роботи останнього часу доводять реальність її центральної ідеї.

Автор *гіпотези неупорядкованої сітки* – американський дослідник В.Х.Захаріасен висунув її у 1932 році. Він розглядав скло як суцільну атомну тримірну сітку, позбавлену симетрії та періодичності (рис. 5.2). Ця сітка, за Захаріасеном, є нескінченно великим елементарним осередком, у вузлах якого розташовані атоми або іони, жодна пара якого не є структурно еквівалентною (своєрідний монокристал, позбавлений симетрії та періодичності).

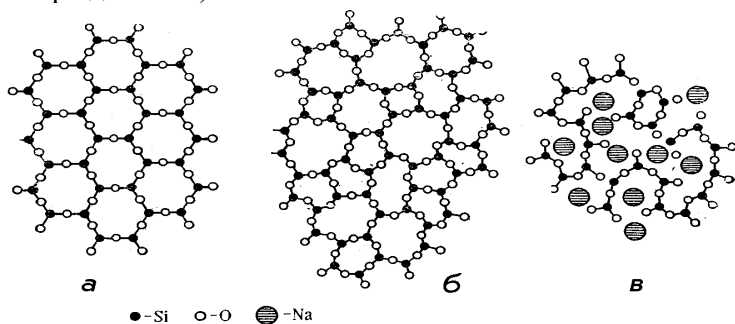


Рис. 5.2. Схеми структурних ґраток кристалічного кремнезему (а), кварцового (б) та натрій-силікатного (в) скла

У кварцовому склі структурним елементом є кремнекисневий тетраедр, як і в кристалічному кварці. Закономірна орієнтація тетраедрів у кристалі кварцу порушується при його перетворенні на кварцове скло. Деякий порядок розташування сусідніх тетраедрів повністю порушується при віддаленні тетраедрів один від одного. Скло більш складного складу, за Захаріасеном, має в основі той же структурний елемент – кисневий поліедр, в центрі якого знаходиться склаутворюючий катіон кремнію, бору, фосфору та ін. Відмінність наприклад, натрій силікатного скла, полягає в тому, що катіоні-модифікатори розміщуються в октаедричних порожнинах між кремнійкисневими тетраедрами (рис. 5.2). Їх розташування носить статистичний характер і вони викликають розрив зв'язків $-Si-O-Si-$, які забезпечують безперервність структурної сітки, з утворенням обірваних зв'язків $-Si-O-Me$ між тетраедрами. Зі збільшенням кількості модифікатора зростає кількість розривів зв'язків між тетраедрами. Результатом такого дроблення структурної сітки є ослаблення всіх властивостей системи – знижуються температура розм'якшення, в'язкість, хімічна стійкість скла.

Гіпотеза В.Х.Захаріасена виявилася неспроможною пояснити багато експериментальних фактів, встановлених пізніше. Найменш переконливим виявилось твердження Захаріасена про хімічну однорідність багатоконпонентних стекел.

Поряд із розглянутими вище основними гіпотезами запропоновані й інші: агрегативна (О.К.Ботвінкін та ін.), полімерна (В.В.Тарасов та ін.), мікрогетерогенна (Е.О.Порай-Кошиц, Р.Л.Фогель та ін.).

5.2. Види та склади стекел

Стекла класифікують залежно від складу та призначення.

За складом розрізняють оксидні, халькогенідні та галогенідні стекла. У найбільш численну групу оксидних стекел входять силікатні (кварцові), алюмосилікатні, боросилікатні, алюмофосфатні та інші стекла, назва яких визначається

склоутворюючими оксидами. Головними склоутворюючими оксидами є SiO_2 , B_2O_3 і P_2O_5 , а також Al_2O_3 , якщо Al^{3+} знаходиться в координації $[\text{AlO}_4]$ та, поєднуючись з катіоном якогось з головних склоутворювачів, структурно заміщає його.

За В.Х. Захаріасеном скло можуть утворити оксиди Me_2O_3 , MeO_2 , Me_2O_5 , якщо кисень створює навколо катіону трикутник або тетраedr. Це можливо, якщо радіус катіону не перевищує $0,55 \cdot 10^{-10}$ м. Вказані вище головні склоутворюючі оксиди відповідають цій вимозі. Разом з тим в даний час отримані стекла з оксидів із катіонами, радіус яких більше $0,55 \cdot 10^{-10}$ м (V^{5+} , Mn^{6+} , Te^{4+} , Ta^{5+} та ін.).

Поряд із критерієм Захаріасена запропоновано низку інших критеріїв оцінки схильності оксидів до склоутворення. Так, Н. Вінтер Клейн пов'язує здатність атомів утворювати стекла з конфігурацією їхньої зовнішньої оболонки. Усі елементи-склоутворювачі мають у зовнішній оболонці р-електрони, при цьому відношення суми р-електронів до суми атомів повинно бути більше 2. Встановлено, що стекла можуть давати сполуки з хімічним зв'язком змішаного типу (іоноковалентним або ін.).

Поряд з оксидними виготовляють *халькогенідні* (халькогеніди – As_2S_3 , Sb_2S_3 , Tl_2Se та ін), *галогенідні* (BeF_2) та інші стекла.

У будівництві застосовують в основному силікатні та алюмосилікатні стекла, що часто об'єднуються в одну групу – *силікатних стекол*, враховуючи, що в їхньому складі переважає SiO_2 . До силікатних відноситься переважна більшість промислових стекол. Фосфатні скляні розплави застосовують в основному для виробництва оптичного, електровакуумного скла, боратні – для спеціальних видів скла (рентгенопрозорого, реакторного та ін.). Змішане боросилікатне скло застосовують для виготовлення оптичних і термічно стійких скловиробів.

До складу багатьох стекол для регулювання властивостей вводять оксиди літію, калію, натрію, берилію, кальцію, магнію, стронцію та інших елементів.

Хімічний склад будівельного скла знаходиться в межах (%): SiO_2 – 71,5...72,5, Al_2O_3 – 1,5...2, Na_2O – 13...15, CaO –

6,5...9, MqO – 3,8...4,3. Для регулювання технологічних та будівельних властивостей скла до його складу вводять й інші оксиди.

Основний компонент скла – кремнезем вводиться у скляну шихту з кварцовим піском, меленим кварцитом або піщаником. Глинозем вводиться у вигляді польових шпатів, каоліну, оксиду натрію – соди та сульфату натрію, а оксид калію – у вигляді поташу та калієвої селітри. Оксид натрію прискорює процес склоутворення, знижуючи температуру плавлення та полегшуючи освітлення скломаси, але підвищує коефіцієнт теплового розширення та зменшує хімічну стійкість. Оксид калію знижує схильність скла до кристалізації, надає йому блиску та покращує світлопропускання. Оксиди кальцію та магнію забезпечуються у скляній шихті різними різновидами природних карбонатів кальцію та магнію. Ці оксиди підвищують хімічну стійкість скла, а MgO – знижує схильність скла до кристалізації.

Борний ангідрид у шихту вводиться з бурою та борною кислотою. Він збільшує швидкість варіння, сприяє освітленню скла, підвищує термічну та хімічну стійкість, зменшує схильність до кристалізації та знижує коефіцієнт термічного розширення.

Основна вимога до всіх видів вихідної сировини – відсутність домішок та однорідність за вмістом основного оксиду.

Поряд із основними в скляну шихту вводяться різні допоміжні сировинні матеріали: освітлювачі, глушники, барвники. Освітлювачі сприяють видаленню зі скломаси газових бульбашок (хлориди та сульфати натрію, плавиковий шпат). Як глушники, що застосовуються для отримання непрозорого скла, використовують сполуки фтору та фосфору, іноді сурми та олова. Барвники для скла поділяють на молекулярні, що розчиняються в скломасі, та колоїдні, які диспергуються у вигляді колоїдних частинок. До перших належать сполуки кобальту (синій колір), хрому (зелений), марганцю (фіолетовий), урану (жовтий), заліза (коричневі та синьо-зелені тони), а до

других – золото (рубіновий), срібло (золотисто-жовтий), селен (рожевий) та ін.

Класифікація будівельного скла за призначенням та основні види скловиробів, що випускаються промисловістю, наведені у табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Класифікація будівельного скла та скловиробів

Вид та призначення скловиробів	Види скловиробів
Листові світлопрозорі	віконне, вітринне, армоване візерунчасте, теплопоглинаюче, кольорове, "Метелиця", "Мороз"
Конструктивні	склоблоки, склопакети, профільне скло, дверні полотна
Облицювальні	килимово-мозаїчна плитка, стемаліт, емальована плитка, скломармур, марблїт, сигран, склокристалїт, смальта, скляна крихта
Тепло- та звукоізоляційні	вироби теплоізоляційні зі скляного штапельного волокна, мати будівельні, піноскло
Неткані полотняні скловолкнисті матеріали	полотно скловолкнисте покрівельне, гідроізоляційне, меліоративне, теплоізоляційне. Склопапір. Фільтруючий матеріал

Стекла зі спеціальними властивостями отримують регулюванням їхнього хімічного складу та, застосовуючи відповідні способи обробки в процесі виробництва. Так, скло "Метелиця" одержують на розплаві металу або солей. При цьому одна сторона скла термічно полірується, а на іншій утворюється глибокий рельєф з візерунком, що не повторюється при чергуванні ділянок із полірованою та матовою поверхнею.

Для отримання увіолевого скла, що має здатність пропускати не менше 25% ультрафіолетових променів, застосовують сировинні матеріали з особливо високим ступенем

чистоти (менше 0,03% оксидів заліза). Теплопоглинаюче скло зі зниженим світлопропусканням довгохвильової частини спектру сонячних променів виготовляють із введенням добавок оксидів кобальту, нікелю та заліза.

Ряд спеціальних стекел отримують при нанесенні на поверхню скла плівок металів та їх оксидів. Плівкові покриття наносять електрохімічною обробкою, хімічним осадженням з розчинів, катодним розпиленням, випаром у вакуумі. На поверхню скла наносять також прозорі пластмасові плівки, що змінюють частоту власних коливань скла. Таке скло застосовують у звукоізоляційному склінні.

Велику групу скловиробів виготовляють на основі скловолокна. Розрізняють безперервне (довжина до 20 км і більше) та штапельне (до 50 см) волокно. Скловолокно виготовляють з безлужного алюмоборосилікатного скла, лужного та нейтрального скла. До найбільш високотемпературостійких належать волокна з плавеного кварцу, кремнеземні та каолінові. Скловолокна відрізняються високою міцністю на розтяг, відносно невеликою густиною, тепло- та хімічною стійкістю. Їх застосовують для виготовлення склотканин, електро- та теплоізоляційних матеріалів, скляного паперу, склопластиків та ін. Переробкою мінеральних розплавів і скломаси отримують мінеральну та скляну вату, яка складається з коротких склоподібних волокон і має високі теплоізоляційні властивості.

5.3. Властивості скла

Ряд фізико-механічних властивостей скла розраховують за адитивними формулами, що передбачають врахування дольової участі в синтезі властивостей окремих оксидів. Такі формули мають вигляд:

$$P = \sum P_i m_i, \quad (5.2)$$

де P – властивість скла;

P_i – коефіцієнт дольової участі;

m_i – вміст i -го оксиду мас, %.

Розрахункові значення показників властивостей є усередненими, їх необхідно коригувати з урахуванням особливостей технології, способу обробки.

Густина і механічні властивості. Густина будівельного скла залежно від складу коливається в інтервалі 2,47...2,56, густина піноскла 0,15...0,80 г/см³. Найменшу густину мають стекла з підвищеним вмістом В₂О₃. Найвищу густину надають стеклам оксиди важких елементів РbО, Вi₂О₃, ThO₂, WO₃ та ін. Густина стекел зменшується з підвищенням температури (рис.5.3). Для загартованих стекел густина завжди менша, ніж у вихідних випалених стекел.

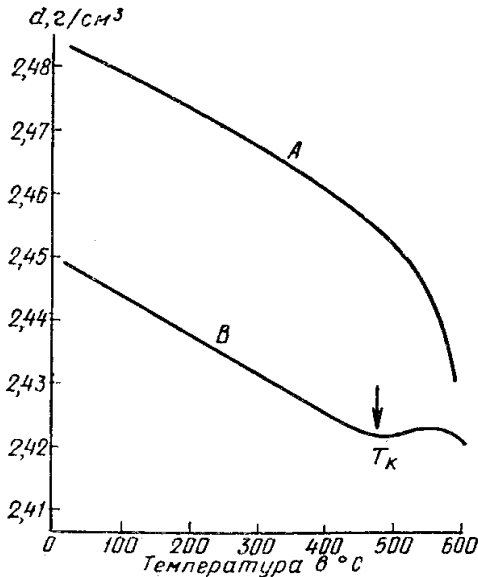


Рис. 5.3. Зміна густини відпаленого (А) та загартованого (В) боросилікатного скла залежно від температури

Теоретична міцність силікатних стекел при стиску дорівнює 7000...12000 МПа, кварцового 1200...2500 МПа, фактична 500...800 МПа. Така значна відмінність пояснюється наявністю на поверхні скла та в його об'ємі подряпин, включень

та неоднорідностей. Мікроподряпини та мікротріщини створюють у склі розклинюючі зусилля, що сприяють його руйнуванню. Нижче наведено значення міцності зразків скла завтовшки 5 мм залежно від стану поверхні (в МПа):

- природна (вогневе полірування)... 218
- подряпана наждачним папером №00... 131
- те ж саме, №150... 41
- шліфована та полірована... 71
- полірована без шліфування... 215
- шліфована та полірована з наступним загартуванням... 180

Зі зменшенням розміру зразків та діаметра скляних волокон зменшується вплив дефектів і міцність скла зростає. Цей ефект масштабного чинника впливає зі статистичної теорії міцності, відповідно до якої зі збільшенням розмірів зразків зростає ймовірність появи у них небезпечних дефектів і мікронапружень.

Цим пояснюється нижча міцність масивних скловиробів у порівнянні з міцністю виробів, отриманих витягуванням. У табл. 5.2 наведено значення міцності зразків скла вертикального витягування залежно від його товщини.

Таблиця 5.2

Залежність міцності від товщини скла

Міцність в МПа	Товщина скла, мм				
	2	4	6	7	8
При поперечному згині	49	49	50	52	53
При центральній симетричному згині	155	100	80	70	65

Залишкові напруження у склі значною мірою усуваються шляхом *відпалу* – термічної обробки матеріалу, що полягає в його нагріванні до певної температури, витримці та повільному охолодженні.

Зниження міцності скла викликають характерні дефекти, зумовлені недостатньою однорідністю скломаси, порушеннями технологічних параметрів. Особливо небезпечні свилі, що перебувають у стані розтягу та розташовані на поверхні виробів.

Для скла характерний вплив "втоми", зумовлений тривалою дією навантажень. Безпечно тривале навантаження

для скла з урахуванням втоми приймається значно нижчим за розрахункове.

Розвитку мікротріщин сприяють поверхнево-активні середовища і насамперед вода. Вплив середовища зростає зі збільшенням тривалості контактування, температури, величини напруження, що прикладається. Встановлено, наприклад, якщо міцність скла на повітрі становить 5,3 МПа, то у воді при 20⁰ С вона знижується до 4,2 МПа, а при підвищенні температури води до 80⁰ С до 3,9 МПа. Найменшу міцність лужно-силікатне скло має при 200⁰. Крім поверхнево-активної дії при підвищених температурах волога спричиняє на скло і хімічну дію. Негативно позначається при цьому також незворотна деформація скла. У той же час, за певних умов вода може підвищувати міцність скла. Так, при обробці скла в автоклаві при тиску 5 МПа протягом 24 год. міцність збільшується майже на 300%. Збільшення міцності скла спостерігається також під впливом таких газів як SO₃ і CO₂.

Певний вплив на міцність скла чинить його хімічний склад, хоча цей вплив не настільки значний як стан поверхні і наявність на ній дефектів. До оксидів, що збільшують міцність, належать SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, MgO, BaO, TiO₂. Знижують міцність лужні оксиди, PbO. Особливо істотним є вплив хімічного складу на міцність скляних волокон та стекол з бездефектною поверхнею. Для них за правилом адитивності з достатньою для практичних цілей точністю (близько 25...30%) можна розрахувати міцність, виходячи з хімічного складу. При цьому приймають такі питомі коефіцієнти міцності (на 1% оксиду за масою): SiO₂ – 1,23; B₂O₃ – 0,9; P₂O₅ – 0,76; Al₂O₃ – 1; CaO – 0,2; MgO – 1,1; Ba – 0,62; ZnO – 0,6; PbO – 0,48; Na₂O – 0,6; K₂O – 0,05.

Твердість скла тобто міцність його при вдавлюванні, як і інші види міцності, залежить від хімічного складу (рис. 5.4) та стану поверхні. Найбільшу твердість має кварцове скло. До твердих належать також стекла з вмістом борного ангідриду до 10...12%. Найменшу твердість мають стекла з великим вмістом лужних оксидів. Найбільш м'якими є багатосвинцеві стекла.

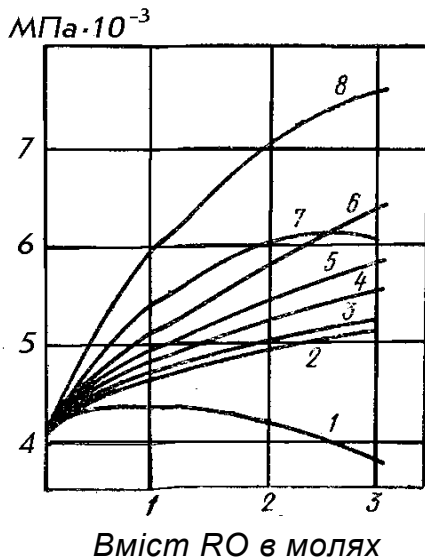


Рис. 5.4. Залежність мікротвердості трикомпонентних силікатних стекел складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{RO} \cdot 5\text{SiO}_2$ від вмісту та природи двовалентних оксидів:

1 – PbO; 2 – BaO; 3 – CdO; 4 – ZnO; 5 – SrO; 6 – MgO; 7 – CaO; 8 – BeO

Твердість скла характеризує його зносостійкість, від нього залежать швидкість та режим процесів шліфування, полірування, свердління та різання скла. Значення твердості стекел коливаються в межах $(4 \dots 10) \cdot 10^3$ МПа. Одним з найбільш прийнятних способів визначення твердості скла є метод визначення мікротвердості шляхом вдавлювання алмазної піраміди з квадратною основою при навантаженні не вище 200 г.

Стекла є типово крихкими тілами. Вони практично не здатні до пластичної деформації і відразу руйнуються після області пружних деформацій та досягнення граничного навантаження. Ступінь *крихкості* стекел зазвичай оцінюють ударною в'язкістю, яка вимірюється роботою, віднесеною до поперечного перерізу зразка, витраченою на ударне руйнування зразка. Ударна в'язкість силікатних стекел змінюється в межах $1,3 \dots 2 \cdot 10^3$ Дж/м².

Для оцінки крихкості скла застосовують також показник крихкості $n_{кр}$, що дорівнює відношенню границі міцності при стиску $R_{ст}$ до роботи при ударному руйнуванні $A_{уд}$:

$$n_{кр} = R_{ст} / A_{уд} . \quad (5.3)$$

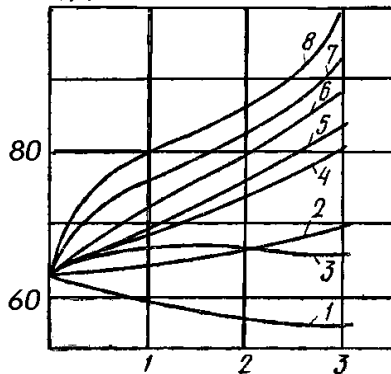
Для різних стекел $n_{кр}$ змінюється від 10 до 50.

Введення до складу скла борного ангідриду до 12 мас.% підвищує міцність скла при ударі майже вдвічі. Оксиди SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 збільшують опір удару на 5...20%, BaO дещо зменшує крихкість.

Неорганічні стекла є пружними тілами, що підкоряються аж до руйнування закону Гука. Значення *модуля пружності* для скла змінюється в межах $(50...120) \cdot 10^3$ МПа. Листове віконне скло має модуль пружності від $60 \cdot 10^3$ до $70 \cdot 10^3$ МПа, кварцове – від $71 \cdot 10^3$ до $74,5 \cdot 10^3$ МПа.

За ступенем впливу на модуль пружності оксиди розташовуються в наступному порядку: $BeO > CaO > MgO > SrO > BaO$ (рис. 5.5). Знижують модуль пружності скла лужні оксиди.

$E \cdot 10^{-3}, \text{ МПа}$



Вміст RO в молях

Рис. 5.5. Залежність модуля Юнга для скла складу $Na_2O \cdot xRO \cdot 5SiO_2$ від змісту та природи двовалентних оксидів:
1 – PbO ; 2 – BaO ; 3 – CdO ; 4 – ZnO ; 5 – SrO ; 6 – MgO ; 7 – CaO ; 8 – BeO

Величина коефіцієнта Пуассона (μ), що дорівнює відношенню поперечної деформації зразка (стрижня) до його поздовжньої деформації залежно від хімічного складу для скла змінюється від 0,11 до 0,3. Для звичайного листового скла $\mu=0,22$.

Існує ряд методів поліпшення механічних та інших властивостей скла: загартування в повітряному потоці і в спеціальних рідких середовищах, травлення в плавиковій кислоті, іонний обмін, мікрокристалізація поверхневого шару, армування, триплексування, покриття скла плівками та ін. При загартовуванні підвищується опір стекел згину в 4...5 разів, травленні та покритті плівками в 5...10 разів, мікрокристалізації в 10...15 разів.

Загартування скла полягає в його нагріванні до 700...900⁰С і наступному різкому, але рівномірному охолодженні. Явище загартування скла вперше виявили в 17 ст, але для зміцнення скляних виробів у промислових масштабах почали використовувати в 30-х роках 20 ст. У процесі загартування на поверхні скла виникають рівномірно розподілені стискаючі напруження, що підвищують його границю міцності під дією зовнішніх навантажень згину або ударних навантажень. Поверхню скла охолоджують повітрям або деякими органічними, наприклад, кремнійорганічними рідинами. Використовують рідини з високою температурою кипіння, які найбільше підвищують міцність унаслідок утворення на поверхні скла міцної плівки (при застосуванні кремнійорганічної рідини – плівки з полімеризованого діоксиду кремнію). Порівняльна характеристика основних властивостей вихідних (відпалених) та загартованих листових стекел наведена в табл.5.3.

За величиною зміцнюючого ефекту не поступається загартуванню спосіб *травлення* поверхні скла розчином плавикової кислоти, при якому розчиняється ослаблений поверхневий шар. Ефективним є також метод тристадійної обробки скла – загартовування в рідині в умовах ультразвукового поля, травлення і потім нанесення захисних покриттів.

При методі *іонного обміну* в поверхневому шарі скла створюються напруження стиску в результаті дифузійного заміщення іонів Na^+ лужними іонами, що переходять із сольового розплаву.

Триплексування полягає у виготовленні тришарового листового скла, що складається з двох зовнішніх листів скла, міцно склеєних між собою проміжним внутрішнім шаром, що складається з прозорої листової прокладки еластичного органічного матеріалу. Основна перевага триплексу полягає в його безосколочності. До групи безосколкового скла належать також загартовані та армовані металевою сіткою стекла.

Таблиця 5.3

Порівняльна характеристика основних властивостей вихідних (відпалених) та загартованих листових стекл

Властивості	Скло	
	відпалене	загартоване
Ударна міцність	Витримує удар шару масою 800 г з висоти 150 мм	Витримує удар шару масою 800 г з висоти більше 1200 мм
Границя міцності при згині в МПа	До 50	До 250
Пружність	-	Стріла прогину в 4...5 разів більше, ніж у відпалених
Термостійкість в $^{\circ}\text{C}$	60...70	До 175
Електропровідність	-	У 2...3 рази вище, ніж у відпаленого
Густина в г/см^3	2,5	Незначною мірою знижується
Коефіцієнт лінійного розширення $\cdot 10^7, 1/^{\circ}\text{C}$	88...95	Збільшується незначною мірою

Термічні характеристики. Питома *теплоємність* силікатних стекл в інтервалі температур від 0 до 100°C

залежно від складу коливається від 0,3 до 1,05 кДж/(кг⁰С). Зі збільшенням температури теплоємність стекл зростає, при 500⁰С вона орієнтовно становить 1,09 кДж/(кг⁰С), при 700⁰С – 1,27 кДж/(кг⁰С).

При експлуатації скла та в процесі його одержання важливе значення мають процеси теплопередачі. Вони значною мірою визначаються *теплопровідністю*, тобто здатністю скла передавати теплову енергію у напрямку нижчих температур. У загальному випадку теплопровідність λ визначається з рівняння теплового потоку Q :

$$Q = \frac{\lambda S \Delta t}{\delta}, \quad (5.4)$$

де S – площа перерізу;

Δt – різниця температур;

δ – товщина.

В інтервалі температур від 0 до 100⁰С теплопровідність скла, залежно від складу, становить від 0,6 до 1,34 Вт/(м⁰С). Найбільшу теплопровідність має кварцове скло (1,34 Вт/(м⁰С). Для будівельного листового скла вона становить 0,87 Вт/(м⁰С). Підвищену теплопровідність мають стекла з великою кількістю Al₂O₃, V₂O₃, MgO та CaO. Скло, що містить багато PbO або BaO, має низьку теплопровідність. Чим менша теплопровідність скла, тим воно менш теплостійке, однак більш сприйнятливе до загартування. Зі зростанням температури значення λ збільшується, проте ступінь цього збільшення тим менший, чим вища температура. При температурах вище 600...800⁰ С теплопровідність скла починає різко зростати в результаті пропускання ним променевої енергії.

Термічне розширення скла при нагріванні характеризують лінійним (α) або об'ємним (β) коефіцієнтами термічного розширення (к.т.р.), що визначають відповідно збільшення довжини або об'єму при нагріванні скла на 1⁰. У практичних розрахунках приймають $\beta=3\alpha$. Коефіцієнти термічного розширення скла, як і інших твердих тіл, залежать від температури (рис. 5.6) і зазвичай для певного температурного інтервалу вказуються середні їх значення. Коефіцієнт лінійного

розширення різних видів скла коливається в дуже широких межах: від $5 \cdot 10^{-7}$ до $120 \cdot 10^{-7}$ 1/град (в інтервалі температур $15 \dots 100^\circ\text{C}$). Найбільше к.т.р зростає під впливом лужних оксидів. Вплив оксидів II групи виражений слабше, а оксидів III групи є неоднозначним. Залежно від складу скла змінюється координаційний стан елементів і зміна к.т.р може коливатися від позитивних до негативних значень. Найменший приріст к.т.р дають елементи IV групи – SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 . Найнижчий коефіцієнт термічного розширення має кварцове скло ($\alpha = 5,85 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$). У звичайних промислових стекол к.т.р. більш ніж у 10 разів вищий, ніж у кварцового, він коливається від 70 до $90 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$. Термічне розширення скла – одна з найбільш важливих його властивостей, яку необхідно враховувати в цілому ряді випадків його практичного застосування, наприклад, при спайці скла з металами у вакуумній техніці, при підборі глазурей і емалей та ін. З коефіцієнтом термічного розширення скла тісно пов'язана термостійкість стекол.

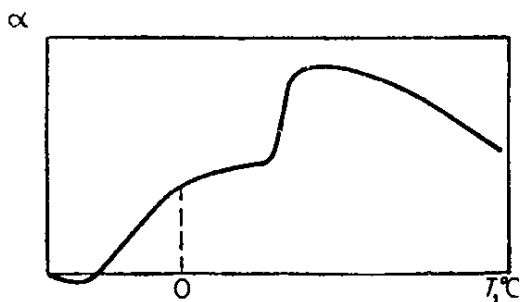


Рис. 5.6. Загальний характер температурної залежності КТР стекол

Термічна стійкість скла характеризує його здатність витримувати різкі температури без руйнування. Вона вимірюється температурою, до якої можна раптово охолодити скляний зразок без його руйнації.

При різкому охолодженні скла внаслідок неоднакової швидкості охолодження в поверхневих шарах виникають напруження розриву, у внутрішніх – стиску, а при нагріванні –

навпаки. Враховуючи, що руйнування скла починається з поверхні і міцність при стиску в багато разів більша за міцність при розриві, різке охолодження скловиробів небезпечніше, ніж різке нагрівання.

Термічна стійкість різного скла знаходиться в межах 90...1000⁰ С. Для листового віконного скла, наприклад, вона не вище 90⁰, хіміко-лабораторного – 120...140⁰ С, а кварцового – 800...1000⁰ С.

Термостійкість скляних виробів можна розрахувати за емпіричною формулою:

$$\Delta t = 404(\lg K - 0,7), \quad (5.5)$$

де Δt – різниця температур, при якій настає руйнування скла, ⁰С;

K – коефіцієнт термічної стійкості.

Величину K розраховують за формулою Вінкельмана та Шотта:

$$K = \frac{R_p}{\alpha E} \sqrt{\frac{\lambda}{cd}}, \quad (5.6)$$

де R_p – границя міцності скла при розтягу;

α – коефіцієнт лінійного розширення;

E – модуль пружності;

λ – теплопровідність;

c – питома теплоємність;

d – густина.

Величину Δt можна прямо розрахувати також за формулою Г.М.Бартенева:

$$\Delta t = \frac{3}{2} \frac{\sigma_{32}(1-\mu)}{\alpha E}, \quad (5.7)$$

де σ_{32} – границя міцності при згині;

μ – коефіцієнт Пуассона;

α – коефіцієнт лінійного термічного розширення.

З формули (5.6) випливає, що коефіцієнт термостійкості скла визначається його фізико-механічними властивостями, і

особливо коефіцієнтом термічного розширення. З достатньою для практичних цілей точністю можна вважати, що термічна стійкість скла обернено пропорційна коефіцієнту його лінійного термічного розширення.

Електричні характеристики. Скло є гарним діелектриком. Особливо високі діелектричні властивості характерні для безлужних баритових стекл.

Електропровідність скла сильно залежить від температури. Так, якщо при звичайній температурі електропровідність віконного скла становить $10^{-13} \dots 10^{-14}$, ом^{-1} , то при температурі $1400 \dots 1500^\circ \text{C}$ вона становить вже $1,1 \dots 0,3 \text{ом}^{-1}$. При температурі нижче початку розм'якшення скла його електропровідність χ змінюється в залежності від температури згідно з формулою:

$$\chi = Ae^{-\alpha/T} \quad (5.8)$$

де A і α – постійні, що залежать від хімічного складу скла;

T – температура в $^\circ\text{K}$.

У наведеній вище залежності відображається вплив температури як на кількість іонів-переносників електричного струму, так і на швидкість їх переміщення.

На електропровідність скла великий вплив має його хімічний і фазовий склад (рис.5.7). Залежно від складу електропровідність стекл за нормальної температури лежить у межах $10^{-18} \dots 10^{-8} \text{ом}^{-1}$. У міру кристалізації скла електропровідність його зменшується. Для кристалічних натрієвих силікатів вона у 10^4 раз нижче електропровідності відповідного скла.

У структурній сітці скла відносно слабо закріплені лужні іони, вони мають найбільший вплив на електропровідність. Значно менше впливають двовалентні катіони.

На загальну електропровідність скла впливають як об'ємна, так і поверхнева провідність. Плівка гелю кремнієвої кислоти, що утворилася на поверхні скла в результаті його гідролізу, адсорбує вологу, яка утворює лужний розчин і зумовлює підвищену електропровідність.

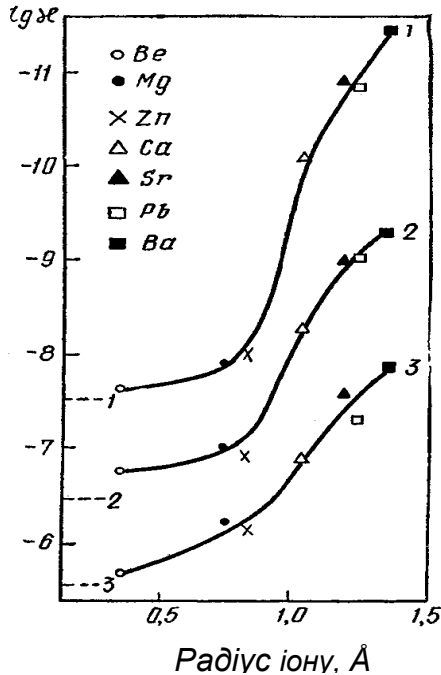


Рис. 5.7. Електропровідність стекол системи $\text{Na}_2\text{O-RO-SiO}_2$, що містять 20 мол. % RO, при температурі 150°C та кількості Na_2O в мол. %: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30.

(Пунктиром показана електропровідність стекол без RO)

Оптичні характеристики. Оптичні властивості скла характеризуються показником заломлення, коефіцієнтами пропускання, поглинання та відбиття світла, а також деякими іншими параметрами.

Під показником заломлення (n) будь-яких речовин розуміють величину відношення швидкості поширення світла у вакуумі до швидкості поширення в даній речовині. Величина показника заломлення зазвичай зменшується зі збільшенням довжини хвилі випромінювання (рис. 5.8).

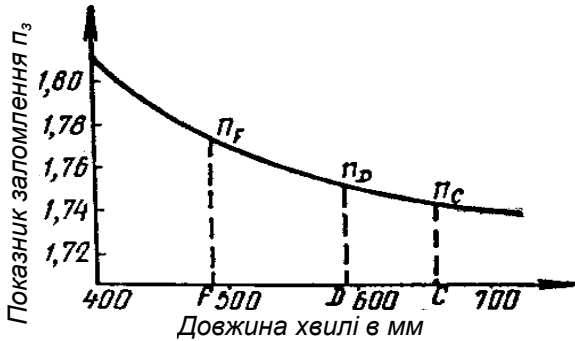


Рис. 5.8. Залежність показника заломлення від довжини хвилі випромінювання

Показники заломлення силікатних стекол складають приблизно 1,5...1,9. Зміна швидкості поширення світла змушує його промінь змінювати напрямок при проходженні через поверхню розділу. Якщо кут падіння світлового променя α , а кут заломлення β , вони пов'язані між собою співвідношенням

$$n = \sin \alpha / \sin \beta \quad (5.9)$$

Показник заломлення скла залежить, головним чином від його густини: чим вища густина скла, тим менша швидкість поширення світла. На величину n впливає також температура, з її збільшенням показник заломлення зростає.

Коефіцієнти пропускання $K_{\text{пр}}$, поглинання $K_{\text{погл}}$ та відбиття $K_{\text{відб}}$ світла склом знаходяться за формулами:

$$K_{\text{пр}} = I_{\text{прош}} / I_0; K_{\text{погл}} = I_{\text{погл}} / I_0; K_{\text{відб}} = I_{\text{відб}} / I_0; \quad (5.10)$$

де $I_{\text{прош}}$, $I_{\text{погл}}$ та $I_{\text{відб}}$ – відповідно величини (інтенсивності) світлового потоку, що пройшов через скло, поглиненого та відбитого склом;

I_0 – світловий потік, що падає на скло (рис.5.9).

Сума коефіцієнтів, що характеризують зазначені оптичні властивості скла, дорівнює одиниці: $K_{\text{пр}} + K_{\text{погл}} + K_{\text{відб}} = 1$.

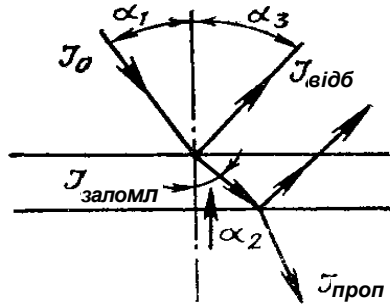


Рис. 5.9. Пропускання, заломлення та відбиття світла на поверхні розділу скло-повітря

Визначення пропускання, відбивання та поглинання світла стеклами проводиться за допомогою різних типів спектрофотометрів. Висока оптична прозорість (коефіцієнт світлопропускання віконного скла 88,1...91,2%) і здатність широко змінювати світлозаломлення та світлорозсіювання, а також поглинання у видимій, ультрафіолетовій, інфрачервоній та рентгенівській частинах спектру відрізняють скло від інших твердих тіл. Підвищене світлопропускання в інфрачервоній області спектра має кварцове скло, а найвище – алюмофосфатні стекла. Висока прозорість в ультрафіолетовій ділянці властива кварцовим, боросилікатним та бороалюмофосфатним стеклам. Стекла з високим вмістом оксидів свинцю або барію інтенсивно поглинають рентгенівські та гамма-промені, а оксидів кадмію та бору – теплові нейтрони. Підвищеною радіаційно-оптичною стійкістю відрізняються стекла, що містять оксид церію (до 1,5%).

Колір скла залежить від виду барвника, а також валентного та координаційного стану фарбуючого катіону. Барвники можуть надавати склу жовте (CrO_3 , NiO , Fe_2O_3), зелене (Cr_2O_3 , CuO), синє (CuO , CoO), фіолетове (NiO , Mn_2O_3), червоно-рубінове (колоїдні мідь або золото) та інші види забарвлення.

Обмежена прозорість скла та його оптична неоднорідність забезпечуються при глушінні скла, що досягається присутністю включень кристалічного, аморфного або газоподібного

походження. Ефективними глушниками є TiO_2 , ZrO_2 , PbAs_2O_6 , Sb_2O_3 та ін. Застосування глушника визначається призначенням скла. Якщо потрібні стекла світлотехнічного призначення, що характеризуються значним розсіюванням світла та мінімальним його поглинанням, використовують як глушники фториди кальцію та натрію, показники заломлення яких мало відрізняються від показника заломлення основного скла. Для виробництва глушених стекол, що використовуються як облицювальний матеріал, як глушники застосовують ZrO_2 і TiO_2 , показники заломлення яких значною мірою відрізняються від показника заломлення скляної матриці.

Хімічні властивості. За стійкістю до впливу агресивних середовищ скло перевершує більшість інших будівельних матеріалів. Хімічна стійкість скла залежить від складу і стану поверхні скла та природи реагентів, що впливають на нього.

За механізмом впливу на скло хімічні реагенти поділяють на дві групи. До першої належать вода, розчини кислот (за винятком фосфорної та плавикової) та солей. Під їх впливом із поверхневого шару скла видаляються лужні компоненти, які переходять у розчин. В результаті гідролізу лужних силікатів на поверхні скла утворюється кремнеземна плівка, збагачена важкорозчинними гідроксидами. Ця кремнеземна плівка гальмує подальшу корозію і визначає високу хімічну стійкість скла до реагентів першої групи.

Для багатолужних стекол при тривалому впливі вологої атмосфери можливе помутніння (вивітрювання). Ступінь руйнування стекол водою визначається швидкістю гідролізу силікатів на його поверхні, а також швидкістю дифузії води та продуктів хімічного руйнування скла через захисну кремнеземну плівку. Якщо луг, що утворюється в результаті гідролітичного розпаду силікатів, не видаляється з поверхні скла, то починається процес глибшого його хімічного руйнування, що призводить до появи білих плям, помутніння і навіть відшаровування скла.

Найбільше вплив на підвищення водостійкості стекол мають оксиди IV групи елементів: SiO_2 , TiO_3 , ZrO_2 . Найбільше знижують водостійкість скла оксиди I групи.

Стекла звичайних складів стійкі до дії кислот, крім плавикової та фосфорної. Інтенсивність руйнування скла в кислотах зростає зі зменшенням рН до 1,5 приблизно пропорційно логарифму концентрації. У дуже концентрованих розчинах руйнування скла сповільнюється. При рівних рН за силою агресивної дії розчини різних кислот розташовуються відповідно до значень констант дисоціації.

Підвищення стійкості скла до дії кислот досягається шляхом збільшення вмісту в них SiO_2 і Al_2O_3 (до 25%) або при введенні до їх складу діоксидів цирконію та титану.

Друга група реагентів, що впливають на скло - розчини гідроксидів та карбонатів лужних та лужноземельних металів, фосфорна та плавикова кислоти. Під їхньою дією відбувається руйнування кремнекисневого каркаса скла. При цьому захисний шар не утворюється, і руйнування скла відбувається з постійною і помітною швидкістю. Корозія силікатного скла під впливом реагентів другої групи приблизно в 100 разів вища, ніж першої. Корозійна дія плавикової кислоти на скло використовується в техніці для травлення поверхні скла з метою його декорування та полірування.

Стійкість стекол до дії лугів зростає з підвищенням вмісту в них CaO , а також при введенні ZrO_2 і BeO .

До дії плавикової кислоти відносно стійкі безлужні алюмофосфатні та бороалюмофосфатні стекла, що містять оксиди берилію, магнію, цинку.

Підвищення температури посилює корозію скла. В інтервалі до 100°C при підвищенні температури на кожні 10° корозія прискорюється приблизно вдвічі.

Значно покращувати стійкість скла можуть різні поверхневі покриття. Для підвищення хімічної стійкості скла використовують поверхневу обробку виробів кислотами чи розчинами деяких солей з наступним нагріванням до $400\text{...}450^\circ\text{C}$. При такій обробці утворюється захисна поверхнева кремнеземна плівка, що збільшує хімічну стійкість скла в десятки разів.

5.4. Волокнисті матеріали з силікатних розчинів

До цієї групи матеріалів входять мінеральне та скловолокно та вироби на їх основі. Як різновиди мінеральних та скляних волокон, представлених порівняно короткими (від 2 до 20 мм) відрізками склоподібних волокон, можна розглядати мінеральну та скляну вату. Мінеральне волокно одержують із розплавлених гірських порід та шлаків, скляне – з розплавленої скломаси. Волокна, отримані з силікатних розплавів, мають у порівнянні з іншими волокнистими матеріалами вищі фізико-механічні властивості. Вони не горять, не гниють, хімічно стійкі, малотеплопровідні та досить міцні. Наприклад, величина границі міцності при розриві в МПа для скловолокон діаметром 3...4 мкм становить 200...400 МПа, льону – 47...73 МПа, капрону – 50...70 МПа.

Скловолокнисті матеріали. Для отримання скляного волокна використовують шихту, що складається з кварцового піску, соди або сульфату натрію, польового шпату з добавками крейди та ін. Скловолокно поділяють на безперервне та штапельне (довжиною до 50 см). Залежно від діаметра скловолокно буває: ультратонким (<1), супертонким – 1...2, тонким – 3...10, потовщеним – 11...20, товстим – понад 20 мкм. Скловолокно поділяють також залежно від сфери застосування на текстильне (діаметр 3...7 мкм) і штапельне (1...30 мкм).

З гірських порід для отримання мінерального волокна найбільше застосування знайшли базальти.

Безперервне та штапельне скловолокно одержують штабиковим або фільтрним способами. Штабиковий спосіб заснований на підігріванні та розплавленні скляних паличок – штабиків та витягуванні з них скляного волокна, що намотується на барабан, фільтрний – на витягуванні волокон зі скломаси через фільтри (рис.5.10).

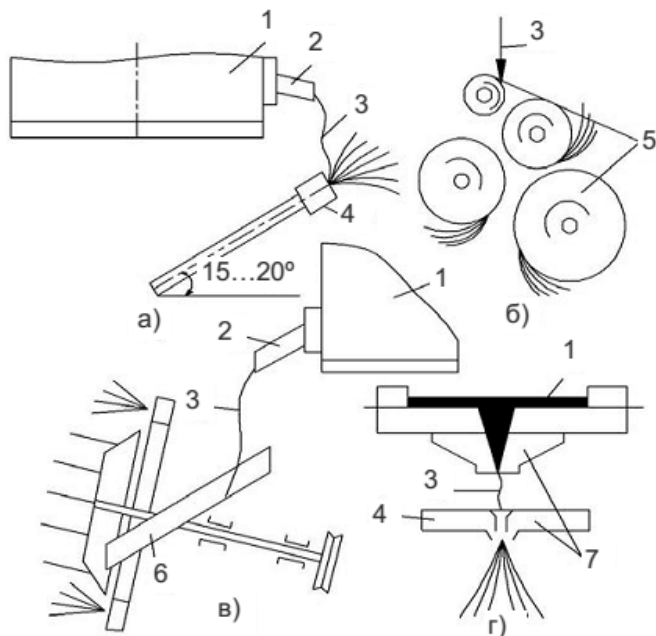


Рис. 5.10. Способи переробки силікатного розплаву у волокно:
 а – пародуттьовий, б – відцентрово-валковий, в – відцентрово-
 дуттьовий, г – вертикальний фільтерно- дуттьовий;
 1 – плавильний агрегат; 2 – лютка; 3 – розплав; 4 - дуттьова головка; 5,
 6 – багатовалкочна та дуттьова а центрифуги; 7 – фільтерно- дуттьовий
 пристрій

Властивості скловолонна залежать від хімічного складу скла та способу його одержання. За хімічним складом скляні волонна ділять на три групи: безлужні (вміст лужних оксидів не більше 1...2% за масою), малолужні (від 2 до 10%) та лужні (більше 10% за масою лужних оксидів). Міцність при розтягу скловолонна набагато вища за міцність масивного скла, що пояснюється його меншою неоднорідністю, наявністю зміцненого поверхневого шару. Збільшення міцності із зменшенням діаметра волонн (рис.5.11) пояснюється меншими температурними градієнтами, що виникають при охолодженні скла та відповідно меншою інтенсивністю утворення тріщин.

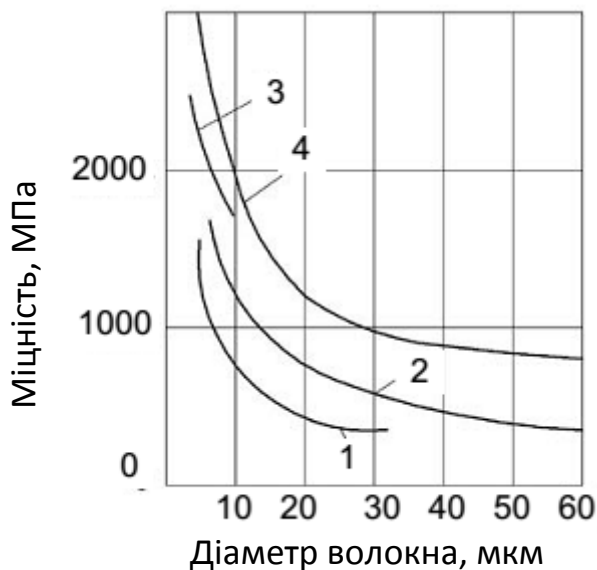


Рис. 5.11. Залежність межньої міцності від діаметра волокна, одержаного різними способами:

- 1 – роздувом; 2 – штабиковим; 3 – витягуванням з фільтр стисненим повітрям; 4 – витягуванням з фільтр за допомогою барабана, що швидко обертається

Середня міцність елементарного скловолокна складає 3500 МПа. Атмосферна волога зменшує міцність скла. Після кількох місяців зберігання міцність скловолокон зменшується на 10...15% порівняно з початковою. Для запобігання зниженню міцності волокна під дією атмосферної вологи його при витягуванні захищають гідрофобними речовинами.

Найбільшу міцність має волокно з безлужного алюмоборосилікатного скла. Лужні оксиди знижують міцність скловолокна. Найменшу міцність мають волокна з фосфатного та боратного скла.

У лужному середовищі цементного каменю, що твердіє, відносно високою стійкістю володіють скла в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ складів (мол.%): Na_2O – 0,14...0,3; MgO – 10...30; Al_2O_3 – 0...15; SiO_2 – 50...70. Збільшення міцності

скловолокна досягається впливом на його поверхню з метою зменшення кількості мікродефектів при термообробці.

Промислові волокна випускають у вигляді коротких (до 60 см) зразків одиночних волокон (штапельне волокно) та безперервних довжиною сотні та тисячі метрів.

З базальтових розплавів як і зі скляних отримують штапельні і безперервні базальтові волокна.

Скловолокно та базальтове волокно використовується для одержання електроізоляційних стрічок і тканин, тканин для конструкційних склотекстолітів, фільтрувальних тканин та ін.

До нетканих матеріалів належать скловолокнисте полотно, мати, теплоізоляційні плити з ультратонкого волокна та ін.

Мінеральна та скляна вата. Мінеральна вата представлена переважно (на 80...90%) склоподібними волокнами діаметром менше 7 мкм з довжиною від 2 до 10 мм. До складу вати входять також частинки застиглої розплаву, не сформовані в волокна – т.зв. "корольки". Повітряні порожнини, які розміщені між волокнами вати та визначають її теплоізоляційні властивості, становлять 95...96% загального об'єму вати. Корольки збільшують щільність та теплопровідність вати.

Основним показником хімічного складу мінеральної вати є модуль кислотності:

$$M_k = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO} \geq 1,2 \quad (5.11)$$

де SiO_2 , Al_2O_3 , CaO та MgO – вміст відповідних оксидів за масою.

При промисловому виготовленні мінеральної вати її хімічний склад перебуває у діапазоні: SiO_2 – 35...50%, Al_2O_3 – 5...18%, CaO – 20...40%, MgO – 2...10%. У порівняно невеликій кількості можуть входити оксиди заліза, марганцю, сірки та ін.

Для виготовлення мінеральної вати застосовують як природну сировину (діабази, базальти, сієніти, порфірити, граніти, вапняки, мергелі та ін.), так і побічні продукти промисловості (металургійні шлаки, золи теплових

електростанцій та ін.). Зазвичай готують шихту, що складається з двох або більше компонентів, що забезпечує необхідний модуль кислотності. Для виробництва скляної вати застосовують шихту, що складається з кварцового піску, борної кислоти, каоліну, кальцинованої соди та інших компонентів, які використовуються при отриманні скла.

Виробництво вати включає два основні процеси: 1) розплавлення шихти до утворення розплаву з необхідними показниками в'язкості та поверхневого натягу; 2) переробки розплаву з одержанням волокна.

Зазвичай при доборі складу шихти в'язкість силікатного розплаву приймають рівною 1 Па·с при 1400⁰ С. Розплав, що витікає з плавильної установки, має в'язкість 0,2...1,5 Па·с. Поряд із абсолютним значенням в'язкості розплаву важливим є також облік швидкості наростання в'язкості зі зниженням температури. Для виробництва мінеральної вати бажано використовувати т.зв. "довгі" розплави, тобто розплави, що повільно твердіють і мають великий інтервал в'язкості.

Температура розплаву, що надходить на переробку, повинна бути вищою за температуру його кристалізації. Силікатні розплави, що утворюються в плавильній печі, мають температуру верхньої границі кристалізації 1150...1300⁰ С.

Одним із важливих показників здатності витягування мінерального розплаву у волокна є відношення його в'язкості до поверхневого натягу, тобто сил вільної енергії його поверхні. На в'язкість розплавів суттєво впливає їхній хімічний склад. З підвищенням вмісту SiO₂ та Al₂O₃ в'язкість зростає. Збільшення до певної межі кількості CaO призводить до зниження в'язкості розплаву, лише при високому його вмісті (понад 45%) в'язкість може дещо підвищитися. Вміст MgO знижує в'язкість розплаву більшою мірою, ніж CaO. Знижує в'язкість розплаву також вміст лужних оксидів, оксидів марганцю та заліза. Для зниження поверхневого натягу розплавів використовують поверхнево-активні речовини, оксиди хрому.

З багатьох видів плавильних установок найбільш поширені у виробництві мінеральної вати вагранки.

Застосовують також ванні, шлакоприймальні, електродугові та інші печі.

Способи переробки силікатного розплаву на вату поділяють на дуттьові, відцентрові, фільєрні, штабикові, комбіновані.

При дуттьовому способі на струмінь розплаву, що виливається з печі, впливає струмінь водяної пари або стисненого газу. Відцентровий спосіб заснований на використанні відцентрової сили та має ряд різновидів залежно від конструктивних особливостей центрифуг. Фільєрний спосіб передбачає подачу розплаву через пластини з отворами – фільєрами, а штабиковий – виготовлення стрижнів – штабиків. Найбільш широко застосовують відцентрово-дуттьовий спосіб, заснований на застосуванні відцентрової сили та дуття для формування струменя розплаву та витягування волокна.

Мінеральну вату поділяють на три марки за середньою густиною: 75, 100 та 125. Теплопровідність її при температурі 25°C коливається залежно від густини в інтервалі 0,042 ... 0,046 Вт/м $^{\circ}\text{C}$. Гранична температура застосування 600°C . Для запобігання ущільненню мінеральної вати при транспортуванні та заощадженні її гранулюють.

На основі мінеральної та скляної вати виготовляють вироби різної форми з використанням в якості в'язучих синтетичних полімерів, бітумів, емульсій та паст. Основними видами виробів є м'які, напівжорсткі та жорсткі плити, циліндри, напівциліндри. Фізико-механічні властивості виробів з мінеральної та скляної вати наведені у табл. 5.4. Основна маса виробів застосовується для теплової ізоляції захисних конструкцій, трубопроводів, звукоізоляції.

З каолінової та кремнеземистої сировини випускають високотемпературну вату та вироби з температурою застосування до 1250°C .

До ефективних матеріалів належать базальтоволонисті вироби, що мають покращені теплоізоляційні властивості, температуростійкість (до 750°C) та довговічність.

Таблиця 5.4

Фізико-механічні властивості виробів
з мінеральної та скляної вати

Види виробів	Середня густина, кг/м ³	Теплопровідність при 25+5 ⁰ С, Вт/м ⁰ С	Границя міцності при розтягу, МПа, не менше	Стискання під навантаженням 0,002 МПа, не більше %	Гранична температура застосування, ⁰ С
Мінераловатні вироби					
Мати прошивні	85... 135	0,044	-	30...40	-180... +600
Мати верти- кально-шарові	50... 125	0,047... 0,057	-	2...5	-120... +300
Плити на бітум- ному в'язучому	75... 250	0,046... 0,064	0,075... 0,008	4,5...5,5	-100... +60
Плити на синтетичному в'язучому	35... 350	0,044...0, 066	0,008... 0,01	4...15	-100... +400
Циліндри та напівциліндри на синтетичному в'язучому	75... 225	0,048... 0,052	0,015... 0,025	-	-100... +400
Скловатні вироби					
Плити на синтетичному в'язучому	40... 200	0,05... 0,057	-	10	-60... +180
Мати будівельні	25... 50	0,045.. 0,047	-	40...50	до +500

5.5. Склокристалічні матеріали

Склокристалічні матеріали одержують кристалізацією скла або кам'яного розплаву відповідного хімічного складу. Їх поділяють на матеріали з переважанням склоподібної фази або кристалічної фази.

Матеріали з переважанням склоподібної фази. До цієї групи входять склокристалічні матеріали, вміст склоподібної фази в яких перевищує, як правило, 70%. До них належить ряд таких оздоблювальних матеріалів як сигран (синтетичний граніт), марблінг і скломармур, авантюринове скло, склокремнезит. Вони застосовуються зазвичай у вигляді плиток для зовнішнього та внутрішнього облицювання будівель та споруд різного призначення. До цієї групи входять також декоративна склокрихта, килимово-мозаїчна плитка та смальта.

Сигран одержують на основі скла з доменних шлаків та деяких інших промислових відходів. За фактурою цей матеріал нагадує природний камінь.

Марблінг – кольорове глушене скло, яке імітує мрамур і виготовляється прокатом відходів скла з добавками металургійного шлаку. До нього близький за складом та властивостями скломармур.

Авантюринове скло – облицювальний матеріал, в якому при охолодженні утворюються кристали, що створюють ефект мерехтіння, характерний для однойменного природного каменю. Він обумовлений різницею показників заломлення кристалічних включень та скла. Найбільш поширене авантюринове скло, що містить хром.

Склокремнезит виготовляють у вигляді двошарових плиток. Нижній шар одержують спіканням шихти, що складається з подрібненого склобою, кварцового піску та глини. Верхній декоративний шар одержують зі склогрануляту.

Килимово-мозаїчна плитка застосовується для внутрішнього облицювання стін крім цоколів та карнизів, колон, виготовлення декоративно-художніх панно. Виготовляють таку плитку з глушеного та напівглушеного кольорового скла методом прокату. Основні розміри 46×45×5 мм.

Килимово-мозаїчні плитки поставляються в килимах, виготовлених наклеюванням плиток на папір.

Облицьовуючи залізобетонні панелі в заводських умовах, килими укладають на піддон металевої форми папером донизу, після чого встановлюють арматурні каркаси, укладають та ущільнюють цементний розчин, а потім бетонну суміш. Після теплової обробки фасадну сторону панелі очищають від паперу, змочують теплою водою і обробляють капроновими щітками, що обертаються.

Смальта (рис.5.12) – шматки кольорового непрозорого листового або пресованого скла різноманітної форми, з яких складають килими на папері. Застосовують смальту для внутрішнього і зовнішнього декоративно-художнього облицювання будівель, мозаїчних робіт, панно і т.п.



Основними представниками склокристалічних матеріалів є ситали. *Ситали* (термін утворений з першої та останніх літер слів скло та кристал) – матеріали, що мають мікрокристалічну структуру та отримані спрямованою кристалізацією скла спеціальних складів. Ситали поділяють на дві групи: технічні та на основі гірських порід та промислових відходів. Технічні ситали класифікують за призначенням (хімічно- та зносостійкі,

оптичні, термостійкі, електроізоляційні та ін.) та за хімічним складом (сподуменові, кордієритові, борносвинцеві, борнобарієві та ін.). Група ситалів на основі промислових відходів та гірських порід складається в основному із шлакоситалів та петроситалів.

Виробництво ситалів базується на спрямованій каталітичній кристалізації скла. Відомо, що утворення зародків нової фази прискорюється, якщо в системі є ініціатори зародкоутворення, наприклад колоїдні вclusions, домішки. У практиці знайшов застосування метод штучного введення домішок, що полегшують кристалізацію розчину чи розплаву.

До металевих каталізаторів належать метали, здатні розчинятися у склі при температурах варіння та виділятися у вигляді колоїдних частинок при охолодженні або повторній термообробці. До металів такого типу належать мідь, золото, срібло, платина, паладій.

До неметалічних каталізаторів належить велика група різних хімічних сполук – оксиди, сульфіді, фосфати, фториди та ін. В якості оксидних каталізаторів кристалізації використовують багато добавок, які здавна застосовували при глушінні скла, емалей та глазурі: оксиди титану, цирконію, фосфору, цинку, хрому, церію, нікелю, ванадію, олова та ін. Використовують також фтористі сполуки кальцію, магнію, натрію, кремнефториди, сульфіді заліза, цинку, марганцю, кадмію, міді та ін. Оксидні каталізатори сприяють ліквідації стекло на дві фази, що викликає появу центрів кристалізації та полегшує зростання кристалічних зерен.

Технологічними етапами одержання виробів із ситалів є приготування шихти, що містить каталізатор кристалізації; варіння скла та формування виробів; кристалізація скла шляхом спеціальної термообробки при температурах склування ($600...950^{\circ}\text{C}$); при необхідності – відпал виробів.

Технічні ситали поділяються на наступні типи:

- *Ситали сподуменового типу.* Вони характерні тим, що можуть мати нульовий, позитивний і негативний коефіцієнт лінійного температурного розширення, нечутливі до теплового удару.

Такі ситали містять Li_2O та кристалізуються з утворенням мінералів сподумену $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ та інших силікатів літію.

- *Ситали кордієритового типу.* Вони містять MqO та після кристалізації виникає фаза кордієриту $2\text{MqO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, який відрізняється низьким коефіцієнтом термічного розширення ($10\cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$), високою термостійкістю.
- *Висококремнеземисті ситали.* Вони вирізняються високим тепловим розширенням ($150\text{...}300\cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$). Це дозволяє отримувати спаї ситалу з металами. Ситали цього виду містять високотемпературні модифікації кварцу – кристобаліт та тридиміт.

Існує велика кількість інших видів ситалів: ситалоцементи; прозорі ситали; ситали, що поглинають нейтрони; кольорові ситали та ситалоемалі; високовогнетривкі ситали; фотоситали.

Широкого поширення набуло виробництво та застосування ситалів на основі промислових відходів та гірських порід і насамперед – *шлакоситалів*. Принципово шлакоситали не відрізняються від технічних ситалів, проте їх можна отримувати в ширших масштабах із дешевої сировини.

Переробка шлаків у шлакоситали проводиться на конвеєрних лініях (рис. 5.13). Для отримання шлакового скла у шихту вводять, крім шлаку (50...65%), кварцовий пісок (20...40%), глину (0...11%). Як добавки застосовують сульфат натрію, вугілля та каталізатори. Для отримання шлакоситалу білого кольору в скло вводять оксид цинку, який взаємодіє з сульфідами важких металів, що мають темний колір. Відбіленому шлакоситалу може бути наданий будь-який колір при додатковому введенні барвників.

Шлакоситал на 60...70% складається з кристалічної фази, окремі зерна якої оточені та зцементовані прошарком залишкового скла. Розмір кристалів не перевищує 0,5...1 мкм. Дуже малі розміри кристалів, невеликі відмінності в коефіцієнтах термічного розширення та щільності кристалічної та склоподібної фаз, хороше зчеплення кристалів зі склоподібною зв'язкою забезпечують підвищені міцнісні та антикорозійні властивості матеріалу. Розроблено склади

шлакоситалів на основі доменних шлаків, шлаків кольорової металургії, конвертерних шлаків, шлаків фосфорного виробництва. За видом основної кристалічної фази, що виділяється в процесі каталітичної кристалізації, шлакоситали поділяються на такі типи: воластонітові, піроксенові, анортитові, мелілітові, форстеритові.

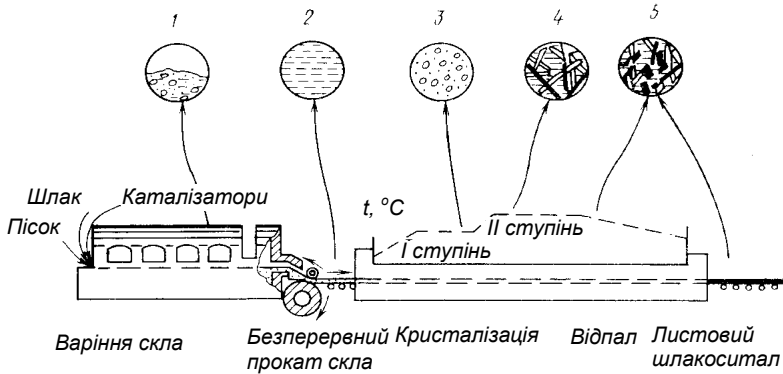


Рис. 5.13. Схема отримання шлакоситалу:

- 1 – скломаса; 2 – скло $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$; 3 – центри кристалізації;
 4 – воластоніт $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, склофаза; 5 – воластоніт $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$,
 анортит $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, склофаза

Дешевими склокристалічними матеріалами є також золо- і петроситали, що одержують на основі паливних зол або різних гірських порід. *Золоситали* мають підвищені фізико-механічні властивості і можуть бути використані як міцні зносостійкі матеріали в будівництві та різних галузях промисловості. *Петроситали* мають більш високі властивості порівняно з кам'яним литтям, меншу пористість, більш дрібнозернисту структуру, підвищену механічну міцність та хімічну стійкість.

Ситали мають тонкозернисту полікристалічну структуру, головна відмінність якої від структури тонкозернистої кераміки полягає в тому, що розмір зерен ситалів у багато разів менше, ніж розмір кристалів кераміки. Так, якщо розмір зерен кераміки після спікання становить 10...20 мкм, то у ситалу він знаходиться в межах 1...0,02 мкм. У структурі ситалів відсутні

пори, порожнечі та інші грубі дефекти, характерні для кераміки. Форма кристалів у ситалі визначається багатьма причинами: природою фази, що виділяється, концентрацією зародків, складом матричного середовища, тепловими та іншими умовами росту. Залежно від цих факторів формуються голкоподібні, сферичні та гострокутні кристали (рис.5.14). Вони розташовуються так, що забезпечується ізотропність властивостей ситалів.

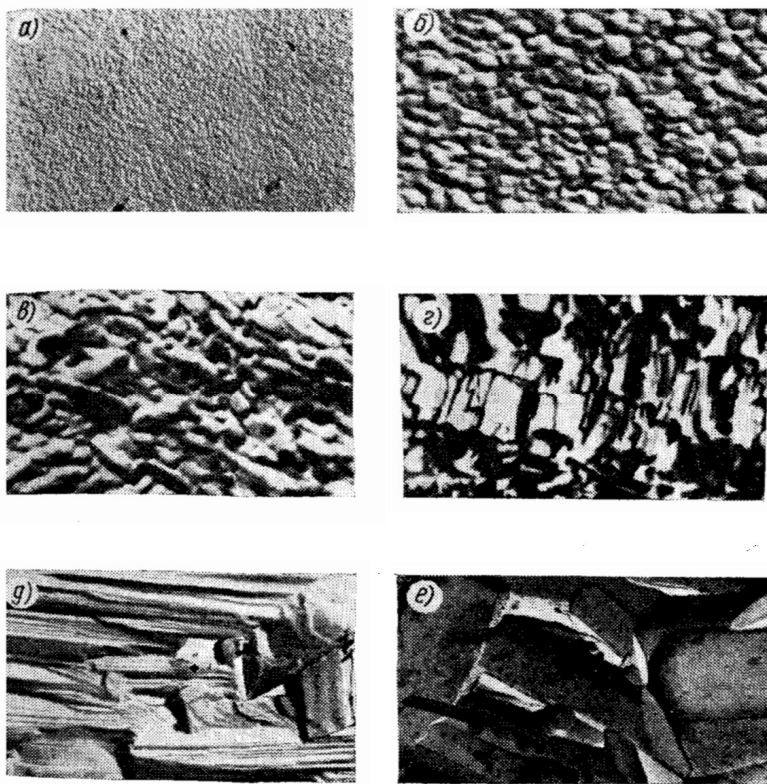


Рис. 5.14. Електронно-мікроскопічні знімки скла системи $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ в процесі кристалізації (витримка за кожної температури 2 год; $\times 11500$)
а – вихідне скло; **б** – скло при температурі 700°C ;
в – 800°C ; **г** – 900°C ; **д** – 1000°C ; **е** – 1100°C

Вміст склофаз у ситалах може бути різним: від кількох відсотків склофаз (технічні ситали) до 50% (шлако- та петроситали) і більше (прозорі ситали).

Властивості ситалів значною мірою залежить від співвідношення фаз скло – кристал. Зі зростанням ступеня закристалізованості ситалів збільшується їх густина. З урахуванням типу кристалів вона коливається від 2300 до 6000 кг/м³.

Ситали мають більш високу міцність у порівнянні зі склом і більшістю керамічних матеріалів. На міцність впливає речовинний склад, кількість та розмір кристалічних зерен. Границя міцності при згині коливається від 30 до 250 МПа. Залежність міцності (R) від розміру зерен (d) описується залежністю:

$$R = kd^{-1/2}, \quad (5.12)$$

де k – константа.

На величину міцності ситалів впливають режим термообробки, стан поверхні, температура. З підвищенням останньої міцність ситалів монотонно зменшується, хоча і залишається при цьому більшою, ніж міцність скла при одній і тій же температурі.

Модуль пружності ситалів вищий, ніж у вихідного скла. Він є адитивною функцією модулів пружності кристалічних та склоподібних фаз. Для ситалів характерні також значно вищі, ніж у скла, показники твердості, зносостійкості та опору стиранню.

Перехід скла в закристалізований стан викликає значне збільшення електричного опору. *Діелектрична проникність* більшості ситалів мало змінюється з частотою струму. Порівняно з керамічними матеріалами та склом ситали мають більш високу електричну міцність, тобто здатність діелектрика витримувати без руйнування та втрати ізоляційних властивостей вплив електричного поля високої напруги.

Для ситалів характерний широкий діапазон можливих коефіцієнтів *теплого розширення*, що визначаються їх фазовим складом.

Існують склокристалічні матеріали як із негативним коефіцієнтом лінійного розширення, так і з великим позитивним коефіцієнтом. Завдяки підвищеній міцності ситали мають і підвищену термостійкість. Так, наприклад, ситал з температурним коефіцієнтом лінійного розширення близько $(5...10) \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$ витримує тепловий удар 700°C .

У будівництві ситали застосовують для виготовлення самонесучих панелей, перегородок, плит і блоків для облицювання стін, мощення доріг, огорож балконів, сходових маршів, хвилястої покрівлі, санітарно-технічного обладнання та ін. Ситали застосовують для футеровок ємностей хімічної, гірничорудної та в інших галузях промисловості, труб, високовольтних ізоляторів та ін.

До склокристалічних матеріалів, що застосовуються в будівництві, можна віднести поряд з ситами *кам'яне* та *шлакове лиття* – матеріали, отримані плавленням вивержених або осадових гірських порід та шлаків, розливом розплаву у форми та термічною обробкою виробів з метою проходження кристалізації та зняття напружень. Стиранність виробів з кам'яного лиття в 3...5 разів менша ніж граніту і становить $0,016...0,1 \text{ г/см}^2$, а границя міцності при стиску – 200...400 МПа.

Основними видами кам'яних литих виробів є плити, труби та інші деталі, призначені для роботи в суворих кліматичних та експлуатаційних умовах. З розплавлених металургійних шлаків відливають камені для доріг і підлог промислових будівель, тубінги, труби та ін. За зносостійкістю, жаростійкістю та рядом інших властивостей шлакове лиття перевищує залізобетон і сталь.

6. НЕОРГАНІЧНІ В'ЯЖУЧІ МАТЕРІАЛИ

6.1. Фізико-хімічні уявлення щодо природи в'язучих властивостей матеріалів.

Класифікація в'язучих матеріалів

Природа в'язучих властивостей матеріалів. До теперішнього часу немає загальноприйнятих теоретичних уявлень, що пояснюють причини прояву в'язучих властивостей різними матеріалами, які відрізняються за хіміко-мінералогічним складом і фізичними властивостями.

Одну з перших спроб пояснити причину в'язучих властивостей цементів зробив Д.І. Менделєєв в своїй роботі «Основи хімії»: «Гідралічні властивості цементів визначаються тим, що в них знаходяться сполуки, які можуть з'єднуватися з водою і утворювати гідратні сполуки, що не змінюються водою». На основі уявлень про здатність до гідратації як неодмінній умові прояву в'язучих властивостей матеріалами, на початок ХХ ст. були запропоновані дві фізико-хімічні теорії тверднення неорганічних в'язучих речовин, запропоновані Ле Шательє і В. Міхаелісом.

Пізніше вони були розвинені О.О. Байковим, що запропонував схему тверднення як єдиний процес, який включає розчинення, гідратацію, утворення колоїдної маси і кристалізацію.

Сучасні теоретичні уявлення про гідратаційне тверднення в'язучих матеріалів були розвинені науковою школою академіка П.О. Ребіндера. Дослідження показали визначальне значення перенасичення водного середовища продуктами гідратації при розчиненні безводних в'язучих. Підвищення міцності у відповідності з цими уявленнями досягається регулюванням ступеня і тривалості існування перенасичення шляхом зміни дисперсності і зернового складу вихідних в'язучих, введення добавок електролітів і поверхнево-активних речовин, а також за допомогою інших технологічних прийомів, що дають можливість змінювати співвідношення швидкостей розчинення і кристалізації. В'язучі були розділені на два класи.

До першого класу віднесені в'яжучі на основі мінералів цементного клінкеру і оксиду кальцію, до другого класу – гіпс, алюмінат кальцію та багато інших в'яжучих композицій. Ці класи розрізняються за швидкостями тверднення і за способами регулювання в'яжучих властивостей. Для пояснення цілого ряду закономірностей, що спостерігаються при гідратаційному твердненні, були розвинені уявлення про внутрішні напруження, що виникають при рості кристалів з перенасичених розчинів.

У початковий період розвитку теорії мінеральних в'яжучих матеріалів вважали, що в'яжучі властивості притаманні лише сполукам кальцію. В 1937 р. В.Ф. Журавльов запропонував гіпотезу про те, що в'яжучі можуть утворюватися оксидами парних рядів другої групи періодичної системи елементів з радіусами катіонів більше 0,103 нм. Таким чином, були передбачені в'яжучі властивості сполук стронцію і барію. В аналогічних сполуках магнію, цинку і кадмію в'яжучі властивості відсутні. По аналогії з силікатами, алюмінатами і феритами – мінералами, що входять до складу гідравлічних в'яжучих, – як встановлено В.Ф. Журавльовим, в'яжучі властивості можуть мати сполуки, що утворюються іншими кислотними оксидами (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

Періодичність в'яжучих властивостей хімічних речовин
(за В.Ф. Журавльовим)

№ ряду	Оксиди елементів II групи	Оксиди						
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	GeO ₂	SnO ₂
2	BeO	--	--	-	-	-	-	-
3	MgO	--	--	--	-	-	-	-
4	CaO	++	++	++	++	++	++	++
5	ZnO	--	--	--	--	-	-	-
6	SrO	++	++	++	+	+	+	+
7	CdO	--	--	-	-	-	-	-
8	BaO	++	++	++	++	++	++	++

Примітка: ++ встановлена наявність в'яжучих властивостей; +- передбачувана наявність в'яжучих властивостей; -- встановлена відсутність в'яжучих властивостей; - передбачувана відсутність в'яжучих властивостей.

Пізніші дослідження не підтвердили гіпотезу В.Ф. Журавльова про те, що в'язучі властивості можуть мати лише сполуки на основі оксидів парних рядів другої групи з радіусами катіонів понад 0,103 нм, проте принцип хімічної аналогії, висунутий ним, зіграв позитивну роль у розвитку теорії в'язучих.

М.О. Мощанський, розвиваючи ідеї В.Ф. Журавльова, показав вплив на в'язучі властивості хімічних речовин, поряд з розмірами іонів, їх заряду, ступеня поляризації та інших кристалохімічних особливостей. За М.О. Мощанським в'язучі властивості мають сполуки, що містять сильно заряджені елементи середньої частини періодичної системи (3...6 груп), які утворюють з аніонами кисню переважно тетраедричні комплекси. Ці сполуки здатні приєднувати воду і мають здатність до гідратаційного тверднення. Як показав в своїх роботах Ю.М. Бутт, однією з необхідних умов прояву в'язучих властивостей для мінералів-силікатів є наявність у їх структурі ізольованих кремнекисневих тетраедрів. Зокрема з мінералів – воластоніту (CaSiO_3), ранкініту ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) і беліту (Ca_2SiO_4) лише останній має в'язучі властивості, оскільки складається з кремнекисневих тетраедрів (SiO_4^{4-}), зв'язок між якими здійснюється через іон Ca^{2+} . Чим вище ступінь асоціації кремнекисневих тетраедрів, тим меншою мірою виявляються в'язучі властивості силікатів.

Ю.М. Буттом і В.В. Тімашевим проведені обширні дослідження структурних особливостей клінкерних мінералів і їх впливу на властивості портландцементу.

Як, було показано О.П. Мчедловим-Петросяном, в'язучі властивості неорганічними матеріалами набуваються при спотворенні будови їх кристалічних ґраток і, зокрема, при порушенні координації по кисню. При цьому висока реакційна здатність по відношенню до води досягається збільшенням питомої поверхні речовин, за рахунок тонкого подрібнення. За О.П. Мчедловим-Петросяном поява в'язучих властивостей має місце при взаємодії тонкоподрібнених, отриманих спеціальними прийомами метастабільних сполук з водою або певними розчинами,

утворенні перенасичених систем і, як наслідок, термодинамічно стійкіших гідратів.

В.Д. Глуховський обґрунтував технологію ефективних лужних в'язучих матеріалів. Ця технологія успішно розвивається в Київському національному університеті будівництва та архітектури (П.В. Кривенко, Р.Ф. Рунова, К.К. Пушкарьова, В.І. Гоц).

М.Ф. Федоров, ґрунтуючись на тому, що в основі прояву в'язучих властивостей різними речовинами, лежать реакції кислотно-основної взаємодії, в якості критерію запропонував використовувати значення електронегативності оксидних сполук. Зокрема, ним встановлено, що в нормальних умовах в'язучі властивості притаманні оксидним сполукам, у яких величина електронегативності (електронегативність – кількісна характеристика здатності атома в молекулі притягувати до себе електрони при зв'язуванні з іншими атомами) складає 0,53...0,78, а в гідротермальних умовах 0,73...0,83.

Важлива роль у прояві в'язучих властивостей належить розчинності вихідних компонентів в'язучих. В.Д. Глуховський і П.В. Кривенко показали, що вимога обмеженої розчинності не завжди може бути визначальною. Так, для лужних в'язучих характерною є дуже висока розчинність лужного компоненту, однак продукти гідратації в'язучих, що визначають їх будівельно-технічні властивості, мають, в основному, низьку розчинність.

Значний внесок у розвиток теоретичних уявлень про природу в'язучих властивостей матеріалів зроблений М.М. Сичовим. За М.М. Сичовим дисперсні системи мають в'язучі властивості, якщо рідина замішування є полярною, а фаза, що утворюється внаслідок хімічної взаємодії, містить полярні групи. Це характерно для всіх неорганічних в'язучих, твердненню яких передують хімічна взаємодія з водою – гідратація. Тверднення тіста, що утворюється в'язучим з рідким замішувачем, можливо при створенні т.з. «стиснутих умов», що за безпечуються у тому випадку, якщо початкове значення відношення вихідної твердої фази і рідкого замішувача більше деякої критичної величини. Відомо, що якщо цемент замішати великою кількістю води, то така суспензія не затвердіє, хоча в ній будуть утворюватися високодисперсні сполуки, що містять полярні групи.

Дослідження природи в'язучих властивостей матеріалів продовжуються в даний час із застосуванням сучасних методів вивчення фізико-хімічних процесів і структуроутворення при їх твердненні.

Класифікація в'язучих матеріалів. Сукупність в'язучих речовин, тобто речовин, що мають здатність зв'язувати різнорідні компоненти, тверднути і створювати монолітні матеріали з композиційною структурою, можна розділити на два великі класи – *неорганічні* та *органічні* залежно від складу хімічних сполук, що входять до їх складу. Неорганічні(мінеральні) в'язуві матеріали найбільш широко застосовуються в будівництві для виготовлення розчинів і бетонів, різних будівельних виробів і конструкцій, які використовують при зведенні будівель і споруд.

На сьогодні запропоновано ряд класифікацій мінеральних в'язучих матеріалів, заснованих на різних визначальних ознаках.

Залежно від умов тверднення в'язучі матеріали поділяють на повітряні, гідравлічні й автоклавного тверднення.

Повітряні в'язучі можуть тверднути, набирати міцність і тривало зберігати її лише на повітрі. До цієї групи відносяться гіпсові і магнезійні в'язучі, повітряне будівельне вапно, рідке скло.

Гідравлічні в'язучі здатні тверднути, набирати міцність і тривало зберігати її як у повітряному, так і у водному середовищі. Ця група в'язучих має більш універсальне значення. До неї відносяться портландцемент і глиноземистий цемент, їх різновиди, гідравлічне вапно і романцемент, змішані в'язучі на основі вапна, гіпсу, портландцементу, шлаків, золи та інших мінеральних добавок.

В'язучі автоклавного тверднення тверднуть при тиску насиченої пари 0,8...1,5 МПа, що досягається в автоклавах. До них відносяться суміші вапна чи портландцементу і малоактивних за звичайних умов тверднення мінеральних матеріалів, наприклад, кварцового піску, шлаків, зол та ін.

За механізмом тверднення в'язучі матеріали (за О.О. Пашенко) поділяють на гідратаційні, коагуляційні та поліконденсаційні (полімеризаційні).

В'язучі гідратаційного тверднення тверднуть після замішування водою внаслідок реакцій гідратації і гідролізу. В

результаті утворюються малорозчинні новоутворення гідратів, що призводять до формування штучних каменеподібних тіл. Гідратаційний механізм тверднення характерний для більшості мінеральних в'язучих речовин, що використовуються у будівництві. Часто в'язучі системи тверднуть за змішаним механізмом. Так, при використанні гашеного вапна тверднення ускладнюється кристалізацією $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з подальшим перетворенням у CaCO_3 .

Коагуляційний механізм тверднення полягає у формуванні висококонцентрованої колоїдної маси при видаленні з деяких високодисперсних речовин, таких як глини вільної води, прояві капілярних сил і утворенні при цьому каменеподібного матеріалу.

Поліконденсаційний механізм характерний для мінеральних в'язучих на основі рідкого скла, фосфатних і сірчанних цементів. Тверднення таких в'язучих відбувається внаслідок реакцій поліконденсації, що супроводжуються синтезом міцного штучного каменю.

В.Д. Глуховським і Р.Ф. Руновою досліджено в'язучі з контактнo-конденсаційним механізмом тверднення. *Контактнo-конденсаційний механізм тверднення* характерний, зазвичай, в умовах пресування деяких гідратованих продуктів, коли в результаті поверхневих явищ між макрочастками речовин аморфної або нестабільної кристалічної структури, що контактують, без зміни хімічного складу вихідної речовини утворюється міцний водостійкий камінь.

При необхідності в'язучі класифікують також за хімічним складом (вапняні, магнезійні, силікатні, фосфатні та ін); речовинним складом (гіпсові, шлакові, портландцементні та ін); визначальними технологічними операціями (випалювальні, безвипалювальні); характерними властивостями (швидкотверднучі, високоміцні, кислотостійкі та ін.).

6.2. Гіпсові в'язучі

До гіпсових відносять в'язучі матеріали, які складаються з напівводного гіпсу або ангідриту.

Гіпсові в'язучі відомі з давніх часів, вони застосовувалися при будівництві багатьох історичних споруд (стін Ієрихону, піраміди Хеопсу, Помпеї та ін.) і широко застосовуються у сучасному будівництві. Останніми роками, завдяки низькій енергоємності, широкому поширенню гіпсової сировини, унікальним фізико-механічним властивостям, можливості організації виробництва виробів на потокових автоматизованих технологічних лініях значення гіпсових в'язучих зростає.

Найбільш поширено застосування будівельного гіпсу, що складається, переважно, з β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, який отримують внаслідок теплової обробки різних сировинних матеріалів і їх попереднього або подальшого помелу.

Залежно від температури випалу гіпсові в'язучі поділяють на *низьковипалювані* та *високовипалювані*.

Низьковипалювані в'язучі отримують при температурі 140-180° С, а високовипалювані – при 650-1000° С. До низьковипалюваних відносять будівельний гіпс, високоміцний або технічний гіпс, формувальний і медичний гіпс. До високовипалюваних в'язучих відносяться ангідритові цементи, а також естрих-гіпс.

Витрата палива при виготовленні однієї тони будівельного гіпсу більш ніж у 4 рази, а сумарні витрати енергії майже у 5 разів нижчі, ніж при виробництві однієї тони портландцементу. Вироби, що випускаються на основі гіпсових в'язучих, відрізняються гігієнічністю, порівняно невеликою середньою густиною, високою тепло- і звукоізолюючою здатністю, вогнестійкістю, архітектурною виразністю, високими техніко-економічними показниками.

Основні напрями використання гіпсових в'язучих наведені в табл. 6.2.

Таблиця 6.2

Напрями використання гіпсових в'язучих речовин

Вид в'язучих	Напрями використання
<i>Неводостійкі (повітряні) гіпсові в'язучі речовини</i>	
Будівельний гіпс	Виготовлення будівельних розчинів, виробів і деталей, а також для отримання змішаних гіпсових в'язучих
Формувальний, високоміцний гіпс	У керамічній (фарфоро-фаянсовій) промисловості для виготовлення, форм. Для виготовлення декоративних і архітектурних деталей, самовирівнюючих стяжок підлог, будівельних розчинів. Для отримання змішаних гіпсових в'язучих
Ангідритовий цемент (ангідритове в'язуче)	Мурувальні розчини, влаштування стяжок під підлоги, виготовлення будівельних виробів і деталей, виготовлення штучного мармуру.
Естрих-гіпс або високовипалюваний гіпс	Для отримання змішаних ангідритових в'язучих.
<i>Водостійкі змішані гіпсові в'язучі речовини</i>	
Гіпсоцементнопуцоланові і гіпсоцементношлакові в'язучі	Виготовлення будівельних розчинів і бетонів, здатних до гідравлічного тверднення; виготовлення будівельних виробів, деталей і конструкцій, у тому числі несучих;
Композиційні гіпсові в'язучі	влаштування самовирівнюючих стяжок під підлоги та ін.
Композиційні ангідритові в'язучі	
Гіпсовапняношлакові в'язучі	Виготовлення дрібноштучних будівельних виробів і розчинів

Сировинні матеріали. Як сировину для виготовлення гіпсових в'язучих застосовують природні і штучні матеріали, головною особливістю яких є наявність в їх складі мінералів гіпсу або ангідриту. Перший представлений двоводним

сульфатом кальцію (*дигідратом*) – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, другий – безводним CaSO_4 (*ангідритом*).

Мінерал *гіпс* має характерну кристалічну будову, головною особливістю якої є те, що вода, що входить до складу двоводного гіпсу, розміщена між окремими шарами сульфату кальцію. Тому вона відносно легко видаляється при нагріванні, утворюючи напівводний гіпс або ангідрит. Для отримання гіпсових в'язучих найчастіше застосовують *гіпсовий камінь* – щільний кристалічний різновид гірських порід, що складається з гіпсу, а також піщаних і глинистих домішок. До різновидів природного гіпсу відноситься також *прозорий (гіпсовий) шпат*; *мармуроподібний (алебастр)*, *волокнистий гіпс (селеніт)*.

Залежно від вмісту дигідрату гіпсовий камінь поділяють на 4 сорти: у першому сорті його вміст має бути не менше ніж 95%; у другому – 90%; у третьому – 80%; у четвертому – 70% (табл. 6.3). Гіпсовий камінь першого і другого сортів застосовують для отримання будівельного гіпсу високих марок, високоміцного, формувального, медичного гіпсу. Для виробництва будівельного гіпсу рядових марок застосовують зазвичай гіпсовий камінь третього і четвертого сортів.

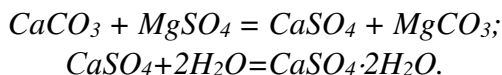
Таблиця 6.3

Вимоги до гіпсового каменю

Сорт	Вміст в гіпсовому камені, % не менше	
	гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	кристалізаційної води
1	95	19,88
2	90	18,83
3	80	16,74
4	70	14,64

У деяких регіонах добувають змішані глиногіпсові породи з вмістом глини більш 20%. Глиногіпси застосовуються для виробництва гіпсових в'язучих порівняно низької якості.

Гіпсовий камінь – осадова гірська порода. Він утворився внаслідок взаємодії вапняків з сульфатними розчинами (реакція проходить у водному середовищі, тому CaSO_4 гідратується і кристалізується у вигляді двоводного гіпсу):



Основні фізико-механічні властивості гіпсового каменю наведені в табл. 6.4. Природна вологість гіпсового каменю зазвичай не перевищує 8...10%. Колір каменю – білий або сірий, забарвлення залежить від виду і вмісту домішок.

Ангідрит зустрічається в природі порівняно рідко. Він утворює підстилаючі пласти на гіпсових родовищах, у верхніх пластах ангідрит взаємодіє з водою, і переходить в двоводний гіпс. Ангідрит більш тверда порода, ніж гіпсовий камінь. Він утворює щільніші кристали ніж гіпс, які не містять кристалізаційну воду. В'язучі матеріали на основі природного ангідриту можна отримувати без термообробки лише помелом з введенням добавок-активізаторів.

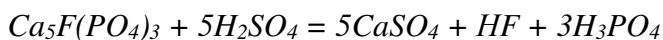
Таблиця 6.4

Фізико-технічні властивості гіпсу й ангідриту

Властивості	Гіпс	Ангідрит
Дійсна густина, г/см ³	2,32	2,89
Твердість за шкалою Мооса	1,5...2,0	3,0...3,5
Границя міцності, МПа:		
при стиску	17	80
при розтязі	2	7
Коефіцієнт крихкості	8,5	11,0
Температура плавлення	1450	1450
Діелектрична проникність	5,2...6,2	5,7...7,0

Крім природної сировини, для виробництва гіпсових в'язучих можуть використовуватися різні гіпсовмісні відходи промисловості. Особливо у великій кількості вони отримуються на підприємствах мінеральних добрив. З них найбільш поширені фосфогіпс, борогіпс, фторогіпс та ін. *Фосфогіпс* містить не менше 80% гіпсу, проте домішки фторидів і фосфатів, що містяться в ньому, уповільнюють тверднення гіпсових в'язучих, знижують його міцність.

Фосфогіпс отримують при сірчаноокислій обробці апатиту або фосфориту:



Фосфорна кислота йде на отримання добрив. Сульфат кальцію, що утворюється в результаті реакції, може приєднувати воду і кристалізуватися у вигляді двоводного або напівводного гіпсу. Фосфогіпс отримують, зазвичай, у вигляді шламу з вологістю до 40%, для транспортування його необхідно сушити і брикетувати.

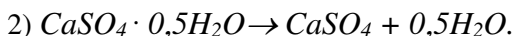
Крім фосфогіпсу, для виробництва гіпсових в'язучих можливе використання *борогіпсу* – відходу виробництва борної кислоти, *гідролізного гіпсу* – відходу технологічної обробки целюлози, *фторогіпсу* – відходу сірчаноокислого виробництва плавикової кислоти та ін. Відомо близько 50 видів гіпсовмісних відходів, які можна розглядати за певних умов як додаткову сировину для отримання гіпсових в'язучих.

Дегідратація двоводного гіпсу. Модифікації сульфату кальцію. Основною технологічною операцією виробництва гіпсових в'язучих є теплова обробка матеріалів, що містять двоводний гіпс (дигідрат).

При тепловій обробці двоводного гіпсу утворюється ряд хімічних сполук, що відрізняються складом і особливостями кристалічної структури. Вид сполук залежить від температури і середовища, в якому здійснюється процес термообробки. Він може проходити в атмосфері ненасиченої або насиченої водяної

пари, а також в рідкому середовищі. Якщо апарати для випалу зв'язані з атмосферою - кристалізаційна вода з гіпсу виділяється в пароподібному вигляді, якщо апарати герметичні (автоклави) – вода виділяється в крапельно-рідкому стані.

При нагріванні процес дегідратації двоводного гіпсу проходить у 2 стадії:



У рідкому середовищі, а також у середовищі насиченої пари – температура I-ї стадії – 115° С, у середовищі ненасиченої пари – 107° С.

В атмосфері насиченої пари або в рідкому середовищі в результаті першої стадії дегідратації гіпсу утворюється *α-напівгідрат* ($\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Кристали *α-напівгідрату* мають чітку форму, відносно крупні, мають мало дефектів. Вони, переважно, утворюють високоміцний або технічний гіпс.

В атмосфері ненасиченої пари в результаті виділення з гіпсу кристалізаційної води в пароподібному стані утворюється *β-напівгідрат* ($\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Кристали *β-напівгідрату* більш дисперсні, мають високу питому поверхню, велику кількість дефектів в кристалічній ґратці. При замішуванні з водою *β-напівгідрат* вимагає більшу кількість води ніж *α-напівгідрат*, чим і пояснюється нижча міцність штучного каменю на його основі. З кристалів *β-напівгідрату* переважно складається будівельний гіпс рядових марок.

Для утворення гіпсового тіста нормальної густини на основі *α-напівгідрату* потрібно – 40...50% води, а на основі *β-напівгідрату* – 60...70%. Гіпсовий камінь з *α-напівгідрату* значно міцніший ніж з *β-напівгідрату* внаслідок нижчій пористості.

Процес отримання напівгідрату – ендотермічний (з поглинанням тепла). Для утворення *α-напівгідрату* потрібно приблизно 89 кДж/моль тепла, а для *β-напівгідрату* – 85 кДж/моль. При подальшому підвищенні температури

відбувається повне зневоднення гіпсу і кристалізація ангідриту з переходом його в нерозчинну форму і розкладанням.

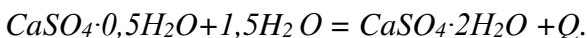
Класична схема перетворення гіпсового каменю при нагріванні, запропонована Д.С. Белянкіним і Л.Г. Бергом (рис. 6.1).

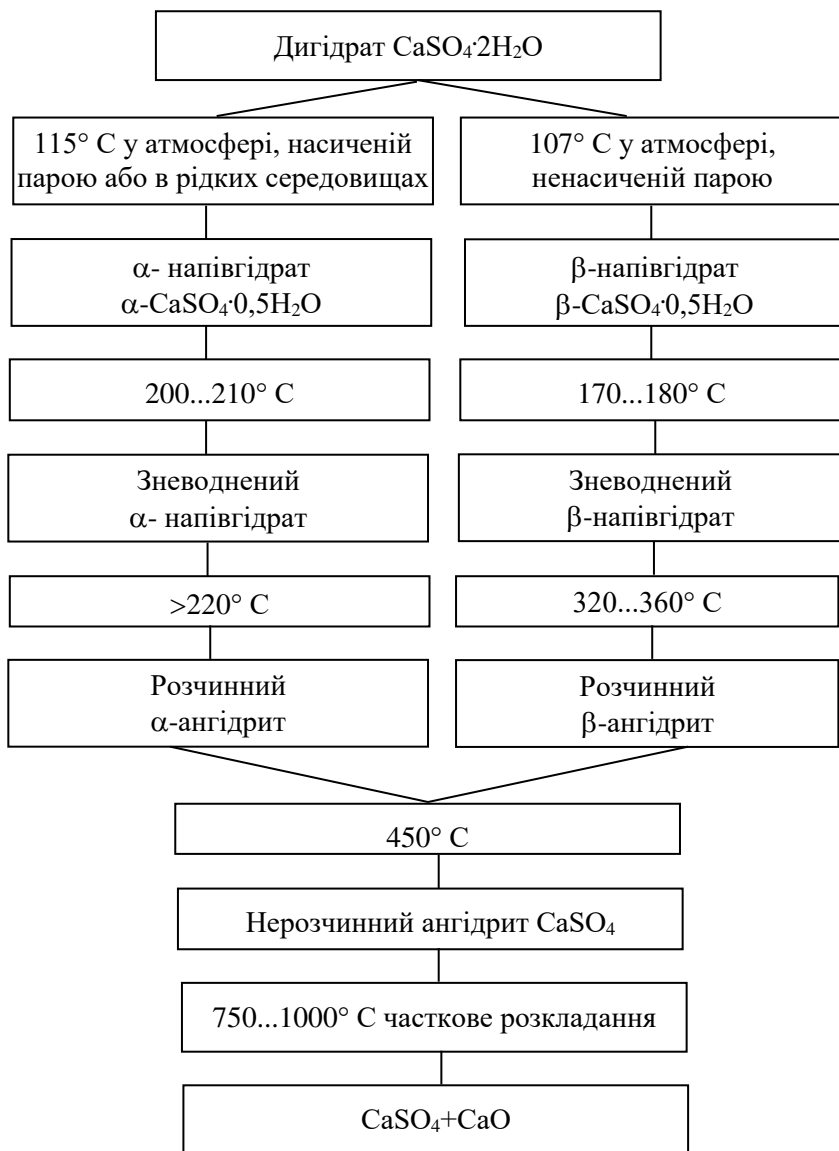
Результати подальших досліджень показали, що до самостійних модифікацій слід віднести: двоводний гіпс, напівводний гіпс (напівгідрат), розчинний ангідрит і нерозчинний ангідрит. Багато дослідників вважають, що α - і β -напівгідрати сульфату кальцію не мають відмінностей в кристалічній ґратці, а їх особливості пояснюються неоднаковим ступенем дисперсності кристалів. Більша дійсна поверхня частинок β -напівгідрату призводить до їх більшої водопотреби, підвищеної швидкості гідратації і прискореного тужавлення.

Більш високу водопотребу, ніж напівгідрати має *розчинний ангідрит*, відповідно прискорюється його тужавлення і знижується міцність. У міру подальшого нагрівання кристалічна ґратка розчинного ангідриту перебудовується і утворюється *нерозчинний ангідрит*, який важко розчиняється у воді, практично не тужавіє і не твердне. При температурі 750...1000° С починається часткове розкладання, а при температурі понад 1450° С йде плавлення і швидке розкладання ангідриту за реакцією:



Тверднення гіпсових в'язучих є результатом складних фізико-хімічних процесів гідратації і структуроутворення, що призводять до формування штучного каменю. Для гіпсових низьковипалюваних в'язучих, що складаються переважно з напівгідрату $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, визначальним хімічним процесом при твердненні є реакція гідратації і утворення дигідрату:





6.1. Схема перетворень $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нагріванні

Ця реакція екзотермічна, як і інші реакції гідратації, на 1 моль напівгідрату виділяється 19,3 кДж тепла, на 1кг – 133 кДж. Тепловий ефект реакції використовується для самовисушування затверділого гіпсу, хоча в більшості випадків тепла, що виділяється, не вистачає, аби відмовитися від спеціальної операції сушки. Хімічна реакція гідратації не пояснює повністю, чому ж все-таки гіпс твердне. Разом з хімічними реакціями тверднення гіпсу як і інших в'язучих речовин супроводжується складними фізико-хімічними процесами.

Перша теорія тверднення гіпсових в'язучих речовин була запропонована французьким хіміком Ле Шательє в 1887 р. Вона і в наш час використовується при поясненні механізму тверднення гіпсу та інших в'язучих. Ле Шательє вперше встановив, що розчинність дигідрату значно нижча ніж напівгідрату, для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вона складає приблизно 2 г/л; $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – 8 г/л, тобто в 4 рази менше. При замішуванні водою за Ле Шательє відбувається спочатку розчинення напівгідрату, потім проходить реакція гідратації з утворенням двоводного гіпсу. Оскільки розчинність останнього значно нижче чим напівгідрату, утворюється розчин насичений по відношенню до напівводного гіпсу і перенасичений по відношенню до двоводного. Перенасичений розчин є нестабільним, з нього випадають кристали двоводного гіпсу і нові порції $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ розчиняються у воді. Процес розчинення $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ йде до тих пір, поки напівгідрат повністю не прореагує з водою. Утворювані кристали $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ростуть, переплітаються, зростаються між собою, що за Ле Шательє і пояснює утворення штучного гіпсового каменю. Цю теорію називають *кристалізаційною*, тому що відповідно до неї основними при твердненні є процеси розчинення напівводного і кристалізації двоводного гіпсу.

Згідно теорії Ле Шательє набір міцності завершується після повного проходження процесів гідратації і кристалізації двоводного гіпсу, але на практиці набір міцності гіпсу триває значно довше. Кристалізація $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ завершується через 20...30 хв, а набір міцності затверділого гіпсу завершується після висушування.

Відповідно до сучасних експериментальних даних розвиток структури тверднення гіпсу протікає у два етапи. Протягом першого формується каркас кристалізаційної структури з виникненням контактів зрощення між кристалами новоутворень. Протягом другого етапу відбувається обростання каркасу і зростання кристалів, що його складають. Це призводить до підвищення міцності, але за певних умов може бути і причиною появи внутрішніх напружень. Найбільша кінцева міцність обумовлюється виникненням кристалів новоутворень достатньої величини при мінімальних напруженнях, які супроводжують формування і розвиток кристалізаційної структури.

Для регулювання швидкості тверднення гіпсових в'язучих і його першої стадії – тужавлення, коли гіпсове тісто втрачає пластичність і здатне витримувати деяке мінімальне навантаження при випробуванні на приладі Віка, застосовують різні добавки.

Найбільш поширена класифікація добавок, що регулюють стоки тужавлення, запропонована В.Б. Ратіновим і Т.І. Розенберг. Згідно цієї класифікації добавки залежно від механізму їх дії поділяють на 4 групи:

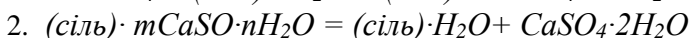
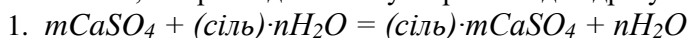
1. Речовини, що впливають на розчинність напівгідрату і дигідрату і не вступають з ними в хімічну взаємодію. Якщо добавки підвищують розчинність напівгідрату, то вони прискорюють тужавлення. Зворотний ефект досягається, якщо добавки підвищують розчинність дигідрату або зменшують розчинність напівгідрату. До прискорювачів тужавлення відносяться зазвичай сильні електроліти: NaCl , CaCl_2 , CaBr , Na_2CO_3 , сповільнювачам – слабкі електроліти і неелектроліти (аміак, етанол). Для добавок першої групи характерний “пори́г ефективності” – їх гранична концентрація, при якій досягається максимальний ефект.

2. Речовини, що хімічно взаємодіють з напівгідратом (наприклад, солі борної і фосфорної кислот) і створюють важкорозчинні плівки. Вони уповільнюють тужавлення і пасивують тверднення гіпсу.

3. Речовини, що є центрами кристалізації, (наприклад, двоводний гіпс та ін.). Вони прискорюють тверднення і також, як добавки першої групи, мають “поріг ефективності”.

4. Органічні поверхнево-активні речовини, які адсорбуються на поверхні в'язучих і зменшують швидкість реакції гідратації і утворення зародків кристалів (наприклад, лігносульфонати лужних і лужно-земельних металів, кератиновий сповільнювач та ін.).

Для високовипалюваних гіпсових в'язучих, що складаються переважно з ангідриту, процес гідратації проходить за складнішою схемою, ніж для напівгідратних в'язучих, хоча кінцевим продуктом гідратації є також дигідрат сульфату кальцію. За П.П. Будніковим при гідратації ангідриту у присутності активізуючої добавки утворюється спочатку комплексна сіль, яка розпадається з утворенням дигідрату:



До змішаних (водостійких) гіпсових в'язучих відносяться *гіпсоцементнопуцоланові* (ГЦПВ) і *гіпсоцементношлакові* (ГЦШВ) в'язучі, а також *композиційні гіпсові в'язучі* (КГВ) низької водопотреби.

До складу ГЦПВ входять 50...70% будівельного гіпсу, 15...25% портландцементу і 10...25% пуцоланових добавок (трепел, опока діатоміт та ін.) з активністю не менше 200 мг/г. Замість портландцементу можливе застосування пуцоланового портландцементу з відповідною кількістю активних мінеральних добавок.

До складу ГЦШВ входить 40...65% будівельного гіпсу або ангідриту, 30...50% кислого доменного шлаку і 5...7%.

До складу ГЦШВ входить 40...65% будівельного гіпсу або ангідриту, 30...50% кислого доменного шлаку і 5...7% портландцементу.

Тверднення гіпсоцементнопуцоланових (ГЦПВ), гіпсоцементношлакових (ГЦШВ), а також композиційних гіпсових в'язучих низької водопотреби полягає в утворенні поряд з двоводним гіпсом, який створює каркас первинної структури, гідратованих мінералів цементу – гідросилікатів,

гідроалюмінатів, гідросульфоалюмінатів і гідросульфферитів. При цьому пуцоланові (шлакові) добавки, що є у складі в'язучих, хімічно зв'язуючи продукт гідролізу клінкерних мінералів – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і зменшуючи таким чином його концентрацію в тверднучому в'язучому, запобігають утворенню високоосновних гідроалюмінатів і гідроферитів і забезпечують перехід трисульфатної форми гідросульфоалюмінату – еtringіту ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$) в односульфатну ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$). При цьому відбувається зменшення об'єму в 1,58 рази, що знижує напруження розтягу, які можуть виникати при утворенні еtringіту в початкові терміни.

ГЦПВ і ГЦШВ запропоновані О.В. Волженським та Р.В.Іванниковою в результаті вивчення процесів тверднення композицій відповідних компонентів. Ними було встановлено, що необхідна кількість активної мінеральної добавки у водній суспензії, що містить добавку, напівводний гіпс і портландцемент, має бути такою, аби концентрація $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в перерахунку на CaO не перевищувала 1,1 і 0,85 г/л відповідно через 5 і 7 діб. Вміст портландцементу у складі в'язучих встановлюється з урахуванням передбачуваних умов служби в кількості 15...20% при відносній вологості 70...80% і 25...30% при тривалому перебуванні у вологому середовищі.

Композиційні гіпсові в'язучі низької водопотреби включають гіпсове в'язуче (60...85%) і органо-мінеральний модифікатор, що складається з портландцементу, активних мінеральних добавок, суперпластифікатора та при необхідності інших добавок, які піддають механічній активації в помольному агрегаті. Механічна активація сприяє підвищенню швидкості і ступеню гідратації портландцементу, прискореному зв'язуванню гідроксиду кальцію і, внаслідок цього, густини і міцності затверділого композиційного в'язучого.

6.3. Будівельне вапно

Вапно – один з найдавніших в'язучих матеріалів, який активно використовується в будівельній практиці та в даний час. Найбільш поширене повітряне вапно, його отримують помірним випалюванням кальцієвих і кальцієво-магнієвих карбонатних порід із вмістом глинисто-піщаних домішок не більше 8 %. При вмісті глинистих і тонкодисперсних піщаних домішок у межах 6...20%, отримують гідравлічне вапно. При ще більшому вмісті домішок (20...40%) з природних карбонатно-глинистих порід – мергелів, отримують романцемент.

Хімічним критерієм, за яким розрізняють повітряне, гідравлічне вапно та романцемент, а також сировинні матеріали для їх отримання, є *модуль основності* – відношення процентного вмісту по масі оксиду кальцію до процентного вмісту кислотних оксидів:

$$OM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (6.1)$$

Для повітряного будівельного вапна $OM > 9$, слабогідравлічного $OM = 4,5 \dots 9$, сильногогідравлічного $OM = 1,7 \dots 4,5$ і романцементу $OM < 1,7$.

Повітряне вапно твердне і забезпечує міцність будівельних розчинів у повітряно-сухих умовах, гідравлічне вапно після попереднього тверднення на повітрі може тверднути у вологому середовищі та у воді.

Повітряне вапно поділяють на *негашене* (грудкове і мелене) та *гашене* (гідратне або пушонка і вапняне тісто). Гідравлічне вапно виготовляють зазвичай у виді негашеного меленого продукту.

Негашене вапно (кипілка) складається переважно з активного (здатного взаємодіяти з водою – гаситися) оксиду кальцію – CaO , що є продуктом випалу вапняків та інших карбонатних порід. Вихідним напівфабрикатом для отримання меленого і гідратного вапна, а також вапняного тіста, є *грудкове негашене вапно*, яке отримують безпосередньо після випалу у

вигляді пористих кусків різної величини. До складу грудкового вапна окрім СаО зазвичай входять MgO – продукт дисоціації при випалі доломіту, а також кварцові та зневоднені глинисті домішки. В деякій кількості у вапні міститься нерозкладений СаСО₃. Залежно від вмісту MgO розрізняють кальцієве (MgO<5%), магнезіальне (MgO=5...20%) і доломітове вапно (MgO=20...40%).

Основними показниками якості вапна є вміст активних оксидів кальцію і магнію (*активність*), кількість нерозкладеного СаСО₃, що визначається за вмістом СО₂, і частинок, які не погасилися. Ці показники нормуються державним стандартом (табл. 6.5).

Таблиця 6.5

Вимоги до повітряного вапна

Найменування показників	Негашене вапно						Гідратне вапно сортів	
	Кальцієве вапно сортів			магнезіальне та доломітове вапно сортів				
	1	2	3	1	2	3	1	2
Активні СаО+MgO, не менше: без добавок, %	90	80	70	85	75	65	67	60
з добавками, %	65	55	-	60	50	-	50	40
Активний MgO, не більше, %	5	5	5	20 (40)	20 (40)	20 (40)	-	-
СО ₂ , не більше: без добавок, %	3	5	7	5	8	11	3	5
з добавками, %	4	6	-	6	9	-	2	4
Непогашені зерна, не більше, %	7	11	14	10	15	20	-	-

Примітка : У дужках наведені показники для доломітового вапна.

Якщо для повітряного вапна з підвищенням вмісту активних СаО+MgO якість однозначно поліпшується, то для гідралічного, цей показник повинен знаходитися у визначених межах (табл.6.6). Це обумовлено, тим, що на якість гідралічного вапна разом із вмістом вільного активного СаО впливає і вміст мінералів (гідросилікатів, гідроалюмінатів та ін.), які визначають здатність вапна до гідралічного тверднення

і отримані зв'язуванням активного СаО. Вміст цих мінералів значною мірою впливає також і на міцність гідралічного вапна (табл. 6.6).

Таблиця 6.6

Нормовані показники якості гідралічного вапна

Показники	Норма для вапна, % за масою	
	сильногідралічне	слабогідралічне
Вміст активних СаО+MgO, %		
не більше	65	40
не менше	40	5
Вміст активного MgO, %, не більше	6	6
CO ₂ , % не більше	6	5
Границя міцності, МПа, не менше		
на стиск	1,7	5,0
на згин	0,4	1

При визначенні міцності гідралічного вапна виготовляють зразки складу вапно: стандартний пісок 1:3 (за масою), які протягом 24 год зберігають у формах у ванні з гідралічним затвором, із подальшим твердненням 6 діб у ванні над водою та 21 добу у воді.

Мелене негашене та гідратне вапно знаходяться в порошкоподібному стані. Висока дисперсність меленого вапна досягається його подрібненням до питомої поверхні 350...500 м²/кг і залишків на ситах №02 не більше 1,5 % і №008 – 15 % за масою.

Гідратне вапно отримують гашенням грудкового або меленого вапна з переведенням частинок оксидів кальцію і магнію в більш дрібніші (0,02...0,5 мкм) частинки гідроксидів кальцію та магнію. При цьому вологість гідратного вапна (т.з. *вапна-пушонки*) повинна бути не більше 5%.

Для отримання порошкоподібного гідратного вапна витрачається близько 70% води від маси вапна, при витраті води 200...250% отримують *вапняне тісто*, в якому міститься

близько 50% води. Вихід вапняного тіста – важливий показник якості вапна і оптимальності процесу гашення. Вихід вапняного тіста для високоякісних видів вапна складає 2,5...3,5 л/кг. При низькому виході вапняного тіста знижуються його пластичність і піскоємність.

Залежно від швидкості гашення розрізняють вапно, що швидко гаситься (не більше 8 хв), гаситься з середньою швидкістю (до 25 хв) і повільно (більше 25 хв).

В мелене негашене вапно для підвищення водостійкості та міцності розчинів допускається вводити активні мінеральні добавки – доменні або паливні гранульовані шлаки, золи, отримані при пиловидному спалюванні палива, пуцолани. Їх кількість підбирають так, щоб забезпечити в нормованих межах вміст у вапні активних CaO і MgO.

Процеси отримання вапна. Основним процесом отримання вапна, що відбувається при випаленні карбонатних порід, є процес *дисоціації (декарбонізації) вуглекислого кальцію*:



Цей процес є типовою оборотною реакцією і її напрям залежить від температури та парціального тиску CO₂.

З підвищенням температури структурні елементи кристалічної ґратки CaCO₃ набувають велику кінетичну енергію і починають відщеплюватися молекули CO₂ (рис. 6.2). Для розкладання одного моля (100 г) вуглекислого кальцію необхідно 178 кДж теплоти. Зниження температури приводить до зменшення вмісту в системі вільних CaO і CO₂ та збільшення кількості CaCO₃. Кожній температурі відповідає певний парціальний тиск CO₂, що визначає ступінь розкладання вуглекислого кальцію (рис. 6.3).

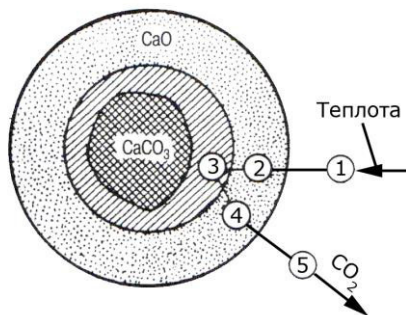


Рис. 6.2. Механізм дисоціації CaCO_3 :

- 1 – підведення теплоти;
- 2 – передавання теплоти через шар CaO ;
- 3 – хімічна реакція на поверхні CaCO_3 ;
- 4 – дифузія CO_2 через шар CaO ;
- 5 – перехід CO_2 у міжзерновий простір

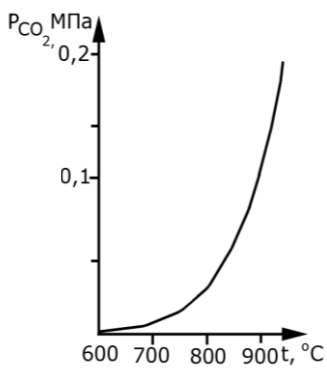


Рис. 6.3. Залежність парціального тиску CO_2 від температури розкладання CaCO_3

Дисоціація вуглекислого кальцію в середовищі позбавленого вуглекислого кальцію розпочинається при 600°C і з підвищенням температури прискорюється. Парціальний тиск CO_2 досягає атмосферного, тобто $0,1\text{ МПа}$, приблизно при

температурі 900° С. За даними різних авторів температура дисоціації CaCO₃ може коливатися, зменшуючись для дрібнокристалічних і збільшуючись для крупнокристалічних вапняків. На температуру дисоціації впливає також температура теплоносія і вміст домішок.

Запропонований ряд формул дозволяє приблизно розрахувати парціальний тиск CO₂ (P_{CO₂}) і температуру дисоціації CaCO₃. По одній з них:

$$\lg P_{CO_2} = -\frac{9300}{T} + 6,3, \quad (6.2)$$

де T – температура, °К.

При випалі вапна у відкритих апаратах парціальний тиск CO₂ менший атмосферного і температура дисоціації CaCO₃ не перевищує 820...840° С. Проте при випалюванні кускових матеріалів, вміст вуглекислого газу поблизу зони реакції підвищується до 100% і температура дисоціації зростає. Дисоціація карбонату кальцію в центрі зерна (рис. 3.2) може суттєво відставати в часі від дисоціації на зовнішній поверхні.

По В. Бауеру, час повного розкладання вапняку обчислюється за формулою:

$$\tau = \frac{d}{4,1T^3}, \text{с}, \quad (6.3)$$

де d – діаметр зерна в мкм;

T – температура випалу в °С.

Більш повна залежність для відносно крупних зерен вапняку запропонована І. Вюрером:

$$\tau = \frac{\rho_0 q_f r^2 F}{2\lambda \Delta T \cdot 10}, \text{год} \quad (6.4)$$

де ρ_0 – середня густина зерен вапняку в г/см³;

q_f – кількість теплоти, яка проходить через поверхню матеріалу при випаленні вапняку в Дж/с;

r – радіус зерна в см;

F – коефіцієнт, що залежить від структури вапняку і форми зерен;

λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·град;

ΔT – різниця між температурою поверхні зерна і температурою дисоціації в град.

Значення коефіцієнта F приведено в табл. 6.7.

Таблиця 6.7

Значення коефіцієнта F у формулі І. Вюрера

Форма зерна	Вапняк		Крейда
	Масивний	Пухкий	
Куля	2,7	2,62	2,78
Куб	2,04	2,08	2,18
Циліндр	1,78	1,86	1,82
Пластина	1,00	1,00	1,00

Запропонований і ряд інших розрахункових залежностей, які слід уточнювати експериментально з урахуванням виду пічного агрегату і режиму його роботи (рис. 6.4).

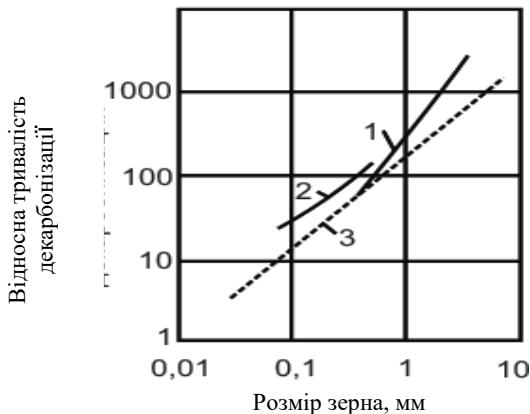


Рис.6.4. Вплив розміру зерен вапняку на тривалість декарбонізації при температурі 1100°C:

- 1 – шхатна піч; 2 – обертова піч;
- 3 – піч з "киплячим" шаром

Основними шляхами збільшення швидкості випалу вапна в пічних агрегатах є зменшення розмірів зерен матеріалу, що випалюється, відведення виділеного вуглекислого газу і підвищення температури випалу. З підвищенням температури на кожні 100° С після 900° С реакція дисоціації CaCO_3 різко прискорюється (рис. 6.5).

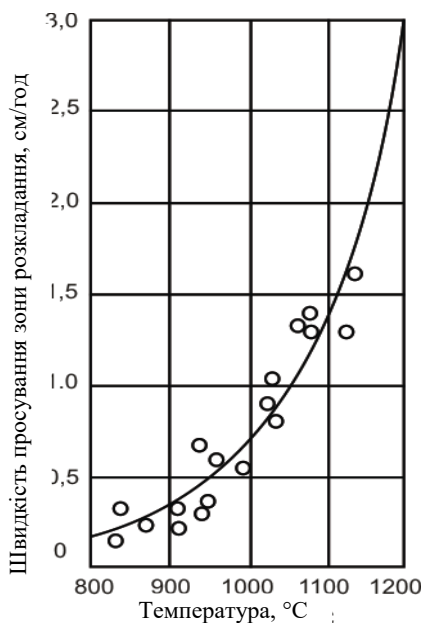


Рис. 6.5. Швидкість просування зони розкладання вапняку в залежності від температури

Швидкість просування зони розкладання випалюваного вапняку (R) в залежності від температури, приблизно описується рівнянням Фернеса:

$$\lg R = 0,003145 T - 3,3085 \quad (6.5)$$

де R – швидкість, см/м;
 T – температура середовища °C.

Збільшення розміру кусків вапняку, для повного проходження реакції дисоціації CaCO_3 , потребує суттєвого збільшення температури випалення (рис. 6.6). Проте з підвищенням температури випалу відбувається збільшення розмірів кристалів CaO і їх густини, що негативно впливає на властивості вапна, уповільнюючи швидкість його гашення. Густина CaO , утвореного при температурі 800°C – $2,75\text{ г/см}^3$. Прожарювання CaO при 1000°C протягом 4,5 год збільшує густину кристалів до $3,26\text{ г/см}^3$, а при температурі 1300°C – до $3,35\text{ г/см}^3$.



Рис. 6.6. Залежність тривалості випалу вапняку від температури і величини кусків

Зміну розмірів кристалів CaO залежно від температури випалювання можна проілюструвати за даними О. В. Волженського і Б. М. Виноградова (табл. 6.8).

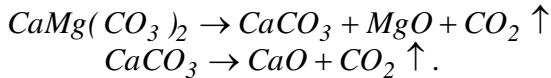
На процеси високотемпературного спікання вапна суттєво впливають домішки, які входять до складу вапняку. Значний вплив здійснюють домішки Fe_2O_3 , які при випалі вапна утворюють легкоплавкі ферити кальцію і сприяють формуванню крупнокристалічного малоактивного оксиду кальцію.

Таблиця 6.8

Зміна розміру кристалів CaO залежно від температури випалу

Матеріал	Розмір кристалів в мкм після випалу до температури °С						
	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Мармур	0,5	0,5	1,0	2,0	3,5	3,5	5,0
Вапняк	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	5,0	7,0
Крейда	1,0	1,5	3,0	4,5	6,5	6,5	8,0

В карбонатній сировині для отримання вапна характерним є вміст домішок доломіту – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Їх кількість є незначною при отриманні кальцієвого магнезійного вапна. При отриманні магнезійного і, особливо, доломітового вапна, у вихідній сировині вміст доломіту може бути значним або, навіть, домінувати. При нагріванні доломіт дисоціює в дві стадії. Найбільш обґрунтована схема запропонована О.О.Байковим:

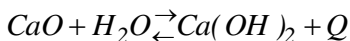


Дисоціація магнезійної складової доломіту найбільш інтенсивно відбувається при температурі 600...680° С. Утворений при дисоціації MgO інтенсивно гідратується, проте при підвищенні температури, внаслідок збільшення розмірів і густини кристалів MgO швидкість їх взаємодії з водою різко знижується, а при 1200...1300° С утворюється практично неактивний MgO (у вигляді кристалів *периклазу*), який взаємодіє з водою лише при дуже тонкому подрібненні, введенні добавок MgCl_2 і деяких інших солей. Процеси спікання і рекристалізації MgO відбуваються значно швидше ніж CaO. Відзначені відмінності у властивостях MgO і CaO пояснюють можливе пізніше гашення MgO у вапні, що може викликати нерівномірність зміни об'єму і тріщиноутворення, особливо у виробках автоклавного тверднення. Для попередження утворення периклазу при випалі магнезійних порід слід застосовувати короткочасний випал при температурах 850...950° С із швидким охолодженням продукту випалу. Запропонований також спосіб

гашення магнезійного і доломітового вапна при гідротермальній обробці.

Властивості гідралічного вапна визначають поряд з процесом дисоціації CaCO_3 процеси взаємодії утвореного CaO і кислотних оксидів, що містяться в глинистих домішках. В результаті частина вільного оксиду кальцію зв'язується у сполуки, які здатні до гідралічного тверднення. Такими сполуками, які утворюються в результаті реакцій, що проходять у твердому стані при температурах $1000\text{...}1100^\circ \text{C}$, є, як правило, низькоосновні силікати, алюмінати і ферити: $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. В незначній кількості можуть утворюватися і більш високоосновні сполуки.

Гашення вапна. Вапно як в'язучий матеріал для отримання будівельних розчинів і виробів традиційно застосовують у гашеному виді. Під гашенням розуміють процес взаємодії негашеного вапна з водою, що супроводжується утворенням гідроксиду кальцію:



В системі $\text{CaO}\text{-H}_2\text{O}$ можуть утворюватися й інші гідрати – $\text{CaO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ і т.п., проте найбільш стійкою формою є гідроксид кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В природі така речовина зустрічається у вигляді мінералу – *портландита*, що має густину $2,23 \text{ г/см}^3$ і твердість 2 по шкалі Мооса.

Гідратація CaO є екзотермічною реакцією, при її проходженні виділяється 1160 Дж теплоти на 1 г CaO . Таке значне виділення теплоти супроводжується пароутворенням та інтенсивним розігріванням маси. Недостатня кількість води для поглинання вивільненої теплоти при гашенні спричиняє перегрівання матеріалу і агломерацію утворюваних кристалітів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що різко негативно позначається на якості готового продукту.

Густина частинок гідроксиду кальцію $2,08 \text{ г/см}^3$, густина висококальцієвого вапна $2,3\text{...}2,4 \text{ г/см}^3$. Істотне зменшення густини утвореного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ призводить до розсіпання вапна при його гашенні в порошок. Враховуючи порожнечі між частинками $\text{Ca}(\text{OH})_2$, об'єм сухого гашеного вапна у порівнянні

з початковим, збільшується в 2...3 рази. Насипна густина сухого гідратного вапна-пушонки у пухкому стані складає 400...450 кг/м³, в ущільненому – 500...700 кг/м³. Розмір зерен гідратного вапна не перевищує 0,01 мм, до 75% його об'єму складають порожнечі. Теоретично для гашення вапна необхідно 32,13% води від маси СаО. Практично, враховуючи інтенсивне пароутворення, при гашенні вапна в порошок вводять 60...80% води від маси вапна. При гашенні вапна великою кількістю води (до 200...300% від маси вапна) отримують колоїдну водну суспензію – *вапняне тісто*, при більшому вмісті води – *вапняне молоко*. Вапняне тісто складається з найдрібніших кристалів (кристалітів) Са(ОН)₂ розміром 0,02...0,5 мкм, які на своїх поверхнях адсорбують молекули води.

Вапняне тісто має ряд властивостей, характерних для колоїдних систем, у тому числі *тиксотропію* – здатність розріджуватися під впливом механічних дій і загустіти після їх припинення. Середня густина вапняного тіста 1300...1400 кг/м³, воно містить близько 50% води. Дифузні оболонки води, що оточують частинки Са(ОН)₂, зменшують внутрішнє тертя, надаючи вапняному тісту високу пластичність.

Реакція гашення вапна оборотна. Її проходженню повинно сприяти, як впливає з рівняння реакції і закону діючих мас, підвищення тиску водяної пари над Са(ОН)₂, що забезпечується необхідним вологовмістом.

На процес гашення температура впливає неоднозначно. Вона прискорює процес дифузії води через плівки Са(ОН)₂, що утворюються на зернах вапна, сприяючи проходженню більш повної його гідратації. В той же час з підвищенням температури знижується розчинність Са(ОН)₂ (рис. 6.7). Так, якщо при 18° С концентрація насиченого розчину Са(ОН)₂ складає 1,20, при 50° С – 0,917, то при 90° С вже 0,591, а при 120° С – 0,40 г СаО на 1000 г води.

В заводських умовах вапно гасять водою при температурі 40...70° С. Застосовують також пару при підвищеному тиску в закритих апаратах. При температурі більше 350° С стає помітним процес дисоціації Са(ОН)₂. Тиск пари Н₂О при дисоціації Са(ОН)₂ досягає атмосферного тиску при температурі 547° С.

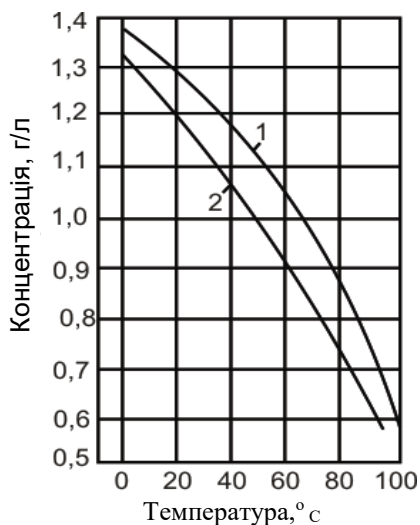


Рис. 6.7. Розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і CaO в залежності від температури:
1 – CaO ; 2 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$

На швидкість гашення вапна впливає значна кількість факторів. Повноту і достатньо високу швидкість гашення забезпечує подрібнення і помел вапна, направлені на створення необхідної поверхні контакту вапна з водою. Особливо важливе значення цей фактор має при застосуванні вапна, яке було випалене при підвищеній температурі. Для досягнення достатньої одно-рідності та якості гашеного вапна необхідно також застосовувати інтенсивне перемішування вапна з водою в процесі гашення.

Важливе значення має розмір кристалів оксидів кальцію, обумовлений режимом випалювання вапна. Так, кристали CaO розміром 0,3 мкм гасяться при звичайній температурі приблизно в 120 разів швидше, ніж кристали розміром 10 мкм. Частинки перепаленого вапна, що складаються з крупних кристалів CaO гасяться дуже повільно, залишаючись в ньому часто у виді баласту.

Прискорюють гашення добавки-електроліти, які збільшують розчинність вапна або утворюють з ним більш

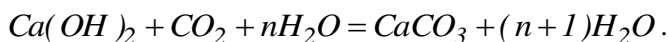
розчинні речовини. До таких добавок відносяться різні хлориди і нітрати. Добавки, представлені солями сірчаної, фосфорної, вугільної, щавлевої кислот, навпаки, утворюють з вапном малорозчинні сполуки і сповільнюють його гашення. До добавок-сповільнювачів гашення відносяться також поверхнево-активні речовини, наприклад, лігносульфонати кальцію, що адсорбуються на поверхні зерен вапна і зародків кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Повільно гаситься вапно, яке тривалий час зберігалось на складі в результаті утворення поверхневого гідратованого шару, який з часом карбонізується. Неприятливо на процес гашення впливають також домішки, які частково гідратуються і служать баластом. При гашенні магнезійного вапна необхідно враховувати, що MgO , отриманий при підвищеній температурі, гаситься значно повільніше ніж оксид кальцію.

Тверднення вапна. Особливості та механізм тверднення вапна в розчинах і бетонах, досягнутий при цьому ефект залежать від його складу, застосованих технологічних параметрів, температурно-вологісних та інших характеристик навколишнього середовища.

Розрізняють три типи тверднення вапна: карбонатне, гідратне і гідросилікатне. Така класифікація є умовною. Вона враховує лише вид основних новоутворень при твердненні вапна що суттєво впливає на його властивості. Тверднення вапна, як і інших в'язучих матеріалів, є результатом комплексу складних фізико-хімічних процесів, які обумовлюють перехід матеріалів з пластично-в'язкого у каменеподібний стан.

Карбонатне тверднення характерне для вапняних будівельних розчинів і вапняно-піщаних виробів при звичайних температурно-вологісних умовах і поглинанні вуглекислого газу. При твердненні гашеного вапна паралельно повільно відбуваються два процеси – перекристалізації (укрупнення) кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що супроводжується їх зрощенням, і карбонізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у результаті поглинання з атмосфери вуглекислого газу:



Поряд з карбонатом кальцію можливе утворення комплексних сполук типу $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Для нормального проходження процесу карбонізації необхідна певна вологість навколишнього середовища. В той же час реакція карбонізації супроводжується виділенням води, що пояснює тривалу сирість стін зведених із застосуванням вапняного розчину. Вапняні розчини зазвичай карбонізуються на незначну глибину – за декілька місяців не більше ніж на 5...7 мкм. Пояснюється це важкістю проникнення вуглекислого газу через плівку утвореного CaCO_3 . Поверхнева плівка CaCO_3 сприяє ущільненню і зміцненню розчинів. Крім того, їх водостійкість підвищується внаслідок того, що розчинність вуглекислого кальцію не перевищує 0,03 г/л – в 40 разів менше ніж $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Процесам тверднення вапна сприяє застосування його в розчинах, де воно знаходиться в тонкоплівковому стані, що сприяє процесам вологообміну, кристалізації і карбонізації. Позитивний вплив карбонізації на міцність вапняних розчинів покладено в основу способу штучної карбонізації, запропонованого для вапняно-піщаних виробів, обробкою їх відхідними піщаними газами, що містять до 30% CO_2 . У такий спосіб можна отримати вироби з міцністю до 5...7 МПа, по виходу з камери карбонізації, тоді як при твердненні в звичайних умовах таку міцність розчинів на гашеному вапні вдається отримати лише через багато років.

Разом із зміцненням вапняних розчинів за рахунок утворення карбонату кальцію суттєвий ефект досягається при додаванні до гашеного вапна т. з. *активних мінеральних добавок*, які здатні з ним взаємодіяти вже при звичайних температурах. Такими добавками можуть служити різноманітні природні і штучні кремнеземисті та алюмокремнеземисті матеріали з аморфізованою або склоподібною структурою (вулканічний попіл, діатоміт, туф, зола, шлаки, випалена глина та ін.). Взаємодіючи з вапном, вони забезпечують утворення нових малорозчинних сполук переважно у виді гідросилікатів, що підвищують міцність і водостійкість вапняних розчинів. Позитивний досвід застосування таких добавок для поліпшення

міцності і водостійкості вапняних розчинів накопичений з часів стародавнього Рима. Утворення гідросилікатів у звичайних умовах, навіть, при додаванні до вапняних розчинів високоактивних мінеральних (гідралічних) добавок проходить повільно. Відповідно їх внесок в синтез міцності розчинів виявляється через досить тривалий час.

Суттєво прискорює утворення гідросилікатів тепловолісна обробка сумішей вапна з дисперсними кремнеземистими матеріалами. Особливо інтенсивно цей процес відбувається при гідротермальній обробці вапняно-кремнеземистих сумішей в автоклавах у середовищі насиченої пари під тиском 0,8...1,6 МПа і температурах 170...200° С. За таких умов відбувається *гідросилікатне тверднення* вапняно-кремнеземних сумішей. При підвищеній температурі і тиску пари вапно активно починає взаємодіяти не лише з аморфовидним кремнеземом, але і з кристалічним кварцом, що міститься в кварцовому піску. Це дало можливість В. Міхаелісу в 1880 р. запропонувати спосіб автоклавної обробки при отриманні вапняно-піщаного каменю, який покладений в основу сучасної технології силікатної цегли і бетонів.

В даний час більшість дослідників вважають, що при автоклавній обробці вапно і кремнезем розчиняються в рідкій фазі з подальшою їх хімічною взаємодією в розчині. Залежно від концентрації розчину і режиму тепловолісної обробки в системі $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ утворюються і можуть бути стабільними різні *гідросилікати*, що відрізняються основністю, тобто співвідношенням CaO:SiO_2 , ступенем обводненості молекул, особливостями структури. Відома велика кількість гідросилікатів кальцію. Частина з них утворює природні мінерали (тоберморит, гілебрандит, ксонотліт), більшість синтезується штучно. З відомих класифікацій гідросилікатів (Т. Торвальдсона, Х. Тейлора, Р. Богга), більш поширена класифікація запропонована Р. Боггом. Відповідно до неї до найбільш поширених гідросилікатів, що утворюються при твердненні вапняно-піщаних сумішей, відносяться мінерали, склад і умовне позначення яких наведені нижче.

Склад гідросилікатів	Позначення по Боггу
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$	CSH(A)
$(0,3 \dots 0,5)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,5 \dots 2,5)\text{H}_2\text{O}$	CSH(B)
$(1,7 \dots 2)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (2 \dots 4)\text{H}_2\text{O}$	C_2SH_2
$(1,8 \dots 2,4)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1 \dots 1,25)\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{SH(A)}$
$(1,8 \dots 2,4)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1 \dots 1,5)\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{SH(B)}$
$(1,5 \dots 2,25)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,3 \dots 0,4)\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{SH(C)}$

У вапняно-піщаних сумішах при $170 \dots 200^\circ \text{C}$ утворюються спочатку гідросилікати $\text{C}_2\text{SH(A)}$ і C_2SH_2 . Потім, по мірі збільшення температури і тривалості автоклавної обробки, в результаті збільшення розчинності кремнезему і зниження концентрації Ca(OH)_2 , синтезуються низькоосновні гідросилікати групи CSH(B). Синтез низькоосновних гідросилікатів, можливий при високій дисперсності кремнезему і без проміжної стадії, утворення двокальцієвого гідросилікату.

Гідросилікати утворюються у вигляді дисперсних субмікроскопічних кристалів, розмір яких по мірі проходження автоклавної обробки може суттєво збільшуватися. Утворення низькоосновних гідросилікатів, які мають високі клеючі властивості, є основною причиною порівняно високої міцності автоклавних вапняно-піщаних виробів.

У процесі формування кристалізаційної структури розрізняють три стадії: 1) утворення зародків кристалів гідросилікатів, деяке їх зростання; 2) зрощення кристалів і формування кристалічного зростка; 3) ослаблення зростка внаслідок перекристалізації контактів між кристалами. Регулюванням технологічних параметрів – дисперсності вапна і кремнеземистого компоненту, режиму автоклавної обробки, виду введених добавок, – можна забезпечити достатньо високу міцність вапняно-піщаних виробів (до 30 МПа та вище).

Гідратне тверднення характерне при використанні в якості в'язучого меленого негашеного вапна і забезпечення при цьому умов для формування міцного кристалічного зростку. До таких умов можна віднести забезпечення достатньо високої тонкості подрібнення негашеного вапна, оптимізацію водовапняного відношення, швидке і рівномірне відведення тепла, що виділяється при гідратації CaO .

У звичайних умовах гідратація СаО при гашенні вапна супроводжується, в результаті високої температури і пароутворення, розпушуванням маси і утворенням порошкоподібного продукту – гідратного вапна (пушонки) або концентрованої суспензії – вапняного тіста. При додаванні до меленого негашеного вапна близько 100...150% води, при певній температурі середовища гідратація вапна призводить до того, що утворена пластична маса порівняно швидко тужавіє та твердне. Ґрунтуючись на цьому ефекті, І.В. Смірнов у 30-х рр. минулого століття запропонував технологію будівельних розчинів, що базується на гідратному твердненні меленого негашеного вапна, яка отримала розвиток в подальші роки. Всі технологічні прийоми, що забезпечують гідратне тверднення вапна, спрямовані на те, щоб зменшити напруження, які виникають при взаємодії вапна з водою, забезпечити його достатнє розчинення у воді, створити необхідний ступінь перенасичення розчину і утворення кристалічного зростку з частинок гідроксиду кальцію.

Тонкий помел вапна сприяє його прискореному розчиненню у воді, ліквідації осередків перегріву матеріалу і руйнації утворюваної структури тверднення. Зазвичай для забезпечення гідратного тверднення вапно подрібнюють до питомої поверхні 300...350 м²/кг і залишку на ситі №008 не більше 4...6 %. Важливо при цьому, щоб кількість перепалу у вапні не перевищувала 3...5 %.

Оптимальне водо-вапняне відношення (В/В=1...1,5) з одного боку повинно запобігати надлишку води, що не дає можливості забезпечити необхідне для тверднення перенасичення вапняного розчину і утворення маси, яка не тужавіє, а з іншого – не допустити дефіцит води, що веде до різкого підвищення температури маси, пароутворення.

Для запобігання інтенсивного розігрівання тверднучих розчинів, окрім оптимізації вапняно-водного відношення застосовують різні технологічні прийоми: вводять добавки-сповільнювачі гідратації, охолоджують вапно, частково гасять його та ін. До добавок, що сповільнюють процес гідратації СаО, відносяться поверхнево-активні речовини (ПАР), які абсор-

буються на частинках CaO і $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Сповільнюють гідратацію вапна також добавки (2...5%) гіпсу, сульфату натрію та ін.

При наявності у вапні перепалених частинок, що повільно гідратуються, для усунення нерівномірної зміни об'єму і появи тріщин, позитивний ефект дає введення добавок прискорювачів гашення (CaCl_2 , NaCl , соляної кислоти та ін.).

Тверднення гідравлічного вапна так, як і повітряного, супроводжується процесами гідратації CaO до $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Проте, для нього не менш важливу роль відіграють процеси гідратації силікатів, алюмінатів і феритів кальцію, що містяться в значній кількості і обумовлюють гідравлічні властивості вапна. Гідрати цих мінералів, виділяючись у субмікрокристалічному стані, ущільнюються і утворюють з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ єдиний конгломерат.

На основі вапна та кремнеземистих чи алюмокремнеземистих компонентів виготовляють композиційні в'язучі матеріали, що здатні до гідравлічного тверднення. Тверднення цих в'язучих основане на синтезі у водному середовищі малорозчинних гідросилікатів, гідроалюмінатів, гідроалюмосилікатів та утворенні кристалізаційної структури штучного каменю. При використанні активних – аморфізованих і склоподібних природних або штучних компонентів (пуцолан, золи, шлаків та ін.) ці в'язучі здатні тверднути у воді після попереднього тверднення на повітрі вже при нормальній температурі. Тепловологісна обробка суттєво прискорює тверднення виробів на основі цих в'язучих. При використанні в якості компоненту вапновмісних в'язучих кварцового піску та інших кристалічних речовин, їх здатність взаємодіяти з вапном і тверднути проявляється лише в атмосфері насиченого пару при температурі більше 100°C та при тиску вище атмосферного.

Вапновмісні в'язучі можна розділити на декілька основних груп:

- вапняно-пуцоланові;
- вапняно-шлакові;
- вапняно-кремнеземисті автоклавного тверднення;
- вапняно-білітові.

Вапняно-пуцоланові в'язучі речовини відносяться до гідравлічних в'язучих речовин, отриманих при сумісному чи

роздільному помелі та змішуванні вапна з *пуцоланами*. Першою пуцолановою добавкою до вапна був вулканічний туф, який римляни добували поблизу італійського містечка ПUTEОЛІ. Римський архітектор та інженер Вітрувій так описав цей матеріал: "Це піщана порода, яка має незвичайні властивості. Її добувають у районі Байї на території, яка знаходиться поряд з горою Везувію. При змішуванні з вапном і щебенем вона твердіє як під водою, так і у звичайних спорудах". Римляни, за описами Вітрувія, спочатку заготовляли необхідну кількість пуцоланового порошку, який змішували з вапном у відношенні 2:1, таке в'язуче забезпечувало міцність кам'яної кладки не лише в звичайних будівлях, а й у морських спорудженнях.

В наш час пуцоланами називають матеріали природного чи техногенного походження, які при звичайних температурах у вологому середовищі вступають у реакцію з вапном, утворюючи при цьому стабільні малорозчинні речовини, що мають в'язучі властивості. У хімічному складі пуцолан переважають кислотні оксиди, вони входять у групу кислих *активних (гідралічних) мінеральних добавок*. Крім них, до активних мінеральних добавок відносяться також матеріали, які мають приховані гідралічні властивості. До таких матеріалів відносяться в основному, доменні гранульовані шлаки.

Вапняно-пуцоланові в'язучі, отримані шляхом сумісного тонкого помелу повітряного чи гідралічного вапна з пуцолановою добавкою, відрізняються повільним твердненням, невисокою міцністю, низькою повітростійкістю. З появою портландцементу вони практично не використовувались для бетонів, які тверднуть при звичайних температурах, широкого застосування набув пуцолановий портландцемент. Разом з тим, ці в'язучі представляють значний практичний інтерес як матеріали для будівельних розчинів та, особливо, для виробництва автоклавних виробів. Порівняно більш високими якісними показниками в групі вапняно-пуцоланових в'язучих володіють *вапняно-зольні в'язучі*.

Вапняно-шлакові в'язучі отримують сумісним помелом негашеного вапна і гранульованих доменних чи електротермофосфорних шлаків з добавкою гіпсу до 5%. Вони

тверднуть у результаті вапняного збудження гранульованих шлаків. Властивості цих в'язучих розглянуті в розділі 10 "Шлакові в'язучі".

Вапняно-кремнеземисті в'язучі автоклавного тверднення застосовуються у виробництві силікатної цегли й бетонів. Їх отримують зазвичай при сумісному помелі вапна та кварцового піску. В якості компонентів в'язучого використовують також металургійні шлаки, золи й шлаки ТЕС, пил-винесення цементних печей, нефелінові й бокситові шлами, фосфорні шлаки та ін.

До в'язучих речовин автоклавного тверднення відносять також *вапняно-білітові в'язучі*, отримані при випалі мергелізованих і запісочених вапняків, а також штучних вапняно-кремнеземистих сумішей. Поряд з оксидом кальцію, ці в'язучі також містять двокальцієвий силікат і деякі інші мінерали, кількість і склад яких залежать від хімічного складу й режиму випалу сировинних матеріалів. Встановлено, що при застосуванні в'язучих цього типу, в порівнянні з вапняно-кремнеземистими, значно підвищується механічна міцність *силікатної цегли й бетонів*. Після тривалого зберігання зразків їх фізико-механічні показники підвищуються. Вапняно-білітові в'язучі особливо ефективні у виробництві автоклавних ніздрюватих бетонів.

6.4. В'язучі матеріали з сольовими і кислотними отверджувачами

До даної групи в'язучих матеріалів можна віднести магнезіальні в'язучі, рідке скло, кислотостійкі і кремнефтористі і фосфатні цементи.

Магнезіальні в'язучі відносяться до групи в'язучих повітряного тверднення, які отримують на основі продуктів, що містять активний оксид магнію, при їх замішуванні розчинами хлориду магнію та деяких інших солей.

В основі отримання *каустичних магнезиту та доломіту* лежать реакції термічної дисоціації відповідних мінералів, у результаті яких утворюється активний оксид магнію. Ці реакції

є ендотермічними і проходять при випалі сировинних матеріалів в певному діапазоні температур. Реакція розкладання магнезиту $MgCO_3 = MgO + CO_2 \uparrow$ протікає досить інтенсивно при $600 \dots 650^\circ C$ із витратою 1440 кДж теплоти на 1 кг $MgCO_3$. В промислових печах каустичний магнезит отримують при температурах $800 \dots 850^\circ C$. При більш високих температурах кристали MgO ущільнюються і переходять в неактивну форму – *периклаз*. Якщо густина каустичного магнезиту $3,1 \dots 3,3$ г/см³, то густина периклазу досягає 3,7 г/см³.

Отримання каустичного доломіту відбувається у результаті розкладання магнезильної складової доломіту. Запропоновано ряд схем дисоціації цього мінералу при нагріванні. Характер продуктів, що утворюються при дисоціації залежить від тиску CO_2 і температури. При тиску CO_2 більше 20 мм рт. ст. і температурі $650 \dots 750^\circ C$ реакція проходить за схемою:



При подальшому нагріванні до $900^\circ C$ розкладається карбонат кальцію.

Для отримання каустичного доломіту важливо при випалі зафіксувати першу стадію дисоціації $CaMg(CO_3)_2$ і в готовому продукті забезпечити мінімальну кількість CaO .

Найбільш активний оксид магнію утворюється при дисоціації бруситу $Mg(OH)_2$, яка інтенсивно проходить в інтервалі температур $400 \dots 450^\circ C$.

При замішуванні магнезильних в'язучих водою їх міцність незначна. Найбільш високу міцність вони досягають при замішуванні розчином хлориду магнію з густиною $1,15 \dots 1,20$ г/см³. З підвищенням густини розчину і відповідно концентрації хлориду магнію міцність кінцевого продукту росте, однак збільшується небезпека висолів на поверхні виробів. При комплексному застосуванні хлористого магнію ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) і залізного купоросу ($FeSO_4 \cdot 9H_2O$) знижується гігроскопічність і підвищується водостійкість виробів. Деяко меншу міцність, але більшу водостійкість в'язучі мають при замішуванні розчином сульфату магнію.

Звичайні склади магнезійних в'язучих, які застосовуються з врахуванням витрат солей-замішувачів у %: MgO – 62...67 і MgCl₂·6H₂O – 33...38; MgO – 80...84 і MgSO₄·7H₂O – 16...20.

В якості замішувачів для магнезійних в'язучих можуть використовуватися відходи при вилученні бромиду, штучний карналіт (карналіт, збагачений хлористим магнієм, при співвідношенні MgCl₂:KCl=3:1).

Відомі різні теоретичні уявлення про механізм тверднення магнезійних в'язучих. Відповідно гідратаційній теорії тверднення О.О. Байкова роль солей-електролітів, які вводяться при замішуванні, зводиться до збільшення розчинності Mg(OH)₂, що утворюється при гідратації MgO. Різниця в розчинності MgO і Mg(OH)₂ призводить до збільшення ступеня перенасичення та розвитку процесів кристалізації і утворення штучного каменю.

Більшість дослідників на даний час вважають, що тверднення магнезійних в'язучих проходить у результаті утворення комплексних солей типу *оксихлоридів* mMgO·MgCl₂·nH₂O, де m=1...10; n=10...21.

Оксихлориди магнію, маючи високу дисперсність, забезпечують значну поверхню контакту між частинками. Їх голчасті кристали, як показують електронномікроскопічні дослідження, зрощуються і переплітаються між собою, забезпечуючи високу міцність штучного каменю.

Подібно оксихлоридам у результаті реакції між MgO і водним розчином MgSO₄, утворюються *оксисульфати*.

Магнезійні в'язучі, змішані розчином хлористого магнію густиною 1,15...1,20 г/см³, є швидкотверднучими в'язучими. При високій якості магнезійної сировини розчини на каустичному магнезиті можуть досягати міцність через 28 діб при стиску 80...100 МПа. При цьому через 1 добу міцність зразків складає 30...50%, 7 діб – 60...90% 28-добової міцності при твердненні у повітряно-сухих умовах.

Міцність магнезійних в'язучих змінюється пропорціонально вмісту активного MgO.

Каустичний доломіт, який містить в середньому 20% MgO, має нижчу міцність ніж каустичний магнезит, хоча вона може досягати також досить великих значень.

Порівняно з портландцементом для магнезійних в'язучих характерні більш високі відношення міцності на розтяг до міцності на стиск, що можна пояснити мікроармуючою дією голкоподібних кристалів оксихлоридів.

Магнезійні в'язучі традиційно застосовують для виготовлення фіброліту, ксилоліту, штучного мармуру, штукатурок, теплоізоляційних матеріалів та ін. Цей вид в'язучих має високу адгезію до органічних заповнювачів: тирси, деревної шерсті та ін. Це пояснюється нейтральним хімічним характером в'язучих, а також мінералізацією органічних заповнювачів розчинами солей-замішувачів.

Магнезійні в'язучі є повітряними. Замішування їх сульфатом магнею, введенням добавки залізного купоросу можна дещо підвищити їх водостійкість. Розроблено ряд більш радикальних способів підвищення водостійкості каустичних магнезиту та доломіту і таким чином розширення області їх застосування. Значний ефект дає введення розчинних полімерних добавок. На міцність і водостійкість магнезійних в'язучих позитивно впливають кремнеземисті добавки. Активний кремнезем, взаємодіючи в каустичному доломіті з вільним CaO, утворює гідросилікати, а його надлишок, реагуючи з $Mg(OH)_2$, – водостійкі гідросилікати магнею. При цьому також позитивний ефект дає добавка 1% лугів, які сприяють гідратації MgO та утворенню магнезійних силікатів.

Захист виробів з магнезійних в'язучих досягається просочуванням їх різними гідрофобізуючими речовинами: сіркою, парафіном, полімерними розчинами. Водостійкість магнезійних в'язучих можна також підвищити додаванням електротермофосфорних і основних доменних шлаків.

Значно підвищують водостійкість та механічну міцність магнезійних в'язучих фосфатні добавки (рис. 6.8), які являють собою продукти термічної обробки ортофосфорної кислоти і технічного глинозему, дегідратованого каоліну або оксиду заліза.

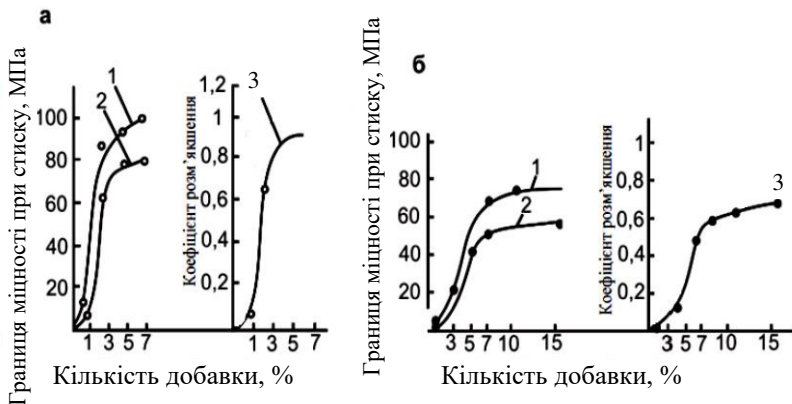


Рис. 6.8. Залежності границі міцності при стиску і коефіцієнта розм'якшення каустичного доломіту від фосфатних добавок (час зберігання зразків у воді 2 роки):

а – каолінофосфатна добавка; б – алюмофосфатна добавка;

1 – повітряно-сухі зразки; 2 – насичені водою зразки;

3 – коефіцієнт розм'якшення

Традиційно магnezіальні в'язучі застосовують для матеріалів, у яких використовуються деревні заповнювачі чи інші волокнисті органічні матеріали. Типовими матеріалами цього типу є кsilоліт ("деревно-камінь", грец.), і фіброліт («волокнистий камінь», грец.).

Рідке скло виготовляють на основі розчинного скла, що складається з різних силікатів $R_2O \cdot nSiO_2$, де R_2O – лужний оксид і виготовляється у вигляді твердого моноліту – силікат-брили або дрібнозернистого продукту – силікат-глануляту.

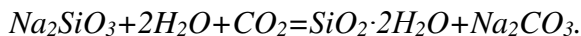
Рідке скло відноситься до сильних електролітів, які знаходяться в дисоційованому стані. Для нього характерна присутність у воді катіонів лужних металів і аніонів у вигляді асоційованих кремнекисневих комплексів, які надають склу властивості, що характерні для неорганічних полімерів. Вони проявляються в малій його схильності до кристалізації, здатності до набухання і високій в'язкості утворених розчинів. В міру збільшення вмісту лужного оксиду і зменшення

відповідно силікатного модуля, ступінь полімеризації рідкого скла зменшується. Менша ступінь полімеризації характерна також при швидкому охолодженні розчинного скла, оскільки при цьому має місце більш висока ступінь руйнування кремнекисневих комплексів.

Ступінь полімеризації калієвого скла нижча ніж натрієвого і воно краще розчиняється у воді.

Високомодульні концентровані розчини силікатів лужних металів близькі до колоїдних систем. Їм властиві такі явища як гелеутворення і коагуляція.

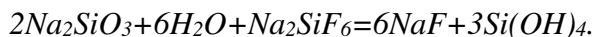
В закритих ємностях рідке скло не твердне. На повітрі відбувається повільне тверднення в результаті взаємодії лужного силікату з вуглекислим газом і виділенням гелю кремнієвої кислоти $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який утворює штучний камінь. Реакція спрощено проходить за схемою:



Цей процес відбувається дуже повільно через утворення на поверхні рідкого скла практично непроникної плівки. Найбільш поширений спосіб переведення рідкого скла в твердий стан полягає у взаємодії його з різними реагентами, які виконують роль отверджувачів. З їх допомогою в'язучій системі можна надати різних технологічних і будівельно-технічних властивостей. Одним із способів отвердження є часткова або повна нейтралізація лугів, що знаходяться у рідкому склі, кислотами. Наприклад, нейтралізація рідкого скла кислотами, зокрема вуглекислим газом використовується в ливарній справі для приготування форм. При цьому спосібі пісок, очищений від пилу, змочується рідким склом, і з цієї суміші формується виріб, який отверджується продуванням вуглекислого газу на протязі 0,5...2 хв. Після обробки вуглекислим газом ливарні форми просушуються нагрітим повітрям.

До отверджувачів рідкого скла відносяться також складні ефіри органічних кислот, а також ефіри вугільної і кремнієвої кислот, що омилюється під дією рідкого скла. Особливе місце

серед отверджувачів займають фторсилікати лужних металів. На практиці з цією метою застосовують переважно кремнефторид натрію Na_2SiF_6 . При його взаємодії з рідким склом виділяється додаткова, кремнієва кислота, яка ущільнює тверднучу систему, підвищуючи її міцність:



Введення порошку Na_2SiF_6 в натрієве рідке скло відразу викликає його коагуляцію і гелеутворення. Тому порошок кремнефториду натрію зазвичай попередньо змішують з наповнювачем, а потім вже з рідким склом.

Отвердження рідкого скла можливо сполуками кальцію та інших двохвалентних іонів. За допомогою іонів кальцію з розчинів рідкого скла осаджуються аморфні силікати кальцію і відбувається коагуляція силікатного розчину. Із солей кальцію для отвердження рідкого скла найбільше застосування знаходить CaCl_2 .

Рідкі стекла затвердівають при помірному нагріванні по мірі збільшення в'язкості та при зниженні вмісту води до 20...30%. При цьому важливим є темп нагрівання. Якщо умови нагрівання такі, що тиск насиченого пару в глибинних шарах скла виявляється вище атмосферного, відбувається вспучення матеріалу. Цим явищем користуються для отримання пористих виробів з рідкого скла.

Однією з основних особливостей рідкого скла є висока адгезійна (клеюча) здатність. Вона у 3...5 разів вища ніж у портландцементу та інших в'язучих матеріалів. Силікатні розчини з модулями нижчими 3,5...3,7 добре змочують різні неорганічні й органічні матеріали. Для отримання композиційних матеріалів високої міцності на основі рідкого скла в якості наповнювачів використовують різні дисперсні матеріали.

Область застосування рідкого скла достатньо широка. Його в'язучі властивості використовуються при отриманні ряду композиційних матеріалів, в тому числі, кислотостійких і жаростійких розчинів і бетонів, ливарних формувальних

сумішей, теплоізоляційних, керамічних, абразивних матеріалів. Рідке скло застосовують в якості неорганічного клею (*зв'язки-адгезиву*) в ін'єкційних складах для закріплення ґрунтів і гірських порід, високотемпературних клеючих композиціях для металів, кераміки, скла, для просочування пористих будівельних виробів. Важливим напрямком застосування рідкого скла є також отримання захисно-декоративних і антикорозійних покриттів.

На основі рідкого скла, кремнефтористого натрію і кислотостійких заповнювачів виготовляють кислототривкі цементи, розчини і бетони. Більш відомий *кислототривкий кварцовий кремнефтористий цемент* - продукт тонкого помелу суміші кремнефториду натрію і кварцового піску, замішаний розчином силікату натрію або калію. Замість кварцового піску до складу кислототривкого цементу можна вводити інші кислотостійкі порошки, втрата маси яких при кип'ятінні в кислоті не перевищує 7%. Для замішування цементу зазвичай використовують розчин силікату натрію густиною 1,34...1,38 г/см³ в кількості 25...30% від маси піску. Вміст Na₂SiF₆ в суміші приймають в межах 4...8% маси цементу. Він залежить від призначення цементу: для виготовлення кислототривких замазок вміст Na₂SiF₆ приймають 4±0,5% (цемент I типу), розчинів і бетонів 8±0,5% (цемент II типу).

Тверднення кислототривкого цементу відбувається в результаті хімічної взаємодії кремнефториду натрію і висококонцентрованого розчину рідкого скла з утворенням колоїдного гідрогелю кремнієвої кислоти.

До *фосфатних цементів* відноситься велика група в'язучих матеріалів, до складу яких входять різні оксиди або інші тонкодисперсні речовини і ортофосфорна кислота. Їх поділяють на в'язучі матеріали, які включають фосфорну кислоту і мономінеральні речовини, представлені переважно оксидами, і в'язучі з використанням полімінеральних природних і техногенних продуктів. Фосфатні цементи можуть отверджуватися при звичайній температурі або при нагріванні. Тверднення в'язучих матеріалів цього виду можливе за умови хімічної взаємодії мінеральних порошоків з фосфорнокислим

отверджувачем. Взаємодія оксидів з фосфорною кислотою і утворення штучного каменю залежать, як показали С.Л. Голинко-Вольфсон, Л.Г. Судакас, від іонного потенціалу катіона, що входить до складу оксиду – відношення заряду іона до його ефективного радіусу. Із зменшенням іонного потенціалу катіона прискорюються процеси тужавлення і тверднення, із збільшенням – сповільнюються (табл. 6.9).

Таблиця 6.9

Умови прояву в'язучих властивостей
в системах оксид-фосфорна кислота

Оксиди	Іонний потенціал z/r^*	Умови прояву в'язучих властивостей
SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Co ₂ O ₃ , SnO ₂	5...10	Потрібна активізація процесу кислотно-основної взаємодії
Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , NiO ₂ , CoO, FeO	2,5...4,5	Тверднення при нормальних умовах
MgO, ZnO, CdO	2...3	Потрібне сповільнення процесу кислотно-основної взаємодії
CaO, SrO, BaO, PbO	1,4...2	Потрібні надзвичайні міри пасивації кислотно-основної взаємодії

* z – заряд катіона; r – радіус катіона.

Для отримання структури тверднення при використанні низькорекційних оксидів підвищують температуру та застосовують різні методи активізації порошків. При необхідності зниження інтенсивності взаємодії охолоджують систему, прожарюють порошок, попередньо нейтралізують замішувач та ін.

Дослідження показали, що міцність в'язучих типу оксид (гідроксид) – ортофосфорна кислота залежить від розміру катіона оксиду (рис.6.9). Найбільш міцні структури відповідають оптимальним розмірам катіона (0,7...0,8 мм). Більш міцними є також системи, в яких при твердненні

досягається оптимальне співвідношення між кристалічними та аморфізованими продуктами.

Здатність тверднути і перетворюватися в штучний камінь для фосфатів обумовлена процесами поліконденсації, в результаті яких можуть утворюватися структури лінійних, кільцевих і ніздрюватих поліфосфатів.

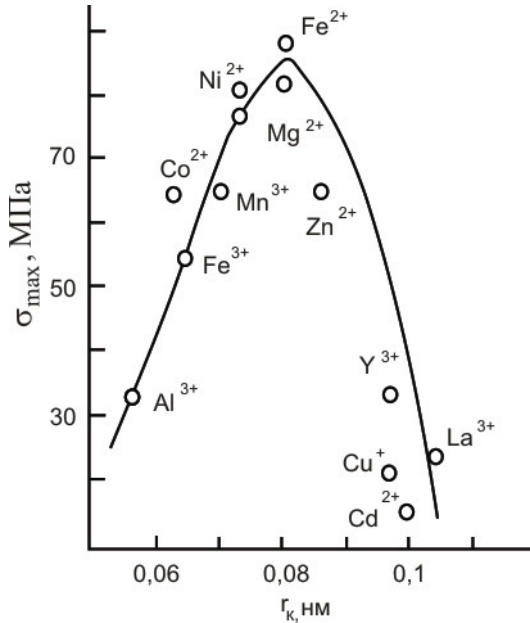
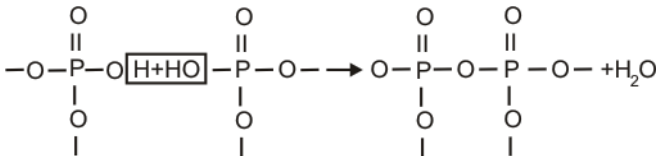


Рис. 6.9. Залежність міцності (σ_{\max}) систем типу оксид (гідроксид) – ортофосфорна кислота від розмірів катіону (r_k)

Процес поліконденсації фосфатів з відповідним ускладненням аніонів і виділенням води можна представити схемою:



Цей процес аналогічний поліконденсації гелю кремнієвої кислоти при твердненні рідкого скла і кислототривкого цементу.

Основні структурні елементи фосфатів – аніони PO_4^{3-} утворюють тетраедри близькі за кристалохімічними параметрами до силікат-іонів SiO_4^{4-} . Так, іонні радіуси у Si^{4+} і P^{5+} відповідно рівні 0,39 і 0,34 мм, середня відстань між атомами Si – O – 1,62 мм, P – O – 1,55 мм.

Перші фосфатні цементи – *цинкофосфатний* і *силікатний* – почали застосовуватися в стоматологічній практиці.

За останні роки розроблений ряд швидкотверднучих і високоміцних фосфатних в'язучих композицій. До них відносять перш за все *магнійамонійфосфатні цементи*, тверднення яких обумовлено взаємодією оксиду магнію з водними розчинами амонійфосфатів. Використання у в'язучих системах амонійфосфатів істотно покращує їх фізико-механічні характеристики.

Перспективні для отримання фосфатних цементів з гірських порід є базальти *Базальтофосфатні цементи* тверднуть при нагріванні до температури 250°C, при цьому міцність при стиску може перевищувати 50 МПа.

Високі технічні властивості характерні для в'язучих систем на основі тальку – шаруватого магнезійного силікату з вмістом MgO близько 30%. Такі в'язучі тверднуть при температурі 140°C і дають можливість отримувати матеріали з міцністю при стиску більше 200 МПа і вогнетривкістю 1450°C. Ці показники покращуються при гарячому пресуванні. *Талькофосфатні матеріали* мають високі електроізолюючі властивості.

6.5. Безклінкерні шлакові і лужні в'язучі матеріали

До безклінкерних шлакових в'язучих відносяться сульфатно-шлакові, вапняно-шлакові і шлаколужні в'язучі, а також шлакові в'язучі для бетонів автоклавного тверднення.

З різних видів металургійних, паливних і електротермофосфорних шлаків для отримання в'язучих матеріалів найширше застосування знайшли *доменні гранульовані шлаки*. Хімічний склад доменних шлаків представлений, переважно, трьома оксидами – SiO_2 , Al_2O_3 і CaO , що можуть знаходитися в різних співвідношеннях. Для шлаків більшості заводів України вміст зазначених оксидів знаходиться в межах, %: SiO_2 – 36...40; Al_2O_3 – 4...17; CaO – 33...47. У шлаках в значній кількості може міститися також MgO . Сумарний вміст оксидів SiO_2 , Al_2O_3 , CaO і MgO в шлаках досягає 90...95%.

Порівняно у невеликій кількості знаходяться FeO , MnO , а також сірчисті сполуки.

Хімічний склад значною мірою впливає на фізичні властивості шлакових розплавів, структуру і властивості затверділих шлаків. Так, збільшення вмісту оксиду кальцію в шлаках обумовлює підвищення температури їх плавлення і зниження текучості.

Оксиди, що входять у шлаки, при їх повільному охолодженні утворюють різноманітні мінерали. В результаті аналізу діаграм стану відповідних систем оксидів встановлена можливість існування у шлаках до сорока подвійних і потрійних сполук, провідне місце серед яких займають силікати, алюмосилікати, алюмінати та ферити.

У повільно охолоджених кислих доменних шлаках основними мінералами є *анортит* $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, *диопсид* $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, у нейтральних і основних – *геленит* $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, *окерманит* $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, *мервинит* $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, *двокальцієвий силікат* $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, тверді розчини окерманиту і гелениту – *мелітиту* та ін. Такі компоненти шлаків як оксиди заліза і марганцю, сірка та ін. утворюють тверді розчини з основними мінералами, а при значному вмісті можуть виділятися у виді самостійних фаз – залізистих, сульфідних, марганцевих сполук.

При повільному охолодженні шлаків поряд з утворенням мінералів можуть відбуватися й їх поліморфні перетворення, що призводить до розпаду і перетворення кусків шлаку на порошок. Відомі силікатний, залізистий та інші види розпаду шлаків.

Силікатний розпад є наслідком поліморфного перетворення $\beta\text{-}2\text{CaO-SiO}_2$ у $\gamma\text{-}2\text{CaO-SiO}_2$ при температурі нижче 525°C , що супроводжується збільшенням об'єму приблизно на 10%. Ця форма розпаду спостерігається при вмісті оксиду кальцію в шлаках, що перевищує 44...46%. Запобігти цьому можна швидким охолодженням шлаків і їх грануляцією.

Залізистий і марганцевий розпади викликаються збільшенням об'єму при взаємодії сульфідів заліза або марганцю з водою й утворенням гідроксидів. Так розпадаються шлаки, що містять більше 3 % FeO і 1% сульфідної сірки.

Розсипання шлаків можливо в результаті гідратації вільних CaO і MgO (*вапняний і магнезійний розпади*).

Практично у всіх металургійних шлаках у тій або іншій кількості поряд із продуктами кристалізації міститься склоподібна фаза. У відвальних повільно охолоджених основних шлаках кількість скла незначна, а в гранульованих доменних досягає 98%.

У загальному випадку основні шлакові стекла мають більшу хімічну активність, ніж кислі. Активність шлаку залежить від *коефіцієнту якості K*, який встановлюється за наступними формулами:

- при вмісті MgO до 10 %:

$$K = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}}, \quad (6.6)$$

- при вмісті MgO більше 10 %:

$$K = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 10}{\text{SiO}_2 + \text{TiO} + (\text{MgO} - 10)}. \quad (6.7)$$

Доменні гранульовані шлаки як компонент цементів поділяють на три сорти (табл. 6.10).

Таблиця 6.10

Параметри якості доменних шлаків

Показник	Сорт		
	1	2	3
Коефіцієнт якості, не менше	1,65	1,45	1,2
Al ₂ O ₃ , %, не менше	8	7,5	не нормується
MgO, %, не менше	15	15	15
TiO ₂ , %, не менше	4	4	4
MnO, %, не менше	2	3	4

Максимальний вміст склофази спостерігається в шлаках мокрої грануляції, отриманих на басейнових і жолобних установках із розплавів (температура більше 1600° С). Такі шлаки мають і найбільш високу активність. При напівсухий грануляції шлакових розплавів відбувається уповільнене охолодження розплаву з відповідним зменшенням кількості скла й активності шлаків.

Гідравлічну (хімічну) активність шлаків характеризують кількістю СаО в мг, поглиненим 1 г шлаку на протязі 28 діб, у гранульованих доменних шлаках вона може досягати зазвичай близько 100 мг СаО на 1 г шлаку.

Здатність тонкомелених шлаків взаємодіяти з водою і тверднути залежить від структури, мінералогічного складу, дисперсності, присутності активних компонентів. Звичайний шлак повітряного охолодження практично не має або має незначні в'язучі властивості. Це пояснюється тим, що більшість мінералів, що входять до складу шлаку, мають кристалічну структуру і практично не взаємодіють або дуже повільно взаємодіють із водою при звичайних температурах.

Із мінералів шлаку здатність до повільної гідратації при звичайних температурах має лише β – двокальцієвий силікат (β – C₂S), що входить у шлаки в незначній кількості. Такі характерні для доменних шлаків мінерали як геленіт 2СаО·Al₂O₃·SiO₂, окерманіт 2СаО·MgO·2SiO₂ є практично інертними при звичайних температурах і гідратуються при

тепловологісній обробці в автоклаві при температурі 175...200°C. При наявності вапна та гіпсу ці мінерали активуються й утворюють вже в звичайних умовах гідратні сполуки – гідрогеленіт, гідроалюмосилікати (гідрогранати), гідросилікати та гідросульфалюмінати кальцію. При тепловологісній обробці, особливо при підвищених температурі і тиску, утворення цементуючих гідратних новоутворень істотно прискорюється.

Інші мінерали, що входять до шлаку – монтичелліт, воластоніт, анортит, діопсид, та ін. також при нормальних температурах дещо взаємодіють з водою. Кристали цих мінералів після тривалого перебування у воді покриваються лише тонкою (< 1 мкм) плівкою гелевидної маси. За присутності вапна і сульфату кальцію ці мінерали активізуються незначно.

Гранульовані шлаки складаються, переважно, зі склоподібної фази. Швидке охолодження шлакового розплаву призводить до того, що він зберігає структуру, яку мав у розплавленому стані.

Шлакове скло відповідно до сучасних теоретичних уявлень являє собою мікронеоднорідний матеріал, що складається з ділянок упорядкованої структури, зв'язаних прошарками аморфної, неупорядкованої речовини. Шлакове скло з певним ступенем наближення можна розглядати як переохолоджену рідину, що характеризується підвищеною внутрішньою енергією і гідравлічним потенціалом.

Висока внутрішня хімічна енергія скла забезпечує його підвищену розчинність, результатом чого є утворення перенасичених розчинів, їх кристалізація і, як наслідок, тверднення й утворення штучного каменю.

Зі збільшенням у шлаках вмісту скла активність шлакових в'язучих зростає практично лінійно (рис. 6.10).

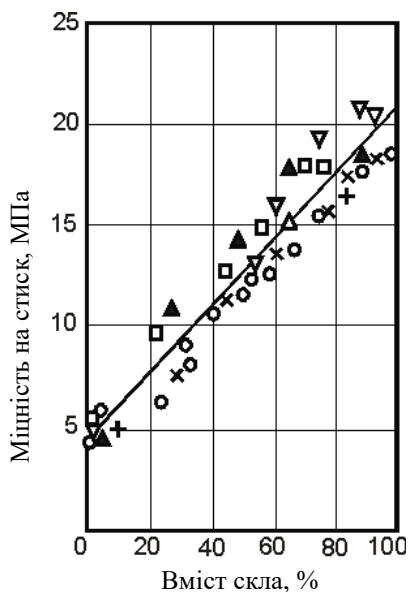


Рис. 6.10. Вплив вмісту скла у шлаку на міцність затверділого каменю у віці 3 доби

Механізм гідратації шлакового скла полягає у проникненні в скло негативно заряджених гідрофільних іонів, що порушують електростатичну рівновагу системи і призводять до руйнування структури шлаку. При звичайних умовах, без активуючих добавок гідратації перешкоджає утворення на поверхні часточок скла плівок гідратованого кремнезему. Руйнуванню цих плівок і оголенню нових поверхонь шлакових зерен сприяє введення у водний розчин лужних сполук і сульфатів, що містять іони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , $(\text{OH})^-$ і $(\text{SO}_4)^{2-}$. При *лужній активізації* гідратований кремнезем зв'язується в лужні і лужноземельні гідросилікати і гідроалюмосилікати кальцію, при *сульфатній* – сульфат кальцію безпосередньо взаємодіє з глиноземом, гідратом оксиду кальцію і водою з утворенням гідросульфоалюмінатів. Ефект лужної і сульфатної активізації збільшується з підвищенням основності шлаків. При сульфатній активізації активність шлаків зростає також у міру збільшення їх

алюмінатності. Роль лужних активаторів можуть виконувати вапно, луѓи, сода й інші солі лужних металів і слабких кислот. Найбільш сильний ефект активізації доменних гранульованих шлаків має місце при введенні сполук лужних металів (натрію, калію), менший – вапна. В якості сульфатних активаторів шлаку можуть служити двоводний або напівводний гіпс, ангідрит, сульфат натрію.

При змішуванні шлаку з портландцементом характерна змішана *луго-сульфатна* активізація шлаків.

Підвищенню гідравлічної активності шлаків сприяють тонке подрібнення шлаків і збільшення в зв'язку з цим реакуючої поверхні їх зерен.

Вапняно-шлакові в'яжучі. Ці в'яжучі були першими шлаковими в'яжучими матеріалами. Їх виготовляли із суміші гашеного вапна і меленого гранульованого шлаку. Спочатку вони вироблялися в Німеччині, а потім отримали поширення й в інших країнах. У більшості країн з розвитком виробництва шлакопортландцементу вапняно-шлакові в'яжучі практично вже не застосовуються або застосовуються досить обмежено. В даний час їх зазвичай отримують спільним помелом доменного гранульованого шлаку і вапна. Можливо також змішування в сухому виді вапна і шлаку подрібнених роздільно.

Марки вапняно-шлакових в'яжучих М50, М100, М150 і М200. Початок тужавлення повинен наставати не раніше ніж через 25 хв, а кінець – не пізніше чим через 24 год після початку замішування. При зниженні температури, особливо нижче 10° С, наростання міцності різко сповільнюється і, навпаки, підвищення температури при достатній вологості середовища сприяє інтенсивному твердненню. Тверднення на повітрі можливе лише після досить тривалого тверднення (15...30 діб) у вологих умовах. Для вапняно-шлакового цементу характерна низька морозостійкість, висока стійкість в агресивних водах і мала екзотермія.

Тверднення вапняно-шлакових в'яжучих є результатом хімічної взаємодії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ із шлаковим склом з утворенням гідросилікатів, гідроалюмосилікатів та інших гідратних сполук.

Особливо сприятливо на приріст міцності вапняно-шлакових в'язучих впливає тепловологісна обробка як при атмосферному, так і підвищеному тиску. Ці в'язучі застосовують для отримання будівельних розчинів і виробів з низькомарочних бетонів, що піддаються пропарюванню або автоклавному твердненню.

Шлакові в'язучі для бетонів автоклавного тверднення – це продукти тонкого подрібнення мартенівських, ваграночних і деяких інших низькоактивних при нормальному твердненні шлаків з активаторами тверднення, якими служать цемент або вапно (10...20%) і гіпс (3...5%). Їх активність виявляється при тепловологісній обробці особливо в автоклавах під тиском 0,8...1,5 МПа при температурі 170...200° С. Міцність на стиск зразків, які піддавалися автоклавному твердненню з пластичних розчинів складу 1:3 досягає 20...30 МПа та більше.

В умовах автоклавного тверднення набувають здатності тверднути немелені шлаки, що саморозсипаються в результаті переходу мінералу $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ з β у γ -форму. Особливостями шлакових в'язучих автоклавного тверднення є знижені усадка на повітрі та набрякання у вологому середовищі, висока стійкість до м'яких і сульфатних вод.

На основі шлакових в'язучих автоклавного тверднення виготовляють важкі, легкі та ніздрюваті бетони.

Міцність на стиск дрібнозернистих бетонів на безклінкерних шлакових в'язучих складає 10...40 МПа і вище. Вона залежить від наступних факторів: активності в'язучих, виду використаного шлаку, складу бетону, зернового складу піску, умов ущільнення бетонної суміші, температури і тривалості тепловологісної обробки та ін. Активність шлакових в'язучих різко зростає зі збільшенням тонкості подрібнення, а також при поєднанні високої питомої поверхні в'язучих і інтенсивних способів ущільнення суміші, наприклад пресування, вібрування з привантаженням та ін. Застосування подрібнених крупних шлакових пісків, що мають високорозвинену активну поверхню, забезпечує оптимальне зчеплення часток заповнювача з цементним каменем.

Сульфатно-шлакові в'язучі – гідравлічні в'язучі речовини, які отримують спільним тонким подрібненням доменних гранульованих шлаків і сульфатного активатора тверднення (гіпсу або ангідриту) з невеликою добавкою лужного активатора (вапна, портландцементу або випаленого доломіту).

Сульфатна активізація гранульованого доменного шлаку була відкрита Кюлем у 1908 р.

Висока активізація забезпечується при використанні ангідриту, випаленого при температурі близько 700° С, і високоглиноземистих основних шлаків. В міру зменшення основності шлаків доцільне збільшення концентрації вапна (від 0,2 г/л СаО для основних шлаків до 0,4...0,5 г/л для кислих).

До числа кращих сульфатних активаторів шлаку відноситься ангідрит. Він легше ніж інші різновиди сульфатних активаторів подрібнюється в кульовому млині, не налипає на кулі і бронефутеровку. Останні дослідження, у тому числі і наші, показали, що позитивні результати досягаються при використанні в якості сульфатного активатора шлаку фосфогіпсу, що має високу питому поверхню і реакційну здатність.

При твердненні сульфатно-шлакових в'язучих утворюються гідросульфоалюмінати кальцію і низькоосновні гідросилікати. Утворення гідросульфоалюмінату кальцію сприяє розриванню гелевої плівки на зернах шлаку, дифузії іонів SO_4^{2-} , Ca^{2+} і OH^- у середину зерен і продовженню реакції гідратації. Утворення в тверднучому шлаковому камені гідросульфоалюмінату у виді еtringіту сприяє прискоренню набору міцності. Разом з тим, при твердненні на повітрі, особливо при підвищеній температурі, відбувається втрата води гідросульфоалюмінатом з частковим його розкладанням і виділенням двоводного гіпсу. Це призводить до зниження повітряностійкості в'язучого, руйнуванню поверхневого шару бетонів і розчинів. Цьому сприяє вплив вуглекислого газу повітря, завдяки якому $\text{Ca}(\text{OH})_2$ переходить у CaCO_3 , зниження ж концентрації вапна сприяє розкладанню еtringіту, переходу його в низькосульфатну форму гідросульфоалюмінату.

Для досягнення достатньої реакційної здатності шлаку і міцності сульфатно-шлакових в'язучих, особливо при зниженому вмісту Al_2O_3 , важливо забезпечити їх високу питому поверхню – до 450...500 м²/кг.

Лужні цементи. Основи теорії лужних цементів розроблені в Київському національному університеті будівництва та архітектури В.Д. Глуховським і активно розвиваються його науковою школою.(П.В. Кривенко, Р.Ф. Рунова, В.І. Гоц, К.К. Пушкарьова та ін.). Ці теоретичні уявлення виходять з аналогії між природними процесами мінералоутворення в земній корі і технологічними можливостями їх моделювання при створенні штучного каменю природних процесів мінералоутворення. У складі гірських інтрузивних та ефузивних порід досить високий вміст поряд з кальцієвими більш сильних натрієвих та калієвих лугів. В результаті впливу води на силікати, що містять луги, утворюються лужні розчини які викликають гідrataцію, утворення колоїдних розчинів і формування водних алюмосилікатів (каолініту, цеолітів та ін.). Цей процес близький до процесу гідrataції мінералів портландцементного клінкеру і утворення на основі безводних силікатів та алюмінатів відповідних гідратних сполук.

Лужні цементи відносяться до гідравлічних в'язучих в склад яких входять алюмосилікатні компоненти, що мають скловидну, аморфну або нестабільну кристалічну структуру і сполуки лужних металів. Алюмосилікатні компоненти представлені переважно такою техногенною сировиною як доменні шлаки та зола винесення і деякими гірськими породами, наприклад, базальтом. Лужними компонентами слугують їдкі луги, лужні солі слабких кислот, сульфати натрію і калію.

До лужних цементів з високими фізико-механісними властивостями відносяться *шлаколужні цементи* отримані замішуванням мелених гранульованих доменних шлаків розчинами сполук лужних металів або спільним помелом шлаків з малогігроскопічними сполуками цих металів (рис. 6.11).

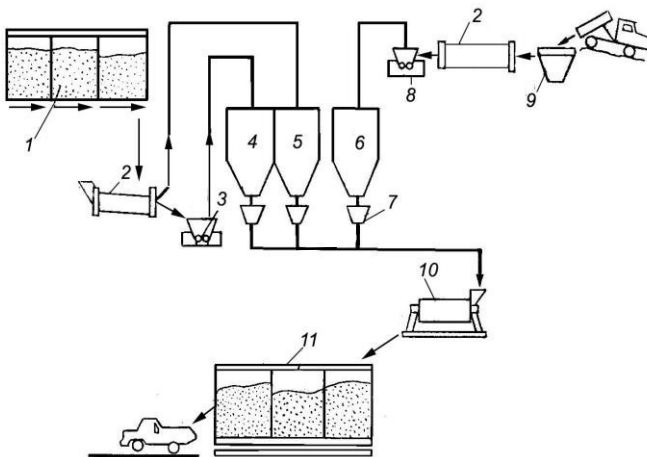


Рис. 6.11. Схема виробництва шлаколужного в'язучого:

- 1 – склад; 2 – сушильний барабан; 3 – вальці;
- 4, 5 – витратні бункери шлаку і активної мінеральної добавки;
- 6 – витратний бункер лужного компоненту;
- 7 – дозатори; 8 – вальці для подрібнення лужного компоненту;
- 9 – склад лужного компоненту; 10 – млин;
- 11 – склад в'язучого

Для отримання шлаколужних в'язучих застосовують гранульовані шлаки – доменні, електротермофосфорні, кольорової металургії. Необхідна умова активності шлаків – наявність склоподібної фази, здатної взаємодіяти з лугами. Тонкість помелу шлаків повинна відповідати питомій поверхні не менше $3000 \text{ см}^2/\text{г}$.

Як лужний компонент застосовують каустичну і кальциновану соду, поташ, розчинний силікат натрію та ін. Використовують також побічні продукти промисловості: плав лугів (содове виробництво); содолуговий плав (виробництво капролактаму); содопоташну суміш (виробництво глинозему); цементний пил і т.п. Оптимальний вміст лужних сполук у в'язучому в перерахунку на Na_2O складає 2...5 % маси шлаку.

Для шлаків з модулем основності (M_o) більше одиниці можуть застосовуватися всі лужні сполуки або їх суміші, що дають у воді лужну реакцію, для шлаків з $M_o < 1$ лише їдкі луги і лужні силікати з модулем $M_o = 0,5 \dots 2$. Несилікатні солі слабких кислот і їх суміші можуть бути використані лише в умовах тепловологісної обробки.

Висока активність сполук лужних металів, порівняно зі сполуками кальцію, дає можливість отримати швидкотверднучі, високоміцні в'язучі. Наявність лугів інтенсифікує руйнування і гідролітичне розчинення шлакового скла, утворення лужних гідроалюмосилікатів і створення середовища, що сприяє синтезу і високій стійкості низькоосновних кальцієвих гідросилікатів. Мала розчинність новоутворень, стабільність структури в часі є вирішальними умовами довговічності шлаколужного каменю.

Початок тужавлення цих в'язучих – не раніше 30 хв, а кінець – не пізніше 12 год від початку замішування.

За границею міцності на стиск через 28 діб шлаколужні в'язучі поділяють на марки від М300 до М1000. Для прискорення набору міцності і зменшення деформативності у в'язучі вводять добавку цементного клінкеру (2...6%, по масі). Границя міцності на стиск швидкотверднучих шлаколужних в'язучих у віці 3 доби для марок М400 і М500 складає не менше 50% марочної міцності, а для марок М600...М1000 – не менше 30 МПа.

Шлаколужні в'язучі володіють високою корозійною стійкістю і біостійкістю. Лужні компоненти виконують роль протиморозних добавок, тому ці в'язучі інтенсивно тверднуть при від'ємних температурах.

6.6. Портландцемент

Загальні відомості. *Портландцемент* – гідравлічний в'язучий матеріал отриманий шляхом сумісного тонкого помелу портландцементного клінкеру з гіпсом і, при необхідності, з мінеральними добавками. Крім того, для інтенсифікації помелу та регулювання властивостей, у портландцемент вводять різні хімічні добавки.

Сукупність різновидів портландцементу – основні в'язучі матеріали для отримання бетонів та розчинів у сучасному будівництві. Крім них застосовують цементы на основі глиноземистого (високоглиноземистого) та сульфоалюмінатного (сульфоферитного) клінкерів. За призначенням цементы поділяють на загальнобудівельні й спеціальні, за речовинним складом – на типи, які характеризуються різним видом і вмістом мінеральних добавок.

Цементи загальнобудівельного призначення найбільш широко застосовують у будівництві при масовому виготовленні будівельних конструкцій. Вони можуть мати різне призначення, хоча для кожного типу виділяють переважні області застосування. Наприклад, цементы з низьким вмістом мінеральних добавок застосовують для найбільш відповідальних виробів і конструкцій, що працюють у складних експлуатаційних умовах, коли, зокрема, необхідна висока морозостійкість, зносостійкість бетону і т.п. Шлакопортландцемент бажано застосовувати для конструкцій з підвищеною водо- і сульфатостійкістю, з пониженою екзотермією бетону. Із зазначеного не слідує, що дані види цементу не можна застосовувати в інших галузях промисловості.

Цементи спеціального призначення мають більш вузьку галузь застосування. Наприклад, високоміцний цемент доцільно застосовувати для конструкцій, які мають високий проектний клас за міцністю на стиск (B40 і більше). Тампонажні цементы застосовують для цементування нафтових і газових свердловин, сульфатостійкі – для конструкцій, які піддаються дії сульфатної агресії.

За міцністю на стиск цементы поділяють на марки й класи. *Марку цементу* встановлюють за результатами визначення середніх арифметичних значень при випробуванні зразків, виготовлених і тверднучих у відповідності з діючим стандартом через 28 діб з моменту виготовлення. *Клас цементу* – його міцність при стиску в МПа, гарантована з 95%-ю довірчою ймовірністю (95%-ю забезпеченістю).

Для портландцементу і його різновидів встановлені марки М300, М400, М500 (чисельне значення марки відповідає границі міцності в МПа×10 або кгс/см²). Класи цементу нормовані відповідно до Європейських норм EN 197-1 – 22,5; 32,5; 42,5 й 52,5. Марка цементу М400 приблизно відповідає класу 32,5, марка М500 – класу 42,5 і т.д.

Згідно з класифікацією ДСТУ БВ.2.7-46:2010 "Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови" виділено 5 типів цементу (табл. 6.12).

Таблиця 6.12

Типи і склад цементів за ДСТУ БВ. 2.7-46:2010

Тип цементу	Найменування цементу	Умовна позначка цементу	Речовинний склад цементу, у відсотках за масою ¹⁾					
			Основні компоненти					
			Портландцементний кlinkер (К)	Гранульований доменний шлак (Ш)	Пуцоланові матеріали (П)	Зола-виносення (З)	Вапняк (В)	Додаткові компоненти
I	Портландцемент	ПЦІ	95-100	–	–	–	–	0-5
II	Портландцемент з шлаком	ПЦ II/A-Ш	80-94	6-20	–	–	–	0-5
		ПЦ II/Б-Ш	65-79	21-35	–	–	–	0-5
	Портландцемент з пуцоланом	ПЦ II/A-П	80-94	–	6-20	–	–	0-5
	Портландцемент з золю-виносення	ПЦ II/A-З	80-94	–	–	6-20	–	0-5

продовження табл.6.12

Тип цементу	Найменування цементу	Умовна позначка цементу	Речовинний склад цементу, у відсотках за масою ¹⁾					
			Основні компоненти					Додаткові компоненти
			Портландцементний клінкер (К)	Гранульований доменний шлак (Ш)	Пуцоланові матеріали (П)	Зола-вищесня (З)	Вапняк (В)	
II	Портландцемент з вапняком	ПЦ II/A-B	80-94	-	-	-	6-20	0-5
	Портландцемент композиційний ²⁾	ПЦ II/A-K	80-94	6-20			0-5	
		ПЦ II/B-K	65-79	21-35			0-5	
III	Шлакопортландцемент	ШПЦ МI/A	35-64	36-65	-	-	-	0-5
		ШПЦ III/B	20-34	66-80	-	-	-	0-5
		ШПЦ III/B	5-19	81-95	-	-	-	0-5
IV	Пуцолановий цемент ²⁾	ПЦЦ IV/A	65-79	-	21-35		0-5	
		ПЦЦ IV/B	45-64	-	36-55		0-5	
V	Композиційний цемент ²⁾	КЦ V/A	40-64	18-40	10-20		0-5	
		КЦ V/B	20-39	41-60	20-40		0-5	

Примітки. ¹⁾ Значення в таблиці відносяться до суми основних та додаткових компонентів цементу, що прийнята за 100 %, і не враховують кількість добавок, що містять кальцій сульфат, і технологічні добавки.

²⁾ У портландцементі композиційному, пуцолановому та композиційному цементах основні компоненти (окрім портландцементного клінкеру) мають бути наведені в позначках цементу.

При визначенні марки цементу використовують стандартний монофракційний пісок з розмірами зерен від 0,5 до 0,9 мм для виготовлення зразків-балочок розмірами 40×40×160 мм із цементно-піщаного розчину 1:3 (за масою) з базовим водоцементним відношенням 0,39. При визначенні класів цементу випробування виконують при водоцементному відношенні 0,5 на поліфракційному піску, приготовленому змішуванням трьох фракцій – тонкої (0,08...0,5 мм), середньої (0,5...1,0 мм) та крупної (1,0...2,0 мм) у співвідношенні 1:1:1.

За строками тужавлення цементу поділяють на:

- *повільнотужавіючий* – з нормованим строком початку тужавлення більше 2 год;
- *нормальнотужавіючий* – від 45 хв до 2 год;
- *швидкотужавіючий* – менше 45 хв.

Добавки, які регулюють основні будівельно-технічні властивості цементу, підрозділяють на регулятори строків тужавлення, прискорювачі тверднення, пластифікатори. До добавок, які регулюють спеціальні властивості цементу відносять водоутримуючі, гідрофобізуючі, а також добавки, що регулюють об'ємні (лінійні) деформації цементного каменю, тепловиділення цементу, покращення декоративних властивостей та ін.

Портландцементний клінкер. *Клінкер* – напівфабрикат для виробництва портландцементу. Він є продуктом випалу до спікання сировинної суміші, хімічний склад якої забезпечує перевагу в готовому продукті високоосновних силікатів кальцію. Клінкер має вид спечених зерен розміром 10...60 мм і більше.

Хімічний склад портландцементного клінкеру знаходиться в межах, %:

CaO – 63...66; SiO₂ – 21...24;

Al₂O₃ – 4...8; Fe₂O₃ – 2...4;

MgO – 0,5...5; SO₃ – 0,3...1;

Na₂O+K₂O – 0,4...1;

TiO₂+Cr₂O₃ – 0,2...0,5.

При випалі сировинних сумішей у результаті ряду хімічних реакцій утворюється комплекс мінералів, які є складовими клінкеру і виділяються у виді кристалів різної форми, розміру та структури. Найважливішими мінералами портландцементного клінкеру є:

- *трикальцієвий силікат* – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S);
- *двокальцієвий силікат* – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S);
- *трикальцієвий алюмінат* – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A);
- *чотирикальцієвий алюмоферит* – $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF).

Основні клінкерні мінерали, здатні розчиняти у своїх кристалічних ґратках різні види домішкових оксидів і утворювати тверді розчини. Тверді розчини клінкерних мінералів є основними його складовими або фазами. Вперше в 1883 р Ле Шательє, досліджуючи під мікроскопом прозорі шліфи клінкеру, встановив наявність в них чотирьох основних фаз, а пізніше в 1897 р Тернебом підтвердив ці спостереження і дав назви цим фазам. Основні з них, які складають до 75% маси клінкеру, мають назву аліт і беліт.

Аліт – найбільш значний компонент клінкеру – являє собою, як вперше описав Тернебом, безбарвні кристали прямокутної чи гексагональної форми (рис. 6.12). *Беліт* у клінкері знаходиться у вигляді округлих зерен темного кольору (рис. 6.13).



Рис. 6.12. Кристали аліту

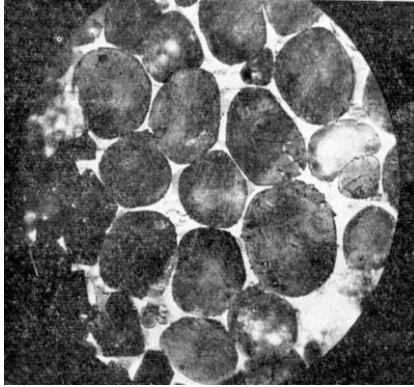


Рис. 6.13. Кристали беліту

У наш час експериментально встановлено, що в залежності від умов утворення клінкерні мінерали можуть мати різноманітну форму. Наприклад, при сприятливих умовах кристали аліту мають правильну гексагональну призматичну форму, менш сприятливих – неправильну таблитчасту, при погіршених умовах кристалізації – форму багатогранників із включеннями. При швидкому охолодженні клінкерного розплаву виникають голчасті та пластинчасті кристали. Великий вплив на форму кристалів здійснюють різноманітні домішки.

Крім аліту та беліту клінкер містить так названу *проміжну фазу*, яка складається із твердих розчинів на основі C_3A та *алюмоферитну фазу* – тверді розчини алюмоферитів змінного складу, для більшості клінкерів близькі до C_4AF . Крім чотирьох основних фаз, у клінкері містяться деякі другорядні фази – клінкерне скло, вільний оксид кальцію, оксид магнію (периклаз), лужні сполуки і сульфати.

Вміст основних фаз у клінкері прийнято вказувати в перерахунку до їх основних утворюючих мінералів. Він знаходиться в межах, %: C_3S – 50...65; C_3A – 5...12; C_2S – 15...25; C_4AF – 10...20. Інколи, наприклад, для деяких спеціальних видів цементу мінералогічний склад може дещо не відповідати вказаним межам. Вміст скла в нормально

охлажденному клинкері становить 6...12%, оксиду магнію – до 5%, вільного CaO – до 1%.

Фазовий (хіміко-мінералогічний) склад клинкеру є одним із головних факторів, які впливають на властивості цементу. Основним носієм в'язучих властивостей портландцементу є аліт. З підвищенням його вмісту прискорюється тверднення цементу та підвищується його механічна міцність (рис. 6.14).

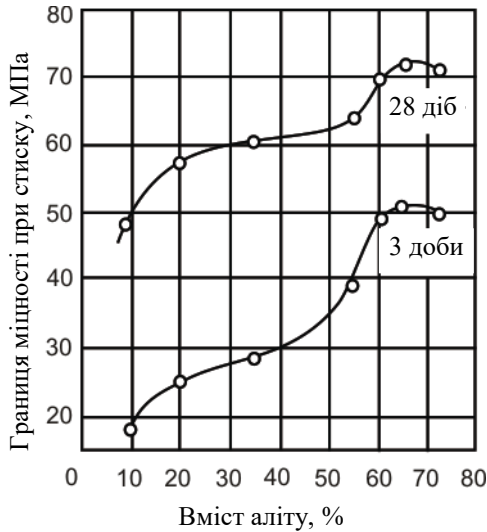


Рис. 6.14. Вплив вмісту аліту на міцність цементу

Деякі домішки, що входять в аліт, збільшують його гідралічну активність у порівнянні із чистим C_3S (Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , P_2O_5 та ін.), інші (Fe_2O_3 , K_2O та ін.) – зменшують. При цьому вплив домішок спостерігається переважно в початковий термін тверднення.

Беліт твердне дуже повільно. Його гідралічна активність коливається в широких межах залежно від вмісту в кристалах домішкових іонів. Двокальцієвий силікат має декілька поліморфних модифікацій, стійких у певних температурних межах. Наявність домішкових компонентів сировини

призводить до стабілізації в клінкері активної β -форми C_2S . При переході β -форми в більш низькотемпературну й неактивну γ -форму можливе саморозсіпання C_2S , пов'язане з суттєвою перебудовою структури й збільшенням об'єму приблизно на 10%.

Трикальцієвий алюмінат C_3A у порівнянні з іншими клінкерними мінералами твердне найбільш швидко, суттєво прискорюючи тверднення цементу в ранньому віці але не сприяючи збільшенню кінцевої міцності цементу. Підвищення вмісту алюмоферитної фази, навпаки, дещо знижує міцність у перші строки тверднення, проте надалі забезпечує тривале її наростання.

Клінкерне скло або скловидна фаза утворюється з рідкої фази клінкеру, що не встигла закристалізуватись при швидкому охолодженні. Вона складається переважно з оксидів кальцію, алюмінію та заліза. Активність скловидної фази залежить від її складу й підвищується зі збільшенням вмісту в ній Al_2O_3 .

Вміст вільного оксиду кальцію в клінкері повинен бути не більше 0,5...1%, при підвищеному вмісті він викликає нерівномірність об'єму та тріщиноутворення у затверділому цементному камені, бетонах і розчинах. Аналогічно на властивості цементу може впливати й MgO , що кристалізується в клінкері у вигляді мінералу периклазу. Вміст в клінкері MgO допускається до 5%. Позитивно відображається перехід частини MgO у тверді розчини, утворені клінкерними мінералами, а також у скловидну фазу.

Лужні сполуки в клінкері містяться у кількості 0,5...1% у перерахунку на Na_2O+K_2O . Луги знижують міцність, можуть викликати хибне тужавлення цементу й утворення висолів на поверхні розчинів і бетонів. Крім того при використанні в бетонах заповнювачів, які містять аморфний кремнезем, їх реакція з лугами цементу може викликати небезпечні деформації й утворення тріщин.

Поряд із фазовим складом клінкеру властивості цементу в значній мірі визначаються його *мікроструктурою*, яку помітно під оптичним й електронним мікроскопом. Все різноманіття структур клінкеру можна звести до двох основних видів:

нерівномірностернистої (гломеробластичної) та рівномірностернистої (монадобластична) структур (рис. 6.14, 6.15). Клінкери з нерівномірностернистою структурою (рис. 6.16) характеризуються розподілом основних клінкерних мінералів – аліту і беліту у вигляді групових скупчень різної величини, що чергуються. Рівномірностерниста структура (рис. 6.15) характеризується рівномірним розподілом одиночних кристалів клінкерних мінералів. У цьому випадку не спостерігається агрегатів і скупчень кристалів.

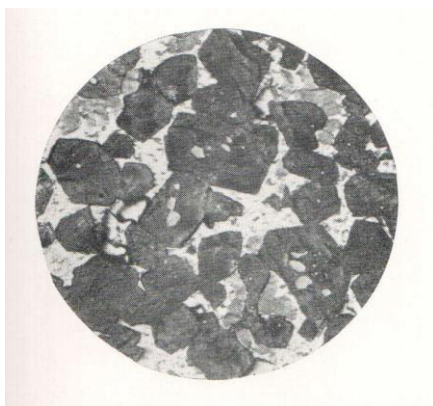


Рис. 6.15. Алітовий клінкер рівномірностернистої структури



Рис. 6.16. Алітовий клінкер нерівномірностернистої структури

На структуру клінкеру, форму кристалів (рис. 6.17, 6.18), їх розмір і характер розподілу впливає вид сировинних матеріалів, розмір зерен сировинної шихти, кількість і склад рідкої фази, що утворюється при частковому плавленні сировинної суміші в процесі випалу, технологія виробництва. Значний вплив на мікроструктуру клінкеру здійснюють різного роду домішки, як природні, які знаходяться у сировинних матеріалах, так і штучно введені. Наприклад, домішки лугів, MgO , P_2O_5 суттєво спотворюють форму кристалів аліту та беліту. Введення добавок фторидів у сировинну суміш із метою зменшення температури клінкероутворення призводить до отримання добре огранованих кристалів правильної геометричної форми.

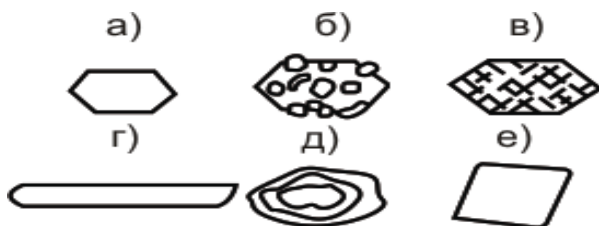


Рис. 6.17. Схематичне зображення типових форм кристалів аліту в портландцементному клінкері

- а – шестигранні кристали, які утворюються при наближенні до рівноважних умов кристалізації;
- б – кристали аліту, пронизані кристалами беліту, зустрічаються при використанні запісоченої сировини;
- в – тріщинуваті кристали, характерні при використанні окремнілого вапняку і високої температури;
- г – кристали витягнуті в одному напрямку, характерні для плавлених цементів;
- д – зональні кристали, викликані утворенням твердих розчинів;
- е – кристали – ромбоїдри, отримані з шихт із високим вмістом SO_3



Рис. 6.18. Схематичне зображення форм кристалів беліту в портландцементному клінкері:

- а – характерні округлі кристали;
- б – тріщинуваті кристали, виникаючі при підвищенні температури та плавкості шихти; в – кристали з зазубреними краями, що виникають при перекристалізації C_2S ;
- г – таблитчасті кристали, зустрічаються в клінкерах, які містять плавні та отримані при високих температурах;
- д – таблитчасті кристали, зустрічаються в клінкерах, отриманих при великому вмісті рідкої фази

Мікроструктура клінкеру при випалі в печах, які працюють на пиловугільному паливі, значно відрізняється від мікроструктури клінкеру на беззолному газовому паливі. В останньому випадку кристали мають більш чітку й правильну форму.

Доведено, що клінкери з монадобластичною структурою дають можливість отримати цементи з більшою активністю, чим із гломеробластичною. Найбільшу гідравлічну активність мають клінкери, в яких середній розмір кристалів аліту становить 20...40 мкм.

Для розрахунку сировинних сумішей і характеристики клінкеру широко використовуються модульні параметри – певні співвідношення між оксидами у %. Основними модульними параметрами сировинної суміші та клінкеру, які використовуються в даний час, є силікатний (кремнеземистий) і глиноземистий (алюмінатний) модулі, а також коефіцієнт насичення. Вони визначаються за наступними формулами:

силікатний модуль:

$$n = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}, \quad (6.8)$$

глиноземний модуль:

$$p = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}, \quad (6.9)$$

коефіцієнт насичення:

$$KH = \frac{CaO - 1,65Al_2O_3 - 0,35Fe_2O_3}{2,8SiO_2}. \quad (6.10)$$

Силікатний модуль пропорційний відношенню в клінкері мінералів – силікатів (C_3S+C_2S) до мінералів – плавнів (C_3A+C_4AF). Він може змінюватися від 1,4 до 4,5, хоча для клінкерів більшості цементних заводів n становить 1,8...2,5.

Глиноземний модуль портландцементного клінкеру пропорційний співвідношенню в ньому алюмінатної та алюмоферитної фаз. У промислових клінкерах його значення знаходяться в межах 0,8...2. Нижня границя значень глиноземного модулю для портландцементного клінкеру визначається величиною $p=0,64$. При $p<0,64$ трикальцієвий алюмінат відсутній, і в клінкері з'являється фаза двокальцієвого фериту (C_2F). Глиноземний модуль визначає властивості розплаву що утворюється при випалюванні портландцементних сировинних сумішей (в'язкість, поверхневий натяг та ін.).

Коефіцієнт насичення є відношення кількості оксиду кальцію в клінкері, фактично зв'язаного з кремнеземом до його кількості, яка теоретично необхідна для повного зв'язування SiO_2 у трикальцієвий силікат. При $KH=1$ силікати в клінкері представлені тільки C_3S , при $KH=0,67$ у клінкері присутній лише C_2S . У клінкерах заводського виготовлення $KH=0,87...0,95$, що означає наявність в їх складі як C_3S так і C_2S . При підвищенні значення KH ускладнюється спікання цементного клінкеру, і виникає необхідність збільшення температури випалу та зниження продуктивності печей.

За формулами, запропонованими В.А. Кіндом процентний вміст основних мінералів у клінкері можна знайти за формулами:

$$C_3S=3,8SiO_2 (3KH-2), \quad (6.11)$$

$$C_2S=8,6SiO_2 (1-KH), \quad (6.12)$$

$$C_4AF=3,04Fe_2O_3, \quad (6.13)$$

$$C_3A=2,65(Al_2O_3-0,64Fe_2O_3). \quad (6.14)$$

Клінкери класифікують залежно від вмісту і співвідношення основних мінералів та, відповідно, значень КН та модулів.

Таблиця 6.13

Класифікація клінкерів залежно від вмісту основних мінералів (за С.Д. Окорочковим)

Клінкер	Вміст мінералів, %			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Алітовий	більше 60	менше 15	-	-
Нормальний (за вмістом C ₃ S)	60...37,5	15...37,5	-	-
Белітовий	менше 37,5	більше 37,5	-	-
Алюмінатний	-	-	більше 15	менше 10
Нормальний (за вмістом C ₃ A)	-	-	7...15	10...18
Целітовий	-	-	менше 7	більше 18

Утворення клінкеру є результатом комплексу фізичних і фізико-хімічних процесів, що відбуваються при випалі сировинної суміші. Схема послідовності процесів, які відбуваються при клінкероутворенні (за Ф.Лі) наведена в табл. 6.14.

Таблиця 6.14

Послідовність процесів, які відбуваються при випалі клінкеру

Температура, °С	Процес	Характер термічного ефекту
100	Випаровування вільної води	Ендотермічний
500 і вище	Дегідратація глинистих мінералів, що входять до складу сировинної суміші	Ендотермічний
900 і вище	Кристалізація продуктів дегідратації глинистих мінералів	Екзотермічний
900...1200	Розкладання CaCO_3 Взаємодія між CaO і алюмосилікатами	Ендотермічний Екзотермічний
1250...1280	Початок утворення рідкої фази	Ендотермічний
понад 1280	Подальше утворення рідкої фази. Реакція утворення аліту	Ендотермічний

Мінералоутворення клінкеру відбувається в результаті реакцій, як у твердому стані, так й у рідкій фазі. Для типових сировинних сумішей, що містять в якості основних компонентів вапняк і глину, підготовчим процесом після випаровування механічно зв'язаної та адсорбційної води є видалення кристалохімічно зв'язаної води із глинистих мінералів, які відносяться до водних алюмосилікатів. Зокрема для мінералу *каолініту* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дегідратація супроводжується утворенням *метакаоліну* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Цей процес завершується при $600 \dots 700^\circ \text{C}$. Реакції у твердому стані між продуктами розпаду глинистих мінералів і CaCO_3 розпочинаються при $700 \dots 800^\circ \text{C}$. При $900 \dots 1000^\circ \text{C}$ інтенсивно іде дисоціація CaCO_3 , утворюється CaO й реакції у твердому стані істотно прискорюються з утворенням первинних клінкерних мінералів: $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) і $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_2F).

З подальшим підвищенням температури підвищується основність алюмінатів: CA переходить у C_5A_3 , а потім у трикальцієвий алюмінат – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A). Двокальцієвий

ферит C_2F переходить в C_4AF (можливі алюмоферити й іншого складу).

Твердофазові процеси завершуються при $1260...1280^\circ C$. На їх швидкість впливає реакційна здатність сировинної суміші, обумовлена структурою вихідних компонентів, розміром їх зерен, видом і вмістом домішок.

При температурі близько $1280^\circ C$ у випалюваній сировинній суміші появляється евтектичний розплав і до $1450^\circ C$ у розплавлений стан переходить 20...30% маси суміші. В розплав повністю переходять алюмінати та алюмоферити кальцію (мінерали – плавні). Кількість розплаву, що утворюється, при певній температурі залежить від вмісту в суміші Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO та лугів. У розплав розчиняється деяка кількість двокальцієвого силікату – C_2S та CaO , що залишився у вільному стані після твердофазових реакцій. У результаті в рідкій фазі створюються умови для насичення C_2S оксидом кальцію й утворення основного мінералу портландцементного клінкеру – трикальцієвого силікату – C_3S , що кристалізується з розплаву разом з невеликими кількостями Al_2O_3 , MgO та іншими домішками утворюючи з ними твердий розчин – аліт. Виділенню з розплаву сприяє менша розчинність у ньому C_3S порівняно з C_2S і CaO .

Інтенсифікації процесу клінкероутворення сприяють добавки деяких речовин – *мінералізаторів* (фтористі, кремнефтористі сполуки, сірчаноокислий і хлористий кальцій та ін.), які при вмісті 0,1...1% знижують температуру утворення розплаву та прискорюють хімічні реакції.

Частина розплаву при звичайно прийнятих режимах охолодження не встигає закристалізуватися й утворює скловидну фазу. При охолодженні поряд з формуванням окремих фаз також завершується утворення клінкеру у вигляді суміші спечених зерен різних розмірів.

Тверднення портландцементу. Тверднення цементу – перехід пластичного цементного тіста в штучний цементний камінь – результат комплексу складних хімічних та фізико-хімічних процесів. Вони розпочинаються вже в перші хвилини після замішування цементу з водою і продовжуються практично

протягом всього періоду експлуатації бетонів і розчинів у виробках та конструкціях. При цьому в період експлуатації матеріалів на основі цементу поряд з процесами тверднення, що позитивно впливають на будівельно-технічні властивості бетонів і розчинів, можливим є розвиток деструктивних процесів під дією агресивних факторів навколишнього середовища.

До хімічних процесів при твердненні цементу можна віднести процеси гідратації, гідролізу і обмінної взаємодії, що протікають при замішуванні цементу водою. Вода в процесі взаємодії з цементом насичується гідроксидом кальцію, який є продуктом гідролізу клінкерних мінералів (рис. 6.19), а також гіпсом і лугами, що містяться в цементі. Наявність і концентрація цих речовин в рідкій фазі твердіючого цементу суттєво впливають на склад гідратних новоутворень.

Гідратаційна активність мінералів портландцементного клінкеру залежить від їх кристалохімічної природи. Зокрема, для основного мінералу портландцементного клінкеру – аліту, характерним є нерегулярна координація в кристалічній ґратці іонів кальцію і наявність «пустот», які прилягають до цих іонів, що обумовлює високу енергію ґратки цього мінералу.

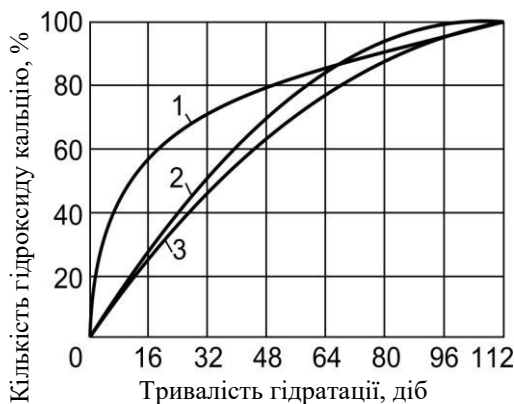


Рис. 6.19. Швидкість утворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при гідратації силікатів кальцію:

1 – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; 2 – $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; 3 – $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

Основні клінкерні мінерали-силікати при взаємодії з водою утворюють *гідросилікати кальцію* – слабозакристалізовані сполуки, що мають перемінний склад. Склад і структура гідросилікатної фази, що утворюється в просторі, раніше зайнятому цементним зерном і водою, різні у зовнішніх та внутрішніх частинах зерна (рис. 6.20). Вже через 1 добу тверднення цементного каменю в електронному мікроскопі можна бачити кристали гідросилікату кальцію, розташовані на поверхні основного мінералу цементу – аліту (C_3S). Після того як кристали виростають, вони поступово перекривають поровий простір. Гідросилікати кальцію відрізняються основністю (молярним відношенням CaO до SiO_2), яка залежить від концентрації CaO в рідкій фазі. При гідратації мінералів – силікатів цементу в тісті (рідка фаза насичена вапном, концентрація $CaO > 1,2$ г/л) утворюються гідросилікати складу C_2SH_2 з відношенням $CaO:SiO_2 > 1,5$, при гідратації в суспензії і концентрації $CaO = 0,08 \dots 1,12$ г/л утворюються гідрати з пониженою основністю типу $CSH(B)$.

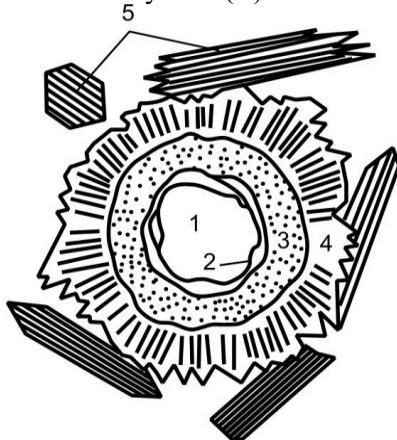


Рис. 6.20. Схематичне зображення реакуючого з водою зерна C_3S :

- 1 – негідратоване ядро; 2 – первинний гідрат C_3SH_x ;
 3 – вторинні дрібнокристалічні гідросилікати кальцію (внутрішній продукт); 4 – третинні кристалічні гідросилікати кальцію (зовнішній продукт); 5 – окремі великі кристали, дендрити

Запропоновано різні механізми утворення гідратів для клінкерних мінералів. Процес гідратації, враховуючи що його швидкість змінюється в часі, можна розбити на декілька періодів. Для C_3S перший період починається відразу після змішування з водою і продовжується 3...5 хв. В цей період відбувається сорбція води зерном C_3S і паралельно протікає його розчинення на товщину приблизно одного молекулярного шару. Іони, які перейшли в розчин, гідратуються і осаджуються у вигляді гідрату на поверхні початкового зерна. Потім процес різко уповільнюється і настає так званий індукційний період, що триває 0,5...3 год. Третій період – період пришвидшеної гідратації – характеризується перетворенням метастабільних гідросилікатів у тоберморитовий гель складу $2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$. В кінці цього періоду товщина шару гідросилікатів досягає 200 мкм, кристали $Ca(OH)_2$ збільшуються до 50...100 мкм і обволікають зерна C_3S . Шар продуктів гідратації навколо зерна ущільнюється, що призводить до зменшення коефіцієнтів дифузії і викликає знову уповільнення процесу. На останній п'ятій стадії утворюється лише невелика кількість продуктів гідратації C_3S . Ця стадія контролюється процесом дифузії.

У порівнянні з трикальцієвим силікатом гідратація $\beta-C_2S$ відбувається повільно особливо в початковий період тверднення. Згідно даних Ю.М. Бутта і В.В. Тимашева ступінь гідратації $\beta-C_2S$ складає через 1 добу – 5...10%, 28 діб – 30...50%, тоді як для C_3S через 1 добу – 25...35%, 28 діб – 78...80%.

Високою гідратаційною активністю характеризуються алюмінати кальцію. Первинними продуктами гідратації алюмінатної фази цементу є переважно гексагональні *гідроалюмінати кальцію* типу $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 14H_2O$ (C_4AH_{14}), які переходять у кубічний гідроалюмінат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (C_3AH_6). Умовою стабільного існування C_4AH_{14} є перенасичення рідкої фази іонами Ca^{2+} . Кубічна форма C_3AH_6 може утворюватися також в результаті безпосередньої гідратації C_3A при температурі $80^\circ C$ і вище. При низьких водотвердих відношеннях і високій температурі пряме утворення C_3AH_6 може суттєво підвищити міцність цементного каменю.

Гіпс, що вводиться в цемент для регулювання строків тужавлення, підвищення активності силікатів утворює залежно від концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в рідкій фазі *гідросульфоалюмінати* три- або моносульфатної форми (рис. 6.21). Кристали гідросульфоалюмінату трисульфатної форми ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot31\text{H}_2\text{O}$) – *етрингіту* (рис. 6.22) мають голкоподібну або призматичну форму і утворюються поблизу поверхні зерен C_3A та в міжзерновому просторі. Кристали гідросульфоалюмінату моносульфатної форми ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot12\text{H}_2\text{O}$) мають пластинчасту форму, вони утворюються при понижених концентраціях $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і сульфату кальцію.

Етрингіт не є стійким у водних розчинах з вмістом CaO менше 0,027 г/л, а також при підвищеній температурі. При $70\ldots110^\circ\text{C}$ він спочатку дегідратується, доки кількість води в молекулі не складе $8\ldots10\text{H}_2\text{O}$, а потім розкладається з утворенням моносульфатної форми і гіпсу.

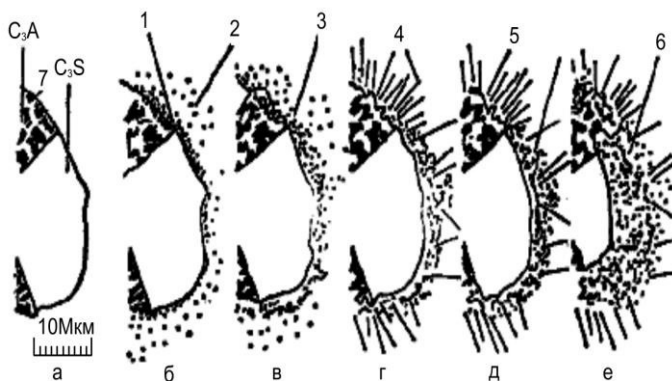


Рис. 6.21. Розвиток мікроструктури при гідратації портландцементу:

- а – негідратоване зерно (показано у збільшеному масштабі);
- б – гідратоване протягом 10 хв; в – те ж саме, 10 год;
- г – 18 год; д – 1-3 доби; е – 14 діб; 1 – гель; 2 – зародки високосульфатної гідросульфоалюмінатної фази;
- 3 – "зовнішній" CSH; 4 – прутики етрингіту; 5 – гексагональні алюмоферитні фази; 6 – "внутрішній" CSH; 7 – проміжна фаза

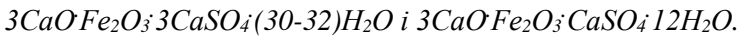
Обидві форми гідросульфоалюмінату розкладаються також і при автоклавній обробці (170...200° С) з утворенням C_3AH_6 і напівводного гіпсу або ангідриду. Густина еtringіту 1,73 г/см³, односульфатної форми гідросульфоалюмінату – 1,95 г/см³.



Рис. 6.22. Утворення кристалів еtringіту в гідратуючій цементній системі

Залізомістка фаза цементу гідратується в нормальних умовах з утворенням гексагональних і кубічних гідроалюмінатів кальцію, а також аморфного гідрофериту кальцію. Після автоклавної обробки алюмоферити кальцію утворюють кубічний гідроалюмінат, гідроксид кальцію і оксид заліза. Останній є результатом розкладу аморфного гідрофериту кальцію.

Гідроферити кальцію подібно до гідроалюмінатів утворюють комплексні сполуки з гіпсом. Відомі гідросульфоферити кальцію складу:



До складу цементного каменю, окрім гідратів – продуктів взаємодії основних мінералів цементу з водою, входять тверді розчини гідроалюмінатів і гідроферитів, а також *гідрогранати* – продукти взаємодії клінкерного скла з водою, вільні CaO (0,5...1%), MgO (до 5%), лужні сполуки (Na_2O+K_2O)<1%).

Кристали гідратних новоутворень в цементному камені мають розміри, зазвичай, менше 1 мкм і помітні лише при

збільшенні за допомогою електронного мікроскопа. За формою кристали гідратів можуть бути призма- та голкоподібними, у виді гексагональних пластинок, деформованих тонких лусочок, зерен. Переважна маса кристалів в продуктах гідратації цементу має форму тонких листків і деформованих пластинок товщиною в декілька молекулярних шарів, що за складом є гідросилікатами кальцію пониженої основності (*тоборморитоподібний гель*). Деяка їх частина має аморфну структуру.

Еtringіт найчастіше в цементному камені представлений призматичними кристалами, гідроалюмінати, гідроферити і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ знаходяться у формі гексагональних пластинок.

Реакції гідратації починаються практично відразу після замішування цементу водою. Через декілька хвилин рідка фаза стає перенасиченою відносно гідроксиду кальцію, що виділяється при гідролізі аліту, та сульфату кальцію. На частинках алюмінату й алюмофериту утворюється оболонка з кристалів еtringіту, яка під тиском кристалізації розривається, що сприяє подальшому проходженню реакції.

В перші 60...100 хв гідратації кількість гідратних фаз є відносно незначною. Виникаючі волокна гідросилікатів мають довжину $5...10 \cdot 10^{-9}$ м і діаметр $0,1...0,2 \cdot 10^{-9}$ м.

На склад цементного каменю впливають мінералогічний склад цементу, В/Ц, умови та тривалість тверднення. Х.Тейлор для цементного каменю (В/Ц=0,5) після однорічного терміну твердіння встановив наступний склад (в об'ємних частках): непрореаговані клінкерні зерна – 0,05; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 0,11; CaCO_3 – 0,01; CSH – 0,37; алюмінатні та алюмоферитні сполуки – 0,15; мікропори – 0,18.

Кінетика гідратації мінералів портландцементного клінкеру та їх суміші в портландцементі описується емпіричним рівнянням:

$$L = k \lg \tau + B, \quad (6.15)$$

де L – ступінь гідратації;

τ – час;

k і B – константи.

Підвищення температури на 10°C викликає збільшення k в межах від 10 до 45%. При пониженні температури ступінь гідратації цементу суттєво знижується (табл. 6.15). Швидкість і ступінь гідратації цементу при від'ємних температурах можна підвищувати введенням хімічних добавок, що знижують точку замерзання рідкої фази.

Таблиця 6.15
Ступінь гідратації цементу при різних температурах через 28 діб
(за даними Ю.М. Бутта)

Добавка		Ступінь гідратації, % при температурі, °С			
вид	кількість, % від маси цементу	20	0	-10	-20
Без добавки	–	66	39	20	1
NaNO ₂	2	64	44	43	17
	10	67	43	42	27
K ₂ CO ₃	10	55	41	46	37

Реакції гідратації цементу характеризуються *тепловиділенням*, що змінюється у часі. Воно залежить від властивостей цементу, водоцементного відношення, тривалості тверднення і температури.

Період до появи першого екстремуму на кривій швидкості тепловиділення (рис. 6.23) триває декілька хвилин, а потім спостерігається певне зниження швидкості гідратації цементу. Зменшення швидкості тепловиділення цементу обумовлено утворенням на цементних зернах екрануючих гідратних оболонок та їх ущільненням. Наступне підвищення швидкості гідратації в кінці другого періоду зумовлено руйнуванням екрануючих оболонок. Другий екстремум відповідає тривалості гідратації, коли руйнування оболонок відбувається одночасно на багатьох цементних зернах.

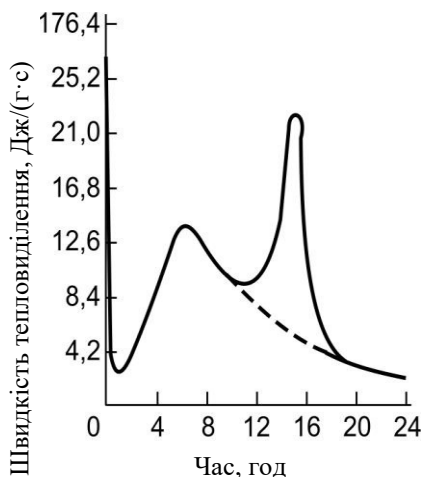


Рис. 6.23. Швидкість тепловиділення в процесі гідратації цементу

Утворення цементного каменю. Відповідно до теорії Ле Шательє (*кристалізаційна теорія*) внаслідок більш високої розчинності клінкерних мінералів порівняно з кристалогідратами останні, утворюючи перенасичені розчини, виділяються з цементно-водної суспензії і формують кристалічний зросток.

Основне положення теорії Ле Шательє про те, що гідратація цементу відбувається через розчин, являється вихідним у сучасних уявленнях більшості дослідників щодо процесів тверднення мінеральних в'язучих.

За *колоїдною теорією* Міхаеліса вода безпосередньо взаємодіє з поверхнею цементних мінералів, і процеси гідратації проходять без їх розчинення (топохімічний механізм). Утворені колоїдні системи – *гідрогелі* зневоднюються, як вважав Міхаеліс, і мають перемінний склад в результаті «внутрішнього відсмоктування» води, що сприяє твердненню і утворенню цементного каменю.

Обидві теорії спробував об'єднати в 1923 р. О.О. Байков (*об'єднана колоїдно-хімічна теорія*). Він виділив три періоди при твердненні цементу: підготовчий або період розчинення (до

початку тужавлення); колоїдацію (стадія гідратації) і період кристалізації з утворенням кристалічного зростку.

З позицій фізико-хімічної механіки П.О. Ребіндер розділив процес тверднення на три стадії:

а) розчинення у воді нестійких клінкерних фаз і виділення кристалів;

б) утворення *коагуляційної структури* – рихлої просторової сітки;

в) ріст і зрощування кристалів.

Первинна або коагуляційна структура (рис. 6.24) виникає на першій стадії формування і розвитку дисперсної системи «цемент-вода» за рахунок енергії міжмолекулярного притягування при підвищенні концентрації гідратних новоутворень. Враховуючи, що розмір мікрочастин гідратів менше 0,1 мкм, між ними виникають коагуляційні контакти, особливістю яких є наявність між частинками тонкого прошарку води. Коагуляційні структури є оборотними і здатні відновлюватись після руйнування (тиксотропія). Коагуляційна структура характеризується пластичною міцністю, граничним напруженням зсуву і в'язкістю.

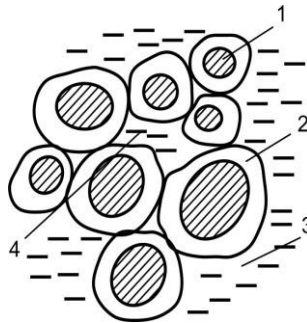


Рис. 6.24. Схема коагуляційної структури цементного тіста
1 – зерно цементу; 2 – сольватна оболонка;
3 – вільна вода; 4 – "затиснена" ("нерухома") вода

Утворення коагуляційної структури супроводжується тужавленням цементного тіста.

З розвитком процесів гідратації, збільшення концентрації гідратних новоутворень, зменшення і повного зникнення

прошарків води між контактуючими частинками виникає просторовий каркас *конденсаційно-кристалізаційної* структури. Така структура не є тиксотропною, для її характерні контакти зростання кристалів відповідних гідратів, що під впливом напружень деформуються і безповоротно руйнуються.

Відповідно до уявлень, розвинених П.О. Ребіндером, з перенасиченого розчину новоутворення кристалізуються в два етапи. На протязі першого відбувається формування каркасу з виникненням контактів зростання між кристалами новоутворень. При цьому можливим є також ріст кристалів, що зростаються між собою. На протязі другого етапу нові контакти не виникають, а відбувається лише обростання вже існуючого каркасу і ріст його кристалів. Вирішальну роль відіграє ступінь перенасичення розчину. При малому перенасиченні кількість кристалів незначна, вони не зростаються. Для найбільшої міцності штучного каменю необхідними є оптимальні умови гідратації, що забезпечують виникнення кристалів новоутворень достатньої величини.

Пористість цементного каменю може бути приблизно оцінена за кількістю води, що випарувалася. Загальний об'єм пор в цементному камені, віднесений до 1 г цементу ($\Pi_{ц.к}$), описується рівнянням:

$$\Pi_{ц.к} = B / Ц - 0,23\alpha, \quad (6.16)$$

де α – частина прогідратованого цементу або *ступінь його гідратації*. Формула отримана з емпірично обґрунтованого припущення, що при повній гідратації 1 г цементу хімічно зв'язує приблизно 0,23 г води.

Можна розрахувати, що по відношенню до одиниці об'єму цементного каменю об'єм його порового простору дорівнює:

$$\Pi_0 = \rho_{ц} \frac{B / Ц - 0,23\alpha}{1 + \rho_{ц} B / Ц}, \quad (6.17)$$

де $\rho_{ц}$ – густина цементу ($\rho_{ц}=3,1...3,2$ г/см³).

Об'єм пор гелю ($\Pi_{г}$), тобто простір між частинками гідратованого цементу:

$$P_z = \frac{0,19\alpha\rho_u}{1 + \rho_u B/C}. \quad (6.18)$$

Капілярна пористість цементного каменю:

$$P_k = P_0 - P_z = \frac{\rho_u(B/C - 0,42\alpha)}{1 + \rho_u B/C}. \quad (6.19)$$

Характер зміни загальної, капілярної і гелевої пористості цементного каменю зі збільшенням тривалості тверднення наведений на рис. 6.25, 6.26.

Для пресованих зразків цементного каменю, особливістю яких є значно менший вміст гідратів, Д. Рой і Г. Гоуда запропонували наступну формулу міцності:

$$R = k \lg P_{кр} / P, \quad (6.20)$$

де k – показник якості в'язучого;

P – пористість цементного каменю;

$P_{кр}$ – критична пористість, при якій міцність стає рівною нулю.

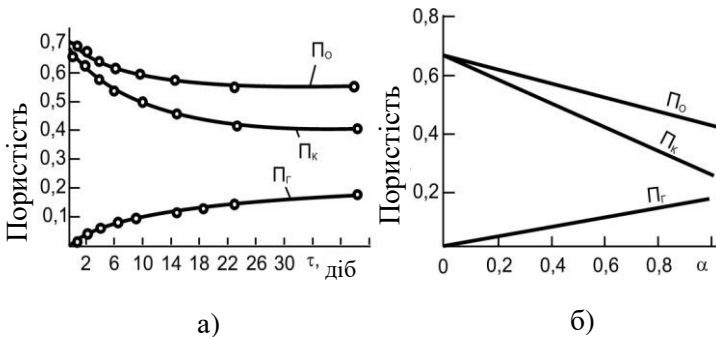


Рис. 6.25. Залежність загальної (P_0), капілярної (P_k) і гелевої (P_r) пористості цементного каменю ($B/C=0,7$) від:
а – тривалості тверднення; б – ступені гідратації цементу

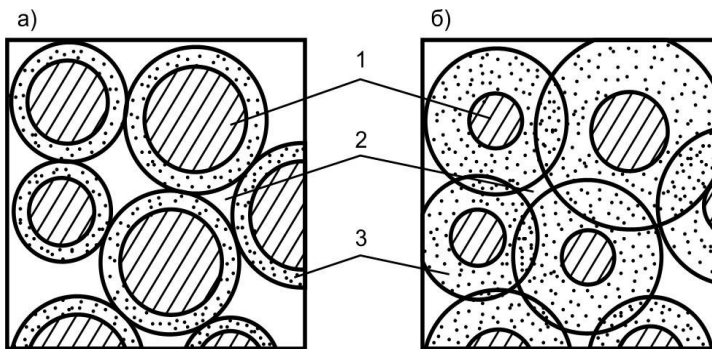


Рис. 6.26. Зміна капілярної пористості цементного каменю в умовах триваючої гідратації цементу:

а – при $\alpha = 0,3$; б – при $\alpha = 0,7$; 1- не до кінця гідратоване зерно цементу; 2 – капілярні пори; 3 – цементний гель

Більш міцний цементний камінь можна отримати при одночасному впливі тиску та підвищеної температури.

Вплив добавок на процеси тверднення цементу. Існує декілька систем класифікації *хімічних добавок* в цементних системах – за механізмом їх дії, хімічним складом, основним технологічним ефектом. В табл. 6.16 наведена класифікація основних хімічних добавок, запропонована в європейських нормах (EN 934-2).

Таблиця 6.16

Класифікація добавок за EN 934-2

Призначення	Технологічний ефект
Зменшення кількості води – <i>пластифікатори</i> *	Зниження водовмісту в даній бетонній суміші без зміни консистенції або збільшення легкоукладальності без зміни водовмісту
Значне зменшення кількості води – <i>суперпластифікатори</i> **	Значне зниження водовмісту в даній бетонній суміші без зміни консистенції або значне збільшення легкоукладальності без зміни водовмісту

Призначення	Технологічний ефект
Зменшення водовідділення у бетонній суміші	Запобігання втратам води за рахунок до- вільного водовідділення
Повітрявтягування	Втягування в процесі перемішування бетонної суміші певної кількості дрібних, рівномірно-розподілених бульбашок повітря, які залишаються в структурі затверділого бетону
Прискорення тужавлення	Скорочення тривалості періоду переходу суміші з пластичного в твердий стан
Прискорення твердіння	Збільшення швидкості зростання міцності бетону зі зміною або без зміни строків тужавлення
Сповільнення тужавлення	Подовження тривалості періоду переходу суміші з пластичного в твердий стан
Ущільнення структури бетону	Зменшення капілярної пористості бетону

Примітки: * пластифікатор знижує водовміст бетонної суміші на 5...12%; ** суперпластифікатор знижує водовміст бетонної суміші на 12...30% і більше.

Добавки пластифікаторів і суперпластифікаторів відносяться до повеохнево-активних речовин(ПАР). Органічні ПАР поділяють на *іоногенні* та *неіоногенні*. Перші дисоціюють у воді і водних розчинах на поверхнево-активний іон і вуглеводневу частину молекули (рис. 1.13), другі такої властивості не мають.

Добавки ПАР поділяють також на *гідрофілізуючі* та *гідрофобізуючі*. З гідрофілізуючих добавок широко відомі аніоноактивні ПАР: лігносульфонати, гідроксікарбоніві кислоти та їх солі, вуглеводи та їх похідні, а також синтетичні речовини – суперпластифікатори, що отримують конденсацією з

формальдегідом нафталін- або меламін сульфокислоти та ін. Ці добавки водорозчинні, тому їх можна вводити з водою замішування. Гідрофілізуючі ПАР покращують змочування цементного тіста водою.

При веденні добавок ПАР, які чинять пластифікуючу дію внаслідок їх адсорбції переважно на гідратних новоутвореннях зменшується міжфазова енергія і полегшується дезагрегація (дефлокуляція) частинок. При цьому вивільняється більша частина води, іммобілізованої флокулами частинок, що гідратуються, це і обумовлює пластифікуючий ефект. Окрім того, адсорбційні шари ПАР згладжують мікрорельєф частинок, зменшуючи коефіцієнт тертя між ними.

У механізмі дії пластифікуючих ПАР, і зокрема суперпластифікаторів, важливе значення має виникнення на частинках твердої фази в результаті адсорбції електрокінетичного потенціалу (ξ -потенціалу), що призводить до відштовхування частинок і запобігає їх коагуляції. Для цементів з різним мінералогічним складом значення ξ -потенціалу відрізняються, що зумовлює і різний ступінь пластифікації цементного тіста. Величина ξ -потенціалу, що має від'ємний знак, залежить від адсорбційної здатності ПАР. Ефект електростатичного відштовхування частинок цементу, обумовлений ξ -потенціалом на поверхні частинок, переважає в механізмі дії суперпластифікаторів нафталіно- та меламіноформальдегідної дії, модифікованих лігносульфатів. Для деяких типу полікарбоксилатних та поліакрилатних суперпластифікаторів взаємне відштовхування частинок цементу і пластифікуючий ефект обумовлені значною мірою так званим стеричним ефектом, викликаним формами ланцюгів макромолекул і характером зарядів на поверхні зерен цементу і гідратів.

Адсорбуючись на частинках цементу, що гідратується, добавки ПАР виявляють певний стабілізуючий ефект, сповільнюючи процеси гідратації і тверднення цементу. При введенні суперпластифікаторів їх стабілізуючий ефект перекривається збільшенням активної поверхні цементу в

результаті дезагрегації флокул, виникаючих у початковий період гідратації цементу.

Важливим для направленої зміни будівельно-технічних властивостей цементу є вплив ПАР на дисперсність гідратних фаз. Екрануючи виникнення зародків кристалізації, добавки ПАР сприяють збільшенню перенасичення у тверднучому цементному тісті і формуванню більш дисперсних структур (ефект *адсорбційного модифікування структури*).

Для гідрофобізуючих ПАР на відміну від гідрофілізуючих характерна різка асиметрія молекул. Вони адсорбуються на поверхні твердих фаз, утворюючи своєрідний «частокіл» (рис. 1.14), що зменшує змочування цементу водою.

Завдяки хемосорбції гідрофобізуючих ПАР, на поверхні твердої фази міцно фіксуються вуглеводневі радикали, що дає можливість надати цементу гідрофобні властивості при введенні добавок в процесі його помелу. При гідрофобізації цементу вводять переважно високомолекулярні нафтові і жирні кислоти та їх солі, що викликають помірне повітровтягування і утворюють сітчасті гідрофобні оболонки, які здираються при перемішуванні розчинів та бетонних сумішей.

З прискорювачів тверднення цементних систем найбільшою мірою досліджений хлорид кальцію. Ця добавка була запропонована в 1885 р. У. Міллером і С. Ніколсом. Проте застосування CaCl_2 в бетонах обмежене через прискорення корозії цементного каменю.

До прискорювачів твердіння цементу відносяться також так звані кристалічні затравки, що полегшують виділення при гідратації цементу нових фаз із перенасичених розчинів. До них відносяться, наприклад, гідросульфоалюмінат кальцію, деякі сульфатомісткі тверді речовини («кренти») та ін. Ці добавки прискорюють тверднення цементу і підвищують його міцність, завдяки більш швидкій гідратації силікатних фаз, переважно аліту.

Важливою групою добавок, що суттєво впливають на властивості цементу відносяться *мінеральні добавки*. При введенні в цементні системи мінеральних добавок проходять як хімічні, так і фізико-хімічні процеси їх взаємодії з цементом і

продуктами його гідратації. До основних хімічних процесів відносять процеси взаємодії матеріалів, що мають пуцоланову активність, з $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що виділяється при гідролізі аліту і меншою мірою інших клінкерних мінералів. При цьому утворюються, переважно, гідросилікати з низьким ступенем закристалізованості та з перемінним складом. При відповідному хімічному складі пуцолан можливим є також утворення гідроалюмінатів, гідросульфоалюмінатів та гідроалюмосилікатів. Вирішальну роль у зв'язуванні $\text{Ca}(\text{OH})_2$ відіграють склоподібні та аморфізовані компоненти добавок, що містять активні SiO_2 і Al_2O_3 . Встановлено, що пуцоланова активність обумовлена термодинамічною нестабільністю вказаних компонентів. На пуцоланову активність, окрім хіміко-мінералогічного складу і структури, впливає тонкість подрібнення добавок. Кінетика взаємодії гідроксиду кальцію з активними добавками також залежить від температурно-вологісних умов тверднення. При температурі 90°C через 2,5 год в реакцію вступає 68...95% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а при температурі 55°C за той же час – лише 25...55%.

Зв'язування активними добавками $\text{Ca}(\text{OH})_2$ підвищує ступінь гідратації цементу, що за умови запобігання збільшенню водопотреби і відповідно пористості бетону призводить до збільшення його міцності. Хімічне зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ обумовлює підвищення водостійкості та сульфатостійкості цементного каменю і бетону.

Численними дослідженнями показано, що окрім «природних» наповнювачів, якими є непрогідратовані ядра більшої частини клінкерних частинок, у цементі і бетонні суміші можуть бути успішно введені «штучні» *наповнювачі* (мікронаповнювачі) – тонкомелені практично нерозчинні у воді неорганічні речовини, що складаються з частинок розміром менше 150 мкм. Ще у 1886 р М.А.Белелюбський опублікував роботу «Про піщаний цемент», в якій доводив доцільність виробництва цементу шляхом сумісного помелу кварцового піску з попередньо розмеленим портландцементним клінкером.

Маючи високу питому поверхню, дисперсні добавки, поряд з прямою хімічною взаємодією, впливають на фізико-

хімічні процеси на поверхні розділу фаз. Відповідно до теорії Гіббса-Фольмера енергія утворення зародків кристалів значно зменшується при наявності центрів кристалізації, якими можуть бути частинки мінеральних добавок. Зменшуючи радіус зерен мінеральних добавок і поверхневий натяг на границі «кристал-рідка фаза», можна значно підвищити можливість зародження нової фази. При оптимальній концентрації і дисперсності добавок утворюється дрібнозерниста структура в'язучого, що позитивно відображається на технічних властивостях штучного каменю. При введенні мінеральних добавок в систему «цемент-вода» швидкість тверднення і міцність зростають до тих пір, доки всі їх зерна залишаються оточеними продуктами гідратації. При надлишку добавок з високою дисперсністю зерен виникають локальні самонапруження, що в міру зростання кристалів можуть призвести до утворення тріщин та інших порушень однорідності мікроструктури.

Фізичні властивості цементу. *Густина* (істинна густина) портландцементу характеризує його масу в одиниці об'єму без урахування пор і пустот, тобто в абсолютно щільному стані. Вона коливається в діапазоні 3,1...3,2 г/см³. На густину цементу істотний вплив має вміст алюмоферитної фази (густина $C_4AF=3,77$ г/см³). Її можна збільшувати, вводячи до складу цементного клінкеру оксиди важких металів, наприклад, барію. Зменшують густину портландцементу активні мінеральні добавки. Для пуцоланових і шлакових портландцементів, що містять підвищену кількість мінеральних добавок, густина знаходиться в діапазоні 2,7...2,9 г/см³.

Тонкість помелу цементу – найважливіший показник його якості, з яким пов'язана більшість будівельно-технічних властивостей. Тонкість помелу встановлюють ситовим аналізом, визначенням питомої поверхні і зернового (гранулометричного) складу. Стандартний показник тонкості помелу для портландцементу – залишок на ситі з розміром отворів 80 мкм (№008) – недостатньо характеризує зерновий склад цементу. Він вказує лише на вміст у цементі фракцій більше і менше 80 мкм. У той же час, найсприятливішими для отримання міцного цементного каменю є зерна розмірами до 30 мкм. У звичайних

цементів вміст даної фракції не перевищує 40...50%, у високоміцних 55...65%, в надміцних – більше 70%. Цементи, що характеризуються близькими значеннями залишку на ситі №008, можуть суттєво відрізнятися за вмістом як найдрібніших, так і відносно крупних фракцій.

Зерна фракції менше 3 мкм забезпечують високу міцність цементу у віці однієї доби. Зерна крупніше 30 мкм забезпечують приріст і збереження міцності цементного каменю протягом багатьох років. Зерна крупніше 40...60 мкм зазвичай повністю не гідратуються і виконують в цементному камені, переважно, роль *мікронаповнювачів*, що дало можливість В.М. Юнгу назвати цементний камінь мікробетоном.

Зерновий склад цементу визначає його питому поверхню, із збільшенням розмірів частинок вона різко зменшується. Максимальна величина питомої поверхні, перевищення якої не призводить практично до збільшення міцності цементного каменя, становить 550...600 м²/кг.

Водопотреба цементу умовно характеризується *нормальною густиною*, тобто кількістю води у відсотках від маси цементу, необхідної для надання цементному тісту певної стандартної консистенції. Така консистенція характеризується певним зануренням в цементне тісто товчачика приладу Віка. Він не повинен доходити на 5...7 мм до пластинки, на якій встановлено заповнене тістом кільце. Нормальна густина портландцементу знаходиться в межах 24...28%. Вона збільшується зі збільшенням в цементі вмісту алюмінатів, вологоємних мінеральних добавок осадового походження, таких як опока, трепел, діатоміт та ін. Пуцоланові портландцементи мають нормальну густину 30...35%. Деяко збільшує нормальну густину цементу підвищення його питомої поверхні.

Найефективнішим технологічним прийомом зменшення нормальної густоти цементу є введення до його складу пластифікуючих ПАР. Сучасні добавки суперпластифікатори (гіперпластифікатори) дають можливість знизити нормальну густину цементу до 17...18%. При такій нормальній густоті вміст води з урахуванням досяжного ступеня гідратації достатній практично лише для хімічного зв'язування цементу.

З нормальною густиною цементного тіста тісно пов'язана його *водоутримуюча здатність*. Вона складає приблизно $1,65 K_{н.г.}$, де $K_{н.г.}$ – нормальна густина цементу в частках одиниці. При механічних діях, наприклад, струшуваннях, вібрації, водоутримуюча здатність цементу знижується приблизно до $1,35 K_{н.г.}$. З водоутримуючою здатністю цементу пов'язана гранична кількість води, яка може утримуватися бетонною або розчиною сумішшю без суттєвого водовідділення.

Водовідділення в цементному тісті, бетонних і розчинових сумішей обумовлене седиментаційними процесами осадження частинок цементу і заповнювачів, воно викликає утворення сітки сполучених між собою капілярів, що послаблюють зв'язок цементного каменю з поверхнею зерен заповнювачів і арматурою. В результаті, разом із зниженням міцності має місце підвищення водопроникності, погіршення морозостійкості.

Для зменшення водовідділення в цемент, розчинів і бетонні суміші вводять високодисперсні водоутримуючі добавки (пуцоланові добавки, бентонітову глину, кремнегель та ін.), деякі органічні добавки (повітрявтягуючі речовини, ефіри целюлози).

Для структурованих (неньютонівських) рідин у тому числі і для цементного тіста характерна *тиксотропія* – здатність при механічних діях знижувати в'язкість і відновлювати її при припиненні цих дій. Напруження, при якому структуровані рідини набувають текучість, називають *граничним напруженням зсуву*.

Реологічну модель структурованих систем зазвичай описують рівнянням Шведова-Бінгама:

$$\tau = \tau_{gp} + \eta_m \frac{dv}{dx}, \quad (6.21)$$

де τ – напруження зсуву;

τ_{gp} – граничне напруження зсуву;

η_m – пластична в'язкість системи з гранично зруйнованою структурою;

dv/dx – градієнт швидкості деформації зсуву.

Як впливає з рис. 6.27 в'язкість цементного тіста із збільшенням напруження зсуву до деякого значення η_0 починає зменшуватися і при значенні $\tau_{гр}$ настає повне руйнування структури і тісто характеризується постійними значеннями т.зв. *структурної пластичної в'язкості* η_m . В'язкість, яка може спостерігатися в зоні $\eta_m < \eta < \eta_0$, має назву *ефективної*.

При вібрації цементного тіста його початкова структура руйнується, внутрішнє тертя і сили зчеплення зменшуються до мінімуму і граничне напруження зсуву стає дуже малим. Поведінку віброваних структурованих систем приблизно можна описати рівнянням Ньютона:

$$\tau = \eta_m \frac{dv}{dx}. \quad (6.22)$$

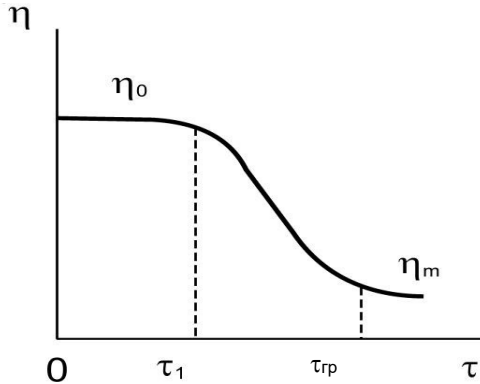


Рис. 6.27. Зміна структурної в'язкості бетонної суміші (η) залежно від напруження зсуву (τ): $\tau_{гр}$ – граничне напруження зсуву; η_0 , η_m – пластична в'язкість системи відповідно з незруйнованою і гранично зруйнованою структурою

Тужавлення цементного тіста супроводжується втратою його пластичності і характеризується здатністю витримувати мінімальне навантаження, що вимірюється зусиллям, створюваним голкою приладу Віка.

Весь період тужавлення умовно поділяють на початок і кінець. *Початком тужавлення* цементного тіста вважається час, що пройшов від моменту замішування, до того моменту, коли

голка приладу Віка не доходить до пластинки, на якій встановлено кільце, на 1...2 мм. *Кінцем тужавлення* вважається час від початку замішування до моменту, коли голка занурюватиметься в тісто не більше ніж на 1 мм. Початок та кінець тужавлення цементів нормуються в межах, зручних для виготовлення розчинів і бетонів. Початок тужавлення повинен наступати не раніше ніж через 60 хв для цементів марок 300, 400, 500. Кінець тужавлення для цементу повинен наступати не пізніше 10 год.

Регулювання строків тужавлення забезпечують за рахунок введення в портландцемент добавки двоводного гіпсу. Без введення добавки гіпсу цемент тужавіє практично миттєво. Сповільнююча дія гіпсу пов'язана з утворенням на поверхні зерен С₃A (найбільш швидкотверднучої фази цементу) захисних оболонок гідросульфаталюмінату.

Вміст гіпсу в портландцементі повинен знаходитися в межах 1...3,5% в перерахунку на SO₃ (для швидкотверднучого цементу марки 500, а також шлакопортландцементу – 1...4%). Оптимальне дозування гіпсу залежить від вмісту в клінкері трикальцієвого алюмінату і лугів, а також зернового складу цементу. При недостатній кількості гіпсу не забезпечуються стандартні строки тужавлення, при надмірному – можлива поява небезпечних напружень внаслідок збільшення об'єму при утворенні еtringіту в затверділому цементному камені.

В практиці бетонних робіт може виникати потреба в додатковому уповільненні тужавлення портландцементу, яке забезпечується введенням в бетонні або розчинові суміші добавок-сповільнювачів тужавлення.

Одна з перших класифікацій сповільнювачів тужавлення запропонована Л. Форсеном в 1938 р. На основі вивчення концентрацій різних іонів в розчині в процесі реакції цементу з водою Форсен прийшов до висновку, що дія доданих солей тісно пов'язана з розчинністю глинозему. За теорією Форсена до сповільнювачів тужавлення відносяться сполуки, що зменшують розчинність алюмінатів і створюють напівпроникні покриття, що оточують частинки цементу.

Форсен поділив сповільнювачі тужавлення на чотири групи відповідно до їх впливу на початок тужавлення (рис. 6.28).

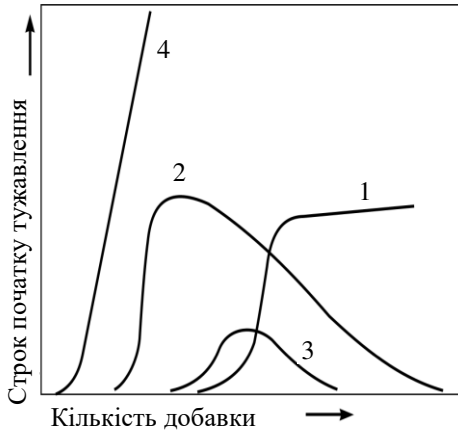


Рис. 6.28. Дія різних сповільнювачів тужавлення (1...4 – групи добавок-сповільнювачів)

Основні види солей, що входять до цих груп, наступні:

1. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, CaS_2 .
2. CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaBr_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.
3. Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 .
4. Na_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_7$, Na_3AsO_4 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

При застосуванні сповільнювачів першої групи розчинність глинозему залишається низкою, навіть якщо добавка вводиться у великій кількості. Добавки другої і третьої груп можуть діяти як сповільнювачі тужавлення лише при низьких концентраціях. Наприклад, невелика добавка хлориду кальцію діє як сповільнювач. При цьому можливо утворення подвійної солі $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. При більш високому вмісті хлорид кальцію прискорює тужавлення і тверднення. Сповільнювачі тужавлення четвертої групи можуть затримувати тужавлення і тверднення цементу на невизначено довгий час, Форсен їх назвав "руйнівниками цементу". До них відносяться бура, різні цукри, гумусні речовини.

Процеси тверднення цементу супроводжуються об'ємними змінами цементного каменю. Для кондиційного портландцементу об'ємні зміни при переході з пластичного тіста в твердий стан не повинні супроводжуватися недопустимими деформаціями і утворенням тріщин. Цією вимогою обумовлена обов'язковість випробування цементу на *рівномірність зміни об'єму*, передбаченого діючим стандартом.

Рівномірність зміни об'єму при стандартних випробуваннях цементу оцінюють візуально за деформацією зразків-коржиків (діаметром 70...80 і завтовшки 10 мм) з цементного тіста нормальної густоти, що піддають кип'ятінню після 24 год тверднення в нормальних вологісних умовах. Основною причиною нерівномірної зміни об'єму цементного каменю є гідратація в ньому оксидів кальцію і магнію, що залишилися у вільному стані після випалення клінкеру. В деяких випадках така нерівномірність пов'язана з утворенням у вже затвердзелому цементі гідросульфоалюмінату кальцію при підвищеному дозуванні добавки гіпсу.

Цемент відповідає вимогам стандарту, якщо на лицьовій стороні зразків не знайдено радіальних тріщин, які видно неозброєним оком або в лупу (рис. 6.29). Не допускаються також викривлення поверхні зразків, що перевищують 2 мм. Разом з тим, поява на зразках в першу добу після випробувань тріщин висихання, що не доходять до країв, не є ознакою нерівномірності зміни об'єму.

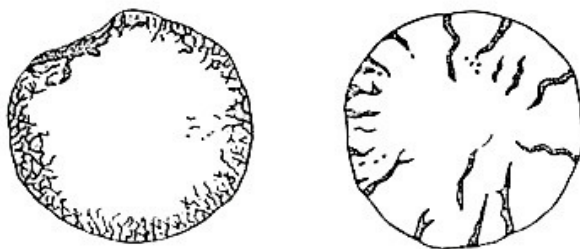


Рис. 6.29. Цементні зразки, що не витримали випробування на рівномірність зміни об'єму

Для запобігання нерівномірності зміни об'єму цементу на заводах намагаються отримувати клінкер з мінімальним вмістом вільних оксидів кальцію і магнію, а при отриманні цементу не перевищувати встановлену дозу гіпсу.

При твердненні цементу деформації цементного каменю, бетонів і розчинів на його основі за відсутності зовнішнього навантаження обумовлені змінами вологості і температури, а також деякими хімічними процесами. Зміна вологості цементного каменю може викликати як зменшення, так і збільшення його об'єму і відповідно лінійні *деформації усадки* або *розширення (набухання)* (рис. 7.9...7.10).

Деформації розширення цементного каменю проявляються при його твердненні внаслідок утворення в певний період розвитку кристалізаційної структури розширюючого компоненту зазвичай у вигляді високоосновної форми гідросульфоалюмінату кальцію – еtringіту. Разом із застосуванням спеціальних розширних цементів розчини і бетони, що розширяються, можна отримувати і на звичайному портландцементі, вводячи спеціальні добавки, наприклад сульфат алюмінію та ін.

Разом з власними деформаціями, обумовленими зміною вологості і температури, а також фізико-хімічними процесами в цементному камені як матриці бетонів і розчинів, виникають силові деформації під дією зовнішніх навантажень. Поведінка цементного каменю в бетоні, що працює під дією навантажень в конструкціях визначається його пружно-пластичними деформаціями. При навантаженні різних матеріалів в механіці суцільних середовищ прийнято визначати дві основні характеристики пружності: відношення напруження до величини деформації – *модуль пружності E* і *коефіцієнт поперечної деформації μ* (*коефіцієнт Пуассона*).

Цементний камінь можна розглядати як кристалічний зросток, утворений зрощеними кристалогідратами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гідроалюмінатів і гідроферитів кальцію, а також еtringіту, наповнений тоберморитовим гелем і порами.

Модуль пружності цементного каменю визначається сумою модулів пружності кристалічного зростка і гелю. По мірі

тверднення збільшується кількість кристалізаційних контактів зрощення між кристалогідратами гідросилікатів кальцію і модуль пружності цементного каменю зростає.

На ідеалізованій діаграмі стиску цементного каменю $\varepsilon = f(\sigma)$ (рис. 6.30) при швидкому завантаженні можна виділити три основні ділянки: a-b – відсутність помітних порушень в структурі цементного каменю; b-c – виникнення поля вторинних напружень, що утворюються внаслідок відмінності коефіцієнтів поперечних деформацій (коефіцієнтів Пуассона) кристалічного зростка і гелю в площинах паралельних дії зовнішньої сили, що призводить до виникнення мікротріщин; c-d – руйнування цементного каменю в результаті спонтанного злиття мікротріщин і утворення зростаючих магістральних тріщин.

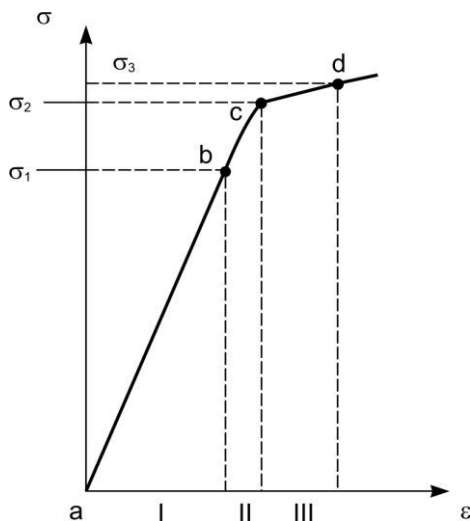


Рис. 6.30. Ідеалізована діаграма деформацій цементного каменю при осьовому стиску (при швидкому завантаженні)

Процеси тверднення цементу супроводжуються виділенням значної кількості тепла – *екзотермією*. Сумарний тепловий ефект тверднення складається з теплоти змочування цементу, розчинення клінкерних мінералів і хімічних реакцій

гідратації, теплоти кристалізації і інших фазових переходів в тверднучому цементному камені, адсорбції води на продуктах гідратації. Найбільш значний внесок в загальний тепловий ефект тверднення цементів і матеріалів на їх основі вносить тепловиділення цементу в результаті реакції його гідратації.

Аналіз тепловиділення (*калориметричний аналіз*) є одним з найоб'єктивніших високоінформативних методів дослідження, що широко використовується при дослідженні кінетики процесів тверднення цементу (рис. 6.31), оцінюванні впливу його хіміко-мінералогічних і структурних особливостей, ефекту хімічних добавок, параметрів пороутворення та ін.

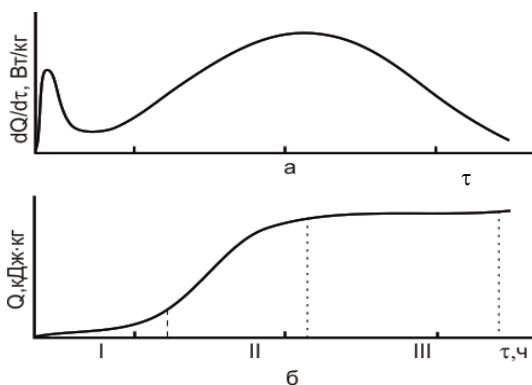


Рис.6.31. Кінетика тепловиділення при твердненні цементу
(за О.В.Ушеровим-Маршаком):

а – швидкість тепловиділення; б – тепловиділення; I – індукційний;
II – прискорений; III – сповільнений періоди гідратації

О.В. Ушеровим-Маршаком встановлено три характерні типи термокінетичних кривих, характерних для різних моно- і полімінеральних в'язучих матеріалів (рис. 6.32).

Криві I типу характерні для найбільш реакційноздатних в'язучих і мінералів, які входять до них (CaO , $3CaO \cdot Al_2O_3$ і ін.), II тип – для більшості в'язучих речовин, III тип – для шлаків, зол і різних повільнотверднучих в'язучих речовин.

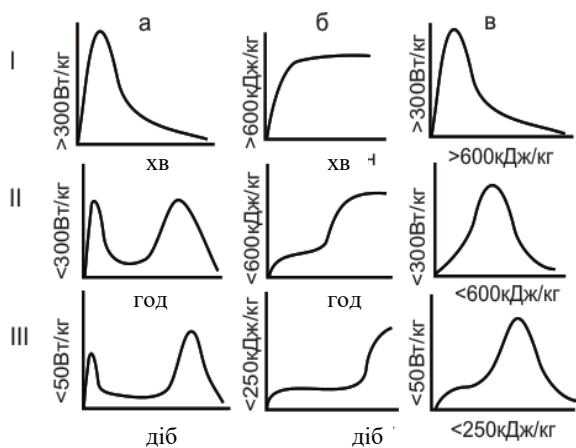


Рис. 6.32. Термокінетична залежність процесів тверднення в'язучих: I, II, III – типи закономірностей; а, б, в – види залежностей відповідно зміни швидкості тепловиділення $dQ/dt=f(\tau)$ і теплового ефекту в часі $Q=f(\tau)$, а також $dQ/dt=f(Q)$

Міцність цементу. Міцність цементу характеризує його здатність після затверднення не руйнуватись під дією механічних навантажень.

В бетонах і розчинах міцність забезпечується не лише в результаті когезії, тобто структуроутворення цементного каменю, але і завдяки адгезії – взаємодії його з поверхнею зерен заповнювачів. У зв'язку з цим міцність портландцементу, як основний його якісний показник визначають при випробуванні зразків не чистого цементного каменю, а цементно-піщаного розчину. Оскільки величина границі міцності – максимального напруження, при якій відбувається руйнування зразків – залежить від їх геометричних особливостей, виду заповнювача, співвідношень цемент:вода і цемент:заповнювач, температурно-вологісних умов і тривалості тверднення, ці параметри строго стандартизуються. Це дає можливість отримувати порівняльні і відтворювані результати при оцінці міцнісних показників одного і того ж цементу як виробником, так і різними споживачами.

Міцнісною характеристикою цементу в країнах Європейського Союзу є *клас міцності*, що характеризує міцність на стиск в МПа, яку повинен мати цемент у 28 добовому віці при довірчій імовірності 95% і випробуванні зразків, виготовлених і тверднучих у певних стандартних умовах.

При визначенні класу міцності цементу зразки-балочки виготовляють розміром 40×40×160 мм на стандартному поліфракційному піску при водоцементному відношенні рівному 0,5. Співвідношення між цементом і піском приймається 1:3 (за масою).

Класи міцності цементу, нормовані відповідно до Європейських норм наведені в табл.6.17.

Таблиця 6.17

Класи цементів за міцністю

Клас міцності цементу	Міцність на стиск, МПа, у віці			
	2 діб, не менше	7 діб, не менше	28 діб	
			не менше	не більше
22,5N	-	11	22,5	42,5
32,5N	-	16	32,5	52,5
32,5R	10	-		
42,5N	10	-	42,5	62,5
42,5R	20	-		
52,5N	20	-	52,5	-
52,5R	30	-		

Примітка: N – нормальнотверднучий, R – швидкотверднучий.

В Україні та в ряду інших країн для оцінювання міцності цементу служить також показник *марки*, що нормується залежно від середніх значень міцності на стиск та згин стандартних зразків у 28-добовому віці. Для визначення міцнісних показників портландцементу і його марки виготовляють зразки-балочки розмірами 40×40×160 мм з розчину складу цемент: нормальний пісок 1:3 (за масою). В нормальному піску для випробування цементу повинно бути не менше 98% SiO₂, не більше 1% глинистих, мулистих і пилюватих домішок. Крупність зерен піску має бути такою, щоб при

просіванні його через сито №09 і №05 залишалося відповідно не більше 1% і не менше 92%. При водоцементному відношенні 0,39 розплив розчинової суміші, ущільненої у формі-конусі, повинен бути не менше ніж 106 мм.

Зразки для визначення марки цементу після віброущільнення зберігають спочатку на повітрі при відносній вологості не менше 90% 24 або 48 год (при недостатній для розпалублення міцності), а потім розформовують і поміщають у ванну з водою, де вони зберігаються протягом встановленого строку і піддаються випробуванню з визначенням границі міцності отриманих половинок балочок – на стиск.

Показники марки цементів і відповідні їх значення міцності на стиск наведені в табл. 6.18.

Таблиця 6.18

Вимоги до міцності портландцементу (ПЦ)
і шлакопортландцементу (ШПЦ)

Марка цементу з позначенням швидкості тверднення	Міцність на стиск, МПа не менше, через		
	2 доби	7 діб	28 діб
300	–	15,0	30,0
400	–	20,0	40,0
400 Р	15,0	–	40,0
500	15,0	–	50,0
500 Р	20,0	–	50,0

На значення активності портландцементу, а, відповідно, на значення марки і класу за міцністю впливають, переважно, хіміко-мінералогічний склад і структура клінкеру, речовинний і зерновий склад, питома поверхня.

Дослідження на синтетичних мінералах (табл. 6.19, рис. 6.33) показали, що найбільшу абсолютну міцність у віці до 1 року має C_3S . За інтенсивністю зростання міцності перше місце займає C_3A , який має, проте, низьку абсолютну міцність в пізні строки тверднення. Мономінеральний камінь на основі C_2S досягає високої міцності у віці лише більше 6 місяців.

Таблиця 6.19

Відносна міцність синтетичних мінералів та їх сумішей
(за даними Ю.М. Бутга і С.Д. Огорокова)

Мінерали та їх суміші	Добавка гіпсу, %	Міцність мінералів у відносних одиницях у віці				
		1 доба	7 діб	1 місяць	6 місяців	2 роки
C_3S	0	1,0	4,1	4,90	6,7	7,8
	5	1,2	4,0	4,70	6,0	7,8
C_2S	0	0	0,10	0,63	5,2	10,0
	5	0	0,15	0,82	5,3	8,8
C_3A	0	0,02	0,18	0,4	0,6	0,56
	15	0,42	0,70	1,1	1,2	0,95
C_4AF	0	0	0,2	0,25	0,4	0,5
	5	0,01	0,3	0,5	0,9	1,0
85% C_3S + 15% C_3A	0	1,4	4,0	4,0	4,7	4,7
85% C_2S + 15% C_3A	0	0,02	0,1	0,5	1,8	2,6
50% C_3S + 50% C_2S	0	0,1	1,0	3,8	8,0	8,8

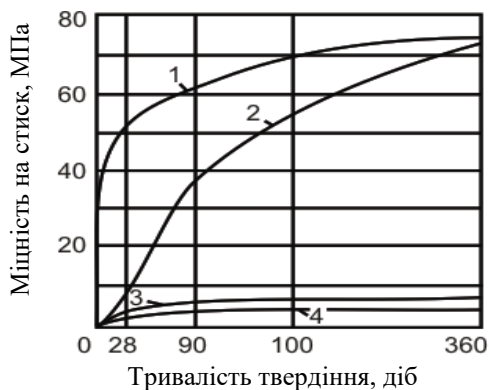


Рис. 6.33. Кінетика зростання міцності мономінерального каменю в часі: 1 – C_3S ; 2 – C_2S ; 3 – C_3A ; 4 – $C_2(A, F)$

Дослідження, виконані під керівництвом Ю.М. Бутга і В.В.Тимашева, показали, що тверді розчини основних мінералів цементного клінкеру характеризуються істотно відмінною гідратаційною активністю і відповідно міцністю порівняно з чистими мінералами. Деякі домішки, що знаходяться в сировинних матеріалах або які вводяться спеціально у сировинні суміші, сприяють позитивному (легуючому) впливу при одних концентраціях і можуть викликати негативний ефект при інших. Наприклад, відзначено позитивний вплив P_2O_5 на ранню міцність цементу при концентрації 0,2...0,3%, при більшому вмісті P_2O_5 спостерігається зниження міцності.

Разом з хіміко-мінералогічним складом суттєвий вплив на міцність цементу можуть мати особливості кристалохімічної структури клінкерних мінералів. Так, Е.Гжимек, досліджуючи вплив будови кристалів аліту на швидкість гідратації і міцність портландцементу, встановив, що зміна співвідношення геометричних осей кристалів може змінювати міцність у 2 рази і більше.

Кристаллооптичні константи мінералів змінюються при впровадженні до їх кристалічної ґратки оксидів хрому, титану, фосфору, стронцію та ін.

До складу портландцементу, крім клінкеру входить гіпс. При оптимальному вмісті двоводний гіпс не лише забезпечує регулювання строків тужавлення, але і сприяє підвищенню міцності портландцементу. Оптимальне дозування гіпсу залежить від кількості трикальцієвого алюмінату і тонкості помелу цементу. Підвищення вмісту гіпсу в межах допустимої концентрації SO_3 призводить до додаткового уповільнення тужавлення цементу, проте швидкість наростання міцності при цьому збільшується, особливо в ранні строки.

Ефект впливу мінеральних добавок на міцність портландцементу залежить з одного боку від їх пуцоланової активності, здатності збільшувати об'єм гідратних новоутворень і брати участь в структуроутворенні цементного каменю, а з іншого – від їх водопотреби, зміни при їх введенні нормальної густоти цементу і пористості цементного каменю. Найменший негативний ефект на міцність портландцементу спостерігається

при введенні добавки гранульованих доменних шлаків, що активізуються під впливом $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який виділяється при гідролізі аліту. Меншою мірою порівняно з іншими активними мінеральними добавками знижує міцність цементу також кам'яновугільна зола-виносу, хоча вона має відносно невелику пуцоланову активність. Зола-виносу чинить певну пластифікуючу дію, завдяки сферичній формі частинок і гладкій текстурі їх поверхні (рис. 6.34).

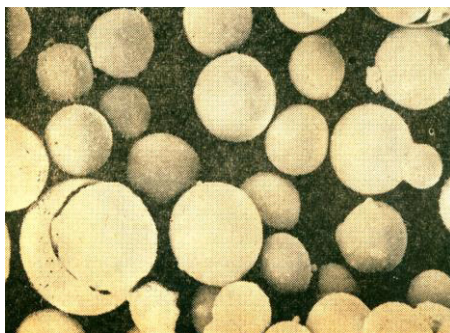


Рис. 6.34. Мікрофотографія фракції золи 20...25 мкм в електронному мікроскопі

Пуцоланова реакція і відповідне збільшення об'єму гідратних новоутворень при введенні активних мінеральних добавок позитивно позначається на міцності цементу зазвичай в більш пізні строки тверднення.

Ще першими дослідниками портландцементу, зокрема Г. Кюлем, було показано, що його добова міцність пропорційна вмісту фракцій розміром до 10 мкм. Більш пізні дослідження, виконані в 60-х роках минулого століття, показали, що є тісний зв'язок (коефіцієнт кореляції до 0,80) між однодобовою міцністю цементу і вмістом фракції менше 5 мкм. Міцність у віці 28 діб визначається вмістом, переважно, частинок розміром 5...30 мкм (коефіцієнт кореляції до 0,77). При підвищенні питомої поверхні цементу з 200 до 600 $\text{м}^2/\text{кг}$ при оптимальному вмісті гіпсу, міцність цементу в 1...3-добовому віці збільшується пропорційно питомій поверхні. Для 28 добової міцності

максимальна дисперсність до якої зростає міцність – 450...500 м²/кг.

Наявність максимуму при збільшенні дисперсності можна пояснити впливом двох протилежно діючих факторів – збільшенням реакційної поверхні частинок цементу, що взаємодіють з водою, і підвищенням одночасно екрануючої здатності гідратних новоутворень, які, оточуючи частинки цементу перешкоджають доступу води. Певне негативне значення має також і підвищення водопотреби цементу при ультрависоких значеннях питомої поверхні.

Стійкість до температурно-вологісних впливів.

Морозостійкість цементного каменю, характеризує його здатність зберігати міцність при дії поперемінного заморожування і відтавання в насиченому водою стані.

Морозостійкість цементного каменю обумовлена насамперед будовою його порового простору. *Пори гелю* характеризуються мінімальною проникністю для рідин і газів (коефіцієнт проникності для пор гелю менше 10^{-10} м/с). Перенос рідкої фази в порах гелю можливий лише за механізмом молекулярної дифузії. Вода в порах гелю при експлуатації бетонних і залізобетонних конструкцій не замерзає, що пояснюється їх розміром, вмістом у поровій рідині добавок-електролітів.

Капілярні пори можна представити як частину об'єму води цементного тіста, що не заповнена продуктами гідrataції цементу. *Мікрокапіляри* мають розмір менше 10^{-1} мкм. Вони мають здатність до капілярної конденсації вологи, що обумовлює гігроскопічність матеріалів. *Макрокапіляри* з радіусом більше 0,1 мкм (звичайно до 10 мкм) заповнюються водою лише при безпосередньому контакті з нею.

У свіжоприготовленому тісті порами можна вважати весь простір, заповнений водою. При твердненні частина його заповнюється гелем. Чим більший ступінь гідrataції цементу (α), тим більше утвориться гелю й тим менший об'єм залишається на капілярні пори (рис. 6.35).

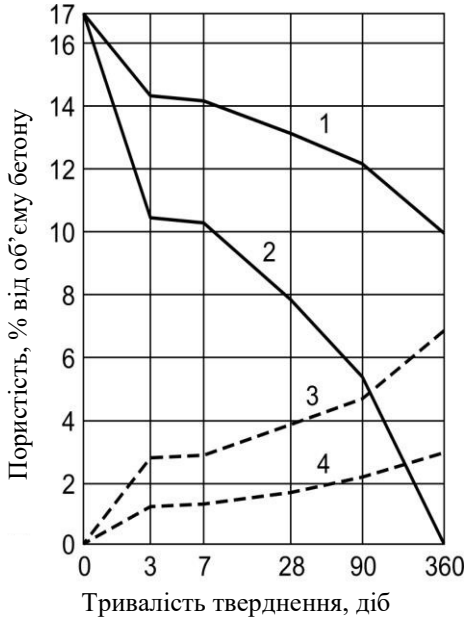


Рис. 6.35. Зміна об'єму основних видів пор у бетону:
 1 – загальна пористість; 2 – капілярні пори; 3 – пори гелю;
 4 – контракційні пори

Температура замерзання води у капілярно-пористому тілі залежить від розмірів капілярів. Наприклад, у капілярах діаметром 1,57 мкм вода замерзає при $-6,4^{\circ}\text{C}$; 0,15 мкм при $-14,6^{\circ}\text{C}$; 0,06 мкм при -18°C . У порах діаметром менше 0,001 мм вода практично не замерзає, вона отримує властивості псевдотвердого тіла.

У порах, обумовлених контракцією, створюється вакуум і вони заповнюються залежно від умов тверднення повітрям або водою. Контракційний об'єм розглядають не як самостійний вид пор, а як частину капілярної пористості.

Відповідно до гіпотези гідравлічного тиску, запропонованої Т.Пауерсом, головною причиною руйнування бетону при попереминому заморожуванні та відтаванні є гідравлічний тиск, що виникає в порах і капілярах бетону під

впливом замерзаючої води в результаті опору гелевої складової цементного каменю. Переконливим аргументом на користь цієї гіпотези є те, що вона пояснює механізм захисної дії повітряних пор. При їх достатній кількості "надлишкова" вода відтискується в ці пори без порушень структури бетону.

Вплив якості цементу на морозостійкість бетону пов'язаний з його мінералогічним складом, тонкістю помелу і наявністю активної мінеральної добавки. З мінералів цементу негативний вплив на морозостійкість чинить C_3A . За рекомендаціями С.В. Шестоперова при марці бетону за морозостійкістю, вираженою числом активних циклів заморожування і відтавання за проектний термін експлуатації споруди, до F500, вміст C_3A в цементі повинен бути менше 10, F1000 менше 6 і F6000 менше 4%. Рекомендується також підвищений вміст C_3S – 55...60%. Під "активними циклами" С.В. Шестоперов мав на увазі цикли, "що вносять у структуру матеріалів бетону, зміни, пов'язані з порушенням монолітності".

Низьку морозостійкість мають пуцоланові цементами. Шлакопортландцементи за морозостійкістю займають проміжне положення між портланд- і пуцолановими цементами.

Жорсткі обмеження вимагаються до величини втрати при прожарюванні цементу, обумовленої тривалим терміном його зберігання. Наявність оболонки з новоутворень гідратованих мінералів на зернах цементу є однією з важливих причин зниження морозостійкості бетону.

Важливою експлуатаційною властивістю цементного каменю є його *жаростійкість*. При нагріванні цементного каменю, розчинів і бетонів на його основі до температури більше $200^{\circ}C$ розвиваються інтенсивні деструктивні процеси. При нагріванні понад $300^{\circ}C$ порушується структура цементного каменю і бетону в результаті відмінності деформацій гідратних продуктів цементного каменю і непрогідратованих зерен цементу. При температурі $500...600^{\circ}C$ відбувається розкладання гідратних новоутворень і дегідратація $Ca(OH)_2$ – продукту гідролізу, переважно трикальцієвого силікату, що сприяє подальшому зниженню міцності цементного каменю.

В інтервалі 600...700° С можливе модифікаційне перетворення $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ у $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, що супроводжується деяким збільшенням об'єму. Портландцементні зразки, прогріті до температури 600...800° С цілком руйнуються після витримування їх у повітряно-сухих умовах, в основному в результаті вторинної гідратації оксиду кальцію. При безперервному нагріванні до температури 1200° С міцність цементного каменю складає 35...40% міцності контрольних зразків. При цьому розвивається значна усадка – до 1% і більше.

Встановлення основної причини руйнування цементного каменю – гідратації оксиду кальцію, що утворюється при нагріванні – дало можливість розробити основний спосіб підвищення його жаростійкості. Цей спосіб полягає у введенні в цемент або бетонні суміші тонкомелених мінеральних добавок, що хімічно зв'язують СаО, не утворюють з мінералами цементу легкоплавких речовин, є стійкими до впливу високих температур і зменшують усадку цементного каменю при нагріванні.

Портландцемент за жаростійкістю значно поступається шлакопортландцементу, що утворює при гідратації значно меншу кількість Са(ОН)₂. При достатній величині залишкової міцності на стиск бетону після нагрівання до 800° С і використанні шлакопортландцементу відпадає необхідність введення тонкомелених добавок.

Проникність цементного каменю, характеризує його здатність пропускати гази і рідини (*флюїди*) при певному перепаді тиску. Кількісно проникність визначається *коефіцієнтом фільтрації* – кількістю флюїду, що проникає через одиницю перерізу зразка в одиницю часу при градієнті напору рівному одиниці і коефіцієнту фільтрації.

Коефіцієнт фільтрації K_ϕ визначається з рівняння:

$$K_\phi = \eta \frac{Q_\phi S}{S \tau P}, \quad (6.23)$$

де Q_ϕ – кількість фільтрату; S – площа поверхні зразка;

τ – час фільтрації; P – тиск води;

η – коефіцієнт, що враховує в'язкість води ($\eta=1$ при $t=20^\circ\text{C}$).

Основний вплив на K_f чинить капілярна пористість і відповідно водоцементне відношення цементного каменю (рис. 6.36, 6.37).

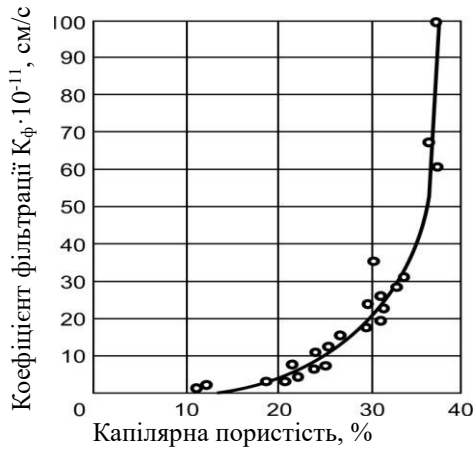


Рис. 6.36. Залежність між проникністю і капілярною пористістю цементного каменю

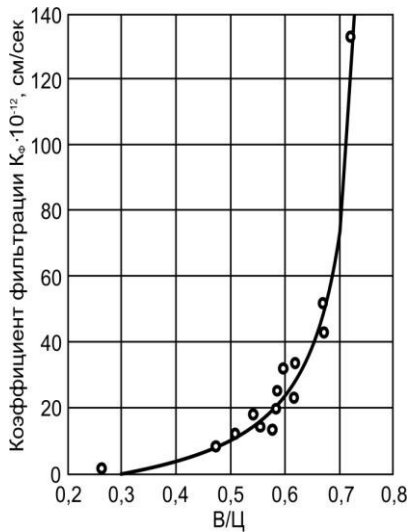


Рис. 6.37. Залежність між проникністю і водоцементним відношенням цементного каменю

Для цементного каменю запропоноване рівняння зв'язку коефіцієнта фільтрації з величинами гідравлічного радіуса пор і пористості, яке по суті відображає головні особливості його структури:

$$\lg K_{\phi} = 38,45 + 4,08 \lg \left(\Pi r_n^2 \right), \quad (6.19)$$

де r_n – гідравлічний радіус пор;

Π – пористість.

Можна вважати експериментально доведеним, що водопроникність цементного каменю визначається не загальною, а наскрізною або ефективною пористістю. На величину ефективної пористості впливають багато процесів: набрякання гідратованих зерен цементу, кольматація пор продуктами вилугування і дрібними зваженими у воді мінеральними часточками та ін. На формування ефективної пористості цементного каменю також впливають седиментаційні процеси.

6.7. Алюмінатні та сульфоалюмінатні цементи

До групи алюмінатних цементів відносяться глиноземисті і високоглиноземисті цементи і в'язучі на їх основі.

Сульфоалюмінатні цементи в якості основних сполук містять сульфоалюмінати кальцію.

Глиноземисті цементи. *Глиноземисті цементи* – швидкотверднучі гідравлічні в'язучі речовини, які містять переважно низькоосновні алюмінати кальцію й отримані тонким подрібненням продуктів спікання або плавлення сировинної суміші, що складається з бокситів або інших високоглиноземистих матеріалів і вапняків або вапна.

За вмістом Al_2O_3 глиноземисті цементи підрозділяються на види: *глиноземистий цемент (ГЦ)*, *високоглиноземистий цемент I (ВГЦ I)*, *високоглиноземистий цемент II (ВГЦ II)* і *високоглиноземистий цемент III (ВГЦ III)*. Хімічний склад цих цементів наведений у табл. 6.20.

Таблиця 6.20

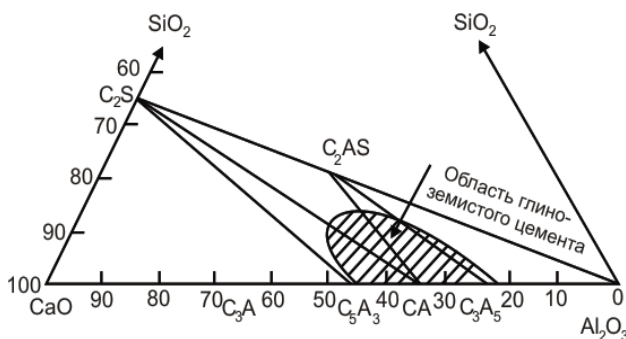
Хімічний склад глиноземистих цементів

Вид цементу	Вміст оксидів у %						
	Al ₂ O ₃ не менше	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	SO ₃	TiO ₂
ГЦ	35	-	-	-	-	-	-
ВГЦ I	60	32	1,0	3,0	1,5	2,0	0,05
ВГЦ II	70	28	1,0	1,5	1,0	2,0	0,05
ВГЦ III	80	18	0,5	0,5	0,5	0,5	0,05

Вміст найважливіших оксидів у складі глиноземистого цементу коливається в межах, %: Al₂O₃ – 35...50; SiO₂–5...10; Fe₂O₃–5...15; CaO – 35...45 (рис. 6.38). У невеликій кількості в ньому присутні оксиди титану – 1,5...2,5%, магнію – 0,5...1,5%, 0,5...1% R₂O, до 1% SO₃.

Характерні властивості глиноземистого цементу обумовлені присутністю у його складі мінералу – моноалюмінату кальцію CaO·Al₂O₃(CA). Цей мінерал може синтезуватися як у результаті твердофазових реакцій між CaO й Al₂O₃ при спіканні клінкеру, так і при кристалізації з розплаву. При синтезі CA він утворює тверді розчини з оксидами заліза, марганцю, а також з феритами, хромітами кальцію та ін.

До складу глиноземистого цементу можуть входити також інші алюмінати – диалюмінат кальцію – CaO·2Al₂O₃(CA₂) і однокальцієвий шестиалюмінат CaO·6Al₂O₃(CA₆).

Рис. 6.38. Область глиноземистих цементів в системі CaO-Al₂O₃-SiO₂

Добавка CA_2 до однокальцієвого алюмінату приводить до підвищення міцності. За даними І.В. Кравченко найбільшу міцність мають суміші, що складаються з 67% CA і 33% CA_2 . Мінерал CA_6 при звичайній температурі не гідратується, тому його присутність у глиноземистому цементі знижує міцність цементного каменю. У високовапняних глиноземистих цементах поряд з моноалюмінатом кальцію кристалізується деяка кількість алюмінату більш високої основності – $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$).

Наявність домішок у сировині визначає можливість утворення у глиноземистому клінкері в невеликій кількості інших мінералів – алюмоферитів, силікатів й алюмосилікатів кальцію, як правило, знижуючих його якість. На якість цементу особливо негативно впливають такі домішки як луѓи, фосфорний ангідрид, оксиди хрому та ін.

Глиноземовміщуючими сировинними матеріалами для отримання глиноземистого цементу є *боксити* – осадові гірські породи, що складаються, переважно з мінералів, представлених гідроксидом алюмінію. В якості домішків, боксити містять залізисті мінерали – гематит, гідрогематит, водні силікати та ін. Зазвичай хімічний склад бокситів знаходиться в межах (%): Al_2O_3 – 40...75; Fe_2O_3 – 5...30; SiO_2 – 2...15. Поряд із вмістом глинозему якість бокситів оцінюють коефіцієнтом якості (K) – відношенням за масою Al_2O_3/SiO_2 . Для бокситів задовільної якості $K = 5...7$.

Сировинними матеріалами для отримання глиноземистих цементів можуть бути також шлаки алюмотермічного виробництва феросплавів. Їх хімічний склад наведений у табл. 6.21.

Для виробництва глиноземистих цементів застосовують також шлаки вторинного плавлення алюмінію і його сплавів.

Джерелом Al_2O_3 для високоглиноземистих цементів служить технічний глинозем.

У суміші з бокситами чи іншими глиноземовміщуючими компонентами використовують вапняки, а в окремих випадках випалене вапно. Шкідливими домішками у вапняках є оксиди SiO_2 і MgO , вміст яких обмежується до 3% для SiO_2 і 2% – для MgO .

Таблиця 6.21

Хімічний склад шлаків алюмотермічного виробництва

Відходи виробництва	Вміст оксидів у %							
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	B ₂ O ₃
Феротитану	69...74	0,5...1,5	0,5...1	8...12	1...4	9...15	-	-
Металевого хрому	70...78	0,9...1,5	0,1...0,5	8...10	1...2	-	7...9	-
Феробору	60...64	2...3	2...5	15...20	7...9	-	-	3...9

Виробництво глиноземистих цементів може здійснюватися плавленням або спіканням шихти.

Вибір способу виробництва залежить, насамперед, від особливостей складу сировинної суміші. При використанні високозалістистих бокситів суміш має близькі температури спікання та плавлення і доцільно застосовувати спосіб плавлення, застосування малозалістистих бокситів дає можливість використовувати спосіб спікання.

При твердненні глиноземистих цементів вирішальним процесом є гідратація однокальцієвого алюмінату. Цей мінерал при замішуванні водою тужавіє порівняно повільно, але твердне дуже швидко.

Однокальцієвий алюмінат у процесі гідратації утворює перенасичений розчин, з якого викристалізовується у виді дрібних пластинчастих кристалів гідро алюмінат кальцію $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Надалі в результаті гідролізу він перекристалізується у двокальцієвий гідроалюмінат – $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Цей процес проходить у діапазоні температур 22...30° С. При більш високих температурах гідроалюмінати $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_{10}) і $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_8) переходять у гідроалюмінат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) із виділенням $\text{Al}(\text{OH})_3$ та води. По мірі підвищення температури і рН навколишнього середовища процес утворення C_3AH_6 інтенсифікується.

Перехід від низькоосновних форм гідроалюмінатів до трикальцієвого гідроалюмінату C_3AH_6 , який отримав назву “кубічного” через форму кристалічної ґратки, обумовлює помітну втрату міцності цементного каменю. При нормальній температурі цей процес протікає дуже повільно, а в сухому бетоні практично не спостерігається.

Мінерал $C_{12}A_7$ взаємодіє з водою дуже активно й тужавіє через кілька хвилин. У процесі гідратації $C_{12}A_7$ кристалізуються високоосновні гідроалюмінати кальцію C_4AH_{13} і C_3AH_{12} і виділяється гель гідроксиду алюмінію, у меншій кількості ніж при гідратації CA . Високоосновні гідроалюмінати схильні до перекристалізації з утворенням кубічного C_3AH_6 . Порівняно невеликий вміст гідроксиду алюмінію також сприяє зменшенню міцності цементного каменю, особливо через тривалий період у результаті перекристалізаційних процесів.

Гідратація диалюмінату кальцію CA_2 супроводжується утворенням тих же продуктів що й однокальцієвого алюмінату CA . При цьому в результаті більш інтенсивного гідролізу виділяється більша кількість гідроксиду алюмінію, що сприяє зміцненню цементного каменю.

Інші мінерали, які знаходяться в глиноземистому цементі та мають гідравлічну активність також гідратуються, однак їх внесок у формування міцності цементного каменю незначний.

Глиноземистий цемент являє собою порошок, колір якого змінюється від ясно-сірого при отриманні плавленням у відновному середовищі до темно-коричневого – при плавленні або спіканні в окислювальному середовищі.

Густина глиноземистого цементу близька до густини портландцементу. Дійсна густина – $3...3,1 \text{ г/см}^3$, середня насипна густина – $1000...1300 \text{ кг/м}^3$ у пухкому стані і до $1600...1800 \text{ кг/м}^3$ – в ущільненому.

Практично також як і для портландцементу нормальна густина глиноземистого цементу знаходиться в межах $23...28\%$. Вона зростає до $30...32\%$ для високовапняних цементів і цементів, отриманих спіканням. Нормальна густина глиноземистих цементів збільшується також на $4...6\%$ при підвищених температурах. Строки тужавлення глиноземистих

цементів цілком прийнятні для виготовлення розчинів і бетонів. Початок тужавлення для глиноземистого цементу повинен наступати не раніше 45 хв., високоглиноземистого – не раніше 30 хв. Кінець тужавлення для глиноземистого цементу настає не пізніше 10 год, для високоглиноземистого цементу ВГЦ I – 12 год, ВГЦ II і ВГЦ III – 15 год. При необхідності строки тужавлення цементу можуть бути відрегульовані добавками. В якості прискорювачів тужавлення можуть застосуватись вапно, Na_2CO_3 , CaSO_4 , FeSO_4 , сповільнювачів – бура, борна кислота, гліцерин, NaCl , BaCl_2 , HCl та ін. Деякі добавки в залежності від концентрації можуть бути або прискорювачами або сповільнювачами тужавлення (табл. 6.22).

Таблиця 6.22

Вплив різних добавок
на строки тужавлення глиноземистого цементу

Прискорюють тужавлення	В малих кількостях уповільнюють, у великих прискорюють тужавлення	Уповільнюють тужавлення
Гідроксид кальцію Гідроксид натрію Карбонат натрію Сульфат натрію Сульфат заліза Сірчана кислота	Хлористий магній Хлористий кальцій Азотнокислий барій Оцтова кислота	Хлористий натрій Хлористий калій Хлористий барій Азотнокислий натрій Соляна кислота Гліцерин Цукор

Міцність глиноземистих цементів найбільш інтенсивно зростає протягом перших 3-дів рис. 6.39. Її визначають так як і портландцементу на зразках-балочках $40 \times 40 \times 160$ мм виготовлених із розчинової суміші складу 1:3 (цемент: стандартний пісок за масою) при консистенції суміші, що забезпечує розплив конуса 105...110 мм. Форми зі зразками зберігають протягом $(6 \pm 0,5)$ год у повітряно-вологих умовах при відносній вологості повітря не менше 90%, потім поміщають у ванну з водою. Через (24 ± 2) год із моменту виготовлення зразки

розформовують, частину випробовують, інші зберігають у воді до встановлених термінів випробування.

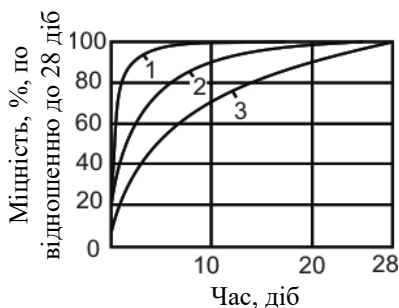


Рис. 6.39. Крива зростання міцності різних цементів:

- 1 – глиноземистий цемент;
- 2 – швидкоотверднучий портландцемент;
- 3 – звичайний портландцемент

За міцністю на стиск у віці 3 доби цементи поділяють на марки: для глиноземистого цементу – ГЦ-40; 50 і 60, високоглиноземистих – ВГЦ I – 35, ВГЦ II – 25 і 35, ВГЦ III – 25. Нормативні значення границі міцності на стиск для зазначених цементів через 1 і 3 доби наведені в табл. 6.23.

Таблиця 6.23

Нормативні значення міцності
глиноземистих цементів

Показник	Значення для цементу види та марки						
	ГЦ			ВГЦ I	ВГЦ II		ВГЦ III
	40	50	60	35	25	35	25
Границя міцності на стиск, МПа, не менше, у віці 1 доба	22,5	27,4	32,4	-	-	-	-
3 доби	40	50	60	35	25	35	25

Із збільшенням вмісту в глиноземистих цементах однокальцієвого алюмінату CA міцність, особливо рання, зростає. На швидкість зростання міцності позитивно впливає видалення з цементу при відновній плавці оксидів заліза. Також рання міцність цементів збільшується із збільшенням вмісту CaO , однак для високовапняних глиноземистих цементів більш ймовірні спади міцності при твердненні у віддалені строки. Міцність і швидкість її зростання знижуються зі збільшенням у цементах вмісту SiO_2 .

Високоглиноземисті цементи, мінералогічний склад яких представлений, в основному, CA_2 характеризуються порівняно уповільненим твердненням до 1 доби і більш плавним наростанням міцності з тривалим збільшенням її в часі.

Крива міцності глиноземистих цементів має “пилкоподібний” вид і характеризується спадами та підйомами в різні періоди тверднення. При цьому, чим інтенсивніше протікає процес гідратації цементу, тим більш ймовірні спади міцності в результаті процесів, перекристалізації при утворенні кубічного гідроалюмінату C_3AH_6 і виникаючих при цьому напружень. Поряд із підвищеною температурою, вплив якої особливо помітний в ранньому віці, на міцність негативний вплив чинять основність цементу, вміст лугів, неоптимальний вологісний режим тверднення. Як показує досвід практичного застосування, незважаючи на можливі спади міцності, глиноземистий цемент при правильному його використанні є досить довговічним матеріалом.

Доцільність застосування глиноземистого цементу виникає при аварійних і відбудовних роботах, терміновому ремонті спеціальних споруд, відповідальних залізобетонних конструкцій, промислових споруд і мостів. Його застосовують при зведенні підземних споруд, швидкісному тампонуванні нафтових і газових свердловин. Він ефективний у спорудах, які працюють у сульфатних, морських та інших агресивних середовищах. Цей вид цементу також застосовується при зимовому бетонуванні, для торкретування.

На основі глиноземистого та високоглиноземистого цементів виготовляють вогнетривкі бетони, які за своїми

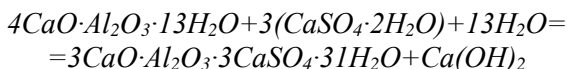
якісними показниками відносяться до кращих видів вогнетривких матеріалів.

В'яжучі на основі глиноземистого цементу. На основі глиноземистого клінкеру, який містить низькоосновні алюмінати кальцію, розроблена велика група розширних цементів. З них найчастіше застосовуються водонепроникний розширний цемент та розширний гіпсоглиноземистий цемент.

Водонепроникний розширний цемент (ВРЦ) отримують спільним помелом або ретельним змішуванням глиноземистого цементу, будівельного чи високоміцного гіпсу та високоосновного гідроалюмінату кальцію. ВРЦ розроблений В.В.Михайловим у 1935...1941 рр. Оптимальний склад ВРЦ: глиноземистий цемент – 70...76%, напівводний гіпс – 20...22%, високоосновний гідроалюмінат кальцію – 10...11%

Високоосновний гідроалюмінат має склад $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$. Його отримують шляхом автоклавної обробки при температурі 120...150° С суміші глиноземистого цементу з вапном-пушонкою складу 1:1 за масою, що замішана 30% води. Отриманий продукт висушують і подрібнюють. Для порівняно невеликих виробництв чотирикальцієвий гідроалюмінат можна виготовляти за спрощеною схемою – перемішуванням глиноземистого цементу і вапна в розчинозмішувачі з водою у кількості не менше 100% із наступним витриманням суміші протягом 3...5 діб, сушінням і помелом.

При замішуванні цементу водою гідроалюмінатна добавка взаємодіє з гіпсом із утворенням еtringіту, що чинить розширювальну дію. Реакція проходить за схемою:



Лінійне розширення зразків, з цементного тіста нормальної густоти повинно складати при повітряному твердненні у віці 1 доба не менше 0,05%, у 28 діб – не менше 0,02%. При зануренні у воду через годину після замішування у віці 1 доба розширення складає не менше 0,2% і не більше 1%. Величина розширення ВРЦ регулюється зміною співвідношення

його компонентів. Основне розширення цементу відбувається у першу добу.

Гіпсоглиноземистий розширний цемент (ГГРЦ) – високоміцне швидкотверднуче гідравлічне в'язуче, отримане при спільному помелі глиноземистого клінкеру з природним двоводним гіпсом. Вміст гіпсу в ГГРЦ рекомендується в межах 30%. При замішуванні цього цементу водою спочатку кристалізуються гідроалюмінати кальцію, що взаємодіють з гіпсом, утворюючи гідросульфоалюмінат кальцію, який викликає розширення тверднучого цементного каменю.

Величина лінійного розширення ГГРЦ при комбінованому водно-повітряному твердненні через 1 добу не менше 0,15%, 3 доби – 0,10%, при зануренні у воду через 1 год після закінчення тужавлення в 1 добовому віці - не менше 0,15%, тридобовому - не менше 0,1% і не більше 0,6%.

Через добу після виготовлення цементний розчин складу 1:2 (цемент : пісок) з В/Ц = 0,3 стає водонепроникним при робочому тиску 1 МПа.

Для бетонів на ГГРЦ справедлива загальна залежність міцності бетонів від водоцементного відношення. Приблизно таким же, як у портландцементних є зчеплення бетонів із сталевую арматурою, однак при застосуванні ГГРЦ у залізобетонних конструкціях, які експлуатуються на повітрі, необхідно застосовувати спеціальні міри для захисту арматури від корозії (введення інгібіторів, захисні обмазки та ін.). Для бетонів на ГГРЦ характерна досить висока атмосферо- і морозостійкість. Разом із тим, неприпустимо застосовувати цей цемент при температурах, які перевищують 90...100° С, тому що гідросульфоалюмінат – основний мінерал, що входить у це в'язуче, – при зазначених температурах починає посилено віддавати хімічно зв'язану воду і цементний камінь, а також розчини та бетони на його основі руйнуються.

Гіпсоглиноземистий розширний цемент показав високу ефективність при виготовленні водонепроникних конструкцій, монолітних збірних залізобетонних споруд, тампонуванні нафтових свердловин. Цей вид цементу використовують також для захисту від радіоактивних випромінювань і виготовлення

гідратних бетонів, ефективних для послаблення потоку нейтронів.

Сульфоалюмінатні цементи. В 1957 р. Т.А. Рагозіною при вивченні взаємодії алюмінатів кальцію з гіпсом було встановлено, що при температурі 1200° С утворюється сполука $n\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4$, де значення n близьке до 3. Згодом можливість синтезу сульфатоалюмінатів кальцію (САК) у системі $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4$ при нагріванні, вже починаючи з температури 800...1000° С, була підтверджена багатьма дослідниками.

Клінкер, що містить САК можна отримати з вапняку або крейди, гіпсу та бокситу. В якості глиноземовміщуючих компонентів можуть бути використані також шлаки вторинного переплавлення алюмінію, каоліни, алуніти та золи. Замість природного гіпсу для отримання сульфоалюмінатного клінкеру можуть бути використані гіпсовміщуючі відходи промисловості – фосфогіпс, фторгіпс та ін.

Підбираючи необхідне співвідношення між сульфоалюмінатом і силікатами або алюмінатами кальцію, можна отримати особливо швидкотверднучі, високоміцні, безусадочні, розширні та напружувальні цементи.

Швидкотверднучі високоміцні сульфоалюмінатні цементи, які містять близько 50% САК, уже через 2 год після замішування мають міцність на стиск до 15 МПа, через 6 год – 30 МПа. Через одну добу стандартні зразки мають міцність на стиск 35...40 МПа, 3 доби – 50...55 МПа, 28 діб – 70...75 МПа. Більш сприятливим є водне та комбіноване тверднення, хоча досить висока міцність спостерігається і при повітряному твердненні.

Початок тужавлення сульфоалюмінатних цементів настає зазвичай через 10...20 хв, кінець 20...30 хв. Дещо сповільнює тужавлення і підвищує міцність цементного каменю в перші терміни тверднення добавка гіпсу.

У залежності від кількості САК у клінкері та вмісту гіпсу в цементі, змінюється лінійне розширення цементів і величина самонапруження. При зміні вмісту сульфоалюмінатної фази в клінкері від 20 до 50% лінійне розширення цементу за даними

Т.В. Кузнецової зменшилося від 0,44 до 0,22 у 2-х добовому віці, а самонапруження зросло від 1,9 до 5 МПа. Із збільшенням тривалості тверднення та при підвищеному вмісті САК зростає як лінійне розширення, так і самонапруження.

Сульфоалюмінатні цементи мають високу стійкість проти корозійної дії агресивних розчинів. Коефіцієнт стійкості зразків через 3 роки тверднення у 5%-ному розчині Na_2SO_4 склав 0,95, а в 10%-ному розчині MgSO_4 – 0,8.

Є позитивний досвід застосування сульфоалюмінатного клінкеру для отримання напружувальних цементів при будівництві спортивних споруд. Цемент успішно використовується також для зведення гідротехнічних споруд при замоноличуванні швів, влаштуванні бетонних футеровок обертових печей, у домобудівництві при виготовленні блок-кімнат, при отриманні дорожніх виробів, жаростійкого бетону. Є також позитивний досвід застосування сульфоалюмінатного цементу для бетонних робіт у вічномерзлих скельних ґрунтах.

7. ЦЕМЕНТНІ БЕТОНИ

Цементні бетони – штучні кам'яні матеріали, отримані в результаті твердіння раціонально підібраної бетонної суміші цементу, заповнювачів, води і добавок.

Під раціонально підібраною сумішшю розуміють таку композицію, що дозволяє забезпечити необхідні технічні властивості бетону як у вихідному, так і в затверділому стані (легкоукладальність, зв'язність, міцність і ін.) при прийнятних техніко-економічних показниках (витраті цементу, вартості суміші й ін.).

Дотепер відсутня єдина класифікація бетонів. Застосовують різні класифікаційні схеми залежно від прийнятої за основу визначальної ознаки (табл. 7.1).

Таблиця 7.1

Класифікації бетонів

Класифікаційна ознака	Основні види бетонів
Вид в'язучого	Цементні, гіпсові, вапняні, шлаколузні, полімерні, полімерцементні
Густина	Важкі, особливо важкі, легкі, особливо легкі
Вид заповнювача	Щільні, пористі, неорганічні, органічні
Крупність заповнювача	Крупнозернисті, дрібнозернисті, пісчані
Легкоукладальність бетонних сумішей	З наджорстких, жорстких, рухливих, самоущільнювальних сумішей
Ступінь поризації	Щільні, поризовані, крупнопористі, ніздрюваті
Спосіб ущільнення	Вібровані, трамбовані, пресовані, вібропресовані, вібровакуумовані, центрифуговані, литі
Характерні властивості	Високоміцні, швидкоотвердіючі, сульфатостійкі, кислотостійкі, низькотермічні, декоративні
Призначення	Конструктивні, дорожні, гідротехнічні, теплоізоляційні, радіаційно-захисні, оздоблювальні

Властивості бетонів визначаються його структурою і складом.

Бетон – поліструктурна система. Звичайно в ній виділяють *мікроструктуру*, що характеризує структуру цементного каменю і *макроструктуру* – структуру двохкомпонентної системи – цементний камінь – заповнювач. Структуру цементний камінь – дрібний заповнювач (пісок) іноді розглядають як проміжну або *мезоструктуру*.

Склад бетону виражають кількісним співвідношенням компонентів, що входять у бетонну суміш, або їхньою питомою витратою (звичайно на 1 м³ суміші). Склад бетонної суміші – один із головних чинників, що впливає на структуру матеріалу. Поряд із складом на особливості структури бетону впливає весь комплекс технологічних чинників, включаючи умови твердіння. На структуру бетонів в конструкціях і спорудах істотно впливають і умови їх експлуатації.

7.1. Структура та властивості бетонних сумішей

Бетонна суміш – грубодисперсна гетерогенна система, яку одержують при замішуванні водою суміші цементу та заповнювачів. При необхідності в бетонну суміш можуть бути введені дрібнодисперсні мінеральні та хімічні добавки. Бетонні суміші можна віднести до структурованих в'язких рідин. Найбільш суттєвими особливостями бетонних сумішей є здатність розріджуватися під впливом механічних дій і змінювати свої властивості з часом в міру перетворення на штучний камінь - бетон.

Полідисперсність бетонної суміші обумовлює різний характер сил, що діють між твердими частками, що входять до її складу. При введенні в цементне тісто заповнювачів і підвищення дисперсності зерен розвиваються сили поверхневого натягу, які забезпечують зчеплення між частками. Частки колоїдних розмірів взаємодіють між собою через виникаючу на їхній поверхні сольватну оболонку води, адсорбційно зв'язану з поверхнею твердої фази. При товщині зазвичай до 0,15 мкм вода, орієнтована на твердій поверхні часток, набуває пружності і

деяких інших властивостей твердого тіла. Структуровані водні оболонки надають бетонним сумішам зв'язності і полегшують ковзання часток відносно одна одної.

Основна частина води в бетонній суміші знаходиться в міжзерновому просторі в механічно зв'язаному стані. Така вода спричиняє основний вплив на рухливість бетонної суміші. У свіжоприготованій бетонній суміші її кількість складає 93...95% маси усєї води, до кінця тужавлення цементу вона зменшується до 70...75% і відповідно зростає кількість фізико-хімічної, адсорбційної води.

Дрібні тверді частинки цементу і дрібнодисперсних добавок під дією електричних зарядів, що виникають на них, агрегуються, утворюючи флокули з певною кількістю затисненої в них води. У результаті підвищення В/Ц і відстані між зернами цементу, вібрування, уведення добавок ПАР флокулоутворюючі сили зменшуються і зростають сили відштовхування. Останні обумовлені електрокінетичним потенціалом, характерним для колоїдних систем, до яких належить цементне тісто.

Бетонна суміш у статичному стані характеризується наявністю внутрішнього тертя між твердими компонентами, особливо між зернами заповнювача. За даними Р. Лерміта коефіцієнт внутрішнього тертя $f = tg \varphi$ (φ – кут внутрішнього тертя) бетонних сумішей різного складу знаходиться в межах 0,25...0,50 (за іншими даними він може досягати 0,78...0,82).

Коефіцієнт внутрішнього тертя залежить в основному від крупності заповнювача і може бути приблизно розрахований за формулою Лерміта і Турнона:

$$f = lgad^b, \quad (7.1)$$

де d – середній діаметр зерен заповнювача;

a і b – константи.

Величина f зменшується з підвищенням вмісту розчинової складової і кількості води замішування.

При динамічному ущільненні бетонної суміші (вібруванні або струшуванні) сили внутрішнього тертя значно зменшуються і суміш починає поводити себе як в'язка важка рідина. Зовнішні сили сприяють руйнуванню флокул, взаємному переміщенню

часток, кращому розподілу води. При припиненні дії зовнішніх сил сили внутрішнього тертя і зчеплення відновлюються (тиксотропія). Більш виражену тиксотропію мають цементи з підвищеним вмістом алюмініатів і більшою тонкістю помелу.

Реологічні властивості. З позицій реології бетонну суміш можна розглядати як пружньо-в'язко-пластичне тіло з рядом специфічних властивостей. Властивості пружного тіла бетонна суміш виявляє тільки при напруженнях, що не перевищують границю текучості, коли не зруйнована структура суміші. Збільшення напруження викликає руйнування структури і пластичну деформацію - суміш тече як рідина, в'язкість якої залежить від ступеня руйнування структури. Найменша в'язкість відповідає гранично зруйнованій структурі.

Розглянуті стани бетонної суміші відображаються на реологічній кривій залежності в'язкості (η) від напруження зсуву (τ) (рис. 7.1).

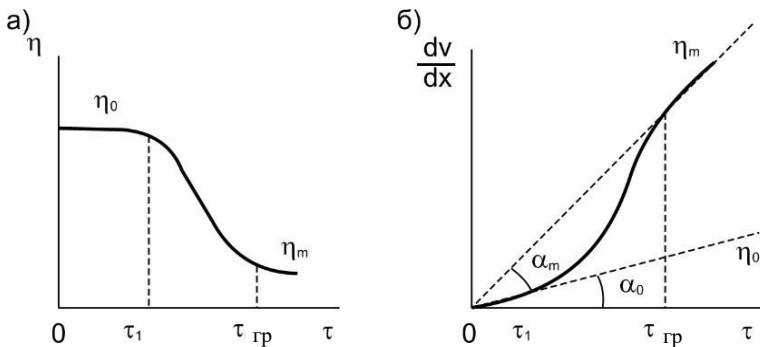


Рис. 7.1. Зміна в'язкопластичних властивостей бетонної суміші в залежності від напружень зсуву: а – зміна структурної в'язкості; б – зміна швидкості деформації течії (α_0 і α_m – кути, які характеризують коефіцієнти в'язкості системи); $\tau_{гр}$ – граничне напруження зсуву; η_0 , η_m – пластична в'язкість системи відповідно з незруйнованою та гранично зруйнованою структурою

Реологічну модель бетонної суміші, як правило, описують рівнянням Шведова-Бінгама:

$$\tau = \tau_{\text{гп}} + \eta_m \frac{dV}{dx}, \quad (7.2)$$

де $\tau_{\text{гп}}$ – граничне напруження зсуву;

η_m – пластична в'язкість системи з гранично зруйнованою структурою;

dV/dx – градієнт швидкості деформації зсуву (течії).

Рівняння (7.2) справедливе при підвищеному вмісті пластичного цементного тіста, що забезпечує розсунення зерен заповнювача.

При вібруванні бетонної суміші її початкова структура руйнується, внутрішнє тертя і сили зчеплення зменшуються до мінімуму і граничне напруження зсуву стає дуже малим.

Поведінку віброваних бетонних сумішей наближено можна описати рівнянням Ньютона:

$$\tau = \eta_m \frac{dV}{dx}. \quad (7.3)$$

Реологічна модель, що описується рівнянням (7.2) (рис. 7.2) складається з паралельно з'єднаних в'язкого (N) і пластичного елементів (St) (елементи Ньютона – N і Сент-Венана StV), послідовно підключених до пружного елемента Гука (H).

Згідно із сучасними уявленнями реології бетонних сумішей їхнє апроксимування в'язко-пластичним тілом Бінгама є лише першим наближенням до реального матеріалу. Г.Я. Куннос запропонував особливості поведінки бетонних сумішей описувати моделлю пружньов'язкопластичного тіла Шефільда-Скотт-Блера (рис. 7.3). Відповідно до даної реологічної моделі фізико-механічні властивості бетонної суміші оцінюються за допомогою модуля пружності зсуву J_1 , модуля еластичності зсуву J_2 , коефіцієнта дійсної в'язкості η_1 і коефіцієнта в'язкості η_2 , що характеризує опір встановленню пружної рівноваги. Модель Шефільда-Скотт-Блера переходить у модель Бінгама, якщо виконується наступна умова:

$$\frac{\eta_2}{J_2} \leq \Theta, \quad (7.4)$$

де Θ – час навантаження бетонної суміші.

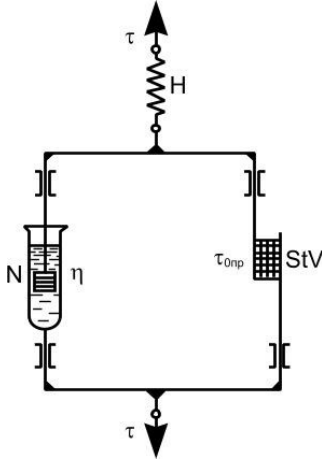


Рис. 7.2. Схема реологічної моделі Шведова-Бінгама

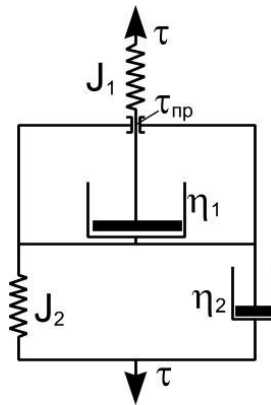


Рис. 7.3. Схема реологічної моделі Шеффілда-Скот-Блера

До основних фізико-механічних властивостей бетонної суміші як пружньо-в'язкопластичне тіло, відносяться: *граничне*

напруження зсуву, що характеризує міцність структури, при перевищенні якої вона руйнується і суміш набуває властивостей в'язкої рідини; *в'язкість і миттєвий модуль пружності*. Останній дозволяє оцінити пружні властивості бетонної суміші в момент прикладання зовнішніх впливів.

Граничне напруження зсуву бетонної суміші можна оцінити шляхом безпосереднього вимірювання його величини за допомогою спеціальних приладів (рис. 7.4). Його можна знайти також опосередковано за осадкою нормального конуса або через мінімально необхідну інтенсивність вібрування.

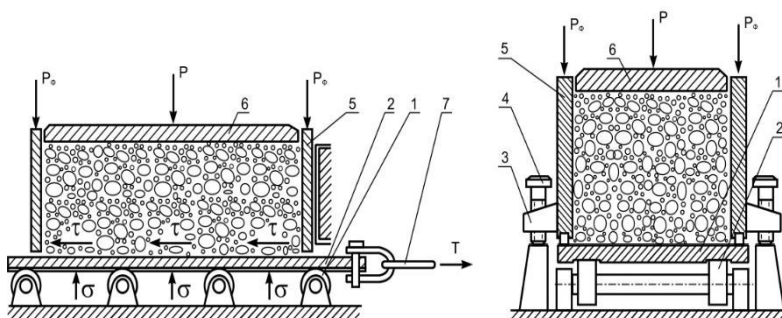


Рис. 7.4. Схема приладу для вимірювання граничного напруження зсуву: 1 – пластина зсуву; 2 – коткові опори; 3 – консоль; 4 – регулювальний гвинт; 5 – форма; 6 – привантаження; 7 – тяговий трос; P – тиск привантаження.

В'язкість характеризується опором, яку здійснює суміш деформації зсуву. Розрізняють кілька показників в'язкості бетонних сумішей: найбільшу граничну в'язкість – для практично незруйнованих структур (η_0), найменшу або пластичну в'язкість (η_m) для області гранично зруйнованих структур, структурну або ефективну в'язкість (η_e), значення якої змінюються зі зміною величини напруження або швидкості деформації суміші. В якості основної характеристики бетонної суміші може бути прийнята її *структурна в'язкість*. Вона на відміну від в'язкості звичайної рідини, змінюваної лише від температури, залежить від структури суміші і механічних навантажень (рис. 7.5).

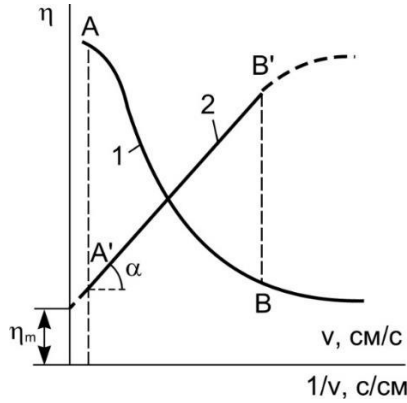


Рис. 7.5. Залежність структурної в'язкості бетонної суміші від:
 1 – швидкості коливань (v); 2 – величини $1/v$ оберненої швидкості
 коливань

О.Є. Десов запропонував виділяти на реологічній кривій два граничних значення в'язкості (т. А і В, рис. 7.5). При заміні швидкості коливань v на її обернену величину $1/v$, величина структурної в'язкості η_e зв'язана з в'язкістю η_m гранично зруйнованої структури лінійною залежністю:

$$\eta_e = \eta_m a / v, \quad (7.5)$$

де a – коефіцієнт тиксотропії.

Орієнтовні величини в'язкості гранично зруйнованої структури бетонної суміші наведені в табл. 7.1. Вона залежить від водовмісту суміші, властивостей цементу, вмісту піску в суміші заповнювачів, наявності і виду пластифікуючих добавок.

Для визначення в'язкості дисперсних систем, що включають цементне тісто і цементно-піщані розчини, застосовують ротаційні прилади і прилади, засновані на витіканні в'язкої рідини крізь капіляри різного перерізу. Найбільше застосування знайшли різні типи ротаційних віскозиметрів з обертовими коаксіальними циліндрами (рис. 7.6, 7.7). Між циліндрами міститься досліджувана речовина і фіксується швидкість обертання циліндра N при певному вантажі P .

Таблиця 7.1

Водовміст і в'язкість бетонних сумішей на гранітному щебені
крупністю 20 мм

Види сумішей	Водовміст, л/м ³	В'язкість, Па·с
Рухомі	>200	до 10
Малорухомі	200...180	10...1000
Помірно жорсткі	180...150	
Жорсткі	200...180	1000...3000
Підвищеної жорсткості й особливо жорсткі	150...120	3000...8000

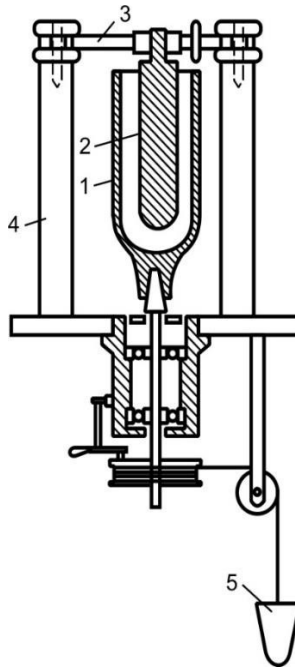


Рис. 7.6. Ротаційний віскозиметр: 1 – зовнішній циліндр;
2 – внутрішній циліндр; 3 – прорізи та штир; 4 – майданчик приладу;
5 – падаючий вантаж

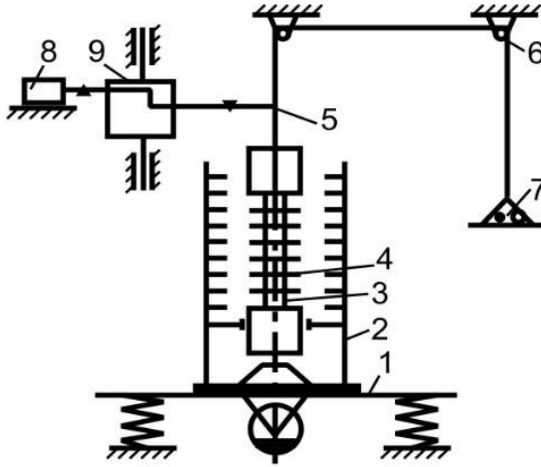


Рис. 7.7. Схема віскозиметра з коаксіальними циліндрами, що поздовгньо переміщуються: 1 – вібростіл; 2 – зовнішній циліндр; 3 – внутрішній циліндр; 4 – ребра для запобігання пристінному ковзанню суміші; 5 – трос; 6 – блок; 7 – зсуваючий вантаж; 8 – часовий механізм; 9 – самопишучий пристрій

В'язкість досліджуваної речовини знаходять за формулою:

$$\eta = k \frac{P - P_0}{N}, \quad (7.6)$$

де P_0 – сила тертя підшипників приладу.

В умовах вібрування крім зазначених приладів для визначення в'язкості й інших структурно-механічних властивостей дисперсних систем використовують прилади, засновані на визначенні динаміки спливання (або занурення) сферичного тіла у систему, що вібрується, густина якої відрізняється від густини сфери. Найбільш простим методом визначення в'язкості віброваних цементних систем є *метод "спливаючої кульки"*, заснований на законі Стокса:

$$\eta = k(\rho_1 - \rho_2)\tau, \quad (7.7)$$

де k – константа приладу, встановлювана градуванням по каліброваній рідині;

ρ_1 і ρ_2 – густини досліджуваної системи і кульки;

τ – час спливання кульки.

В'язкість бетонних сумішей, як і інших дисперсних систем, визначається в'язкістю дисперсійного середовища й об'ємною концентрацією дисперсної фази. Як дисперсійне середовище в бетонній суміші доцільно розглядати цементне тісто, хоча в деяких випадках з цією метою приймають розчинову складову. Вплив концентрації дисперсної фази (φ) на в'язкість колоїдних розчинів (η) вперше описав А. Ейнштейн:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi), \quad (7.8)$$

де η_0 – в'язкість середовища.

Формула Ейнштейна справедлива, однак, лише для розбавлених систем ($\varphi < 0,2$). Для бетонів і розчинів доцільно застосовувати формули, що описують в'язкість концентрованих дисперсних систем. При розгляді дисперсій з високими концентраціями дисперсної фази важливу роль відіграють не тільки якісні особливості часток, але і їх взаємодія.

Формулу, що зв'язує реологічні характеристики важкого бетону і цементного тіста, запропонував Т.К. Пауерс:

$$\eta / \eta_0 = e^{b\varphi_3}, \quad (7.9)$$

де η і η_0 – відповідно в'язкість бетонної суміші і цементного тіста,

φ_3 – концентрація заповнювача,

b – емпіричний коефіцієнт.

Поряд зі складом бетонних сумішей на величину їхньої в'язкості в умовах вібрування впливають амплітудно-частотні характеристики коливань. Зі збільшенням амплітуди вібрування при постійній частоті в'язкість бетонних сумішей знижується, (рис. 7.8) при цьому найбільш значний ефект зменшення структурної в'язкості характерний для сумішей з низькими В/Ц.

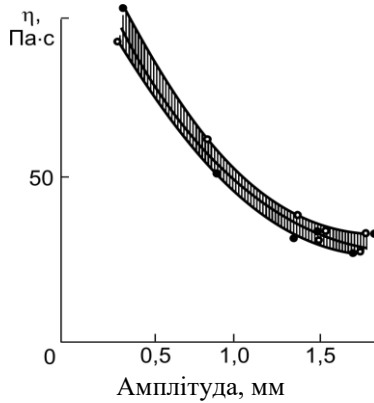


Рис. 7.8. Залежність в'язкості розчину 1:2 від амплітуди коливань при частоті 1500 кол/хв (за даними О.Є. Десова)

Легкоукладальність і водопотреба. Під *легкоукладальністю* бетонних сумішей розуміють їхню здатність заповнювати форму або опалубку й ущільнюватися під впливом механічних зусиль. Спочатку під легкоукладальністю розуміли ступінь жорсткості бетонних сумішей, що визначалась за часом або роботою, необхідною для повного ущільнення бетонної суміші при вібруванні. У сучасній технології бетону терміном "легкоукладальність" поєднують звичайно показники рухливості і жорсткості бетонної суміші.

Показники легкоукладальності тісно зв'язані з реологічними властивостями бетонної суміші – в'язкістю і граничним напруженням зсуву. Вони є умовними і при достатній простоті вимірювання дозволяють оцінити зміну пластичності сумішей при зміні різних технологічних факторів, їхню відповідність умовам формування й ущільнення.

Мірою легкоукладальності рухливих сумішей є показник *осадки нормального конусу* (конусу Абрамса) в см зі свіжосформованої бетонної суміші (рис. 7.9, 1). Для жорстких бетонних сумішей мірою легкоукладальності є показник жорсткості в с, який визначається часом, необхідним для розтікання і перетворення під дією вібрування в рівновеликий

циліндр конуса з бетонної суміші (*спосіб Вебе*) (рис. 7.9, 3). На принципі зміни форми бетонної суміші в процесі її вібрування заснований ряд інших способів оцінки легкоукладальності (рис.7.9). За *способом Б.Г. Скрамтаєва* жорсткість оцінюють часом вібрування, необхідним для розливу конуса бетонної суміші, відформованої штикуванням у формі розміром 20x20x20 см. В *технічному віскозиметрі Пауерса-Десова* бетонний конус під впливом вібрації переходить у стан в'язкої течії і перетворюється в рівновеликий циліндр.

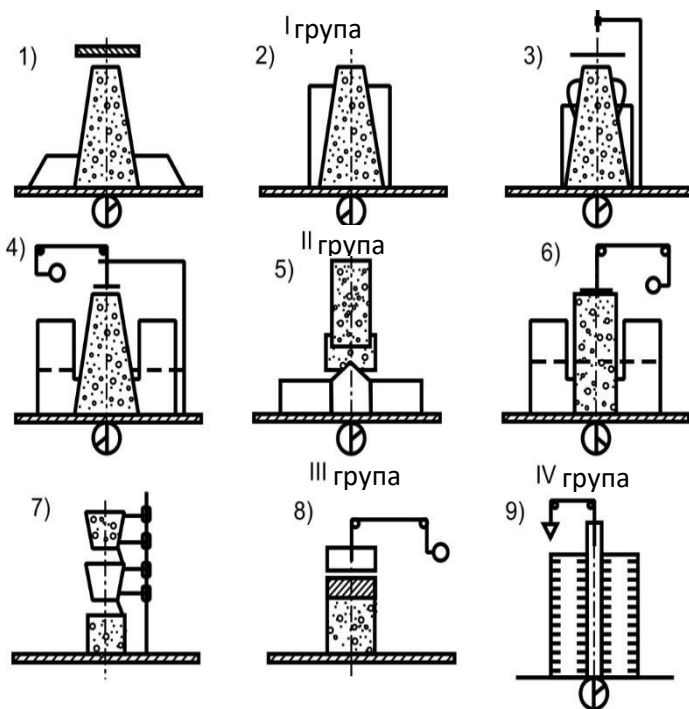


Рис. 7.9. Схема способів визначення структурно-механічних властивостей (легкоукладальності) бетонних сумішей: 1 – конус; 2 – спосіб Б.Г. Скрамтаєва; 3 – спосіб Вебе; 4 – технічний віскозиметр; 5 – словацький спосіб; 6 – модернізований віскозиметр; 7 – англійський спосіб; 8 – спосіб НДІ по будівництву; 9 – віскозиметр НДІЗБ.

Співвідношення показників жорсткості, визначеної способами Вебе, віскозиметром Пауерса-Десова і спрощеним способом Скрамтаєва складає $1 : (2...3) : (3...4)$. В міру збільшення показника жорсткості це співвідношення зростає.

Залежно від показників рухливості за осадкою конуса і жорсткості по Вебе встановлені марки бетонної суміші за легкоукладальністю (табл. 7.2).

Таблиця 7.2

Марки бетонної суміші за легкоукладальністю

Марка	Норма легкоукладальності по показнику		
	жорсткості, с	рухливості, см	
		осадка конуса	розплив конуса
Наджорсткі суміші			
НЖ3	більше 100	–	–
НЖ2	51...100	–	–
НЖ1	50 і менше	–	–
Жорсткі суміші			
Ж4	31...60	–	–
Ж5	21...30	–	–
Ж2	11...20	–	–
Ж1	5...10	–	–
Рухливі суміші			
P1	4 і менше	1...4	–
P2	–	5...9	–
P3	–	10...15	–
P4	–	16...20	26...30...30
P5	–	21 і більше	31 і більше

Поряд із зазначеними, запропонований ряд інших способів оцінки легкоукладальності бетонних сумішей, заснованих на вимірюванні розпливу конуса, часу витікання, penetрації кульки, занурення циліндричного тіла з напівкруглою голівкою, що падає з визначеної висоти й ін. Для оцінки легкоукладальності жорстких сумішей запропоновано вимірювати енергію, необхідну для їх ущільнення, наприклад за потужністю, що споживається вібротрамблером. Можна також використовувати

метод вимірювання електропровідності бетонної суміші, що ущільнюється, динаміки ущільнення по зміні рівня суміші у посудині, визначення коефіцієнту ущільнення як відношення об'ємної маси суміші, ущільненої певним способом до її теоретичного значення й ін.

На показники легкоукладальності впливають тривалість і температура витримування суміші до укладання.

Зміна легкоукладальності бетонної суміші при її витримуванні обумовлена гідратацією цементу і зміною коагуляційної структури, поглинанням води заповнювачами і її випаруванням. Зміна легкоукладальності в часі залежить від мінералогічного складу і тонкості помелу цементу, виду і вмісту добавок, густини і вологості заповнювачів, водовмісту суміші.

На зміні рухливості в часі повинні позначатися, очевидно, всі фактори, що визначають швидкість гідратації цементу. Крім В/Ц і температури, до числа таких факторів відносяться активність, дисперсність цементу й ін.

Підвищення температури бетонної суміші, особливо вище 30° С, призводить до істотного збільшення темпу падіння рухливості. При підвищенні температури бетонної суміші на кожні 5° С в діапазоні 20...35° С водопотреба, необхідна для підтримки стабільної легкоукладальності, зростає на 2...4%. При збільшенні рухливості суміші підвищення водопотреби з ростом температури зростає.

З огляду на вирішальний вплив водовмісту на показники легкоукладальності, запропонований ряд відповідних кореляційних рівнянь.

Більш загальний характер має ступенева залежність між показником жорсткості бетонної суміші і водовмістом (В.І. Сорокер, В.Г. Довжик):

$$ЖВ^k = C, \quad (7.10)$$

або

$$\frac{Ж}{Ж_1} = \left(\frac{B_1}{B} \right)^k, \quad (7.11)$$

де C – константа, що залежить від властивостей використовуваних матеріалів і складу бетону;

K – показник ступеня, рівний у середньому 8,5.

Разом з тим залежність (7.10) справедлива лише при незмінних вихідних матеріалах бетонної суміші, постійному В/Ц або витраті цементу й оптимальному для кожної точки кривої $Ж = f(V)$ вмісту піску в суміші заповнювачів.

Вплив заповнювачів на легкоукладальність і водопотребу бетонних сумішей пов'язаний з їхньою питомою поверхнею і пустотністю. Обидва ці показники впливають на товщину прошарку цементного тіста на зернах заповнювачів - одного з головних фізичних параметрів, що визначають рухливість бетонної суміші.

Питома поверхня і пустотність заповнювачів визначаються їх крупністю, формою, зерновим складом, вмістом часток, що відмучуються.

Відомий ряд рекомендацій, що зв'язують показники легкоукладальності з товщиною шару цементного тіста на зернах заповнювача (δ).

Бетонні суміші – гетерогенні дисперсні системи, для яких характерні складні процеси внутрішнього і зовнішнього вологопереносу, що істотно впливають на їхню структуру і властивості.

Вода вже в перші хвилини після замішування утримується структурними елементами бетонної суміші хімічними, фізико-хімічними і фізико-механічними зв'язками.

Хімічно, переважно в результаті іонної взаємодії, вода зв'язується в стехіометричних співвідношеннях з мінералами цементу в процесі гідратації. У початковий період твердіння (до 1 год) частина цементу, що прореагував, не перевищує 1% і відповідно кількість хімічно зв'язаної води є незначною.

Фізико-хімічний зв'язок води в бетонній суміші характерний в основному в адсорбційних плівках, утворених на поверхні твердих часток ненасиченими ван-дер-ваальсовими силами. Товщина адсорбційних водних плівок, що володіють властивостями псевдопружного твердого тіла, зменшується зі збільшенням дисперсності твердих часток. Так, для піску із

середньою крупністю зерен 1,65 мм вона складає 0,285 мкм, 0,3 мм – 0,114 мкм. На зернах цементу і гідратних новоутворень товщина адсорбційного шару води складає від декількох одиниць до декількох тисяч молекулярних діаметрів. Незавжди підрахувати, знаючи питому поверхню заповнювачів, що кількість адсорбційно зв'язаної води у бетонній суміші, складає 2...4 л, тобто 1...3% усієї води замішування при використанні абсолютно сухих матеріалів.

Слідом за утворенням адсорбційних плівок в міру зволоження відбувається змочування часток цементу і заповнювачів водою. У порівнянні з адсорбційною *вода змочування* утримується значно слабкіше і включає дифузійний шар, що складається з молекул здатних пересуватися від однієї частки до іншої до встановлення рівноваги. Для дифузійної води характерна менша швидкість пересування в порівнянні зі швидкістю підняття води в капілярах.

Залежно від прийнятого способу формування і ступеня зволоження бетонна суміш може мати незв'язний (пухко-землистий) або зв'язний стан, що характеризується різним ступенем пластичності. Для цементного тіста з нормальною густиною $K_{н.г}$ критерії зв'язності $K_{м.в} = 0,876K_{н.г}$ і $K_{гр} = 1,65K_{н.г}$, що характеризують відповідно максимальну вологоємність і водоутримуючу здатність, були запропоновані Й.М. Ахвердовим і підтвержені багатьма дослідниками. Ступінь зв'язності бетонних сумішей можна характеризувати граничним напруженням зсуву розчинової складової ($\tau_{гр.р}$) і коефіцієнтом внутрішнього тертя (β). Зв'язні бетонні суміші характеризуються $\tau_{гр} = (4...8) \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$, коефіцієнт їх внутрішнього тертя $f = \text{tg } \varphi$ (φ - кут внутрішнього тертя) коливається від 0,87 до 0,25.

Коефіцієнти змочування $K_{з.п}$ і $K_{з.щ}$ характеризують питому кількість води, утримуваної відповідно дрібним і крупним заповнювачами в плівковому стані на своїй поверхні. Вони залежать від величини поверхневої енергії, крупності і рельєфу поверхні зерен заповнювачів.

Запропоновані різні методики визначення коефіцієнтів змочування - випробуванням безпосередньо зволжених піску і щебеню (гравію) або цементного розчину (бетону) з визначеною

консистенцією цементного тіста. При деякій вологості піску стрибкоподібно змінюється електричний опір, що може свідчити про зменшення енергії зв'язку води з піском після його повного змочування.

За даними М.Г. Елбакідзе та Й.М. Ахвердова коефіцієнт змочування кварцового піску ($K_{з.п}$) з врахуванням водопоглинання в залежності від крупності фракції коливається від 0,72 (5 – 2,5 мм) до 5,04% (0,3 – 0,15 мм), гранітного щебеню ($K_{з.щ}$) від 1,21 (5-10 мм) до 0,75% (40 – 60 мм). Змочування завершується рівновагою, при якому бетонна суміш набуває пухко-землистого стану. При цьому розрахункове В/Ц такої суміші (при $V_{погл} = 0$) дорівнює:

$$(V/C)_6^0 = 0,876 K_{н.г} + \frac{K_{з.п} П + K_{з.щ} Щ}{Ц}, \quad (7.12)$$

де П, Щ, Ц – відповідно витрати піску, щебеню і цементу, кг/м³.

Неважко підрахувати, що значення $(V/C)_6^0 = 0,25...0,35$.

При інтенсивних механічних впливах, наприклад, пресуванні або вібропресуванні, частина води змочування відтискається і $(V/C)_6^0$ зменшується. Величина критерія зв'язності цементного тіста $K_{м.в}$ при тиску 50 МПа знижується майже до 0,1. В гарячепресованих зразках цементного каменю Рой і Гоуда досягли $V/C=0,093$. За даними Й.М. Ахвердова об'єм води змочування на поверхні заповнювача в міру підвищення тиску пресування може наближатися до адсорбційного. Істотне зменшення $K_{м.в}$ можна досягти і за рахунок застосування ефективних ПАР – суперпластифікаторів. Це доводить практика одержання в'язучого низької водопотреби (ВНВ) при спільному подрібненні клінкера і мінеральних добавок із введенням підвищених доз сухих суперпластифікаторів.

Третьою стадією зволоження після адсорбування і змочування є заповнення водою капілярно-пористого простору бетонної суміші. *Капілярна вода* так само, як і вода змочування, відноситься до фізико-механічної, але обумовлена капілярним тиском, що виникає в порах. Основна маса пор в бетонній суміші

відноситься до макрокапілярів ($r > 10^{-5}$ см), вони заповнюються водою при безпосередньому зіткненні з нею і віддають її в атмосфері, насиченій водяними парами. Для відносно великих пор (як правило більш 10^{-3} см) капілярний тиск є незначним і поведінка води в них визначається в основному впливом сили тяжіння.

Цементне тісто насичується водою до деякого граничного В/Ц, що характеризує його водоутримуючу здатність. При подальшому збільшенні В/Ц механічно утримувана вода розсуває частки бетонної суміші, збільшуючи її рухливість, однак погіршуючи цілий ряд технічних властивостей бетону.

Здатність бетонної суміші розтікатися під дією гравітаційної сили або вібрації і здобувати необхідну рухливість або жорсткість зумовлена в основному вмістом *фізико-механічної води*, відносно слабо зв'язаної з цементом і заповнювачами.

Одна з важливих технологічних задач – мінімізація водопотреби бетонних сумішей без погіршення показників їхньої легкоукладальності вирішується за рахунок введення пластифікуючих добавок і оптимізації зернового складу заповнювачів, застосування цементів зі зниженою нормальною густиною.

Приблизно одночасно (на початку 30-х років минулого сторіччя) і незалежно один від одного В.І. Сорокером у СРСР та Ф.Р. Мак-Мілланом у США було встановлене *правило сталості водопотреби* (ПСВ). Ними було встановлено, що при незмінному водовмісті витрата цементу в межах $200...400\text{кг/м}^3$ не впливає істотно на легкоукладальність бетонних сумішей.

З фізичних позицій правило сталості водопотреби полягає в тому, що зі збільшенням Ц/В до деякого критичного значення ріст структурної в'язкості цементного тіста в бетонній суміші компенсується збільшенням його кількості і відповідно товщини шару цементного тіста на зернах заповнювача. За межами критичного Ц/В збільшення кількості "змазки" вже не компенсує прогресивно зростаючу в'язкість тіста (рис. 7.10).

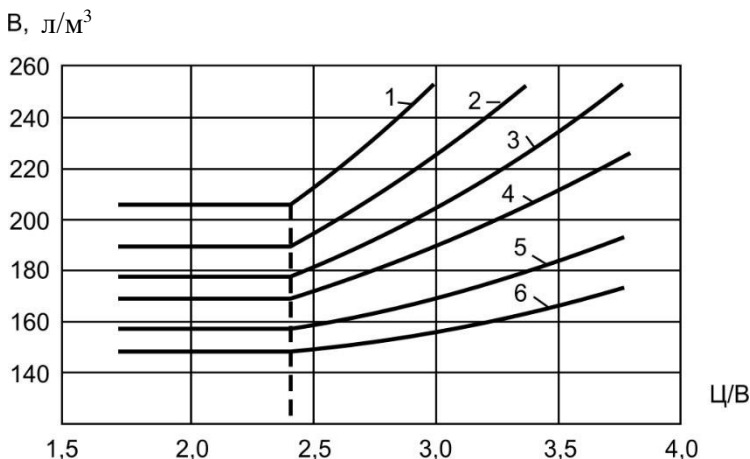


Рис. 7.10. Вплив Ц/В на водопотребу бетонної суміші:

1...3 – суміші з осадкою конуса 10, 5, 2 см;

4...6 – суміші з жорсткістю 30, 60, 100 с (по технічному віскозиметру); щебінь 5...20 мм, пісок середньої крупності, цемент з нормальною густиною (26 – 27%)

Введення заповнювачів істотно збільшує водопотребу бетонних сумішей, необхідну для досягнення заданої рухливості. Б.Г. Скрамтаєвим і Ю.М. Баженовим були запропоновані інтегральні кількісні показники *водопотреби заповнювачів*, визначені шляхом порівняльних випробувань цементного тіста, розчинової і бетонної суміші. Показники водопотреби дрібного і крупного заповнювачів показують кількість води, яку необхідно додати в цементне тісто на одиницю маси відповідно піску і щебеню (гравію), щоб одержати розчинову суміш складу 1:2 або бетонну суміш складу 1:2:3,5 з такою самою рухливістю через 30 хв після замішування як тісто нормальної густоти.

Врахування показників водопотреби дрібного (V_p) і крупного ($V_{ш}$) заповнювачів є зручним для порівняльної оцінки різних заповнювачів, оскільки на відміну від модуля крупності і питомої поверхні дозволяє узагальнено оцінити особливості піску і щебеню (гравію), що впливають на водовміст бетонних сумішей.

Водопотребу піску ($V_{п}$) і щебеню ($V_{щ}$) можна знайти за формулами:

$$V_{п}^0 = \frac{(V/C)_{р} - (V/C)_{ц}}{2} 100\%, \quad (7.13)$$

$$V_{щ}^0 = \frac{(V/C)_{б} - (V/C)_{р}}{3,5} 100\%, \quad (7.14)$$

де $(V/C)_{ц}$ – V/C цементного тіста, при якому воно показує на струшуючому столику розплив конуса близько 170 мм, що приблизно відповідає його нормальній густоті;

$(V/C)_{р}$ – V/C розчинової суміші на досліджуваному піску, при якому вона має той же розплив конуса на струшуючому столику;

$(V/C)_{б}$ – V/C бетонної суміші, при якій досягається та ж рухливість (жорсткість), яку має розчинова суміш при $(V/C)_{р}$.

Аналіз водорозподілу в бетонних сумішах у міру їх зволоження дозволяє знайти характерні або *критичні значення* V/C .

При $(V/C)_{кр}^I$ (рис. 7.11) представляється можливим досягати максимально можливої міцності і екстремальних значень інших однозначно зв'язаних з міцністю властивостей бетону. Цьому сприяє практична відсутність у бетоні при $V/C = (V/C)_{кр}^I$ капілярної вологи і утворених нею пор.

Значення $(V/C)_{кр}^I$ зміщуються в залежності від складу бетонної суміші, нормальної густоти цементу, а також факторів, що впливають на кількість води, яка змочує заповнювачі і поглинається ними.

Мінімальні значення $(V/C)_{кр}^I$ бетону при високоінтенсивних способах ущільнення (пресуванні, вібропресуванні та ін.), коли $X_{м.в}$ зменшується майже в два рази, а $K_{з.п}$ і $K_{з.щ}$ наближаються до адсорбційної вологості, можуть досягати 0,15...0,20. При значеннях V/C бетонних сумішей

менших $(V/C)_{кр}^I$ повинне спостерігатися зниження міцності (рис. 7.11), обумовлене неможливістю досягнення високої щільності і недостатчею води для досить повної гідратації цементу, що і підтверджується експериментально.

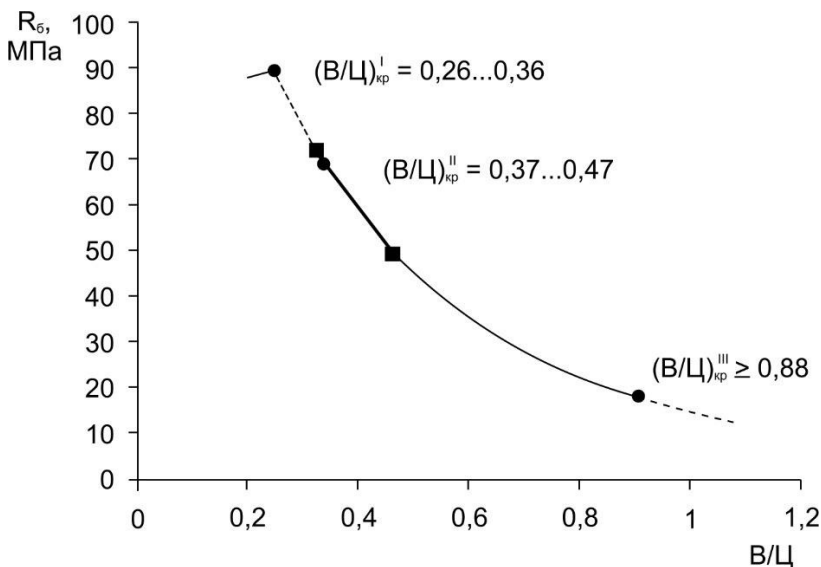


Рис. 7.11. Критичні V/C на кривій $R_b = f(V/C)$:

$C = 200 \dots 500 \text{ кг/м}^3$; $\Pi = 600 \dots 800 \text{ кг/м}^3$; $\Pi C = 1250 \text{ кг/м}^3$;
 $K_{н.г} = 0,24$; $K_{з.п} = 0,025$; $K_{з.щ} = 0,008$; $V_{п} = 0,14 \dots 0,16$; $S_{т.щ} = 362 \text{ м}^2/\text{м}^3$

● – $C = 500 \text{ кг/м}^3$; $\Pi = 600 \text{ кг/м}^3$;

■ – $C = 200 \text{ кг/м}^3$; $\Pi = 800 \text{ кг/м}^3$

При $V/C > (V/C)_{кр}^I$ міцність бетону знижується в міру збільшення надлишку води і росту капілярної пористості.

Верхній межі області сталості водопотреби відповідає $(V/C)_{кр}^{II}$. Орієнтовно можна вважати, що $(V/C)_{кр}^{II} = 1,6 \dots 1,8 K_{н.г}$. Для бетонних сумішей з характерним вмістом води $(V/C)_{кр}^{II}$

відповідає витратам цементу $350...400 \text{ кг/м}^3$, що погоджується з відомими рекомендаціями.

Водоцементне відношення $(В/Ц)_{кр}^{III} = V_{ут}/Ц$, де $V_{ут}$ – утримувана без водовідділення кількість води. У діапазоні $(В/Ц)_{кр}^{II} - (В/Ц)_{кр}^{III}$ (рис. 7.11) справедливе правило сталості водопотреби і легкоукладальність бетонної суміші практично визначається лише водовмістом і не залежить від витрати цементу. При значеннях $В/Ц > (В/Ц)_{кр}^{III}$ бетонні суміші розшаровуються, а властивості бетону різко погіршуються.

Ущільнення бетонних сумішей. Досягнення необхідних якісних показників бетону можливе лише при ретельному ущільненні бетонних сумішей. При надходженні зі змішувача бетонна суміш має досить велику кількість повітряних пор. Жорсткі суміші утворюють нестійкі рихлі структури з великими повітряними порожнинами. Відношення для них об'єму повітряних пор до загального об'єму суміші досягає $40...50\%$. Пластичні суміші майже повністю водонасичені, вміст повітря в них може не перевищувати $5...20\%$. У середньому на кожний процент повітряних пор припадає $5...6\%$ падіння міцності (рис. 7.12). Ці дані отримані для бетонів з вмістом цементного каменю $300...500 \text{ л/м}^3$. При зниженні витрати цементу недоущільнення позначається на міцності ще помітніше і може дійти до $7...8\%$ на 1% повітря, що зберігається. Недоущільнення негативно позначається і на ряді інших властивостей затверділого бетону.

Ступінь ущільнення бетонної суміші визначається коефіцієнтом ущільнення:

$$K_y = 1 - П, \quad (7.15)$$

де $П$ – пористість ущільненої суміші.

Формулу (7.15) можна перетворити, знайшовши пористість з виразу:

$$\Pi = 1 - \frac{\rho_{\phi}}{\rho_p}, \quad (7.16)$$

де ρ_p – розрахункове значення густини бетонної суміші без врахування залишкового повітря;

ρ_{ϕ} – фактична густина суміші, що досягнена при ущільненні.

Тоді:

$$K_y = \frac{\rho_{\phi}}{\rho_p}. \quad (7.17)$$

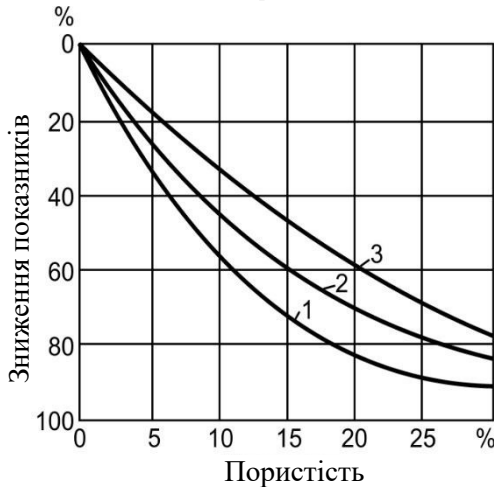


Рис. 7.12. Вплив пористості бетонної суміші на міцність при стиску (1), міцність при розтягу (2), динамічний модуль пружності (3) (за даними О.А. Савінова)

При якісному формуванні виробів з рухливих бетонних сумішей досягається $K_y \geq 0,98$, для малорухомих, жорстких і дрібнозернистих сумішей $K_y \geq 0,96$.

Для бетонних сумішей, що знаходяться в статичному стані, характерна наявність сухого тертя між твердими компонентами. Тертя зростає зі зменшенням вмісту розчину в бетонній суміші, зменшенням кількості води замішування, застосуванні заповнювачів гострокутної форми.

Сили внутрішнього тертя зменшуються до мінімуму при механічних впливах на бетонну суміш, припинення цих впливів призводить до відновлення внутрішнього тертя. Здатність до тиксотропного розрідження під впливом механічних дій характерна для багатьох колоїдних систем, утворення яких відбувається за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, у тому числі і цементного тіста.

При механічних впливах і особливо при вібруванні відбувається різке зниження опору зсуву і бетонна суміш починає відповідати законам гідростатики. Під дією градієнта швидкості, що розвивається при віброущільненні, в'язкість суміші знижується на кілька порядків.

Основні способи механічного впливу на бетонну суміш з метою її ущільнення і формування виробів можна розділити на 3 групи:

- статичні (пресування, прокатування, вакуумування),
- динамічні (вібрування, трамбування),
- комбіновані (вібропресування, вібровакуумування, віброштампування й ін.).

Більшість бетонних виробів на даний час виготовляється за допомогою вібрування, хоча з впровадженням ефективних суперпластифікаторів збільшуються масштаби застосування самоущільнювальних бетонних сумішей.

Динамічні впливи при укладанні бетонної суміші використовуються з 1860 р., тоді при укладанні жорстких сумішей почали використовувати трамбування. Вібрування бетонної суміші при зведенні великих об'єктів почав застосовувати Р. Фрейсине в 1917 р. Широко в будівництві вібрація стала застосовуватися з 30 років ХХ сторіччя.

За Фрейсине при вібруванні бетонних сумішей відбувається взаємне зближення і відштовхування часток, що супроводжується зменшенням внутрішнього тертя за рахунок переміщення вниз важких і спливання нагору більш легких часток.

Сучасні уявлення про механізм ущільнення вібруванням виходять хвильового характеру поширення механічних коливань і результатів моделювання бетонної суміші акустичним

середовищем з високим коефіцієнтом загасання. Енергія при поширенні коливань від випромінювача витрачається в бетонній суміші на подолання сил тертя і зчеплення між частками, руйнування структури цементного тіста і зниження в'язкості середовища. Суміш здобуває властивостей важкої рідини і здатності до текучості і заповнення форми. Перепад тисків у різних шарах суміші сприяє міграції і видаленню повітряних включень. При цьому зерна заповнювача прагнуть зайняти стійке положення, що забезпечує щільну просторову структуру. За видом коливань, які збуджує вібратор, розрізняють періодичні синусоїдальні, періодичні несинусоїдальні, одночастотні і полічастотні коливання. Дослідження показали, що оптимальне значення частоти вібрування зв'язано з амплітудою коливань, крупністю заповнювача, легковкладальністю бетонної суміші й ін.

О.С. Десов і В.Н. Шмигальській запропонували як критерій ефективності вібрування параметр інтенсивності коливань (рис. 7.13):

$$I = A^2 W^3, \quad (7.18)$$

де A – амплітуда коливань; W – частота коливань.

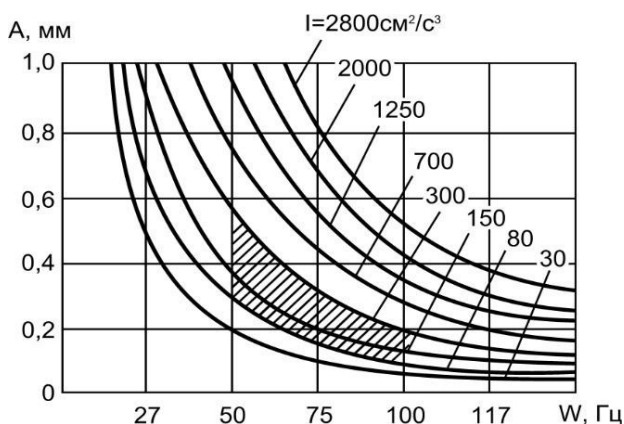


Рис. 7.13. Залежність між амплітудами (A) та частотами (W) коливань при різних інтенсивності (I) вібрації

При одній і тій же схемі вібратора й однаковому часі ущільнення встановлено, що ефект його визначається інтенсивністю і не залежить від зміни частоти й амплітуди вібрування.

Виходячи з величини інтенсивності вібрування, можна визначити оптимальну величину амплітуди, що відповідає різним частотам. Амплітуда коливань залежить від розмірів часток заповнювача. Для крупнозернистих важких бетонних сумішей зазвичай амплітуда дорівнює 0,3...0,7 мм, причому з підвищенням жорсткості бетонної суміші її збільшують, при цьому доцільно збільшувати частоту вібрації. Занадто великі амплітуди коливань без привантаження можуть викликати розрихлення бетонної суміші і погіршити властивості бетону.

Зі зменшенням крупності заповнювача відповідно збільшується частота коливань. Так, наприклад, при крупності заповнювача 40 мм оптимальна частота дорівнює 38 Гц, при крупності зерен 20 мм – 50 Гц, а при максимальних розмірах зерен 10 мм – 100 Гц. Для ущільнення дрібнозернистих бетонних сумішей у густоармованих конструкціях доцільно застосовувати вібрування з частотою 100...133 Гц. Збільшення частоти коливань дозволяє в цілому ряді випадків зменшити тривалість вібрування і збільшити радіус дії вібратора.

Застосування різночастотних режимів вібрації дозволяє поліпшити ущільнення різного за крупністю заповнювача. Для кожної бетонної суміші при прийнятих параметрах коливань існує оптимальна тривалість вібрування. При недостатній його тривалості спостерігається недоущільнення бетону і зниження його міцності; занадто тривале вібрування не дає помітного підвищення щільності і міцності бетону і може викликати розшарування пластичних сумішей. Звичайно рекомендується тривалість вібрування приймати вдвічі більшою за показник жорсткості бетонної суміші, визначеної на стандартному лабораторному майданчику.

В даний час при оцінці ефективності вібраційного обладнання використовують різні сполучення амплітуди і частоти $A^i W^k$, у яких значення i і k приймають в межах $1 < i < 2$; $1 < k < 3$. Найбільш часто як критерій вібраційного ущільнення

застосовують параметри: AW^2 ; A^2W^2 ; A^2W^3 ; AW^3 . За даними Б.В.Гусєва і В.Г.Зазимко прискорення AW^2 і енергетичний критерій (інтенсивність) A^2W^3 приблизно однозначно визначають процес ущільнення малорухливих і рухливих сумішей. При цьому перевагу варто віддати прискоренню. Прискорення однозначно характеризує, поряд із симетричними, також асиметричні режими (ударно-вібраційні) коливань. Параметр AW^3 справедливий, наприклад, при вібровитіканні бетонної суміші через щілину екструдера (вібронасадки).

Залежність структурної в'язкості суміші (η_c) від інтенсивності коливань має вигляд:

$$\eta_c = \eta_m + \frac{\alpha}{I}, \quad (7.19)$$

де η_m – в'язкість гранично зруйнованої структури;

α – коефіцієнт тиксотропії;

I – інтенсивність коливань.

Дослідження процесів віброущільнення бетонної суміші розвиваються з використанням корпускулярного та феноменологічного підходів. У першому випадку бетонна суміш розглядається у вигляді системи, що складаються з окремих часток (корпускул) заповнювача, з'єднаних між собою пружнов'язкими або пружнов'язкопластичними зв'язками. Роль таких зв'язків приділяється прошаркам цементного тіста. У відповідності з цими уявленнями вібрування повинно бути в умовах резонансу, тобто співпадання періоду збудуючої сили вібратора з періодом власних коливань часток заповнювача. Оскільки для резонансу різних за крупністю часток необхідні різні частоти доцільне *полічастотне вібрування*.

В даний час для ущільнення рухливих сумішей із запобіганням їхньої розшаровуваності одержує поширення вібраційне устаткування, яке забезпечує ефективні низькочастотні симетричні режими зі зменшенням рівня шуму. Час ущільнення і показник розчиновідділення бетонних сумішей при низьких частотах у 1,5...2 рази менший в порівнянні з частотою 50 Гц. Для ущільнення жорстких і наджорстких

сумішей запропоновані ефективні низькочастотні ударно-вібраційні режими з частотою 15...30 Гц.

При низькочастотних асиметричних режимах більш інтенсивно виявляється ефект пластифікації бетонних сумішей добавками ПАР, істотно поліпшується якість поверхні виробів.

Поряд з динамічними для ущільнення сумішей застосовують і статичні силові впливи. Їхня величина, як правило, не перевищує 0,015...0,02 МПа. Привантаження у сполученні з вібруванням дозволяє істотно скорочувати тривалість формування жорстких бетонних сумішей, поліпшує рівномірність ущільнення, перешкоджає розшаруванню сумішей особливо на легких заповнювачах.

Для ущільнення наджорстких сумішей ефективно *вібропресування*, широко використовуване для виготовлення дрібноштучних виробів типу тротуарних плит, стінових блоків та ін. Тиск ущільнення при вібропресуванні (Q) залежить від тиску привантаження, товщини шару бетонної суміші і прискорення віброколивань:

$$Q = \rho_0 h + Q_1 + \rho_0 h AW^2 / g, \quad (7.20)$$

де ρ_0 – густина бетонної суміші;

h – висота виробу;

Q_1 – тиск привантаження на бетон;

AW^2 – прискорення при вібруванні;

g – прискорення сили тяжіння.

Найбільш високі властивості вібропресованого бетону досягаються при оптимальному сполученні тиску, що пресує, і часу його витримування.

До різновидів вібропресування можна віднести *віброштампування* і силовий *вібропрокат*. При першому способі вібраційний вплив і статичний тиск створюються одним робочим органом – віброштампом, при другому вібрування комбінується з механічним тиском на бетон вібровалків прокатного стану.

Вібропротяжна технологія дозволяє виконувати безперервне безопалубне формування за допомогою спеціальних агрегатів, що включають віробункер, живильник і віброформуючий пристрій. Роль статичного тиску здійснює

підпір суміші у вібробункері та її опір при формоутворенні.

При *вібровакуумуванні* в бетонній суміші, попередньо ущільненої вібруванням, за допомогою вакуумних пристроїв створюється розрідження і, завдяки різниці тисків, з бетону відсмоктується повітря і надлишкова вода. При вакуумуванні також виникає пресуючий ефект від тиску вакуум-щита на поверхню оброблюваного шару бетонної суміші. Цей ефект підсилюють додатковим тиском (*вакуум-пресування*). При вакуумуванні відсмоктується звичайно 15...20% води замішування і до 80% повітря, яке утримується в бетонній суміші, що дає можливість підвищити міцність бетону на 40...60% через 2-3 дні і на 20...25% у 28-добовому віці. Глибина вакуумування бетону не перевищує 10...12 см, тому цей спосіб ефективний для тонкостінних конструкцій. Можливе застосування способу вібровакуумування для поліпшення якості поверхневого шару ("загартування") конструкцій.

З безвібраційних способів ущільнення застосовують пресування, роликкове формування, центрифугування і литтєве формування.

7.2 Твердіння і структуроутворення бетону

Твердіння бетону включає комплекс процесів гідратації цементу, а також фізико-хімічні процеси структуроутворення цементного каменю і штучного конгломерата цементний камінь – заповнювач. Активну роль у твердінні бетону і формуванні його властивостей відіграють вода замішування, заповнювачі і добавки, що вводяться в бетонну суміш.

Твердіння матричної складової бетонів цементного каменю розглянуто в попередньому розділі.

Вплив заповнювачів на формування структури бетону. Заповнювачі разом з цементним каменем формують структуру бетону конгломератного типу. Термін "конгломерат" (від лат. conglomeratus) означає механічне об'єднання різнорідних компонентів. Конгломератом називають також уламкову породу, що складається з уламків гірського походження, зцементованих глиною, оксидом заліза, кремнеземом і т.п. Заповнювачі

впливають на структуру бетону, яка розвивається як на мікро- так і на макрорівнях.

Мікроструктура бетону формується структурою цементного каменю. Поверхня зерен заповнювача при тужавленні і наступному твердінні цементного каменю виконує роль підложки, що полегшує утворення кристалічних зародків гідратів. Інтенсивність цього процесу залежить від ступеня гідрофільності і адсорбційної здатності поверхні-підложки, а також її кристалографічного орієнтування. На поверхні заповнювача, що хімічно не реагує з лужними розчинами, швидко виділяються кристалічні зародки, представлені переважно гіросилікатами кальцію, і в подальшому їхні розміри збільшуються швидше ніж у кристалів гіросилікатів у міжзерновому просторі. Це призводить до збільшення щільності контактного шару цементного каменю і він набуває великої міцності при стиску. Зменшення міжзернових відстаней у розчинах і бетонах на кварцовому піску до 30 мкм дозволяє в 1,5...2 рази збільшити міцність цементного каменю, який зв'язує зерна заповнювача. Кварцовий заповнювач хімічно взаємодіє з продуктами гідратації портландцементу тільки при твердінні в автоклаві (175°...190° С). При цьому істотно ущільнюється й зміцнюється цементний камінь як у контактному шарі, так і в міжзерновому просторі.

З компонентами цементного каменю хімічно взаємодіють карбонатні мінерали. Карбонатні мінерали активно реагують із трикальцієвим алюмінатом (C₃A) і продуктами його гідратації з утворенням гідрокарбоалюмінатних фаз (3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·12H₂O та ін.). Найбільш інтенсивно *гідрокарбоалюмінати кальцію* утворюються при нормальному твердінні портландцементних бетонів у віці 3...14 діб від початку твердіння. При твердінні бетону в умовах пропарювання гідрокарбоалюмінати утворюються тільки в початковий термін (2...4 год ізотермічного прогріву при 80...90° С). В подальшому вони руйнуються. У бетонах автоклавного твердіння гідрокарбоалюмінати не утворюються.

Активність заповнювачів з вулканічних гірських порід (базальтів, перлітів, туфів і ін.) зростає при збільшенні вмісту

скла, цеолітів, високотемпературних модифікацій кремнезему, кількості води і відношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в склофазі.

До числа хімічно активних можна віднести заповнювачі зі склоподібних відходів – різноманітних шлаків і зол. Дослідження показали, що мікротвердість цементного каменю при 20°C в міжзерновому просторі на 10...15% нижче ніж в контактному шарі, що примикає до зерен гранульованого доменного шлаку. При пропарюванні відносне збільшення мікротвердості досягає 30...40%. Більш активне висококальцієве скло, що утворюється в гранульованих доменних і електротермофосфорних шлаках, менш – низькокальцієве, що утворюється в пилоподібній золі. В умовах нормального твердіння склофаза золи починає взаємодіяти з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через 1...3 міс, при пропарюванні помітна гідратація поверхні часток золи спостерігається вже через 6...8 год.

Ущільнення і підвищення міцності контактної зони в бетонах характерне при застосуванні пористих заповнювачів. Пориста поверхня заповнювача забезпечує відбір з цементного тіста надлишку води і твердіння його відбувається при зниженому значенні В/Ц у порівнянні з цементним каменем у міжзерновому просторі. При використанні в якості пористих заповнювачів керамзиту і аглопориту аморфізована глиниста речовина і алюмосилікатне скло, що входять до їхнього складу, взаємодіють особливо в умовах водотеплової обробки із $\text{Ca}(\text{OH})_2$, утворюючи переважно гідросилікати.

Механічні властивості бетонів можна представити загальною залежністю $X_6 = A_{x_1} A_{x_2} A_{x_3} X_{\text{ц}}$, де X_6 і $X_{\text{ц}}$ – показники однойменних властивостей бетону і цементного каменю стандартної структури; $A_{x_1} A_{x_2} A_{x_3}$ – коефіцієнти, що враховують вплив макро-, мезо- і мікроструктури на властивості бетону.

Область зміни коефіцієнтів, як було встановлено І.М. Грушко, збільшується при переході від макроструктури до мезо- і далі – до мікроструктури.

Прикладом переходу від властивостей цементного каменю до властивостей бетону є формула міцності бетону,

запропонована І.О. Риб'євим:

$$R_{\sigma} = \frac{R^*}{\left(\frac{B/\text{Ц}}{B^*/\text{Ц}}\right)^n}, \quad (7.21)$$

де R^* – максимально можлива міцність цементного каменю при відповідному водоцементному відношенні – $B^*/\text{Ц}$;

$B/\text{Ц}$ – водоцементне відношення бетону;

n – показник ступеня, що враховує особливості макроструктури бетону і заповнювачів, які застосовують.

Важливим елементом структури бетону є контактна зона між цементним каменем і заповнювачем. Створення контактних шарів починається вже на початковій стадії твердіння бетонної суміші.

Взаємодія цементного каменю з заповнювачами може бути механічної, фізико-хімічної, хімічної і змішаної. Механічне зчеплення обумовлене наявністю на поверхні зерен заповнювача мікрорельєфу, фізико-хімічне – адгезійними властивостями заповнювача, хімічне – його хімічною активністю стосовно продуктів гідратації цементу. Вже на стадії замішування бетонних сумішей починається формування контактних шарів між цементним каменем і заповнювачами. Для щільного примикання цементного тіста до поверхні заповнювача необхідно, щоб ця поверхня була чистою і гідрофільною. Часткове, "точкове" примикання цементного каменю до поверхні заповнювачів призводить до зменшення адгезії. Оптимальна товщина прошарків між зернами дрібного заповнювача, яка забезпечує суцільність контакту, складає 40...100 мкм. Послаблення контактної зони спостерігається при розміщенні в ній порівняно великих кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а також глини і пилу. При підвищених значеннях $B/\text{Ц}$ за рахунок водовідділення при віброущільненні, седиментації тіста і наступної контракції навколо зерен крупного заповнювача утворюються пустоти та послаблені зони.

Зі збільшенням шорсткості поверхні заповнювача міцність бетону середніх класів зростає до 30%, а високих – до 50%. Адгезія підвищується при наявності хімічного зростання, що має

місце в контактах карбонатних заповнювачів з цементним каменем, а також кварцових заповнювачів при автоклавній обробці.

Міцність на відрив у зоні контакту цементний камінь – заповнювач є істотною складовою міцності бетону. За даними С.С.Гордона вона може бути не менш ніж у 2 рази вище частки, обумовленої міцністю цементного каменю .

Пори, характерні для бетону, можна поділити на три види: пори цементного каменю, пори заповнювача і контактні пори на поверхні розділу цементного каменю і заповнювача. Загальна пористість бетону на щільних заповнювачах як відношення об'єму пор до загального об'єму бетону описується рівнянням:

$$P_{об} = \frac{(B - 0,23\alpha\Pi) + (1 - \delta)1000}{1000}, \quad (7.22)$$

де B і Π – витрати води і цементу на 1 м^3 бетонної суміші;

α – ступінь гідратації цементу;

δ – структурна щільність бетонної суміші, що розраховується як сумарна об'ємна концентрація (φ_i) усіх компонентів бетонної суміші:

$$\delta = \sum \varphi_i = \sum \frac{m_i}{\rho_{o,i}}, \quad (7.23)$$

де m_i і $\rho_{o,i}$ – відповідно маса і середня густина (об'ємна маса) і-того компонента бетонної суміші.

При введенні в бетонну суміш мікропіноутворюючих ПАР в ньому утворюється система умовно замкнених пор, заповнених повітрям. Пори від втягнутого повітря мають розмір порядку 0,05 см, вони значно менші ніж від випадково затисненого повітря. Основним контрольованим фактором для системи умовно замкнених пор є відстань між бульбашками повітря, яка складає звичайно близько 0,025 см. Вміст втягнутого повітря в бетоні, як правило, знаходиться в діапазоні 3...6%.

Крім пор, важливими структурними елементами бетону, що визначають його фізико-механічні властивості, є *тріщини* – несучільності матеріалу, що мають внутрішні поверхні розділу.

В реальному матеріалі завжди присутня велика кількість мікротріщин, які виникають по технологічних або експлуатаційних причинах. Тріщини характеризуються довжиною, шириною розкриття, радіусом устя, фронтом, морфологією утворюючих їх площин.

7.3. Міцність бетону

Теорії міцності і механізм руйнування бетону. Існуючі теорії міцності бетону розділяють на три групи: феноменологічні, статистичні і структурні.

Феноменологічні теорії розглядають бетон, як однорідне ізотропне пружне тіло. Головна увага у феноменологічних теоріях приділяється залежності міцності від зовнішніх навантажень, вони встановлюють закони, за якими можна судити про початок руйнування матеріалу при складному напруженому стані, якщо відома поведінка при простому розтязі, стиску або зсуві.

Найстарішою з класичних феноменологічних теорій міцності матеріалів є теорія максимальних напружень (теорія Галілея і Ранкіна), відповідно до якої критерієм міцності є максимальне напруження. Другою теорією міцності є теорія максимальних деформацій (теорія Маріотта, Сен-Венана), відповідно до якої текучість матеріалів починається, коли досягається максимальне відносне видовження. Друга теорія заснована на гіпотезі, що причиною руйнування матеріалу є найбільші лінійні деформації в найбільш небезпечній точці. Третя теорія міцності - теорія максимальних дотичних напружень (теорія Кулона, Мора й ін.), відповідно до якої руйнування відбувається при досягненні граничних дотичних напружень або найбільших нормальних розтягуючих напружень.

Запропоновано і ряд інших феноменологічних теорій (гіпотез) міцності, однак за допомогою математичних уявлень, розвинутих для ізотропних пружних тіл, не вдається в достатній мірі пояснити фізичні явища в складному капілярно-пористому неоднорідному матеріалі, яким є бетон.

Відповідно до *статистичних теорій* також передбачається

існування в бетоні безперервного ізотропного середовища, у якому можливі окремі порожнини і мікротріщини, які підкоряються статистичним законам. Ці теорії дозволяють пояснити величезну розбіжність між теоретичною і фактичною міцністю, обумовлену дефектами структури речовини, без розгляду самої структури.

У відповідності зі статистичною теорією міцності, створеної Вейбулом, міцність при розтягуванні, згині і крученні ($R_{кр}$) змінюється обернено пропорційно об'єму v :

$$R_{кр} = \frac{A}{v^{1/m}}, \quad (7.24)$$

де m – ступінь однорідності матеріалу, яка враховує характер розподілу дефектів;

A – константа, що залежить від характеру напруженого стану і природи матеріалу.

Чим більші розміри елемента, тим більший вплив дефектів структури і тим нижчою є міцність. Цей висновок підтверджується і при випробуванні на міцність зразків різних розмірів. Статистичні теорії, дозволяючи вирішувати задачі в основному на вплив масштабного фактора, також як і феноменологічні, не можуть пояснити вплив на міцність бетону багатьох технологічних факторів, які не призводять до утворення тріщин, але істотно змінюють напружений стан матеріалу.

Розбіжність між теоретичною і реальною міцністю матеріалів розглядається також *кінетичною теорією* міцності, розробленої С.М. Журковим. Відповідно до цієї теорії характеристикою опору твердих тіл зовнішньому навантаженню є час від моменту навантаження до моменту руйнування τ (механічна довговічність):

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{u_0 - v\sigma}{KT}, \quad (7.25)$$

де σ – напруження, викликане зовнішнім навантаженням;

T – абсолютна температура;

τ_0, u_0, v, K – константи характерні для даного матеріалу.

Вираз $u = u_0 - v\sigma$ можна розглядати як активаційний бар'єр.

При цьому параметр v характеризує неоднорідність і дефектність структури матеріалу.

Розвиток *структурної теорії* міцності бетону почався наприкінці XIX сторіччя після встановлення Р. Фере залежності міцності бетону від відносної густини цементного тіста, модифікованої пізніше Т.К. Пауерсом з врахуванням ступеня гідратації цементу в міру його твердіння. Залежність Р. Фере стала основою для розробки Д. Абрамсом закону (правила) водоцементного відношення – основної закономірності, використовуваної дотепер при розрахунково-експериментальному проектуванні складів бетону.

Величина показника міцності залежить від характеру прикладених зусиль. Головний міцнісний параметр бетону – міцність при стиску пов'язаний кореляційними залежностями з міцністю на розтяг, зріз, сколювання та ін. (табл. 7.3), (рис. 7.14).

Таблиця 7.3

Деякі розрахункові формули властивостей бетону, однозначно зв'язаних з міцністю при стиску (R_{cm}), МПа

№	Нормована властивість бетону	Розрахункова формула
1	Міцність бетону на розтяг при згині, $R_{p,z}$	$R_{p,z} = 0.08 (10 R_{cm})^{2/3}$
2	Міцність бетону на розтяг при розколюванні, $R_{p,p}$	$R_{p,p} = 0.055 (10 R_{cm})^{2/3}$
3	Міцність бетону при осьовому розтягу, $R_{o,p}$	$R_{o,p} = 0.046 (10 R_{cm})^{2/3}$
4	Міцність бетону при зрізі, R_{zp}	$R_{zp} = 0.093 (10 R_{cm})^{2/3}$
5	Міцність бетону при сколюванні, $R_{ск}$	$R_{ск} = 0.162 (10 R_{cm})^{2/3}$

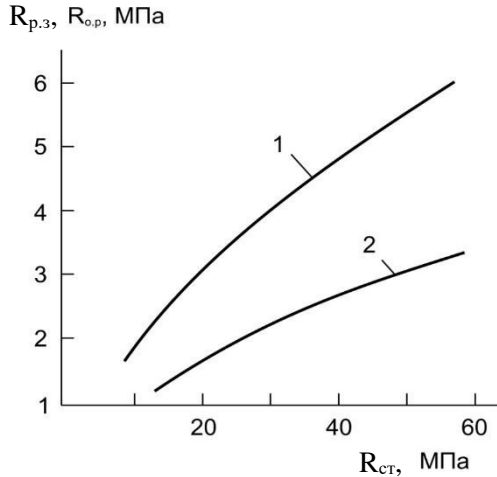


Рис. 7.14. Залежність міцності бетону на розтяг при згині $R_{p,z}$ (1) осьовій розтяг $R_{o,p}$ (2) від міцності при стиску R_{ct}

За Пауерсом міцність при стиску зразків різного віку з цементного каменю, приготованих при різному водоцементному відношенні і твердіючих у нормальних температурних умовах, відповідає емпіричному рівнянню:

$$R_{cm} = AX^n, \quad (7.26)$$

де X – відношення об'єму цементного гелю до суми об'ємів гелю і капілярного простору;

A – коефіцієнт, який характеризує міцність цементного гелю;

n – константа, яка в залежності від характеристики цементу складає від 2,6 до 3.

Параметр X можна розглядати як відносну густину цементного каменю. Представляючи залежність (7.26) через пористість Π можна записати:

$$R = A(1 - \Pi)^n, \quad (7.27)$$

Крім залежностей типу (7.26, 7.27) отриманий також ряд емпіричних рівнянь типу:

$$R = \sigma_0 \exp(-VP), \quad (7.28)$$

i

$$R = D \ln \sigma_0 / P, \quad (7.29)$$

де σ_0 – міцність при нульовій пористості;

V і D – константи.

Розрахункові дані, отримані з рівняння (7.28), добре узгоджуються з експериментальними при низькій пористості, а з рівняння (7.29) – при високій пористості (рис. 7.15).

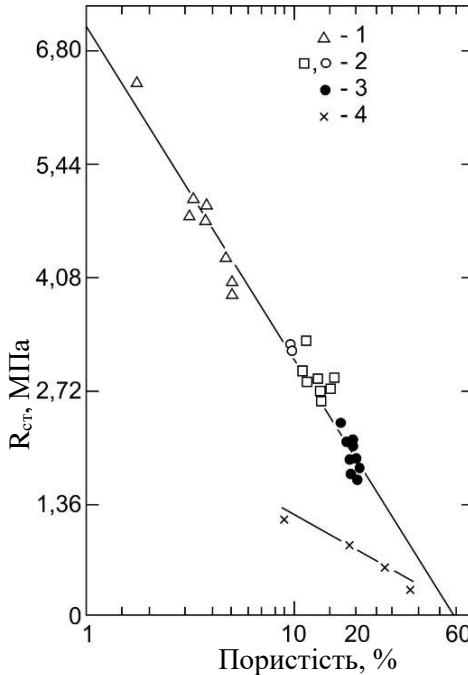


Рис. 7.15. Залежність між міцністю при стиску та логарифмом пористості цементного каменю: 1 – гаряче пресування; 2 – пресування; 3 – дані Брунауера; 4 – дані Вербека та Хельмута

Експериментально показано, що при заданій пористості цементного каменю чим менший розмір пор, тим вище міцність (рис. 7.16).

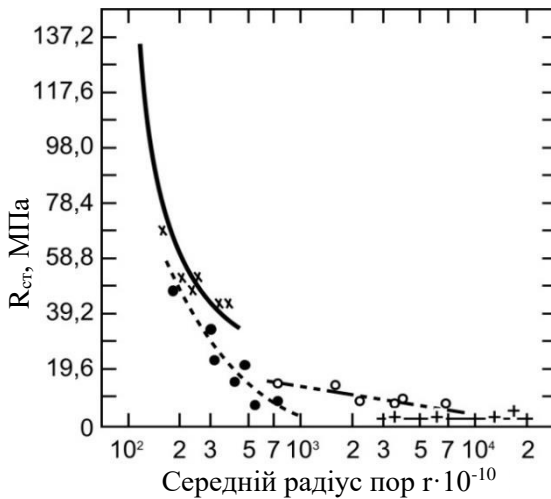


Рис. 7.16. Взаємозв'язок між міцністю при стиску $R_{ст}$ та середнім розміром пор цементного каменю

Основне вихідне посилання сучасних структурних теорій полягає в тому, що бетон являє собою неоднорідне гетерогенне тіло.

Наявність пор і тріщин – невід'ємна особливість будови бетону. Як тріщини при визначеному масштабному рівні можуть прийматися капілярні й інші пори.

Дефекти структури і насамперед тріщини цементного каменю і бетону можна розділити на технологічні (або спадкові) і експлуатаційні. До перших відносять дефекти, утворені при технологічній переробці матеріалу. Експлуатаційні дефекти утворюються під впливом експлуатаційних навантажень. Кожен вид дефектів проходить певну еволюцію від зародження до перетворення в тріщину, яка необоротно розвивається.

Процес руйнування бетону може розглядатися як розвиток тріщин, що виникають, як правило, на контакті матриці

(цементний камінь) і заповнювача при виготовленні і твердінні бетону до їхнього злиття в наскрізні тріщини. Коли міцність заповнювача не перевищує міцність матриці, тріщини можуть поширюватися й у зерна заповнювачів.

Умова поширення тріщини в полікристалічних матеріалах виражається рівнянням Гріффітса-Орована:

$$\sigma = \sqrt{Ev/d_{cp}} = kd_{cp}^{-1/2}, \quad (7.30)$$

де σ – напруження;

E – модуль пружності;

v – ефективна енергія руйнування;

d_{cp} – середній розмір кристаліта;

$k = (Ev)^{-1/2}$ – коефіцієнт в'язкості руйнування.

Для пористих тіл у формулу (7.33) необхідне введення коефіцієнтів, що враховують пористість і інші дефекти.

О.О. Гвоздєв, аналізуючи експериментально встановлені факти утворення мікротріщин розриву, зв'язав їх з аналізом полів напружень у бетоні. Поле напружень, викликане навантаженням, взаємодіє з полем напружень, викликаним неоднорідністю матеріалу, в результаті чого виникають місцеві концентрації напружень, які приводять до тріщин розриву. Як показали дослідження О.Є. Десова, напруження в місцях концентрації в кілька разів перевищують напруження, викликані навантаженням.

У процесі навантаження бетону фіксуються дві параметричні точки (рис. 7.17). Перша з них відповідає напруженню R_T^0 , при якому, як встановлено О.Я. Бергом, виникають мікротріщини (*границя мікроруйнувань*). Вона характеризується початком зміни ступеня зменшення об'єму матеріалу, тобто початком збільшення відношення поперечних деформацій до подовжніх $\Delta\varepsilon_2 / \Delta\varepsilon_1$, і найменшим часом проходження ультразвукового імпульсу через зразок перпендикулярно до напрямку дії зусилля стиску. Напруження R_T^0 змінюється від $0,4R$ для бетонів нижчих марок до $0,75R$ для високоміцних бетонів.

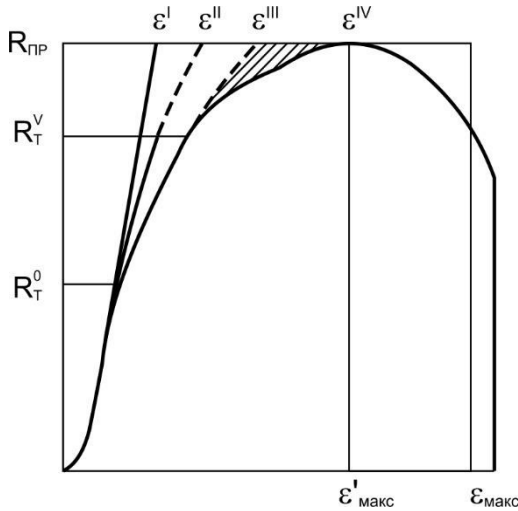


Рис. 7.17. Діаграма напруження – деформації бетону: ϵ^I – пружна деформація; ϵ^{II} – деформація повзучості; ϵ^{III} – пластична деформація (вище R_T^0); ϵ^{IV} – пластична деформація (вище R_T^V)

Друга параметрична точка, яка позначає *верхню умовну границю мікротріщин*, відповідає напруженню R_T^V , при якому вони досягають такого ступеня розвитку, що можуть бути виявлені оптичним мікроскопом. Ця точка характеризується початком збільшення об'єму зразка, та досягненням значення $\Delta\epsilon_2 / \Delta\epsilon_1 = 0,5$, і зростанням часу проходження ультразвукового імпульсу до вихідного значення. Напруження R_T^V є *границею витривалості* бетону при дії багаторазово повторюваного навантаження.

Для важких бетонів у віці більше 28 діб зв'язок між R_T^0 і R_T^V з призмовою міцністю ($R_{пр}$) виражається емпіричними рівняннями:

$$R_T^0 / R_{пр} = 0,351 \lg R_{пр} - 0,5, \quad (7.31)$$

$$R_T^v / R_{пр} = 0,351 \lg R_{пр} - 0,175, \quad (7.32)$$

При багаторазово повторюваній (циклічній) дії навантаження мікротріщини в бетоні виникають задовго до руйнування, яке має втомлюванісний характер. Цей процес протікає більш інтенсивно, ніж у випадку статичного навантаження. При дії статичного навантаження місцеві напруження можуть релаксувати внаслідок прояву в'язких властивостей матеріалу, вирівнювання полів напружень і деформацій.

При багаторазових високочастотних (вібраційних) навантаженнях зменшуються в'язкі зв'язки, підвищується температура в мікрооб'ємах бетону, що сприяє тріщиноутворенню.

Здатність бетону чинити опір втомлюванісному руйнуванню характеризує його *витривалість* (рис. 7.18).

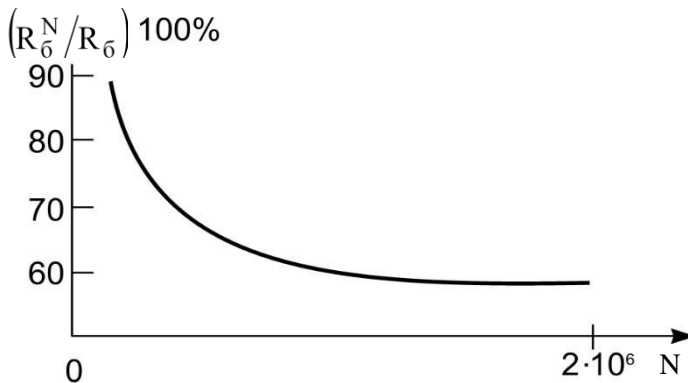


Рис. 7.18. Схема залежності відносної границі витривалості бетону від кількості циклів навантаження N : R_6^N , R_6 – відповідно міцність бетону через N циклів та початкова міцність

Безпечне напруження, при якому бетон може сприймати багаторазово повторюване навантаження протягом практично необмеженого часу, називається *границею втоми* σ_v . Величина відносної границі витривалості K_v ($K_v = \sigma_v / R_{сж}$) залежить від структури бетону, виду й особливостей вихідних матеріалів, умов твердіння і віку бетону. Так, за даними І.М. Грушко залежно від виду заповнювачів через 1 млн. циклів K_v коливається від 0,7 до 0,38. Відносна межа (коефіцієнт) витривалості практично лінійно пов'язана із відношенням міцностей на розтяг або згин і стиск.

Втомна міцність бетону обумовлена, в першу чергу, мікроструктурою бетону. Границя втоми максимальна при оптимальному водоцементному відношенні, як правило, в межах 0,4...0,5. На втомну міцність сприятливо впливають добавки ПАР, добавки електролітів, як правило, знижують σ_v .

Впливом пульсуючого і вібраційного навантаження випробують конструкції мостів, дорожніх покриттів, шпал, фундаментів під устаткування, підкранових колій та ін. Такі навантаження звичайно носять динамічний характер, оскільки час зміни навантаження від мінімальних до максимальних значень вимірюється частками секунди. Динамічний характер носить руйнування бетону при сейсмічному впливі. Опір бетону дії сейсмічного навантаження характеризується *коефіцієнтом сейсмостійкості* – відношенням фактичного значення критичного прискорення збурюючої сили, яка викликає руйнування, до величини границі міцності. За інших рівних умов кращий опір сейсмічному впливу чинять легкі бетони, бетони з високим співвідношенням міцності на розтяг до міцності на стиск.

Поряд з багаторазовим у певних умовах бетон може зазнавати однократного динамічного навантаження. Воно викликається вибуховим, ударним та деякими іншими навантаженнями (рис. 7.19).

Ю.М. Баженов поділяє однократні динамічні навантаження на три види:

- загального характеру, коли напруження в бетоні зростає до максимальних значень за 0,01-1 с;

- ударні – при часі навантаження меншим за 0,01с з досить нерівномірним за об'ємом напруженим станом;
- вибухові, які характеризуються особливо високою швидкістю навантаження, що викликає місцеві перевантаження і руйнування бетону.

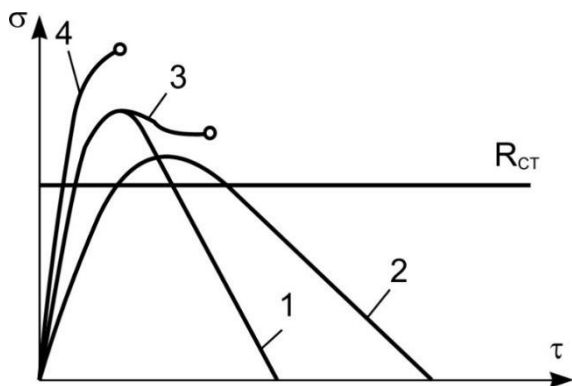


Рис. 7.19. Режими динамічного навантаження бетону (напруження σ – час τ) при яких він не зруйнувався 1, 2 і зруйнувався 3, 4

Головним показником, який визначає поведінку бетону при динамічному навантаженні служить *коефіцієнт динамічного зміцнення* $K_{д.з}$, тобто відношення міцності бетону при динамічному навантаженні до його статичної міцності. *Динамічна міцність* бетону особливо чутлива до наявності дефектів і мікротріщин у бетоні і насамперед у контактній зоні. Зі збільшенням дефектності структури бетону в міру підвищення В/Ц динамічна міцність бетону знижується більш помітно, ніж знижується його статична міцність.

Коефіцієнт динамічного зміцнення пов'язаний з часом навантаження τ залежністю типу:

$$K_{д.з} = a - b \lg \tau, \quad (7.33)$$

де τ – час навантаження;

a і b – емпіричні коефіцієнти.

При навантаженні бетону за 1с $K_{д.з}$ зростає на 15-30%, а за 0,03 с вже на 30...50%.

При тривалому навантаженні бетонний зразок може руйнуватися при напруженнях менших, ніж його граничний опір. *Границею тривалого опору бетону ($R_{\sigma\tau}$) називають найбільші напруження, які він може витримати необмежено довгий час без руйнування (десятки років і більше). Експериментально встановлено, що статичні напруження, значення яких менші приблизно $0,8R_b$, не викликають руйнування зразка при будь-якій тривалості навантаження, тому що розвиток виникаючих у бетоні мікроруйнувань згодом припиняється (ефект "самозаліковування").*

Запропоновано ряд формул, які дозволяють більш диференційовано підходити до оцінки тривалої міцності бетону. Так, для "старих" важких бетонів звичайних класів (до В30) задовільні результати дає формула:

$$R_{\sigma\tau} / R_b = 0,92 - 0,041 \lg(\tau - \tau_1), \quad (7.34)$$

де τ_1 – вік бетону в момент навантаження.

Для бетонів класів В30 і вище можна користуватися залежністю:

$$R_{\sigma\tau} / R_b = 0,351 \lg R_b + 0,175. \quad (7.35)$$

Ступінь зниження тривалої міцності залежить від тривалості і режиму попередніх силових впливів. Так, тривала міцність бетону на стиск, якщо він знаходився в умовах тривалого стиску до напруження не більше $0,6R_b$, підвищується, а на розтяг – знижується.

Хоча до теперішнього часу виконана велика кількість досліджень напружено-деформованого стану і механічної взаємодії елементів структури бетону, структурна теорія міцності бетону також як загальна теорія міцності композиційних матеріалів є далекою від завершення і активно розвивається.

7.4. Закон (правило) водоцементного відношення

Основні роботи Р. Фере, І.Г. Малюги, І.У. Самовича, а потім Д. Абрамса, М. БолOMEЯ, М.М. Беляєва, Б.Г. Скрамтаєва, Ю.М.Баженова та інших дослідників призвели до обґрунтування і широкого застосування в практичній технології закону (правила) В/Ц і заснованих на ньому розрахункових залежностей.

Залежність міцності бетону від В/Ц, яка має вирішальне значення для розрахунку складів бетону, доцільніше розглядати не як якийсь самостійний закон міцності, а як наслідок або правило, що випливає з універсальної фізичної залежності міцності твердих матеріалів від їх відносної густини або пористості. Аналіз різмаїття відомих емпіричних формул показує, що в найбільш загальному вигляді для твердих тіл цю залежність можна виразити степеневою функцією:

$$R = R_0(1 - \Pi)^n, \quad (7.36)$$

де Π – пористість;

n – показник степені, що враховує особливості структури матеріалів;

R_0 – міцність безпористого матеріалу.

При заміні пористості на величину відносної густини $d=1-\Pi$ формула (7.36) набуває виду:

$$R = R_0 d^n. \quad (7.37)$$

За даними С.М. Іцковича для матеріалів ніздруватої структури n приблизно дорівнює 2, зернистої 3...6. Існують дані про лінійне збільшення n зі збільшенням розміру пор.

Р. Фере, вперше в 1892 р. запропонував залежність міцності бетону від параметра, пропорційного відносної густині цементного тіста в бетонній суміші (критерій Фере):

$$R_{\sigma} = k \left(\frac{V_{\text{ц}}}{V_{\text{ц}} + V_{\text{в}} + V_{\text{пв}}} \right)^2, \quad (7.38)$$

де $V_{ц}$, $V_{в}$, $V_{пв}$ – абсолютні об'єми цементу, води і повітря;

k – коефіцієнт, який залежить від якості цементу, тривалості і режиму твердіння.

Формула Фере стала вихідною для проектування складів бетону з заданою міцністю. Шляхом нескладних перетворень можна ввести у формулу Фере параметр В/Ц:

$$R_{\sigma} = k \left(\frac{V_{ц}}{V_{ц} + V_{г} + V_{пг}} \right)^2 = k \frac{1}{\left(1 + \frac{V_{г} + V_{пг}}{V_{ц}} \right)^2}. \quad (7.39)$$

При $V_{пв} = 0$ формула (7.39) приводиться до виду:

$$R_{\sigma} = \frac{k}{\left(1 + \frac{V_{в}}{V_{ц}} \right)^2}, \quad (7.40)$$

де $\frac{V_{в}}{V_{ц}}$ – водоцементне відношення за об'ємом.

Закон водоцементного відношення був сформульований вперше Д. Абрамсом, який стверджував, що міцність бетону, приготованого на однакових вихідних матеріалах, не залежить від складу бетонної суміші і визначається тільки водоцементним відношенням. Обробивши результати більш ніж 50 тисяч випробувань, Д. Абрамс запропонував емпіричну формулу:

$$R_{\sigma} = \frac{k}{A^x}, \quad (7.41)$$

де k – коефіцієнт міцності;

A – сталий коефіцієнт;

x – відношення об'єму води до об'єму цементу, насипна густина якого прийнята рівною 1500 кг/м^3 .

Р. Фере розглядав встановлену ним закономірність в основному як засіб лабораторного вивчення бетону на відміну від

Д. Абрамса, який поклав її в основу методів проектування складів бетону, широко реалізованих у будівництві. У цьому полягає основна цінність роботи Д. Абрамса, хоча залежність, запропонована Р. Фере більш близька до сучасних формул міцності бетону, ніж формула Д. Абрамса.

Критерій Фере не враховував зміну структури цементного тіста в міру гідратації, що дозволило Т.К. Пауерсу надалі його видозмінити і представити як концентрацію твердих продуктів гідратації цементу в просторі, доступному для цих речовин (відношення об'єму "гелю" до сумарного об'єму "гелю" і пустот):

$$X = \frac{k_r V_{п.ц} \alpha}{V_{п.ц} \alpha + B/C} \approx \frac{0.647\alpha}{0.319\alpha + B/C}, \quad (7.42)$$

де $k_r = 2.09...2.2$ – коефіцієнт збільшення об'єму продуктів гідратації;

C – маса цементу;

$V_{п.ц}$ – питомий об'єм цементу ($V_{п.ц} = 1/\rho_{ц} = 0.319 \text{ см}^3/\text{г}$), величина обернена густині цементу;

α – частина цементу, яка пройшла гідратацію (ступінь гідратації).

Критерій Пауерса, якщо врахувати, що ступінь гідратації цементу α пов'язаний із активністю цементу, трансформується у вираз:

$$X_1 = \frac{K_1 R_{ц}}{K_2 R_{ц} + B/C}, \quad (7.43)$$

де K_1 і K_2 – емпіричні коефіцієнти.

За Пауерсом міцність при стиску зразків цементного каменю $R_{ц,к}$ різного віку, що тверділи в нормальних умовах, відповідає емпіричному рівнянню:

$$R_{ц,к} = AX^n, \quad (7.44)$$

де A – константа, яка характеризує міцність цементного гелю ($A \approx 240 \text{ МПа}$);

n – константа, яка характеризує особливості цементу ($n=2,6...3$).

Слідом за Фере і Пауерсом однозначні залежності міцності

цементного каменю і бетону від густини і близьких до неї параметрам запропоновані багатьма дослідниками.

Уточнюючи для практичних розрахунків залежність R_b Абрамса, Р. Граф і М.М. Беляєв запропонували наприкінці 20-х років минулого сторіччя формули міцності бетону типу:

$$R_b = \frac{R_c}{A(B/C)^n}, \quad (7.45)$$

де A і n – коефіцієнти (за Графом $A=4\dots 8$, $n=2$, за Беляєвим $A=3,5\dots 4$, $n=1,5$).

Графічно формулу (7.45) можна представити сімейством гіперболічних кривих (рис. 7.20). Формула не описує область характерну для недостатньо ущільнюваних жорстких сумішей, коли після досягнення екстремальних при заданому способі ущільнення значень міцність починає зменшуватися при зниженні B/C .

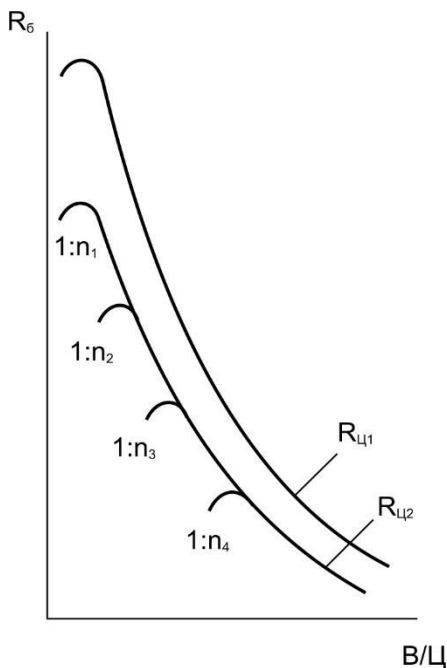


Рис. 7.20. Залежність міцності бетону від B/C та R_c : $1 : n_i$ – відношення маси цементу до маси заповнювача; $R_{c1} > R_{c2}$

Приблизно в цей же час, коли були запропоновані залежності Р. Графа і М.М. Беляєва, швейцарський дослідник М. Боломей, ґрунтуючись на залежності Р. Фере, запропонував формулу, яка стала вихідною для сімейства зручних для практики лінійних залежностей $R_{\sigma} = f(C/B)$, де C/B – цементноводне відношення:

$$R_{\sigma} = K(C/B - 0,5). \quad (7.46)$$

Формули $R_{\sigma} = f(B/C)$, показуючи приблизно гіперболічний характер зміни міцності бетону зі зміною B/C (рис. 7.21), і формули $R_{\sigma} = f(C/B)$, які описують лінійну зміну міцності зі зміною C/B , по суті близькі між собою. Дійсно, геометричною властивістю гіперболи $Y = k/X$, є здатність в координатах Y та $1/X$ виражатися прямою лінією.

У той же час Боломеєм було зазначено, що розрахункова формула (7.46) справедлива в області $C/B = 0.9 \dots 2.5$. Для загального випадку Боломей запропонував нелінійний варіант формули міцності:

$$R_{\sigma} = \left[\left(\frac{\rho_{\sigma,c}}{2.35} \right)^2 - C/B \right]^y \frac{k}{2}, \quad (7.47)$$

де $\rho_{\sigma,c}$ – густина бетонної суміші;

y – коефіцієнт, що залежить від виду цементу і змінюється в межах $1.2 \dots 2.0$;

k – коефіцієнт, що залежить від якості цементу, терміну твердіння і способу збереження.

М. Боломей вплив активності цементу пропонував враховувати опосередковано через коефіцієнт K разом з іншими факторами. У 1933 лінійна формула Боломея була удосконалена А.І. Яшвілі, у результаті вона прийняла вид:

$$R_{\sigma} = AR_{\sigma} (C/B - b), \quad (7.48)$$

де A і b – коефіцієнти.

Значення коефіцієнта А.І. Яшвілі пов'язував з якістю заповнювача. За його даними він коливається від 0,35 до 0,53. Значення коефіцієнта *b* пропонувалося зв'язувати з віком бетону: у 3 доби – 0,85, 7 – 0,70, 28 – 0,55, 60 – 0,47, 180 – 0,45 і 360 – 0,43.

Пізніше Б.Г. Скрамтаєв надав формулі М. Болоея вигляду:

для бетону на гравії:

$$R_{\sigma} = 0,5R_{\sigma} \left(\frac{C}{B} - 0,5 \right), \quad (7.49)$$

на щебені:

$$R_{\sigma} = 0,55R_{\sigma} \left(\frac{C}{B} - 0,5 \right). \quad (7.50)$$

Після обробки широких експериментальних досліджень, Б.Г. Скрамтаєв і Ю.М. Баженов запропонували залежності, які відображають у цілому нелінійний характер (рис. 7.21) залежності міцності бетону від C/B :

$$\text{при } C/B \geq 2,5 \quad R_{\sigma} = AR_{\sigma} \left(\frac{C}{B} - 0,5 \right) \quad (7.51)$$

$$\text{при } C/B \leq 2,5 \quad R_{\sigma} = A_1 R_{\sigma} \left(\frac{C}{B} + 0,5 \right) \quad (7.52)$$

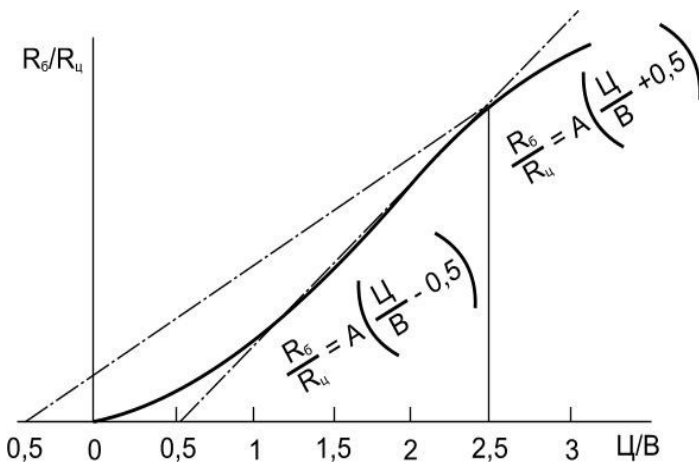


Рис. 7.21. Залежність міцності бетону від C/B

Приведені формули справедливі для бетонів з помірно жорстких і рухливих бетонних сумішей, вкладених вібрацією, при коефіцієнті ущільнення не нижче 0,98.

Залежність міцності бетону від Ц/В суворо дотримується лише за інших “рівних умов”. Багато досліджень показали вплив на міцність поряд із Ц/В легкоукладальності бетонної суміші, об’ємної концентрації цементного каменю (рис. 7.22) і ряду інших факторів. За даними Ю.М. Баженова, дійсна міцність може відрізнятись від розрахункової в 1,3...1,5 рази. Склади з великою витратою цементу при тих же значеннях В/Ц характеризуються, як правило, меншою міцністю і навпаки, більш "пісні", але достатньо ущільнені бетони мають підвищену міцність. Важливу роль відіграють також крупність, водопоглинання, характер поверхні заповнювачів, час з моменту їх подрібнення та інші фактори. Зроблено ряд спроб ускладнити залежність міцності бетону від Ц/В або В/Ц, але при цьому часто втрачається основна їх перевага – однозначність функції $R_{ст} = f(C/V)$, яка істотно спрощує процедуру розрахунку складів бетонних сумішей.

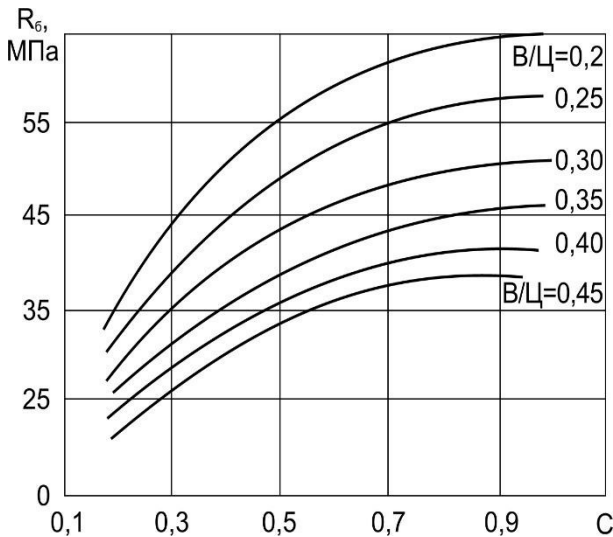


Рис. 7.22. Залежність міцності бетону від об’ємної концентрації цементного каменю

7.5. Адгезія заповнювачів і цементного каменю

Правило водоцементного відношення навіть при врахуванні іммобілізації частини води заповнювачами і їхньої пористості не може в достатньо повній мірі відбити вплив заповнювачів на міцність бетону. Заповнювачі, складаючи основну масу бетону і формуючи його структуру як композиційного матеріалу, активно впливають на міцність бетону насамперед через *міцність зчеплення (адгезію)* цементного каменю з їхньою поверхнею.

Експериментально встановлено, що міцність цементно-піщаного розчину на кварцовому піску істотно нижче міцності цементного каменю. Зниження міцності, зв'язане з уведенням піску, обумовлено розбігом деформативних властивостей компонентів розчину. Модуль деформації розчину істотно вищий ніж цементного каменю. Він зростає зі збільшенням до певної межі вмісту піску. Розчин має більшу ніж цементний камінь тріщинуватість, викликану седиментаційними явищами і температурними змінами. Застосування дробленого піску дозволяє домогтися деякого підвищення міцності розчину.

Для щільного примикання цементного тіста до поверхні заповнювача необхідно, щоб ця поверхня була гідрофільною, тобто добре змочувалася водою і водними розчинами. Лише за цієї умови можливі руйнування і видалення плівок пилу, глини, пухирців повітря, адсорбованих поверхнею заповнювача. На суцільність контакту цементного каменю з поверхнею заповнювача істотно впливає водоцементне відношення (рис. 7.23). При підвищених значеннях В/Ц за рахунок водовідділення і седиментації цементу, а також наступної контракції води під зернами крупного заповнювача утворюються пористі і послаблені зони.

На стадії ущільнення бетонної суміші повинно бути досягнуте максимальне зближення зерен заповнювача. Оптимальна товщина прошарків між зернами дрібного заповнювача, що забезпечує суцільність контакту складає 40...100 мкм.

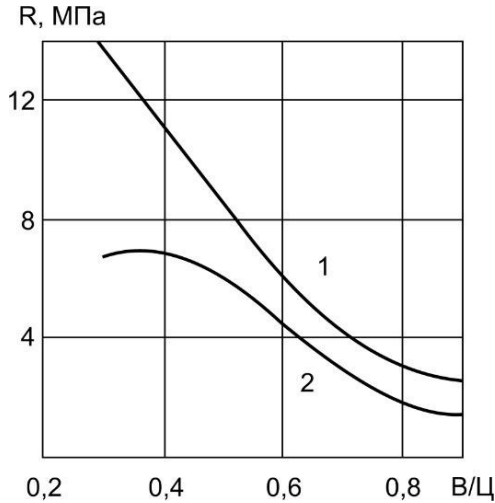


Рис. 7.23. Вплив В/Ц на величини міцності на згин цементного каменю $R_{ц.к.}$ (1) та на відрив в контактi R_k з заповнювачами (2) (вік 7 діб)

На стадії тузавлення поверхня зерен заповнювача відіграє роль підкладки, що забезпечує утворення кристалічних зародків. Інтенсивність зародкоутворення визначається ступенем гідрофільності і адсорбційною здатністю поверхні-підкладки. Розміри зародків кристалів, представлених переважно гідросилікатами кальцію, на поверхні заповнювача збільшуються швидше ніж у міжзерновому просторі. Це призводить до збільшення щільності контактного шару цементного каменю. У дослідях Е.Р. Пінуса максимальна мікротвердість була встановлена для цементного каменю, який безпосередньо примикає до поверхні зерен кварцового заповнювача, і її значення досягали 2300 МПа. В міру віддалення від поверхні кварцової підкладки мікротвердість цементного каменю знижувалася до 400...450 МПа (рис. 7.24).

Прямі визначення міцності зчеплення зерен заповнювача (кварцу й інших неактивних мінералів) з цементним каменем дають результати в межах від 0,6 до 1,0 МПа. Зчеплення цементного каменю із зернами хімічно активних мінералів і насамперед $CaCO_3$ дозволяє збільшити міцність у 1,5...3 рази.



Рис. 7.24. Зміна мікротвердості цементного каменю в розчині в залежності від відстані між зернами піску

Певною хімічною активністю стосовно компонентів цементного каменю і насамперед $\text{Ca}(\text{OH})_2$ володіє і ряд інших мінералів, що входять у заповнювачі.

Механічне зчеплення зумовлене проникненням цементного каменю в заглиблення поверхні заповнювача. При максимально розвинутому рельєфі поверхні заповнювача міцність зчеплення може збільшуватися приблизно в 4 рази в порівнянні зі зчепленням цементного каменю з зерном заповнювача у вигляді гладкої кулі. Майже повне усунення зчеплення між щебенем і цементним каменем, досягнуте покриттям поверхні щебеню шаром асфальтового лаку, знижувало міцність бетону при стиску в місячному віці в 2...2,5 рази (рис. 7.25). Заміна піску слюдою також знижує міцність розчинів у кілька разів. Зі збільшенням шорсткості поверхні заповнювача міцність бетону класів В15...В25 зростає до 30%, а більш високих класів до 50%.

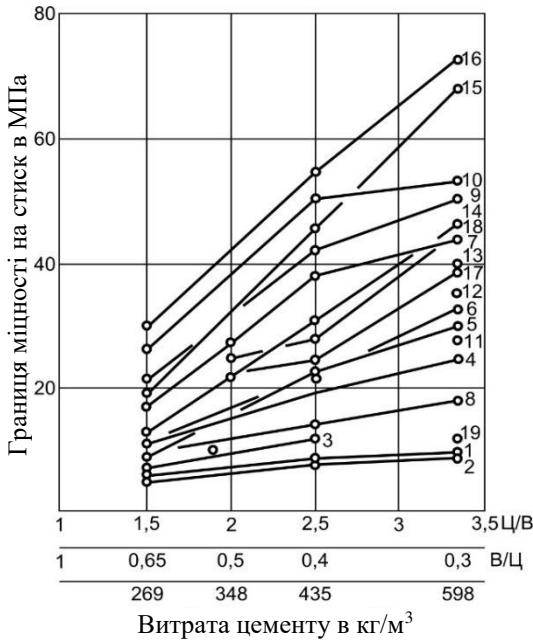


Рис. 7.25. Міцність бетону на щебені з різних матеріалів залежно від Ц/В (за С.С. Гордоном): 1 – керамзит чистий; 2 – керамзит, покритий парафіном; 3 – кварцовий піщаник; 4 – скло гладке; 5 – скло матове з рельєфом висотою 10 мкм; 6 – скло матове з рельєфом висотою 35 мкм; 7 – граніт гніванський чистий; 8 – граніт гніванський, покритий лаком; 9 – кlinkер трирічного віку; 10 – кlinkер у віці 2 місяців; 11 – сталеві кулі поліровані діаметром 25 мм; 12 – те ж, діаметром 10 мм; 13 – те ж, діаметром 10 мм; 14 – те ж, шорсткі; 15 – сталеві відрізки гладкої арматурної сталі; 16 – те ж, профільованої арматурної сталі; 17 – розчинний камінь; 18 – цементний камінь; 19 – сталеві кулі шорсткі, покриті тонким шаром парафіну

За даними НДІЗалізобетону для бетонів високих і середніх марок приблизно 40% загальної міцності формується за рахунок адгезійного зчеплення розчинного каменю зі щебенем; 20% – за рахунок механічного зчеплення, викликаного мікрорельєфом поверхні щебеню. Для бетонів низьких класів (міцність розчинової частини менше 20 МПа) більше половини загальної міцності дає зчеплення. Ріст зчеплення досягається в першу чергу

зближенням цементних зерен із заповнювачами, чому сприяють зниження В/Ц, ступеня водовідділення і нерівномірного осідання бетонної суміші. Підвищене зчеплення з розчиновим каменем досягається при використанні пористих легких заповнювачів.

До числа радикальних заходів, які сприяють поліпшенню зчеплення, відносяться використання добре перемішаних і ущільнених жорстких і особливо жорстких сумішей, що відрізняються практично відсутністю водовідділення.

Величина міцності зчеплення істотно зменшується зі збільшенням розмірів заповнювача, що можна пояснити збільшенням впливу усадки, а також процесами водовідділення і контракції в бетонній суміші.

Вплив форми і рельєфу поверхні заповнювача на відносну величину зчеплення за даними Б.М.Виноградова наведений на рис. 7.26.

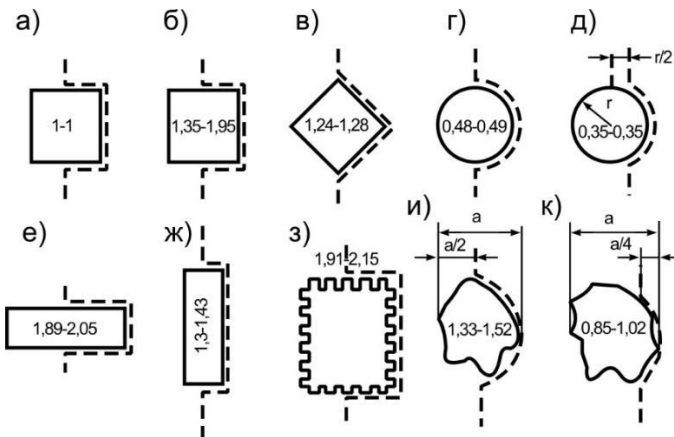


Рис. 7.26. Вплив форми зерна заповнювача та положення поверхні руйнування на відносну величину зчеплення з розчином: цифри всередині зерен – відносна величина зчеплення; пунктирна лінія – поверхня руйнування; а – куб з гладкими гранями; б – куб з двома хвилястими гранями; в – куб з гладкими гранями, повернутий на 45°; г – гладка куля; д – гладка куля зі змішаною поверхнею руйнування; е – призма з двома хвилястими гранями, розташованими пліском; ж – те ж, стійма; з – куб з правильним макрорельєфом на всіх гранях; и – зерно неправильної форми; к – те ж, зі зміщеною поверхнею руйнування

Відповідно до існуючої класифікації зерна щебеню (гравію) за їхньою формою поділяються на кубоподібні (відношення довжини до товщини менше 2), неправильні (від 2 до 3) і лещадні (3 і більше). Міцність бетону знижується зі збільшенням у щебені вмісту зерен лещадної форми від 25 до 50% і більше, що пояснюється негативним впливом останніх на легкоукладальність бетонної суміші і, як наслідок, на її ущільнення.

Адгезія твердих тіл залежить від величини їхньої поверхневої енергії, яка визначається міцністю кристалічних ґраток, а також властивостями середовища, яке оточує тіло. Встановлена можливість підвищення активності щебеню і піску за допомогою різних технологічних способів. Збільшення поверхневої енергії досягається при механохімічній обробці матеріалів, розриві міжатомних зв'язків. Нові свіжоутворені поверхні заповнювача при його подрібненні й інших способах механічної обробки мають більш високі значення поверхневої енергії, що обумовлює їхню підвищену адгезійну активність. Застосування свіжеподрібненого щебеню за даними О.Г. Ольгінського і Ю.М. Мірошника підвищує міцність бетону на стиск до 20%, на розтяг і згин – до 30%. Для одержання високоміцного бетону можливе повторне подрібнення щебеню безпосередньо перед виготовленням бетонних сумішей. При цьому руйнується пилювато-глиниста плівка на зернах, розкриваються нові поверхні, що сприяє підвищенню міцності бетону.

Адсорбція подрібненими заповнювачами парів води і вуглекислого газу з повітря і насичення некомпенсованих молекулярних сил призводить до "старіння" їхньої поверхні і служить певною перешкодою утворенню надійних адгезійних контактів. У зв'язку з цим ефективно створення на зернах заповнювача первинного контактного шару структурованого зв'язуючого. З цією метою кварцовий пісок можна обробляти вапном у бігунах. Це підвищує міцність бетону на згин до 25%. Спільний помел цементу і піску також сприяє інтенсифікації процесів структуроутворення в контактних зонах.

Одним зі шляхів активізації заповнювачів є створення

оптимального рельєфу їхньої поверхні. Збільшення шорсткості заповнювача не тільки сприяє механічному заклинюванню зв'язуючого, але і підвищує площу поверхні контакту. Збільшення адгезійної міцності в цьому випадку йде і за рахунок поліпшення умов змочування, оскільки кут змочування на реальній твердій поверхні Θ' залежить від *коефіцієнта шорсткості* k – відношення дійсної площі поверхні до поверхні ідеального гладкого зерна:

$$\cos\Theta' = k \cos\Theta, \quad (7.53)$$

де Θ' – кут змочування на поверхні ідеальної гладкої кулі.

Змочувальна рідина розтікається по твердій поверхні за умови: $k \cos\Theta > 1$.

Зчеплення цементного каменю з заповнювачами істотно послаблюється присутністю в останніх плівок глинистих мінералів і гідроксидів заліза. Присутність зазначених домішок у тонких фракціях призводить до збільшення водопотреби бетонних сумішей, що також негативно позначається на міцності бетону. Травлення заповнювачів кислотними або лужними розчинами сприяє як створенню розвинутого мікрорельєфу заповнювачів, так і одночасно очищенню їхньої поверхні. Крім того, обробка заповнювачів певними розчинами призводить до зміни їхнього поверхневого заряду, що також впливає на їх реакційну здатність. У дослідях О.Г. Ольгінського і Ю.М. Мірошника обробка заповнювачів з кислих порід (кварциту, граніту) слабкими розчинами кислот або солей дозволила підвищити міцність зчеплення між зернами заповнювача і цементним каменем на 20...30%, а міцність бетону - більш ніж на 20%.

Активацію адгезійної здатності заповнювачів за рахунок збільшення їхньої вільної поверхневої енергії можна досягти впливом електричних і магнітних полів, ультразвуковою обробкою. Під дією зовнішнього електричного поля молекули й іони, які складають тверді тіла, поляризуються, що сприяє збільшенню адгезійної міцності. Адгезії часток сприяє також зменшення кута змочування під впливом електричного заряду.

Існують позитивні результати впливу електроіскрового розряду при подрібненні щебеню на хімічну активність його поверхні. Міцність на згин зразків на кварцитовому і вапняковому щебені при електрогідравлічному подрібненні гірських порід зросла більш ніж на 20%.

Деякими дослідниками зроблені спроби врахувати безпосередньо міцність зчеплення цементного каменю (розчину) у розрахунках міцності бетону.

На основі теоретичного аналізу умов синтезу міцності бетону О.П. Мчедлов-Петросян запропонував формулу:

$$R_6 = kA \frac{C}{V} (\alpha + \frac{C}{V}), \quad (7.54)$$

де k – емпіричний коефіцієнт, звичайно менший одиниці і обумовлений відношенням нормального розтягуючого зусилля цементного каменю, (когезійна міцність) до величини розривного зусилля при відриві цементного каменю від заповнювача (адгезійна міцність);

α – величина, яка обумовлена видом цементу і рівна відношенню середніх енергій зв'язку О-Н і Са-О (95:116=0,818);

A – експериментально обумовлений параметр.

На підставі аналізу двохкомпонентних структур І.М. Грушко запропонував міцність бетону в загальному виді описати формулою:

$$R_6 = A_1 A_2 A_3 R_{ц} = A_1 A_2 K (\frac{C}{V} - C) R_{ц}, \quad (7.55)$$

де $R_{ц}$ – активність цементу;

A_1, A_2, A_3 – коефіцієнти, що враховують вплив макро-, мезо- і мікроструктури на міцність бетону.

Коефіцієнт впливу A_1 є узагальненим показником макроструктури і залежить від властивостей і кількості щебеню в суміші. Значення коефіцієнта мезоструктури A_2 визначаються якісними особливостями піску. Коефіцієнт мікроструктури $A_3 = K(\frac{C}{V} - C)$ залежить від режиму твердіння, мінералогічного складу цементу і виду добавок, які вводяться в бетонну суміш. При даному $\frac{C}{V}$ його можна знайти, визначивши значення коефіцієнтів K і C .

Певний вплив на міцність бетону здійснює зерновий склад заповнювачів, характеристиками яких є гранична крупність, кількість фракцій і вміст кожної з них у загальній масі заповнювачів. Зазначені характеристики впливають на міцність бетону як прямо, змінюючи його структуру і фізико-механічні параметри, так і побічно через зміну водопотреби бетонних сумішей.

Збільшення крупності заповнювача зменшує загальну водопотребу бетонної суміші і при постійному В/Ц призводить до економії цементу. Разом з тим при зниженні граничної крупності заповнювачів підвищується однорідність бетону і збільшується адгезійне зчеплення заповнювачів з цементним каменем.

Певний негативний вплив підвищення крупності заповнювачів пов'язане із седиментаційними явищами, що ведуть до послаблення бетону за рахунок утворення водних прошарків під заповнювачами.

При достатньому зчепленні з розчиною складовою збільшення змісту крупного заповнювача в бетонній суміші до визначеної межі при незмінному В/Ц підвищує міцність бетону (рис. 7.27).

Для бетону з контактною або поровою структурою при дії стискаючого навантаження зусилля концентруються на більш жорстких елементах структури, тобто на зернах крупного заповнювача. Ступінь концентрації залежить від співвідношення модулів пружності розчину і крупного заповнювача. В міру зменшення вмісту крупного заповнювача і збільшення товщини прошарків розчину утворюється *базальна структура* (структура з плаваючим заповнювачем) і зменшується ступінь концентрації напружень. Вплив крупного заповнювача на міцність для такої структури стає практично невідчутним.

Поряд з відносним вмістом крупного заповнювача і розчину на міцність бетону впливає безпосередньо частка піску в суміші заповнювачів (r).

Ріст вмісту піску, особливо при низьких В/Ц, приводить до швидкого зниження міцності розчиннової складової бетону. У багатьох роботах встановлена наявність оптимальної величини r ,

при якій в умовах постійної витрати цементу досягається максимально можлива міцність бетону.

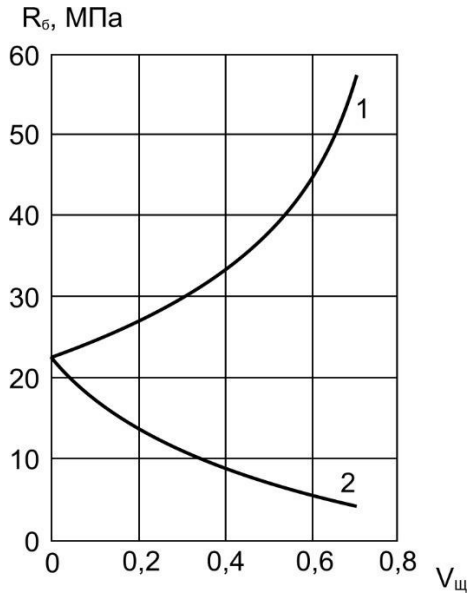


Рис. 7.27. Вплив частки щебеню в об'ємі бетону на граничне напруження одноосного стиску при повному зчепленні та за його відсутності: 1 – повне зчеплення щебеню з розчином; 2 – зчеплення повністю відсутнє

7.6. Вплив умов і тривалості твердіння

Зміна міцності бетону в часі так само як зміна його інших технічних властивостей залежить від мінералогічного і речовинного складу цементу, структури і складу бетону, умов його твердіння. Підвищення міцності бетону в часі обумовлено зниженням його пористості, збільшенням ступеня гідратації цементу і проходженням ряду процесів, що призводять до збільшення як когезії часточок цементу між собою, так і адгезії їх до заповнювачів бетону.

Для орієнтовного прогнозування росту міцності бетону в

часі може бути використане приблизно лінійне співвідношення між міцністю R_n і логарифмом тривалості твердіння n при $n \geq 3$ діб і $t = 15 \dots 20^\circ \text{C}$ (формула Б.Г. Скрамтаєва):

$$R_n = R_{28} \frac{\lg n}{\lg 28}. \quad (7.56)$$

Розрахункові коефіцієнти росту міцності бетону, отримані за формулою (7.56), приведені нижче:

доба	3	7	14	28	90	180	365
коефіцієнти	0,33	0,58	0,79	1,0	1,35	1,56	1,77

О.В. Саталкін, ґрунтуючись на логарифмічному законі наростання міцності бетону, запропонував модифікувати формулу (7.59) і враховувати два значення міцності бетону R_{n_1} і R_{n_2} в два строки твердіння:

$$R_n = R_{n_1} + \frac{(R_{n_2} - R_{n_1})(\lg n - \lg n_1)}{\lg n_2 - \lg n_1}. \quad (7.57)$$

У формулі (7.57) усувається допущення, що міцність бетону у віці однієї доби є нулевою ($\lg 1=0$) і представляється можливість додатково врахувати вплив особливостей цементу та інших факторів на швидкість твердіння бетону.

Для бетонів на сучасних цементах логарифмічна залежність (7.56) дає, як правило, занижені показники міцності для початкових строків твердіння (до 28 діб) і завищені для пізніх термінів твердіння.

Для попередніх розрахунків зміни міцності бетону бажане використання узагальнених емпіричних коефіцієнтів, диференційованих для різних цементів (табл. 7.4).

Ріст міцності бетону значною мірою визначається температурно-вологісними умовами твердіння.

Достатня вологість бетону необхідна для нормального

протікання процесів гідратації і структуроутворення. Разом з тим, при водонасиченні міцність бетону як і будь-яких інших кам'яних матеріалів знижується.

Таблиця 7.4

Коефіцієнти наростання міцності бетону на різних цементах

Вид цементу	Коефіцієнт міцності бетону у віці, діб.			
	7	28	90	180
Портландцементи:				
Алітові	0.65-0.75	1.00	1.10-1.25	1.30-1.40
Звичайні	0,60...0,70	1,0	1,15...1,35	1,30...1,50
Белітові	0.55-0.65	1.00	1.30-1.40	1.45-1.60
Шлакопортландцементи на:				
кислих шлаках	0.40-0.50	1.00	1.40-1.65	1.60-2.00
основних шлаках	0.40-0.50	1.00	1.35-1.65	1.55-1.90
Пуццоланові портландцементи:				
з добавкою туфу	0.50-0.60	1.00	1.45-1.75	1.55-1.90
з добавкою опоки	0.50-0.60	1.00	1.25-1.55	1.40-1.65

К.А. Мальцов запропонував лінійну залежність міцності бетону при стиску і розтягу від вологості:

$$R_w = R_{W_0} \left(1 - \frac{W - W_0}{a} \right), \quad (7.58)$$

де R_w і R_{W_0} – міцність бетону при вологості рівній відповідно W і W_0 ;

a – емпіричний коефіцієнт, що залежить від складу бетону, його структурних характеристик та інших факторів.

Зі зниженням температури і особливо наближенням її до 0°C твердіння бетону різко сповільнюється, що особливо суттєво

позначається в ранньому віці. Середні значення швидкості наростання міцності бетону при зміні температури від 40 до -3°С наведені за даними С.А. Миронова в табл. 7.5.

Таблиця 7.5

Середні значення швидкості наростання міцності бетону, %

№ п.п	Вік бетону, діб	Середня температура бетону в конструкції, °С											
		-3		0		5		10		20		40	
		Цемент											
		Б	В	Б	В	Б	В	Б	В	Б	В	Б	В
1	1/2	-	-	2	2	4	4	6	6	10	14	25	30
2	1	2	4	5	6	9	12	12	14	22	28	53	55
3	3	8	10	18	22	25	32	35	40	50	60	85	90
4	5	14	17	28	35	38	46	50	55	65	70	98	98
5	7	18	20	37	43	48	53	56	60	75	80	100	102
6	14	20	25	51	59	67	72	72	80	87	92	-	-
7	28	25	30	70	75	84	85	93	93	100	100		

Примітка: Б – цемент Белгородського заводу (С₃А<6%), В – те ж Воскресенського заводу (С₃А>6%).

Темп росту міцності залежить від виду і марки цементу, класу бетону.

Замерзання в бетоні води відбувається не при температурі рівної 0° С, а значно нижче. Температура замерзання води залежить від радіуса пор, у яких вона знаходиться. Основна маса льоду утворюється при зниженні температури до -5...-10° С. У цьому діапазоні температур йде інтенсивне льодоутворення за рахунок замерзання механічно зв'язаної води, що утримується в макропорах радіусом більше 0,1 мкм. При подальшому зниженні температури від -10 до -40° С кількість замерзаючої води збільшується незначно за рахунок замерзання її в капілярах радіусом менше 0,1 мкм.

Значну роль у зниженні міцності бетону при заморожуванні його в ранньому віці відіграє ослаблення зчеплення між розчиною частиною бетону і зернами крупного

заповнювача. Основна причина порушення спільної роботи крупного заповнювача і розчинової складової полягає в тому, що зерна крупного заповнювача мають більш високу густину чим розчин. Температура заповнювачів при зимовому бетонуванні, як правило, нижча ніж у розчині і волога з останнього надходить до їх поверхні. При замерзанні води на поверхні заповнювача утворюється крижана плівка.

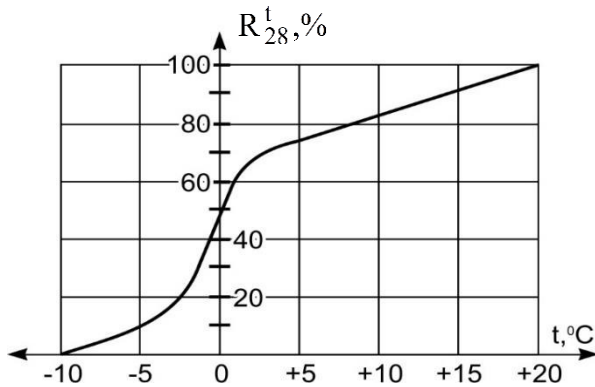


Рис. 7.28. Наростання міцності свіжоприготованого бетону протягом 28 діб при температурах від +20 до -10°C (в % від R_{28})

Раннє заморожування бетону (особливо до кінця тужавлення цементу) значно збільшує загальну пористість бетону. Нижче приведені дані С.А. Миронова про зміну загальної пористості ($\text{см}^3/\text{г}$) зразків бетону, які були піддані ранньому заморожуванню, витримані на морозі 3 доби і тверділи після відтавання 28 діб в нормальних умовах.

Вік бетону до заморожування,

год	0	0	3	9	12	24	24	72	28 діб
Температура заморожування	-2	-20	-20	-20	-20	-20	-2	-20	норм.
Сумарна пористість, $\text{см}^3/\text{г}$	0,077	0,098	0,111	0,080	0,070	0,057	0,05	0,043	0,055

Т.зв. "критична міцність", після досягнення якої заморожування не наносить істотної шкоди структурі, що формується, для бетону класів В7,5 і В12 складає не менше 50% проектної, В15 і В25 не менше 40%, В30 і В40 не менше 30%. Задача будь-якого способу зимового бетонування полягає в запобіганні замерзанню бетону до набуття ним критичної міцності, яка забезпечує необхідний опір тиску льоду. Твердіння бетону протягом необхідного терміну до заморожування забезпечується за рахунок використання власної екзотермії і при додатковій подачі тепла ззовні. Часто обидва напрямки комбінуються для досягнення необхідного ефекту.

На збереження і використання екзотермії бетону спрямований *спосіб термосу*, тобто твердіння бетону в умовах теплової ізоляції, найбільш ефективний при бетонуванні масивів і підземних споруд. При використанні швидкотверднучих цементів і ефективних теплоізоляційних матеріалів спосіб термосу застосовується і при бетонуванні конструкцій середньої масивності. Для підвищення внутрішнього запасу тепла в бетоні підігривають воду замішування, а в деяких випадках і інші вихідні матеріали, розігривають бетонну суміш електричним струмом.

Для визначення необхідної тривалості остигання конструкції, яка бетонується (τ), до моменту досягнення визначеної кінцевої температури застосовують формулу, виведену з рівняння теплового балансу:

$$\tau = \frac{C\rho_{\text{б}}(t_{\text{б.п}} - t_{\text{б.к}}) + q_{\text{ц}}\Pi}{KM_{\text{п}}(t_{\text{б.сп}} - t_{\text{п}})}, \quad (7.59)$$

де C – питома теплоємність кДж/(кг·°С);

$\rho_{\text{б}}$ – середня густина бетону, кг/м³;

$t_{\text{б.п}}$, $t_{\text{б.к}}$, $t_{\text{б.сп}}$ і $t_{\text{п}}$ – відповідно початкова температура бетонної суміші перед укладанням у конструкцію; кінцева температура бетону, до якої здійснюється розрахунок тривалості остигання; середнє значення температури бетону за час остигання і температура зовнішнього повітря, °С;

$q_{\text{ц}}$ – тепловиділення 1 кг цементу за час остигання бетону, кДж;

Ц – витрата цементу на 1 м³ бетону, кг;

К – коефіцієнт теплопередачі опалубки, Вт/(м²·С);

М_п – модуль поверхні остигаючої конструкції, тобто відношення площі поверхні охолодження до об'єму, м⁻¹.

Найбільш розповсюдженим способом зовнішнього обігріву бетону при зимовому бетонуванні є *електротермообробка* монолітних конструкцій. Розроблені і застосовуються на практиці електродний прогрів у т.ч. попередній електророзігрів бетонних сумішей; нагрів в електромагнітному полі (індукційний); обігрів різними електронагрівальними пристроями (контактний, конвекційний, у тому числі інфрачервоним випромінюванням).

Принцип використання електричного струму для прогріву бетону і залізобетону заснований на законі Джоуля-Ленца:

$$Q = 3600I^2R\tau, \quad (7.60)$$

де Q – кількість теплоти, яка виділяється при проходженні струму, кДж;

I – сила струму, А;

R – опір бетону, що прогрівається, Ом;

τ – час проходження струму, год.

Вибір того чи іншого способу електропрогріву бетону залежить від розміру і конфігурації конструкції, характеру армування, наявного устаткування та ін.

Ефективним способом забезпечення твердіння бетону при від'ємних температурах є *введення хімічних добавок – електролітів*.

При введенні хімічних добавок, які знижують точку замерзання рідкої фази, гідратація і тепловиділення цементу відбуваються при більш низьких від'ємних температурах (рис. 7.29), що широко використовується в практиці зимового бетонування. Додавання, наприклад, безводного хлориду кальцію в кількості 1...7% води замішування знижує температуру замерзання на 0,4...3,4° С.

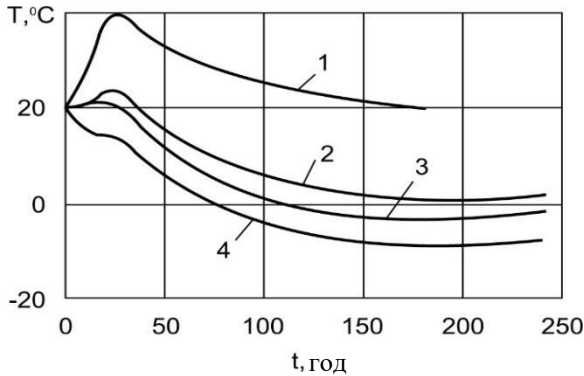


Рис. 7.29. Зміна температури бетону при його термосному твердінні:
 1 – без добавок, 20° С; 2 – з добавкою 6% нітриту натрію (НН), 0° С;
 3 – те ж, -5° С; 4 – з добавкою 14% НН, -10° С

Зміна температури замерзання води ΔT_1 залежно від молярної концентрації розчиненої речовини (C_d) описується рівнянням:

$$\Delta T_1 = K_{кр} i C_d, \quad (7.61)$$

де $K_{кр}$ – криоскопічна стала;

i – коефіцієнт, який враховує ступінь дисоціації добавки.

Бетони з протиморозними добавками застосовують за умови набору ними критичної міцності до замерзання не менше 5 МПа, а при підвищених вимогах до морозостійкості і водонепроникності - не менше 50% проектної міцності. Концентрація добавок, які розчиняються у воді замішування, вибирається залежно від середньої розрахункової температури твердіння. Вона може коливатися для різних добавок від 3 до 10% і більше від маси цементу.

Протиморозні добавки можна розділити на дві групи:

1) добавки, які знижують температуру замерзання рідкої фази та істотно не впливають на тужавлення і швидкість твердіння цементу (нітрит натрію, хлорид натрію, водні розчини аміаку та ін.); 2) добавки, які поєднують в собі здатність до сильного прискорення процесів тужавлення і твердіння цементів з хорошими антифризними властивостями (поташ, суміші хлориду

кальцію з хлоридом натрію, нітритом натрію, сечовиною й ін.).

Крім цих основних двох груп в окремих випадках при зимовому бетонуванні використовують речовини зі слабкими антифризними властивостями, але такі, що сприяють швидкому утворенню мікрокапілярної структури цементного каменю і викликають сильне тепловиділення (сульфати алюмінію, заліза та ін.).

Усереднені дані щодо наростання міцності бетону з основними протиморозними добавками при від'ємних температурах приведені за даними НДІЗБ в табл. 7.6.

Позитивному впливові протиморозних добавок на міцність бетону сприяє поліпшення при їхньому введенні порової структури цементного каменю, контакту із заповнювачами і підвищення ступеня гідратації.

Протиморозні добавки застосовують як при відкритому твердінні конструкцій, так і в сполученні з їх термосним витримуванням. В останньому випадку остигання бетону відбувається повільно і досить тривалий час він зберігає додатню температуру.

При використанні електрообігріву протиморозні добавки скорочують тривалість твердіння і витрату енергії. Крім того, вони підвищують електропровідність рідкої фази і знижують температуру обігріву.

Підвищення температури при твердінні прискорює хімічні реакції гідратації, що позитивно впливає на ріст міцності бетону. Різде прискорення процесів твердіння бетонів настає при температурах 70...95° С (табл. 7.7) і особливо при 170...200° С (рис. 7.30). Однак, при недостатчі води в бетоні вплив підвищених температур сповільнює процес гідратації, знижує міцність бетонів. При повному випаруванні води процес твердіння припиняється. Позитивний вплив підвищених температур на швидкість твердіння бетонів став основою розробки і широкого застосування в технології залізобетонних конструкцій *тепловологісної обробки*. Бетон нагрівають за допомогою пари, електроенергії, інфрачервоних променів та ін. При температурах більших 100° С тепловологісну обробку ведуть в автоклавах і спеціальних герметичних формах.

Таблиця 7.6

Наростання міцності бетону на портландцементі з протиморозними добавками

Добавка	Температура твердіння бетону, °С	Міцність при стиску, % марочної, при твердінні на морозі, діб			
		7	14	28	90
НН, ННК	-5	30	50	70	90
	-10	20	35	55	70
	-15	10	25	35	50
ХК+ХН	-5	35	65	80	100
	-10	25	35	45	70
	-15	15	25	35	50
	-20	10	15	20	40
НКМ, НК+М, ННК+М	-5	35	50	80	100
	-10	20	35	60	80
	-15	15	25	35	60
	-20	10	20	30	50
ХК+НН	-5	40	60	90	105
	-10	25	40	65	90
	-15	20	35	45	70
	-20	15	30	40	60
	-25	10	15	25	40
ННХК, ННХК+М	-5	50	70	95	105
	-10	30	45	70	90
	-15	20	35	45	70
	-20	15	30	40	60
	-25	10	15	25	40
Поташ	-5	50	65	75	100
	-10	30	50	70	90
	-15	25	40	65	80
	-20	20	35	55	70
	-25	15	30	50	60

Примітка: Протиморозні добавки: ХН – хлорид натрію; ХК – хлорид кальцію; НН – нітрит натрію; ННК – нітрит-нітрат кальцію; М – сечовина; НК – нітрит кальцію; НКМ – нітрат кальцію із сечовиною; ННХК – нітрит-нітрат-хлорид кальцію.

Таблиця 7.7

Ріст міцності важкого бетону після теплової обробки
(дані НДІЗБ)

Клас бетону	Ц/В	Загальний цикл тепловий обробки, годин	Міцність бетону, % від 28-добової, після закінчення теплової обробки при 80° С через, годин			
			0,5	4	12	24
В15	1,5...1,3	5	20...30	30...40	34...44	38...48
		7	33...43	40...50	43...53	48...58
		9	41...51	47...57	50...60	55...65
		11	47...57	52...62	55...65	60...70
		13	52...62	56...66	60...70	62...72
		16	55...65	58...68	62...72	63...74
		20	57...67	60...70	63...73	65...75
В25	2...1,7	5	28...38	35...45	38...48	41...51
		7	38...48	45...55	48...58	50...60
		9	47...57	52...62	55...65	58...68
		11	52...62	57...67	60...70	63...73
		13	56...66	60...70	64...74	66...76
		16	60...70	63...73	66...76	68...78
		20	62...72	65...75	68...78	70...80

Для одержання довговічного бетону важливо звести до мінімуму його деформації при температурному впливі. Залишкові деформації мають місце при недостатньому попередньому витримуванні бетону до теплової обробки, підвищеній швидкості підйому температури і її зниження після відключення подачі пари. Багаторічні дослідження, виконані в НДІЗБ (С.А. Миронов, Л.О. Малініна), показали необхідність попереднього витримування сформованих виробів до початку теплової обробки не менше 1...2 год. Допустима максимальна швидкість підйому температури пропарювання при вільному волого- і теплообміні і наявності відкритих поверхонь для немасивних виробів складає 30...35°С/год. З підвищенням масивності виробів і вмісту бетонної суміші швидкість

підйому температури повинна знижуватися. Так само як і швидкість підйому температури, швидкість остигання не повинна перевищувати $30...40^{\circ}\text{C}/\text{год}$, при цьому не допускається висушування бетону. Плавний підйом температури та її зниження, які запобігають виникненню значних температурних градієнтів і напружень, особливо важливі для виробів, до яких висувають підвищені вимоги по морозостійкості.

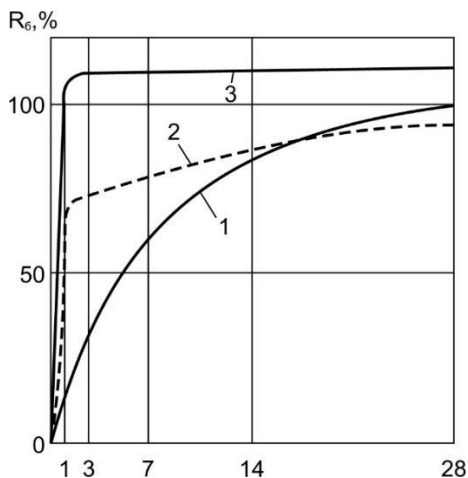


Рис. 7.30. Зростання міцності бетону в часі:

1 – нормальні умови твердіння; 2 – пропарювання при атмосферному тиску і температурі 80°C ; 3 – запарювання в автоклаві

Оптимальна температура пропарювання бетонів на портландцементі $80...85^{\circ}\text{C}$, більш висока температура приводить до зниження кінцевої міцності, що особливо відчутне для бетонів з рухливих сумішей з підвищеним В/Ц. Для бетонів на композиційних цементах оптимальна температура пропарювання підвищується до $95...100^{\circ}\text{C}$.

При автоклавній обробці вироби твердіють при тиску водяної пари $0.9...1,3\text{ МПа}$ і температурі відповідно $175...195^{\circ}\text{C}$. З огляду на те, що за таких умов вода в бетоні зберігається в рідкій фазі, створюються умови для прискореного твердіння бетону, набуття ним високої міцності вже через $1...2$ год його

ізотермічного прогріву. Величина температурних перепадів у бетоні при автоклавній обробці залежить від інтенсивності підйому і зниження тиску пари. Небезпека виникнення тріщин при розвитку температурних напружень підвищується при обробці виробів великої товщини, суцільного перерізу або з ніздрюватих бетонів з підвищеним водовмістом.

Ефективним технологічним прийомом регулювання виходу міцності бетонів при $C/V = \text{const}$ є введення в бетонну суміш добавок прискорювачів твердіння.

Для сучасного виробництва бетонних і залізобетонних виробів актуальним є максимально можливе зниження енерговитрат. Поряд зі зменшенням тепловтрат найважливіше значення для економії паливно-енергетичних ресурсів набуває розвиток *енергозберігаючих технологій*: застосування високоміцних і швидкотверднучих цементів, введення хімічних добавок, зниження температури і тривалості нагрівання, нагрів бетону електричним струмом та у середовищі продуктів згоряння природного газу, застосування безпрогрівних методів і т.д.

Прискорювати пропарювання необхідно методами, які не ведуть до перевитрати цементу, – уведенням прискорювачів твердіння, формуванням з гарячих сумішей, двохстадійною тепловою обробкою, використанням ефекту, слідуючого за пропарюванням наростання міцності та ін.

7.7. Деформативні властивості

Деформації бетону виникають при твердінні, експлуатації й випробуванні бетону. Величина деформацій і характер їх розвитку обумовлюють об'ємно-напружений стан бетону й залежать від особливостей навантаження бетону в конструкціях і спорудах, його структури й складу, властивостей окремих компонентів, впливу навколишнього середовища.

Деформації бетону можуть бути розділені на дві групи:

- 1) ті, що виникають при дії зовнішнього навантаження (силові);
- 2) обумовлені здатністю бетону змінювати об'єм під впливом зміни температури, вологості навколишнього середовища, різних фізико-хімічних процесів (власні).

Деформації першого типу можливі при одноразовій дії короткочасного навантаження, також при багаторазовому й тривалому навантаженні.

Деформації бетону при короткочасному навантаженні.
Поведінка бетону в конструкціях значною мірою визначається його пружно-пластичними деформаціями.

При одноразовому завантаженні бетону короткочасним навантаженням виникають первинні (початкові) деформації бетону, які складаються звичайно із *пружної* й *пластичної* складових.

Повна деформація бетону (рис. 7.31) у певний момент часу ε_τ становить:

$$\varepsilon_\tau = \varepsilon_n + \varepsilon_{пл} + \varepsilon_{ус}, \quad (7.62)$$

де ε_n – пружна деформація;

$\varepsilon_{пл}$ – пластична деформація;

$\varepsilon_{ус}$ – деформація усадки.

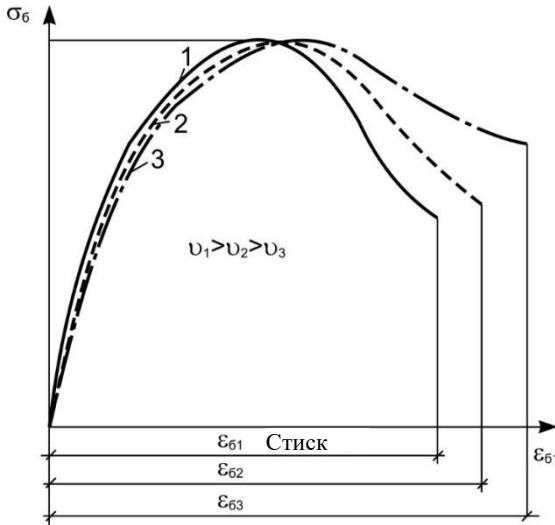


Рис. 7.31. Діаграми $\sigma_\varepsilon - \varepsilon_\varepsilon$ бетону при навантаженні зразка з постійною швидкістю росту деформацій: криві 1, 2, 3 відповідають швидкостям ν_1, ν_2, ν_3

Бетон не підкоряється закону Гука і має діаграму стиску криволінійного виду (рис.7.31), причому кривизна збільшується з ростом напружень.

Після розвантаження пружні деформації відновлюються повністю, а пластичні - частково (близько 10%) через якийсь час (деформації пружної післядії). Інша частина пластичних деформацій зветься залишковими. При багаторазовій дії навантаження відбувається накопичення пластичних деформацій і при досягненні граничних величин настає руйнування.

При навантаженні різних матеріалів у механіці суцільних середовищ прийнято розглядати у вигляді констант дві характеристики пружності: відношення напруження до величини деформації – *модуль пружності* E_6 і коефіцієнт поперечної деформації μ (*коефіцієнт Пуассона*). Для бетону ці характеристики змінюються в процесі навантаження й у міру підвищення рівня напружень σ , мають місце все більші відхилення об'ємної деформації θ від закону пружної зміни об'єму матеріалу:

$$\theta = \frac{3\sigma(1 - 2\mu)}{E_6}. \quad (7.63)$$

Грунтуючись на моделі бетону як двокомпонентної системи цементний камінь – заповнювач і припущення, що зовнішнє стискаюче зусилля, прикладене до важкого бетону, розподіляється пропорційно об'ємам, займаним структурними компонентами, У. Гансен отримав наступний вираз для початкового модуля пружності бетону:

$$E_6 = \left[\frac{1 - V_{ц,к}}{E_3} + \frac{V_{ц,к}}{E_{ц,к}} \right]^{-1}, \quad (7.64)$$

де $V_{ц,к}$ – відносний вміст цементного каменю за об'ємом;

E_3 і $E_{ц,к}$ – модулі пружності відповідно заповнювача й цементного каменю.

Розрахункові значення модуля пружності, обчислені за формулою (7.64), задовільно збігаються з експериментальними.

Близькі до формули (7.64) залежності E_6 запропоновані й іншими дослідниками. Застосування, однак, формул типу (7.64) для практичних розрахунків вимагає знання в кожному випадку модулів пружності компонентів бетону.

При врахуванні вмісту цементного каменю в бетоні за масою модуль пружності бетону може бути розрахований за формулою:

$$\frac{1}{E_6} = \frac{1 - P_{ц.к}}{E_3} + \frac{P_{ц.к}}{E_{ц.к}}, \quad (7.65)$$

де $P_{ц.к}$ – відносний вміст цементного каменю у бетоні за масою.

Модуль пружності заповнювачів коливається в широких межах. Для щільних заповнювачів $E_3 = (4 \dots 6) \cdot 10^5$. Існує велика кількість формул, що описують пружні властивості бетону. Їхній вид залежить від прийнятої моделі розподілу напружень, характеру розташування часток заповнювача й ін.

Строго кажучи, термін "*модуль пружності*" (модуль Юнга) характеризує безпосередньо тільки прямолінійну ділянку діаграми напруження-деформація. Цей початковий (миттєвий) модуль пружності має порівняно невелике практичне значення. Звичайно для бетону модуль пружності або *модуль деформації* визначають як тангенс кута нахилу січної до кривої σ - ε . З ростом напружень значення E_6 зменшується.

Модуль пружності бетону тісно скорельований з його міцністю. При проектуванні конструкцій для прогнозування модуля пружності бетону при завантаженні його у віці τ найбільше застосування мають залежності типу:

$$E_6 = \frac{E_m R_\tau}{S + R_\tau}, \quad (7.66)$$

де R_τ – кубикова міцність бетону на стиск при певній тривалості твердіння (τ);

E_m і S – емпіричні константи. У будівельних нормах рекомендуються значення $E_m = 52000$; $S = 23$.

Європейським комітетом з бетону і нормами деяких країн рекомендується залежність:

$$E_{\sigma} = C(R_{\tau})^{\gamma}, \quad (7.67)$$

де $C = 1900$;

$$\gamma = 0,5.$$

Різними авторами запропоновані різні модифікації формули (7.67) і значення коефіцієнтів.

Розбіжності між значеннями E_{σ} , обчисленими по формулах (7.66) і (7.67), зростають (до 35%) у міру підвищення міцності бетону.

При значних коливаннях у вмісті цементного каменю з модулем пружності $E_{ц.к}$ для бетонів з різним модулем пружності заповнювачів E_3 справедлива більше загальна формула:

$$E_{\sigma} = \frac{\varphi E_{ц.к} R_{\tau}}{\varphi S P_{ц.к} + R_{\tau}}, \quad (7.68)$$

де $E_{ц.к}$ – граничне значення модуля пружності цементного каменю ($E_{ц.к} = 5 \cdot 10^4$ МПа);

$P_{ц.к}$ – вміст цементного каменю в бетоні за масою;

φ і S – коефіцієнти: $S \approx 80$;

$$\varphi = \frac{n}{1 + \rho_k (n - 1)}, \quad \text{де } n = E_3 / E_{ц.к}.$$

При використанні високоякісних крупних заповнювачів з вивержених порід типу граніту в сполученні із кварцовим піском $E_3 = 5,5 \cdot 10^4$ МПа. Є.М. Щербаковим показано, що для широкої області складів бетону вираз (7.68) перетворюється у формулу:

$$E_{\sigma} \cdot 10^{-4} = \frac{5,3 R_{\tau}}{85 P_{ц.к} + R_{\tau}}. \quad (7.69)$$

Незважаючи на високий рівень кореляції, є ряд особливостей впливу факторів структури й складу бетону на його модуль пружності в порівнянні з міцністю. Експериментально встановлено, що зниження зчеплення цементного каменю із

заповнювачами не приводить до істотного зниження модуля пружності бетону на відміну від міцності.

Експериментально деформативні характеристики бетону при стиску визначають на зразках-призмах (звичайно 15×15×60 або 10×10×40 см), до бічних поверхонь яких кріпляться індикатори - тензометри, тензорезистори або інші прилади для виміру деформацій. Для одержання залежностей σ - ε призми завантажують на пресі з постійною швидкістю деформування або ступенями по 0,05...0,1Р_p (де Р_p – руйнівне навантаження) з витримуванням на кожному ступені 5 хв.

При короткочасному ступінчастому навантаженні модуль пружності E_6 дорівнює:

$$E_6 = \sum \Delta\sigma / \sum \Delta\varepsilon , \quad (7.70)$$

де $\sum \Delta\sigma$ – сума збільшень напружень на кожному ступені від 0,05 до 0,3 Р_p;

$\Delta\varepsilon$ – сума збільшень деформацій.

Величина спостережуваних деформацій і хід кривої напруження-деформація залежать від швидкості прикладання навантаження. Коли навантаження прикладається надзвичайно швидко, наприклад, менше ніж за 0,01 с, деформації різко знижуються й кривизна залежності напруження-деформація стає незначною. На характер зростання деформацій під дією навантаження впливають також розміри зразка, температурно-вологісні умови тощо.

У початковій стадії навантаження до 0,1...0,15 R_{пр} (R_{пр} – призмova міцність бетону) розвиваються необоротні деформації бетону (рис. 7.32).

Для другої області характерні майже постійні значення μ і E_6 , на цій стадії зразок ущільнюється й відповідно зменшується в об'ємі. Граничний рівень напружень, до якого збільшення об'єму зразка залишається практично постійним, вважають *першою параметричною точкою* (R_T⁰). Даний рівень напружень приймають як умовну границю початку мікроруйнувань бетону, супроводжуваних його розущільненням.

Помітне скривлення кривої σ - ε починається при напруженнях, що перевищують 30...40% від призмової міцності (рис. 7.32).

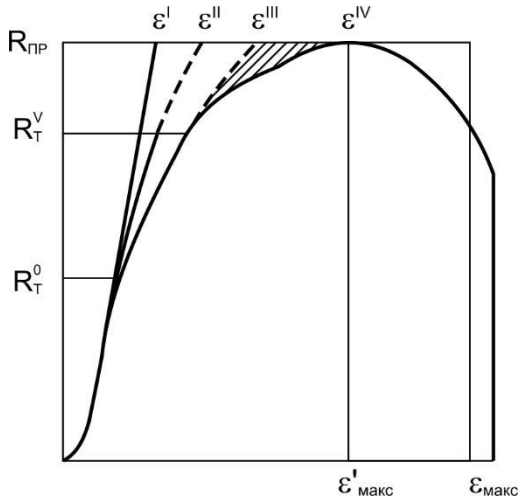


Рис. 7.32. Діаграма стиску бетону і компоненти повної величини деформації (за О.Я. Бергом):

ε^I – пружна деформація; ε^{II} – деформація повзучості; ε^{III} – пластичні деформації (вище границі $R_Т^0$);

ε^{IV} – псевдопластичні деформації (вище границі $R_Т^V$)

До моменту досягнення *другої параметричної точки* $R_Т^V$ об'ємні деформації стиску і розширення матеріалу вирівнюються. При цьому мікроруйнування в бетоні перетворюються в мікротріщини, видимі вже у світловому мікроскопі. При більш високих напруженнях руйнування бетону йде все більш інтенсивно. Межі параметричних точок збільшуються в дрібнозернистих бетонах, бетонах на пористих заповнювачах і знижуються в міру збільшення кількості крупного заповнювача. Рівень параметричних точок росте з часом, а також зі збільшенням швидкості підйому навантаження.

Пружна деформація бетону визначається співвідношенням різних елементів структури бетону: гелево-кристалічної маси, капілярних пор, негідратованого цементу тощо. Вона спостерігається в основному до межі мікроруйнувань R_T^0 . Кривизна діаграми стиску бетону обумовлена деформаціями повзучості, що розвиваються у міру перевищення границі мікроруйнувань. Положення R_T^0 визначає також область витривалості бетону під дією багатократного навантаження, що розвивається.

О. Я. Берг для бетонів на щільних заповнювачах у віці не менше 28 діб запропонував емпіричні формули для R_T^0 та R_T^V :

$$R_T^0 = R_{пр} (0,351g R_{пр} - 0,5), \quad (7.71)$$

$$R_T^V = R_{пр} (0,351g R_{пр} - 0,175), \quad (7.72)$$

де $R_{пр}$ – призмova міцність бетону.

Експериментальні значення співставних міцнісних і деформативних характеристик цементного каменю, розчину й бетону наведені в табл. 7.8

Таблиця 7.8

Міцнісні і деформативні показники цементного каменю,
розчину і бетону

Параметри	Бетон			Розчин		Цементний камінь		
Кубикова міцність, R_b , МПа	26,1	58	105,4	23,5	56,7	22,4	41,9	84
Призмova міцність, $R_{пр}$, МПа	18	45	78,3	18,5	43,1	19,9	35,1	60,8
Початковий модуль пружності, $E_b \cdot 10^4$, МПа	1,93	3,46	4,17	1,69	2,93	1,21	1,99	2,37

продовження табл. 7.8

Параметри	Бетон			Розчин		Цементний камінь		
	Значення верхньої параметричної точки, R_T^V , МПа	12	32	65	14	34	не виявляється	
Відношення $R_T^V/R_{пр}$	0,67	0,71	0,83	0,76	0,79	-"-"-		
Граничні поздовжні деформації $\varepsilon \cdot 10^{-5}$	250	242	246	300	320	410	450	480

Пружні властивості бетону як матеріалу можуть характеризуватися як статичним так і *динамічним модулем пружності*, що враховує напруження, котрі виникають при коливаннях зразка. Динамічний модуль пружності (E_d) приблизно дорівнює початковому, визначеному при статичних випробуваннях і значно вищий модуля деформації. Величина E_d пов'язана з міцністю при стиску залежністю:

$$E_d = \frac{4 \cdot 10^3 R_{cm}}{1 + 0,07 R_{cm}}. \quad (7.73)$$

Запропоновано ряд формул, що зв'язують E_σ й E_d , наприклад:

$$E_\sigma = E_d \left[1 - 0,15 \left(\frac{\sigma - 40}{100} \right) \right], \quad (7.74)$$

$$E_\sigma = E_d \left[1 - 0,001 \left(\sigma - \frac{R_{пр}}{10} \right) \right]. \quad (7.75)$$

Динамічний модуль пружності найбільш часто визначають резонансним методом на основі вимірювань частоти власних коливань бетонного зразка призматичної або циліндричної форми.

Коефіцієнт Пуассона використовують при проектуванні багатьох типів конструкцій. Він звичайно коливається від 0,15 до 0,2, а при динамічних вимірюваннях досягає дещо більших значень (до 0,24). До деякого значення напружень R_T^0 при відносно швидкому завантаженні коефіцієнт μ залишається постійним, а потім монотонно зростає до значення σ_p , що відповідає утворенню тріщини (рис. 7.33). Величина σ_p приблизно дорівнює $0,9R_{пр}$ (де $R_{пр}$ – призмova міцність бетону). Постійне значення коефіцієнта Пуассона при $\sigma < R_T^0$ пояснюється збереженням міцного зчеплення цементного каменю із заповнювачами, при $\sigma > R_T^0$ відбувається часткове порушення зчеплення.

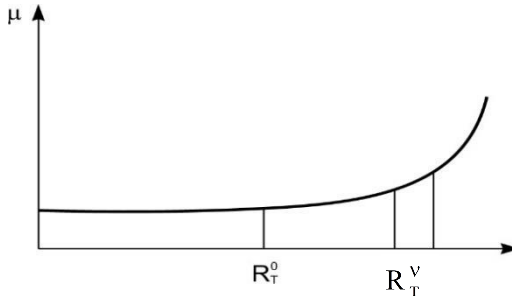


Рис. 7.33. Зміна коефіцієнта поперечних деформацій бетону при осьовому стиску із зростанням напружень при швидкому прикладенні навантаження

З коефіцієнтом Пуассона й модулем пружності бетону пов'язаний модуль зсуву:

$$J = \frac{E_6}{2(1 + \mu)}. \quad (7.76)$$

При $\mu = 0,15$ $J \approx 0,4E_6$.

При розрахунку елементів залізобетонних конструкцій у деяких випадках враховують граничні деформації бетону при короткочасному навантаженні, тобто такі деформації, які можуть бути досягнуті до моменту втрати бетоном несучої здатності або порушення зчеплення з арматурою. Звичайно граничні деформації приймають при стиску $\varepsilon_{R_{cm}} = 200 \cdot 10^{-5}$, а при розтягу $\varepsilon_{R_{cm}} = 15 \cdot 10^{-5}$. Для бетону, до якого висувають підвищені вимоги по тріщиностійкості, особливо при розтягу, нормують граничні деформації. Наприклад, для гідротехнічного масивного бетону в 180-добовому віці *гранична розтяжність* повинна бути у відповідності з нормами не менше $5 \cdot 10^{-5}$ для бетону внутрішніх зон й $7 \cdot 10^{-5}$ – зовнішніх.

Для граничної деформації бетону при розтягу, визначеної прямим способом, утруднене одержання достатньо обґрунтованої залежності, що зв'язує її з міцнісними й іншими параметрами бетону. Значною мірою це можна пояснити складністю й трудомісткістю тензометричних визначень деформативності, що робить, як правило, обмеженим число вимірів, недостатнє для статистичної обробки. Однак відомі розрахункові формули для визначення величини т.зв. умовної деформативності, що чисельно близька до величини граничної деформації бетону при розтягу.

Умовну деформативність ε_y запропоновано знаходити як відношення границі міцності при розтягу розколюванням ($R_{p,p}$) до величини динамічного модуля пружності (E_d):

$$\varepsilon_y = R_{p,p} / E_d. \quad (7.77)$$

У процесі лабораторного контролю величину ε_y можна розрахувати, знаючи міцність при розтягу розколюванням і при стиску:

$$\varepsilon_y = \frac{R_{p,p} (1 + 0,07R_{ct})}{4 \cdot 10^3 R_{ct}}. \quad (7.78)$$

При невідомих значеннях $R_{p,p}$ можна, використовуючи співвідношення $R_{p,p}=0,55R_{ct}^{2/3}$, перетворити залежність (7.78):

$$\varepsilon_y = \frac{0,1375(1 + 0,07R_{ct})}{10^3 \sqrt[3]{R_{ct}}}. \quad (7.79)$$

Залежності (7.77...7.79) можуть бути використані лише для орієнтовних оцінок граничних деформацій при навантаженні бетону, в тому числі й при проектуванні складів. Варто мати на увазі істотний вплив на ці параметри особливостей вихідних матеріалів і добавок. Величина граничної розтяжності бетону помітно збільшується також зі збільшенням вмісту цементного каменю та при збільшенні частки дрібного заповнювача в суміші.

Деформації бетону при тривалому навантаженні. Залежність між напруженнями й деформаціями змінюється від часу прикладання навантаження. Здатність бетону деформуватися в часі при тривалій дії постійного навантаження називають *повзучістю*. Існує ряд гіпотез, що розглядають механізм деформацій повзучості під дією зовнішнього навантаження.

Одна з перших гіпотез фізичного механізму повзучості запропонована видатним французьким інженером Е. Фрейсіне. Грунтуючись на уявленнях про бетон як капілярно-пористе пружне тіло, він вважав, що повзучість обумовлена, головним чином, усадкою під дією капілярних сил. Вода, заповнюючи дрібні капіляри, сприймає по Фрейсіне частину прикладеного навантаження й повільно переміщується. Під дією прикладеного навантаження змінюються розміри пор у бетоні, порушується гігromетрична рівновага бетону з навколишнім середовищем, що приводить до капілярної усадки та розвитку деформацій повзучості. Деякі дослідні дані суперечать гіпотезі Фрейсіне. Відомо, зокрема, що деформації повзучості спостерігаються і при завантаженні зразків у воді, коли неможливий розвиток усадочних деформацій.

Гіпотеза, що пояснює повзучість бетону механічним видавлюванням вологи із цементного каменю (Р. Лерміт й ін.), також припускає, що повзучість й усадка бетону мають ту саму

фізичну природу. У деяких експериментальних дослідженнях встановлено, що навантажені зразки інтенсивніше віддають вологу, включаючи й адсорбційно-зв'язану, котра звичайно залишається в бетоні. У результаті цього водопоглинання й набрякання зразків, що тривалий час знаходяться під навантаженням, можуть бути значно більші ніж у ненавантажених зразків. У той же час є експериментальні дані, котрі показують, що істотне розходження у втратах маси навантажених і ненавантажених зразків у процесі їх висихання не спостерігається. В даний час прийнято вважати, що механічне видавлювання вологи із цементного каменю є не причиною, а наслідком повзучості.

Ряд дослідників (О.Е. Шейкін, У. Гансен, З.М. Цилосані) вважає основною причиною повзучості перерозподілення внутрішніх зусиль у цементному камені. Ними диференціюються в цементному камені основні структурні складові — ультрадисперсний "цементний гель", представлений тоберморитоподібними гідросилікатами і кристалічний зросток, що складається із кристалогідратів, об'єднаних хімічними зв'язками. Компоненти цементного каменю відрізняються характером контактів зрощення (для "гелю" коагуляційні, кристалічного зростка – кристалізаційні). За О.Е. Шейкіним завдяки здатності "гелю" до в'язкої течії кристалічний зросток приймає на себе додаткові зусилля, що приводить до розвитку деформацій повзучості цементного каменю й бетону. У. Гансен вважав, що повзучість обумовлена в'язкою течією на границях цементних зерен та у точках їх контакту.

О.Я. Берг, аналізуючи проходження ультразвукового імпульсу через бетон при тривалій дії навантаження, прийшов до висновку, що при початкових напруженнях $\sigma > R_T^0$ внаслідок виникнення й розвитку мікротріщин виникають додаткові деформації, які складаються з деформаціями повзучості, обумовленими перерозподілом внутрішніх зусиль між структурними складовими цементного каменю. Значна роль мікротріщин і нагромадження локальних мікроруїнувань у бетоні під дією постійного статичного навантаження в розвитку

деформацій повзучості підтверджена дослідженнями О.В. Саталкіна, Х. Рюша, З.М. Цилосані та інших дослідників.

Деформацію повзучості ($\varepsilon_{пз}$) можна знайти як різницю між повною деформацією зразків (ε_n) при впливі навантаження протягом певного часу й сумою початкової деформації в момент навантаження (ε_0) і деформації усадки (ε_{yc}) ненавантажених зразків до моменту часу τ (рис. 7.34):

$$\varepsilon_{пз} = \varepsilon_n - \varepsilon_0 - \varepsilon_{yc}. \quad (7.80)$$

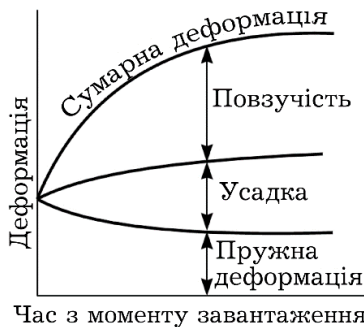


Рис. 7.34. Види деформацій бетону, що залежать від часу, при дії постійного навантаження

Кількісно деформації повзучості бетону до певного моменту часу оцінюють за допомогою різних характеристик (за відносною деформацією лінійної повзучості, за характеристикою повзучості, мірою повзучості тощо).

Характеристику повзучості визначають за формулою:

$$\varphi_{\tau} = \varepsilon_{пз} / \varepsilon_0. \quad (7.81)$$

Як *міру повзучості* (C_m) приймають питомі деформації бетону в певному віці ($\varepsilon_{пз}$) на одиницю постійно діючого напруження (σ_0) (рис. 7.35):

$$C_m = \varepsilon_{пз} / \sigma_0. \quad (7.82)$$

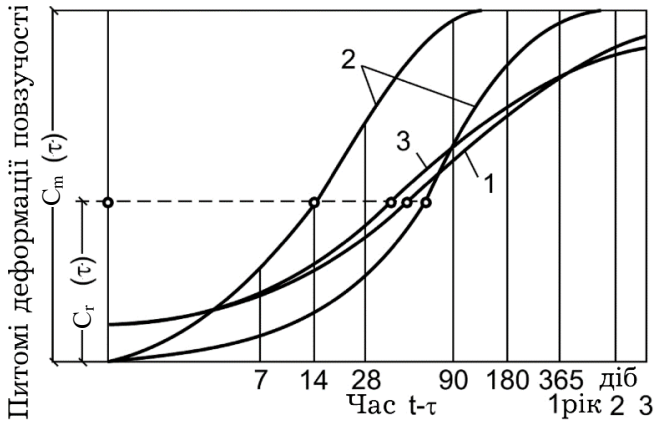


Рис. 7.35. Характер розвитку в часі деформацій повзучості $C(\tau)$ за даними: 1 – О. Вагнера; 2 – І.І. Улицького; 3 – Європейського комітету з бетону

Запропоновано ряд емпіричних формул для розрахунку міри повзучості бетону залежно від його міцності й основних параметрів складу. Деякі найбільш відомі із цих формул наведені в табл. 7.9.

Таблиця 7.9

Основні розрахункові формули для прогнозування міри повзучості важкого бетону

№	Формула	Автори
1	$C_{m(28)} = \frac{K}{R_{ст}}, \quad (7.83)$ <p>$C_{m(28)}$ – граничне значення міри повзучості бетону при завантаженні його в 28 діб; $R_{ст}$ – кубикова міцність бетону при стиску у віці 28 діб, МПа; $K=25 \cdot 10^{-5}$</p>	Вельмі
2	$C_{m(28)} = \frac{K \cdot V / \Psi(V + 0,33\Psi)}{R_{ст}}, \quad (7.84)$ <p>V і Ψ – витрати води та цементу на 1 м^3 бетону; $K = 1,4 \cdot 10^{-6}$.</p>	Вельмі

№	Формула	Автори
3	$C_{m(28)} = \frac{KV_n}{R_{ст} \sqrt[3]{R_m / R_{ст}}}, \quad (7.85)$ <p>V_n – об'єм пор у цементному камені за умови 15% хімічно зв'язаної води; R_m – граничне значення кубикової міцності.</p>	Гуммель
4	$C_{m(28)} = \frac{K \cdot V / \Omega (V + 0,33\Omega)}{\sqrt{R_{ст}}}. \quad (7.86)$	Європейський комітет з бетону (ЄКБ)
5	$C_{m(28)} = K \frac{1 + V / \Omega}{1 + V / \Omega + m} (V / \Omega)^2, \quad (7.87)$ <p>$K_5 = 11 \cdot 10^{-6}$; m – масове співвідношення між заповнювачем і цементом.</p>	Улицький
6	$C_{m(28)} = \frac{KB}{R_{ст}}, \quad (7.88)$ <p>$K = 16 \cdot 10^{-6}$.</p>	Щербаков

Всі формули для прогнозування міри повзучості за винятком самих ранніх показують її неоднозначний зв'язок з міцністю бетону при стиску. Більшістю дослідників доведено, що на міру повзучості впливає як V/Ω , так і вміст цементного каменю в бетоні, що погоджується з гіпотезами про механізм її розвитку в бетоні.

Більшість емпіричних формул повзучості можуть бути приведені до виразу (7.83), якщо коефіцієнт K у них представити деякою функцією V/Ω і $R_{ст}$. Вираз (7.83) є найбільш простим, експериментально обґрунтованим і зручним при проектуванні складів для оцінки міри повзучості $C_{m(28)}$, хоча не можна виключити можливість застосування й інших розрахункових формул (табл. 7.9).

У найбільш загальному виді вираз для оцінки граничної міри повзучості має вигляд:

$$C_{m(\tau)} = C_{m(28)} \xi_r \xi_\theta \xi_\tau, \quad (7.89)$$

де $\xi_r, \xi_\theta, \xi_\tau$ – коефіцієнти, що враховують вплив розмірів перерізу елемента, вологості навколишнього середовища й віку бетону в момент прикладання навантаження.

Чисельні значення коефіцієнтів пропонується знаходити за формулами:

$$\xi_r = 0,9 \left(0,7 + \frac{1}{r} \right). \quad (7.90)$$

$$\xi_\theta = 1,54 \left(\frac{135 - \theta}{100} \right). \quad (7.91)$$

$$\xi_\tau = 0,45 + \frac{30}{27 + \tau}, \quad (7.92)$$

\bar{r} – приведений радіус перерізу елемента, см ($\bar{r} = F/p$, F – площа поперечного перерізу, p – периметр);

θ – відносна вологість повітря, %;

τ – тривалість твердіння бетону, діб.

Для пропарених бетонів у вираз (7.89) вводять додатковий коефіцієнт $\xi_n = 0,9$. Можливе введення у формулу (7.89) й інших емпіричних коефіцієнтів, що, наприклад, відбивають вплив різних добавок на деформативні властивості бетону. Відомо, зокрема, що водознижуючі добавки й прискорювачі твердіння, збільшуючи міцність, разом з тим, зменшують повзучість.

Для розрахунку повзучості залежно від часу навантаження може бути використана проста формула:

$$C_{m(\tau)} = C_{m(6)} \left(\frac{\tau}{a + \tau} \right), \quad (7.93)$$

де a – час прикладання навантаження;

τ – вік бетону;

$C_{m(6)}$ – гранична міра повзучості.

Після швидкої деформації в початковий період навантаження ріст повзучості сповільнюється. У першому наближенні за період від 3 діб до 2 років вона змінюється як

логарифм часу. При цьому навантаження повинно бути значно (наприклад, на 50%) менше граничного руйнівного напруження.

Комплекс факторів, що впливають на деформації повзучості, можна розділити на фактори технологічного характеру й умови, що характеризують завантаження (рис. 7.36).

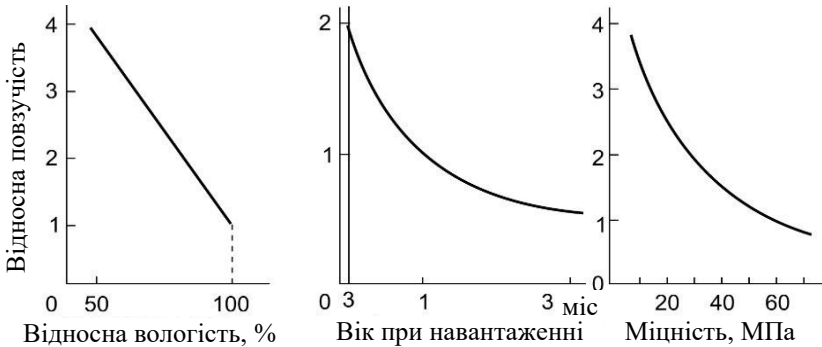


Рис. 7.36. Графіки впливу основних факторів на відносну величину повзучості

Із факторів технологічного характеру істотне значення мають вид цементу, його дисперсність і хіміко-мінералогічний склад. З підвищенням дисперсності цементу повзучість зменшується, особливо в початковий період твердіння бетону. Зміна хіміко-мінералогічного й речовинного складу цементу впливають на повзучість у тій мірі, у якій вони впливають на міцність бетону. Аналогічно, зниженню повзучості сприяють фактори, що збільшують ступінь гідратації цементу, такі як збільшення віку бетону до завантаження, підвищення температури й відносної вологості навколишнього середовища, введення хімічних добавок-прискорювачів твердіння.

За О.Е. Шейкіним граничну міру повзучості бетону можна описати рівнянням:

$$C_{m(6)} = \frac{BE_r \rho_c (1 + \rho_{\text{ц}} V / \text{Ц})^2 \text{Ц}}{K \alpha \rho_{\text{ц}}^2 (AE_c + BE_r) AE_3} \cdot 10^{-3}, \quad (7.94)$$

де E_3 – модуль пружності кристалічного зростка цементного каменю;

Б і А – параметри, що залежать від хіміко-мінералогічного складу цементу;

$\rho_{ц}$ й $\rho_{с}$ – густина цементу та середня густина кристалогідратів, що входять до складу кристалічного зростка цементного каменю;

α – ступінь гідратації цементу;

E_t – миттєвий модуль пружності гелю гідросилікатів кальцію;

K – параметр, що характеризує щільність бетонної суміші.

Значення параметрів А і Б обчислюють за формулами:

$$A = 0,32C_3S + 1,4C_3A + 1,3C_4AF + 1,66Г, \quad (7.95)$$

$$B = 1,3C_3S + 1,7C_2S, \quad (7.96)$$

де Г – вміст у цементі гіпсу.

Одним з основних факторів, що впливають на повзучість бетону, є відносна вологість навколишнього середовища (рис. 7.37). Висушування зразків приводить до збільшення повзучості бетону в ранньому віці. При встановленні гігроскопічної рівноваги між середовищем і бетоном до завантаження зразків вплив відносної вологості повітря позначається значно менше. Перемінне зволоження й висушування бетону збільшує величину деформації повзучості.

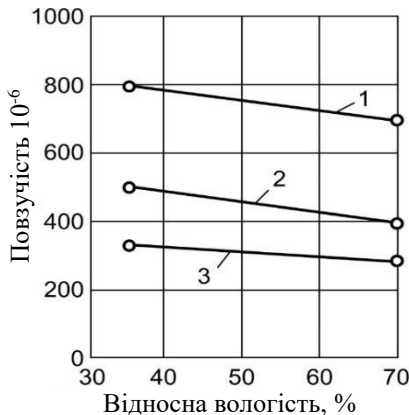


Рис. 7.37. Вплив відносної вологості повітря на повзучість бетону, завантаженого в різному віці. Вік після завантаження: 1 – 28 діб; 2 – 90 діб; 3 – 360 діб

Вплив віку бетону (рис. 7.38) у момент прикладання навантаження на величину повзучості позначається сильніше ніж вплив віку на міцність бетону. На рис. 7.39 наведена, за даними А.М. Невілля залежність між величиною повзучості і його "зрілістю", що характеризується у градусогодинах. При ранньому завантаженні бетону з підвищенням температури навколишнього середовища питомі деформації повзучості бетону зменшуються, що пояснюється прискоренням процесу гідратації цементу і зростанням міцності кристалічного зростка цементного каменю. Протилежний ефект спостерігається при завантаженні бетону в "зрілому" віці, коли гідратація цементу в основному завершена.



Рис. 7.38. Вплив віку бетону в момент завантаження на повзучість бетону на глиноземистому цементі: час під навантаженням: 1 – 100 дів; 2 – 28 дів; 3 – 1 доба

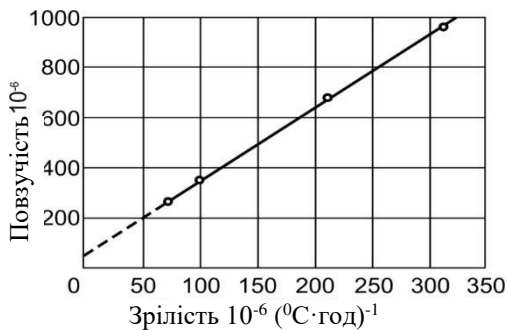


Рис. 7.39. Вплив зрілості бетону, завантаженого у віці 7 дів, на величину повзучості після 420 дів під навантаженням

Деформації повзучості бетону істотно інтенсифікуються при вібраційному навантаженні. *Віброповзучість* бетону тим вища, чим більша амплітуда динамічних напружень і частота коливань. Деформації віброповзучості можуть в 2...4 рази перевищувати звичайні деформації повзучості. Як і останні вони загасають у часі.

Деформації повзучості бетону впливають на роботу конструкцій, їх довговічність. Для неармованого бетону при високих рівнях навантаження повзучість прискорює досягнення граничної деформації й руйнування матеріалу. У масивних бетонних елементах повзучість зменшує стискаючі напруження при швидкому підйомі температури. При подальшому охолодженні в бетоні розвиваються розтягуючі зусилля й у міру зменшення повзучості з віком бетону в ньому можуть утворюватися тріщини. У той же час у всіх конструкціях повзучість бетону зменшує внутрішні напруження, обумовлені неоднорідністю усадки, що приводить до підвищення тріщиностійкості.

За рахунок повзучості бетону збільшуються прогини залізобетонних балок під дією постійних навантажень, у залізобетонних колонах вона приводить до поступового перерозподілу навантаження з бетону на арматуру. У попередньо напружених залізобетонних елементах у результаті повзучості бетону можлива втрата напруження арматури, що треба враховувати при виборі арматурної сталі.

Власні деформації. Усадка бетону. Власні деформації бетону обумовлені вологісними, температурними й іншими впливами на бетон при відсутності зовнішнього навантаження. Зміна вологості бетону може викликати як зменшення, так і збільшення його об'єму та відповідно лінійні *деформації усадки або розширення (набрякання)* (рис. 7.40, 7.41). Деформації розширення цементний камінь і бетон проявляють при твердінні в результаті утворення в певний період розвитку кристалізаційної структури компонента, що розширюється, звичайно у вигляді високоосновної форми гідрсульфоалюміната кальцію – еtringіту. Поряд із застосуванням спеціальних розширних цементів, розширні розчини і бетони можна отримувати й на

звичайному портландцементі, вводючи спеціальні добавки, наприклад алюмінієвий порошок й ін. Збільшення об'єму – набрякання – має місце при тривалому знаходженні зразків бетону у воді в результаті розвитку осмотичного тиску в гелевидних масах. Набряканню бетону сприяє також адсорбція води цементним каменем, що здійснює деяку розклинюючу дію і зменшує поверхневий натяг матеріалу. Набрякання бетону коливається звичайно через 6...12 місяців зберігання зразків у воді в межах від 1 до 2×10^{-4} . Подальше витримування у воді не приводить до збільшення розміру зразків.

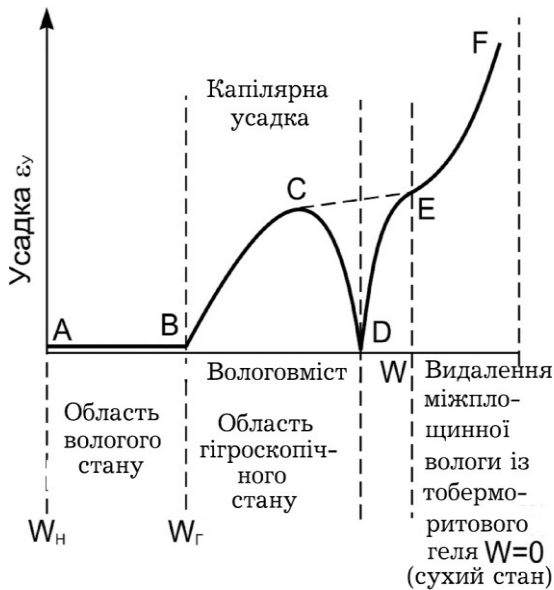


Рис. 7.40. Крива усадки цементного каменя

У міру зниження відносної вологості навколишнього середовища і порушення гігроскопічної рівноваги середовище-бетон, будуть відбуватися випаровування води з матеріалу і розвиватися усадочні деформації. Схематично явища усадки й набрякання цементного каменя й бетону при їх висиханні та зволоженні по Р. Лерміту представлені на рис. 7.41.

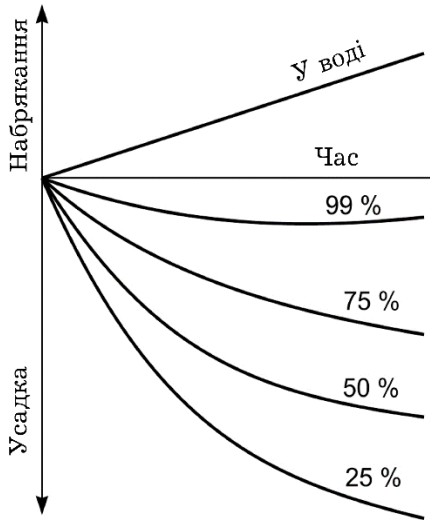


Рис. 7.41. Набрякання і усадка цементних зразків при їх твердінні у воді і в повітряному середовищі з різною відносною вологістю ($W=25\dots99\%$)

Твердіння бетону супроводжується контракційною і вологісною усадкою.

Контракція (стягнення) є наслідком реакцій хімічної взаємодії мінералів цементу з водою, у результаті яких утворюються гідрати, абсолютні об'єми яких менше ніж сумарні об'єми безводних мінералів і води, необхідної для гідратації. Контракція пояснюється ущільненням хімічно зв'язаної води, а також води в тонких адсорбційних шарах. Контракція залежить від мінералогічного складу цементу, ступеня гідратації цементу. Вона веде до збільшення пористості й незначно відображається на об'ємі бетону. Контракційна усадка бетону в 5...10 разів менша за вологісну, пов'язану з його висиханням.

Усадка бетону при зміні його вологості відбувається у дві стадії:

- 1) коли бетонна суміш перебуває в пластичному стані (пластична усадка);
- 2) в міру твердіння і висихання бетону.

Пластична або первинна усадка бетону відбувається при виділенні води з бетонної суміші в результаті седиментационного осадження твердих часток, поглинання вологи опалубкою, у дорожніх покриттях – основою, й її випаровування.

Деформації інтенсивно розвиваються відразу після укладання і ущільнення бетонної суміші й загасають уже через 30...90 хв (рис. 7.42, 7.43). Величина пластичної усадки залежить від складу бетонної суміші й зменшується при зниженні вмісту води в бетонній суміші, витрати цементного тіста, застосуванні тонкомелених водоутримуючих добавок, створенні жорсткого "скелета" крупного заповнювача. В умовах сухого жаркого клімату водопотреба збільшується з підвищенням температури бетонної суміші. При неналежному вологісному догляді й підвищеній швидкості випаровування води створюються умови для пластичного тріщиноутворення. Пластична усадка перевищує в 5...10 разів усадку, що розвивається після тужавлення цементу. Вона підсилюється зі збільшенням модуля поверхні конструкцій, зменшенням ступеня армування.

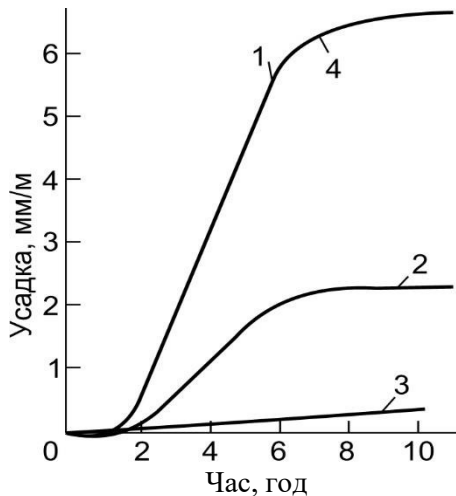


Рис. 7.42. Усадка бетону до тужавлення:
1 – зразок обдувається повітрям (5 м/с); 2 – руху повітря немає;
3 – поверхня захищена покривним матеріалом

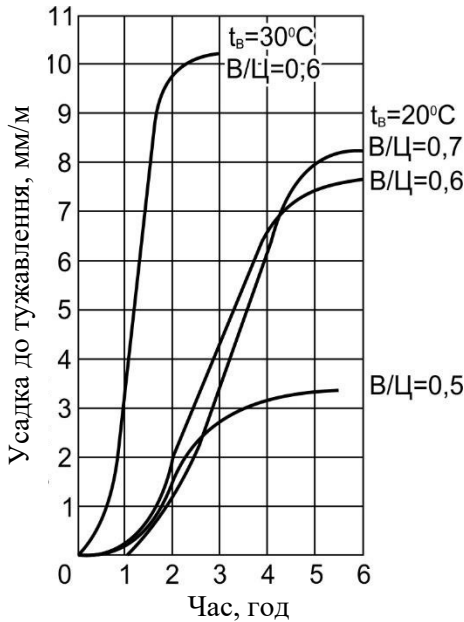


Рис. 7.43. Вплив температури повітря і В/Ц бетону на усадку до тужавлення (швидкість вітру 20 км/год)

Найбільше позначається на поведінці бетону в конструкціях вологісна або гідравлічна усадка, характерна в міру висихання бетону. Зменшення об'єму бетону в процесі його висихання обумовлене насамперед дією капілярних сил, що виникають у цементному камені при випаровуванні води з капілярів і видаленні міжкристалічної води, а також адсорбційно-зв'язаної води з тоберморитового гелю. Механізм об'ємних змін цементного каменю залежить від вологості середовища. При низькій вологості середовища капілярні сили стають незначними і усадка викликається випаровуванням міжкристалічної води, а при подальшому сушінні й адсорбційно-зв'язаної води гелю.

Усадочні деформації викликають у бетоні внутрішні напруження особливо значні при нерівномірному висиханні конструкцій і роботі їх у стиснутих умовах. Вони можуть бути причиною розривів у контактній зоні й розчинової частині бетонів, викликати особливо в сполученні з температурними

напруженнями появу тріщин. Усадочні напруження несприятливо впливають на морозостійкість, непроникність, міцність при втомі, викликають втрати попереднього напруження при натягу арматури.

О.Є. Десов, припускаючи, що зразки деформуються при усадці рівномірно по перерізу, запропонував *модуль тріщиноутворення* цементного каменю, обумовлений усадочними напруженнями:

$$T = R_p / \varepsilon_{yc}, \quad (7.97)$$

де R_p – міцність зразків на розтяг;

ε_{yc} – величина усадочних деформацій до моменту появи тріщин.

Ним встановлено, що тріщиноутворення цементного каменю характерне при T менше 3,5 МПа, тріщини від усадки утворюються в цементному камені при абсолютних значеннях усадки від 40 до 150 мкм/м.

Для бетонів, до яких пред'являються вимоги по тріщиностійкості, величина усадочних деформацій може нормуватися. Наприклад, для гідротехнічного бетону при відносній вологості повітря 60% і температурі 18° С у віці 28 діб лінійна усадка звичайно допускається не більше 0,3 мм/м ($0,3 \cdot 10^{-3}$), а в 180 діб – 0,7 мм/м ($0,7 \cdot 10^{-3}$).

Усадку бетону ε_{yc} залежно від об'єму введеного заповнювача можна знайти з виразу:

$$\varepsilon_{yc} = \varepsilon_{yc}^{\text{ц}} (1 - V_{\text{зап}})^n, \quad (7.98)$$

де $\varepsilon_{yc}^{\text{ц}}$ – усадка цементного каменю;

$V_{\text{зап}}$ – об'ємна частка заповнювача.

Загальна усадка цементного каменю звичайно становить від 3 до 5 мм/м, у бетоні вона коливається в основному від 0,2 до 0,4 мм/м.

На усадці цементного каменю і бетону позначаються численні фактори: тривалість твердіння, хіміко-мінералогічний

склад, питома поверхня й витрата цементу, вміст заповнювача, гіпсу й лугів, водоцементне відношення й ін. (рис. 7.44...7.47).

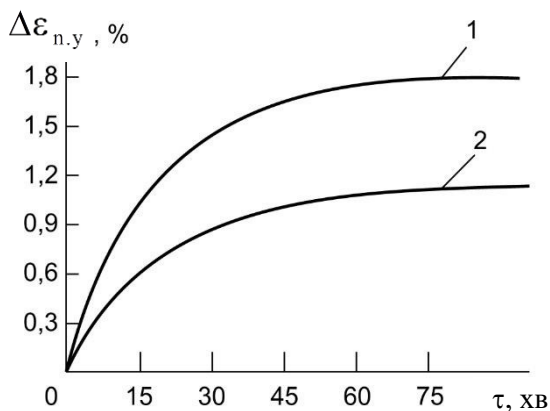


Рис. 7.44. Залежність попередньої усадки $\Delta\varepsilon_{п.у}$ від часу τ , що пройшов з моменту вкладання литої (1) і рухливої (2) суміші

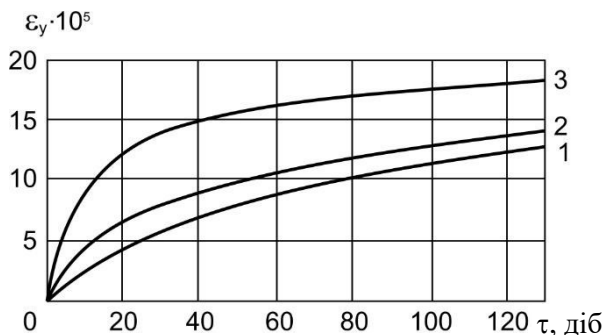


Рис. 7.45. Вплив витрати цементу і водоцементного відношення на усадку бетону трьох складів:
 1 – $\rho_c=350 \text{ кг/м}^3$, $W/C=0,45$; 2 – $\rho_c=450 \text{ кг/м}^3$, $W/C=0,35$;
 3 – $\rho_c=450 \text{ кг/м}^3$, $W/C=0,45$

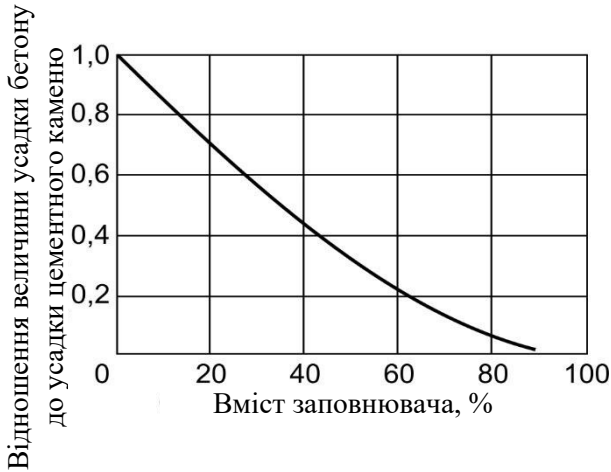


Рис. 7.46. Вплив вмісту заповнювача в бетоні (за об'ємом) на величину відношення усадки бетону до усадки цементного каменю

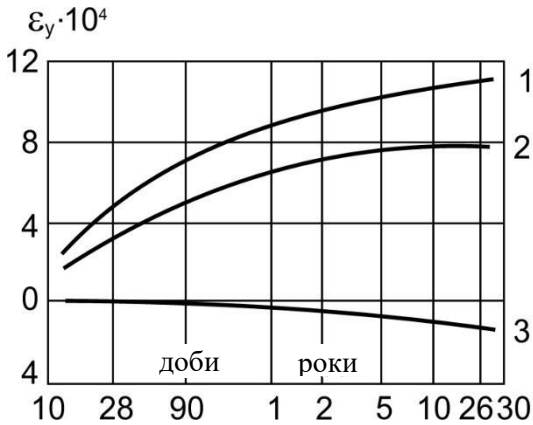


Рис. 7.47. Усадка бетону при різних відносній вологості повітря:
1 – W=50%; 2 – W=70%; 3 – W=100%

За інших рівних умов кінцева усадка цементного каменю збільшується зі збільшенням вмісту C_2S , при гідратації якого

утворюється приблизно на 25% більше тоберморитового гелю ніж із C_3S . Підвищується також усадка цементного каменю з ростом вмісту C_3A , питомої поверхні цементу, вмісту лугів. Як вважає М. Венюа від виду цементу усадка цементного каменю може змінюватися в 2-3 рази. Однак з огляду на те, що хіміко-мінералогічний склад і дисперсність сучасних заводських портландцементів змінюються порівняно у вузькій області і вирішальний вплив має опіснення цементного каменю заповнювачем, вплив особливостей портландцементів на величину усадки бетону виявляється невеликим. Лише при використанні белітових високоалюмінатних цементів, які промисловістю виготовляються в особливих випадках, вплив мінералогічної характеристики цементу на усадку бетону може стати досить вагомим.

На величині усадки бетону позначаються пружні властивості заповнювачів. Зерна заповнювачів, покриті оболонкою цементного каменю, перешкоджають усадці тим більше, чим вище їх модуль деформації. За даними А.М. Невілля до річного віку бетони з використанням в якості заповнювача піщанику мали приблизно в 2 рази більшу усадку ніж на вапняку. Збільшують усадку бетону домішки глинистих часток у заповнювачі.

Відомі емпіричні формули, запропоновані для прогнозування усадки важкого бетону в атмосферних умовах при незмінних розмірах перерізу елементів відрізняються особливостями врахування витрати води й цементу в бетоні, а також їх співвідношення (табл. 7.10). Вирішальним фактором, що визначає усадку бетону, є витрата води. При незмінній витраті води в суміші величина $\varepsilon_{ус}$ мало залежить від витрати цементу й Ц/В. Для інженерних розрахунків найбільше простою і зручною є формула (7.100).

За межами області сталої водопотреби бетонних сумішей ($Ц/В > 1/1,68K_{н.г}$, де $K_{н.г}$ – нормальна густина цементного тіста) витрата води при постійній легкоукладальності повинна коректуватися з урахуванням Ц/В.

Таблиця 7.10

Основні розрахункові формули для прогнозування усадки бетону

№ п/п	Формули	Автори
1	$\varepsilon_{yc} \cdot 10^6 = 0,24B^{3/2} \frac{(1 + \text{Ц}/B)^{3/2}}{6 + (\text{Ц}/B)^2}, \quad (7.99)$ <p>B – витрата води в л/м³; $\text{Ц}/B$ – цементно-водне відношення.</p>	Є. М. Щербаков
2	$\varepsilon_{yc} \cdot 10^6 = 0,125B\sqrt{B} \quad (7.100)$	Є. М. Щербаков
3	$\varepsilon_{yc} \cdot 10^6 = \frac{5B/\text{Ц}}{1 + m} (667 + \text{Ц}), \quad (7.101)$ <p>m – масове співвідношення між заповнювачем і цементом.</p>	А. Вельмі
4	$\varepsilon_{yc} \cdot 10^6 = 5500 \frac{1 + B/\text{Ц}}{1 + B/\text{Ц} + m} (B/\text{Ц})^2 \quad (7.102)$	Європейський комітет з бетону (ЄКБ)
5	$\varepsilon_{yc} \cdot 10^6 = 300 \left[0,7 + 0,15 \left(\frac{\text{Ц} - 225}{25} + \frac{B/\text{Ц} - 0,4}{0,1} \right) \right] \quad (7.103)$	С. В. Александровський

Для обчислення граничної деформації усадки бетону в певній конструкції необхідно крім т.зв. нормативної усадки, що обчислюється по формулах (табл. 7.10) урахувати вплив розмірів елемента (ξ_r) і відносної вологості повітря θ (ξ_θ):

$$\varepsilon_{yc.sp} = \varepsilon_{yc} \xi_r \xi_\theta, \quad (7.104)$$

де $\xi_r = 0,1035(31 - \bar{r})$; $\xi_\theta = 1,52 \left[1 - \left(\frac{\theta}{100} \right)^3 \right]$.

Для бетонів, пропарених при звичайно застосовуваних режимах, у вираз (7.104) ще варто ввести коефіцієнт $\xi_n = 0,9$.

Прогнозування усадочних деформацій у часі може бути виконане з урахуванням типових залежностей (рис. 7.48).

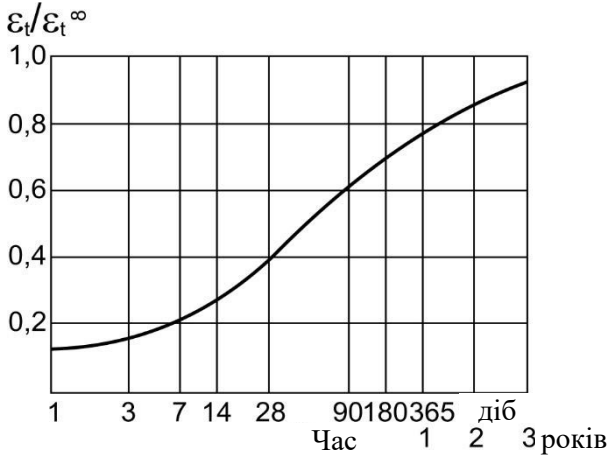


Рис. 7.48. Залежність усадочних деформацій бетону в часі

За даними міжнародної федерації з попередньо напруженого бетону (ФП) і Європейського комітету з бетону (ЄКБ) через 7 діб твердіння усадка становить 0,2; 28 діб – 0,4; 180 діб – 0,7; 365 діб – 0,8 $\epsilon_{ус.зр}$.

Для залізобетону усадка ($\epsilon_{ус.зр}^1$) додатково залежить від відсотка конструктивного армування A :

$$\epsilon_{ус.зр}^1 = \epsilon_{ус.зр} (1 - 10A). \quad (7.105)$$

Поряд з усадкою, обумовленою висиханням, бетон піддається карбонізаційній усадці за рахунок вуглекислого газу, наявного в атмосфері. Вуглекислий газ взаємодіє в присутності вологи із продуктами гідратації цементу, що супроводжується збільшенням загальної усадки бетону (рис. 7.49). Більшою мірою усадка за рахунок карбонізації позначається на загальну усадку

після висихання бетону й при попеременному зволоженні й висушуванні.

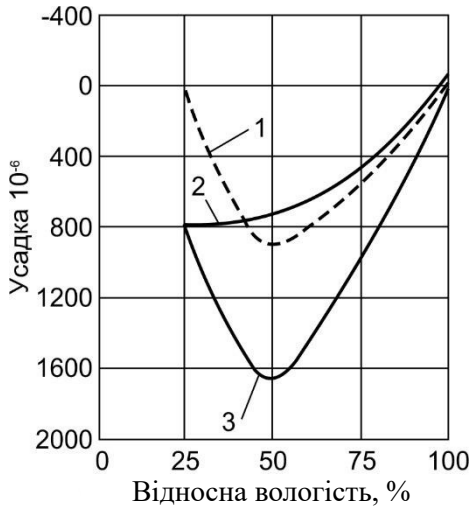


Рис. 7.49. Усадка при висиханні і усадка при карбонізації бетону при різній вологості повітря: 1 – при карбонізації; 2 – при висиханні; 3 – сумарна

Термічна усадка викликається зниженням температури бетону. Високі перепади температур у літній і зимовий періоди можуть приводити до коливань довжини бетонних виробів до 0,5 мм/м.

Термічну усадку ϵ_{yc}^T можна розрахувати по формулі:

$$\epsilon_{yc}^T = K_{т.р} \Delta t, \quad (7.106)$$

де $K_{т.р}$ – коефіцієнт термічного розширення бетону (він коливається від 7 до 14 мкм/м⁰С і всередньому приймається 10 мкм/м⁰С),

Δt – перепад температур.

Термічна усадка може бути причиною тріщиноутворення масивних конструкцій. Виникаючі тріщини збільшуються згодом

під впливом усадки у зв'язку зі зміною вологості бетону й карбонізації. Для обмеження термічної усадки знижують екзотермію цементу, температуру суміші при укладанні в опалубку, вибирають заповнювач із високим модулем деформації.

7.8. Стійкість бетону до температурно-вологісних впливів. Корозійна стійкість

Довговічність бетону забезпечується при відповідності його складу й структури умовам експлуатації конструкцій і споруд. Стійкість бетону характеризується його здатністю зберігати задані показники якості й працездатність при впливі агресивних факторів навколишнього середовища, з яких найбільш характерні впливи температури й водного середовища.

Механізм морозного руйнування бетону.
Морозостійкість бетону – здатність його зберігати міцність і працездатність при дії поперемінного заморожування й відтавання в насиченому водою стані. Руйнування бетону у водонасиченому стані при циклічній дії позитивних температур, а також змінних від'ємних температур обумовлене комплексом фізичних корозійних процесів, що викликають деформації та механічні ушкодження виробів і конструкцій.

Вплив циклічної зміни температури підсилюється додатковим впливом розчинів солей. Отримала, наприклад, широке поширення практика застосування солей (NaCl , CaCl_2) для видалення льоду з дорожніх покриттів. У результаті танення льоду при посипанні солі на поверхню бетону поглинається велика кількість теплоти (334 Дж/г) і температура різко знижується. На поверхні бетону фіксується зниження температури до 9°C впродовж 1 хв (рис. 7.50) ("температурний шок"), що викликає виникнення розтягуючих напружень.

На довговічність бетону, що працює на розтяг і згин в умовах заморожування і відтавання, впливає ступінь навантаження. При напруженнях, що становлять 0,45 призмової міцності, помітно прискорюються деструктивні процеси в бетоні, що заморожується, а при напруженнях близько 0,6...0,8

призмової міцності відзначені випадки руйнування бетону через кілька циклів заморожування.

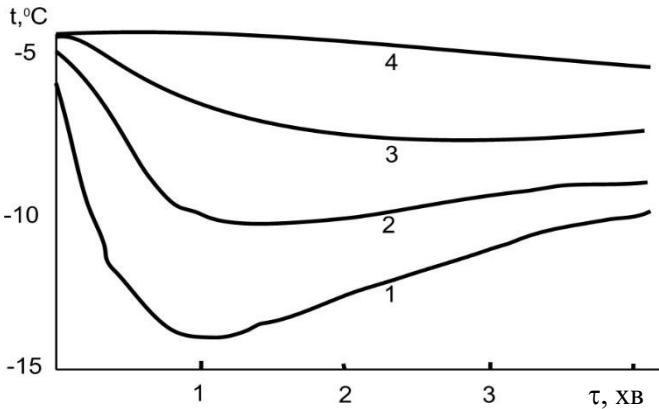


Рис. 7.50. Зміна температури поверхневих шарів при нанесенні на поверхню бетону солі:
Температура: 1 – на поверхні;
2, 3, 4 – відповідно на глибини 1, 10, 50 мм

При заморожуванні вологого залізобетону прискорюється тріщиноутворення в розтягнутій зоні й збільшуються розміри тріщин. При цьому найбільш інтенсивне підвищення вологості бетону спостерігається в розтягнутій зоні конструкцій. Це пояснюється переносом вологи з менш зруйнованої стиснутої в розтягнуту зону, що активно руйнується, у результаті розходження тиску пари переохолодженої адсорбованої води в дрібних порах і кристалічному льоді у великих порах і тріщинах.

Морозостійкість бетону обумовлена насамперед будовою його порового простору.

Одна з перших спроб зв'язати морозостійкість із величиною капілярної пористості була зроблена Г.І. Горчаковим (рис. 7.51). Для бетону нормального твердіння, виготовленого на стандартних матеріалах, пропонувалася залежність виду:

$$F = K(P_{\text{поч}} - P_{\text{к}})^n, \quad (7.107)$$

де F – число циклів заморозування (що викликає певний ступінь руйнування);

$K, n, P_{\text{поч.}}$ – параметри, що залежать від якості матеріалів, складу бетону, виробничих факторів;

P_k – капілярна пористість в %.

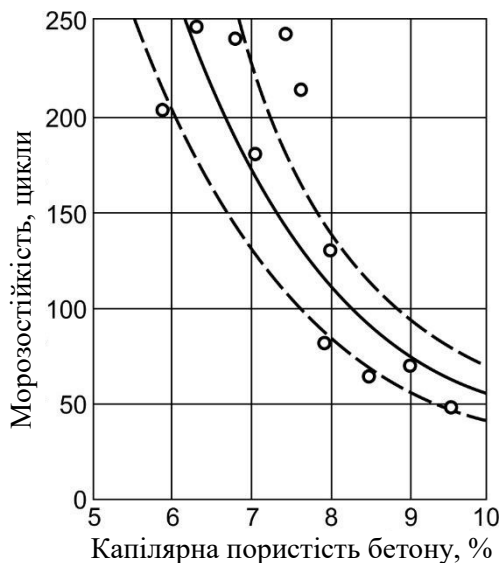


Рис.7.51. Залежність морозостійкості бетону від капілярної пористості (за Г.І. Горчаковим)

Показник n для випробуваних бетонів і цементно-піщаних розчинів коливався в межах від 2,7 до 3. Статистична обробка дозволила конкретизувати наведену вище залежність емпіричним рівнянням:

$$F = (14 - P_k)^{2,7}, \quad (7.108)$$

Повітряні пори, що отримуються шляхом введення в бетонну суміш повітрявтягувальних добавок, істотно змінюють структуру цементного каменю. Число повітряних пор в 1 см^3 цементного каменю може досягати одного мільйона, а поверхня

цих пор – 200...250 см². Через цю поверхню надходить у повітряні пори надлишкова вода, що витісняється з капілярів при заморожуванні бетону. Захисною дією володіють лише досить дрібні повітряні пори розміром менше 0,5...0,3 мм.

До найважливіших експлуатаційних факторів, крім кількості циклів заморожування і відтавання, відносяться ступінь водонасичення і температура заморожування бетону.

Зниження міцності бетону після заморожування і відтавання спостерігається лише при його водонасиченні вище певної величини, котра, у свою чергу, пов'язана зі значенням від'ємної температури. Величина критичного водонасичення може бути досягнута не тільки при водонасиченні бетону перед заморожуванням, але й у результаті перерозподілу порової води в замерзаючому бетоні у вигляді пари. Водонасичення бетону зростає в присутності солей.

Вода в більшості капілярних пор замерзає при температурі до -15° С. При подальшому зниженні температури відбувається замерзання води в більш тонких порах (рис. 7.52) і при температурі -70°...-80° С практично вся порова вода перебуває в замерзломому стані, крім води, що заповнює дрібні гелеві пори та адсорбовану на стінках капілярних пор. Порівняльне визначення морозостійкості бетону заморожуванням при -17° і -50° С показало, що руйнування бетону в другому випадку прискорюється в 6...10 раз. Прискорення руйнування бетону при низьких температурах ураховується при призначенні марки бетону по морозостійкості (табл. 7.11).

Таблиця 7.11

Рекомендовані марки бетону за морозостійкістю залежно від умов експлуатації

Характеристика вологісного режиму	Розрахункова температура зовнішнього повітря, °С			
	-40	-20...-40	-5...-20	-5 і вище
У водонасиченому стані	300	200	150	100
В умовах епізодичного водонасичення	200	100	75	50
В умовах повітряно-вологого стану	150	75	50	35

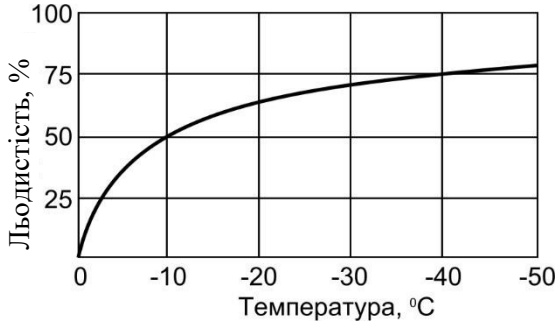


Рис. 7.52. Ріст льодистості бетону при від'ємних температурах

Розрахункові методи дозволяють орієнтовно прогнозувати морозостійкість бетону "a priori", тобто без проведення попередніх дослідів. Такі методи становлять особливий інтерес при проектуванні складів морозостійких бетонів. Разом з тим, розрахункові склади при нормуванні морозостійкості також як і міцності необхідно перевіряти експериментально.

Перший структурний критерій морозостійкості бетону, які можна віднести до даної групи розрахункових залежностей, був запропонований Т. Уайтсайдом і Х. Світом. Цей критерій, відомий як "ступінь насичення" (CH), дорівнює:

$$CH = \frac{V_{з.в.}}{V_{з.в.} + V_{п.}}, \quad (7.109)$$

де $V_{з.в.}$ й $V_{п.}$ – об'єми замерзаючої води і повітря на одиницю об'єму бетону.

Було встановлено, що при $CH < 0,88$ бетон має високу морозостійкість, а при $CH > 0,91$ швидко руйнується. Морозостійкість (F) пов'язана з величиною ступеня насичення зворотною залежністю:

$$F \sim \frac{1}{CH} = 1 + \frac{V_{ex.}}{V_{з.в.}}. \quad (7.110)$$

Параметр СН дозволяє оцінювати оцінювати морозостійкість бетонів у різних умовах експлуатації.

Розрахунок величини СН на стадії проектування складів став можливим після розробки теоретичних уявлень про пористість цементного каменю і бетону та обґрунтуванні відповідних формул.

Виконано експериментальні дослідження, що дозволили прогнозувати об'єм затисненого повітря, що втягується при вібруванні в бетонні суміші типових складів і запропонований вираз *компенсаційного фактора* (F_k):

$$F_k = \frac{V_p + V_k}{V_d}, \quad (7.111)$$

де V_p – об'єм резервних пор, утворених емульгованим повітрям.

В одній з наших робіт після статистичної обробки експериментальних результатів було встановлено, що залежність морозостійкості бетону від критерію F_k описується показовою функцією виду:

$$F = K(10^{F_k} - 1), \quad (7.112)$$

де K – коефіцієнт, що залежить від виду цементу (для рядового середньоалюмінатного цементу $K=170$).

Диференційована кількісна оцінка впливу окремих факторів і їх взаємодії на морозостійкість бетону досягається при використанні поліноміальних моделей, одержуваних звичайно із застосуванням математичних методів планування експериментів. Застосування таких моделей дозволяє реалізувати досить прості алгоритми розрахунку складів бетону із заданою морозостійкістю в поєднанні з іншими нормованими властивостями.

Стійкість бетону до температурних впливів. Для одержання довговічного бетону важливо звести до мінімуму його деформації при температурному впливі. Залишкові деформації мають місце при недостатньому попередньому витримуванні бетону до теплової обробки, підвищеній швидкості підйому температури і її зниження після відключення подачі пари.

Виникнення термічних напружень у бетоні можливе не тільки при його нагріванні від зовнішніх джерел тепла, але й у результаті саморозігріву за рахунок екзотермії при твердінні. Тріщиноутворення в масивному бетоні носить звичайно термічний характер. Для оцінки *термічної тріщиностійкості* бетону використовують критерій K_T :

$$K_T = \frac{\varepsilon_{гр} \cdot C \cdot \rho_b}{Q \cdot \alpha}, \quad (7.113)$$

де $\varepsilon_{гр}$ – гранична розтяжність бетону;

C – питома теплоємність, кДж/кг·град;

ρ_b – густина бетону, кг/м³;

Q – тепловиділення бетону, кДж/м³;

α – коефіцієнт лінійного температурного розширення.

В практиці проведення бетонних робіт і виготовлення залізобетонних конструкцій приходиться враховувати як позитивну, так і негативну роль тепловиділення бетону. Перша характерна при зимовому бетонуванні і в умовах тепловологісної обробки конструкцій, друга – при зведенні масивних споруд і в інших випадках, коли можливе виникнення значних температурних градієнтів у бетоні.

Експериментальне визначення тепловиділення цементів проводиться в калориметрах термосного, адіабатичного або ізотермічного типів. Найширше розповсюдження отримали прості по конструкції *термосні калориметри*, невеликим яких є змінний і температурний режим тверднення зразків цементу. Для перерахунку отриманих даних на ізотермічний режим тверднення розроблена розрахункова методика встановлення т.з. еквівалентних строків, тобто таких строків, в які цемент при постійній температурі тверднення 20° С показуватиме ті ж величини тепловиділення, які спостерігаються при проведенні експерименту в термосному калориметрі. Встановлена таким чином залежність ізотермічного тепловиділення від часу тверднення є основною характеристикою цементу для розрахунку температурних полів в масивних бетонних конструкціях.

Найбільші переваги мають калориметри ізотермічного типу, що дають можливість підтримувати температуру цементу в процесі вимірювання тепловиділення на постійному рівні. Принцип дії *ізотермічного калориметра* полягає у виникненні електронапруження, обумовленого тепловим потоком, направленим від камери зі зразком гідратованого цементу, через тепловіри до тепловідводу. Сигнал напруження від тепловірів, через підсилювач надходить на самописець. Випробування в такому калориметрі виконують на зразках із цементного тіста з $V/C=0,5$ та температурою в термостаті $(20 \pm 1)^\circ \text{C}$. За результатами вимірювань знаходять питоме тепловиділення цементу в кДж/кг в 7-добовому віці.

При нормуванні тепловиділення для бетонів масивних конструкцій застосовують низькотермічні і помірнотермічні цементи з величиною тепловиділення у 7-добовому віці не більш відповідно 230 кДж/кг і 270 кДж/кг.

В практиці виробництва бетонних робіт і виготовлення залізобетонних конструкцій доводиться враховувати як позитивну, так і негативну роль тепловиділення цементу. Перша характерна при зимовому бетонуванні і в умовах тепловологісної обробки конструкцій, друга – при зведенні масивних споруд і в інших випадках, коли можливе виникнення значних температурних градієнтів у бетоні.

Нормоване тепловиділення для масивних конструкцій часто знаходиться з умови обмеження температури бетону у певний період його тверднення. Допустиме значення тепловиділення в кДж/м³ можна знайти за формулою:

$$Q = \frac{C\rho_b}{K}(t_{кр} - t_o), \quad (7.114)$$

де C – питома теплоємність бетону в кДж/кг·град;

$t_{кр}$ – критичне значення температури бетону, що встановлюється проектом;

K – коефіцієнт, рівний або менший одиниці, залежить від умов охолодження бетону в конструкції;

t_o – початкова температура укладання бетонної суміші.

Критична температура бетону в масивних спорудах призначається з урахуванням середньорічної температури ($t_{pич}$):

$$t_{кр} = t_{pич} + \Delta t, \quad (7.115)$$

де Δt – допустиме перевищення критичної температури над середньорічною.

Наприклад, при $\Delta t=20^\circ \text{C}$, $t_{pич}=5^\circ \text{C}$, $C_{pб}=2318 \text{ кДж/м}^3 \cdot \text{град}$; ($C=0,966 \text{ кДж/м}^3 \cdot \text{град}$; $\rho_b = 2400 \text{ кг/м}^3$); $K=0,8$; $t_0=8^\circ \text{C}$ максимально допустиме значення тепловиділення:

$$Q = \frac{2318}{0,8} (25 - 8) = 49257 \text{ кДж / м}^3$$

При зведенні масивних споруд, які потребують прийняття в конкретних умовах спеціальних заходів по регулюванню температурних напружень, рекомендується застосовувати метод визначення питомого тепловиділення цементу в бетоні, що твердне в адіабатичних умовах. В *адіабатичних калориметрах* виділене тепло не розсіюється в оточуюче середовище і процес тепловиділення розвивається при температурі, що закономірно збільшується. В адіабатичних калориметрах випробовують зразки бетону, а питоме тепловиділення цементу в кДж/кг знаходять за формулою:

$$q = \frac{C_{заг}}{m_{ц}} (t - t_0), \quad (7.116)$$

де $C_{заг}$ – загальна теплоємність бетонної суміші і форми, кДж/°C;
 $m_{ц}$ – маса цементу, кг;
 t_0 і t – відповідно початкова температура бетонної суміші і температура бетону в кінці даного проміжку часу.

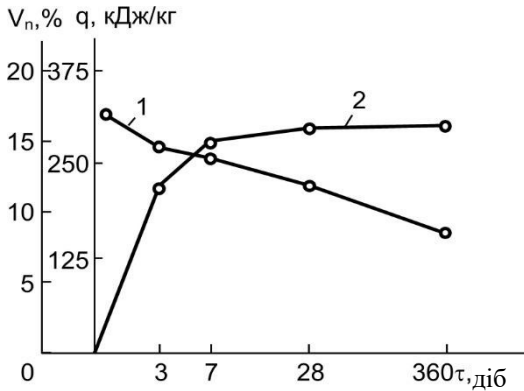
Основна частина тепла при твердненні цементу в бетоні виділяється вже в перші 3...7 діб тверднення (табл. 7.12) (рис. 7.53).

Найбільш зручними для розрахункового визначення тепловиділення бетону є залежності, що враховують питоме тепловиділення цементу.

Таблиця 7.12

Інтенсивність тепловиділення цементу в бетоні

Строк тверднення, діб	Тепловиділення					
	за даним Вудса, Стейнора, Старка (середнє з 17 цементів)			за даними Кінда, Окорокова, Вольфсона (середнє для 20 цементів)		
	кДж/кг	% до 28 діб	% до 1 року	кДж/кг	% до 28 діб	% до 1 року
3	281	78	67	310	77	65
7	319	88	76	361	90	75
28	361	100	86	403	100	84
90	382	109	94	433	107	90
180	412	114	98	458	114	96
360	420	116	100	479	119	100

Рис. 7.53. Зміна пористості V_p (1) і тепловиділення q (2) бетону в процесі тверднення

І.Д. Запорожцем, С.Д. Окороковим і О.О. Парійським запропоновано тепловиділення бетону в 7 діб у кДж/м^3 обчислювати за формулою:

$$Q_7 = 0,83q_7 (C + 22,3 OK), \quad (7.117)$$

де q_7 – питоме тепловиділення цементу у віці 7 діб, знайдене стандартним термосним методом;

ОК – осадка конуса бетонної суміші;

Ц – витрата цементу в $\text{кг}/\text{м}^3$.

Цією формулою рекомендується користуватися в межах наступних значень Ц і ОК:

Ц, $\text{кг}/\text{м}^3$	ОК, см
більше 250	2-12
від 200 до 250	2-8
менше 200	2-4

Для інженерних розрахунків при оцінці тепловиділення бетону в різний термін твердіння (Q_T) може бути використана відповідна залежність.

При розрахунках тепловиділення бетону в масивах і при зимовому бетонуванні зручне використання усереднених експериментальних даних по питомому тепловиділенню різних видів цементу в залежності від температури і часу твердіння (табл. 7.13) бетону.

Таблиця 7.13

Питоме тепловиділення цементу в бетонах із протиморозними добавками при різних температурах ізотермічного твердіння (за даними С.А. Міронова)

Температура $^{\circ}\text{C}$	Добавки		Питоме тепловиділення, $\text{кДж}/\text{кг}$, у віці, год			
	вид	%	24	48	120	240
Портландцемент						
0	без добавки	-	18	52,8	132,3	187
	$\text{CaCl}_2+\text{NaCl}$	3+7	39,8	78,7	169	245,8
	K_2CO_3	10	54	104,7	225,7	288,5
	NaNO_2	10	36,8	72,4	150,3	244,9
-10	$\text{CaCl}_2+\text{NaCl}$	3+7	2,5	6,3	22,6	45,2
	K_2CO_3	10	5	12,9	53,2	118,5
	NaNO_2	10	-	-	7,5	29,3
20	без добавки	-	111,4	185,9	262,9	316,5

продовження табл. 7.13

Температура °С	Добавки		Питоме тепловиділення, кДж/кг, у віці, год			
	вид	%	24	48	120	240
Швидкотверднучий портландцемент						
-10	CaCl ₂ +NaCl	3+7	10,5	20,9	60,3	108,4
	K ₂ CO ₃	10	10,9	23,7	78,7	145,7
	NaNO ₂	10	–	–	36,8	105,9
20	без добавки	-	137,3	212,7	310,7	357,2

Примітка: Добавки NaNO₂ і K₂CO₃ дані в % від маси цементу, CaCl₂ і NaCl – від маси води.

Інтенсивні деструктивні процеси при нагріванні бетону йдуть при температурі більше 200° С.

Залежно від гранично допустимої температури застосування жаростійкі бетони розділяють на класи – від 3 до 16 (гранична температура застосування відповідно від 300 до 1600).

Їх також класифікують:

- за вогнетривкістю – на жаротривкі з вогнетривкістю нижче 1580° С, вогнетривкі – від 1580 до 1770° С і високовогнетривкі – понад 1770° С;
- за густиною у висушеному стані – на важкі з $\rho_0 > 1500$ кг/м³ і легкі – $\rho_0 \leq 1500$ кг/м³;
- за видом застосованого в'язучого – на портландцементі, шлакопортландцементі, глиноземистому цементі, рідкому склі, периклазовому цементі, алюмофосфатному в'язучому та ін.

На портландцементі, швидкотверднучому цементі та шлакопортландцементі виготовляють бетони класів від 3 до 12 у залежності від виду заповнювачів і тонкомелених добавок.

Специфічним видом руйнування бетону при тепловому впливі є руйнування під впливом вогню в умовах пожежі. Під впливом високотемпературного полум'я знижується несуча здатність бетонних і залізобетонних конструкцій, а через певний час під дією вогню можливо їх руйнування. Зниження міцності бетону в умовах пожежі відбувається в результаті розвитку

внутрішніх напружень унаслідок розходження температурного коефіцієнта лінійного розширення цементного каменю і заповнювачів. При температурі вище 500° С зниження міцності бетону під впливом вогню підсилюється розкладанням гідроксиду кальцію і поліморфним перетворенням β-кварцу в α-кварц.

Вогнестійкість бетону також як і вогнестійкість інших будівельних матеріалів характеризується *границею вогнестійкості* – тривалістю опору впливу вогню до втрати міцності. Границею вогнестійкості будівельних конструкцій називається час, протягом якого вони зберігають несучі і огорожуючі функції, в умовах пожежі. Втрата конструкцією несучої здатності супроводжується її раптовим або дуже швидким руйнуванням. Функціональна придатність огорожуючих конструкцій, втрачається, коли температура холодної поверхні в середньому зростає на 160° С і в суміжних приміщеннях можливе самозаймання матеріалів. При цьому в конструкціях утворюються наскрізні тріщини, через які проникають продукти горіння і полум'я.

Границя вогнестійкості визначається випробуванням зразків у спеціальній камері, де тепловий режим підтримують за стандартною кривою температура – час.

Границя вогнестійкості бетонних і залізобетонних конструкцій складає 2...5 год. Його підвищують, збільшуючи товщину бетонного шару і підбираючи відповідний склад бетону.

Здатність бетону протидіяти, не руйнуючись, спільній дії механічного експлуатаційного навантаження і термічних напружень при певній кількості циклів нагрівання і охолодження або при визначеному температурному градієнті, називають *термостійкістю*. Вимоги до термостійкості бетону і залізобетонних конструкцій залежать від їх призначення, конкретних умов експлуатації. Так, залізобетонні колони в будинках 1-ого ступеня вогнестійкості при пожежі не повинні руйнуватися раніше 2,5 год, покриття підлоги гарячих цехів повинне витримувати почергове нагрівання і охолодження при дії ударних навантажень.

Термічна стійкість бетону, що характеризується кількістю циклів нагрівання і охолодження до певного зниження міцності, лінійно зв'язана з його коефіцієнтом термічного розширення (к.т.р.) (рис. 7.54). Для цементного каменю величина к.т.р. знаходиться в межах від 10×10^{-6} до $18,3 \times 10^{-6}$ на 1°C . Зі збільшенням вмісту заповнювача цей показник зменшується. Нижче приведена за даними А.М. Невіля зміна величини к.т.р. для цементно-піщаного розчину:

цементний камінь	к.т.р. $\times 10^{-6}$ на 1°C
цемент : пісок	17,2
1:1	12,5
1:3	10,3
1:6	9,3

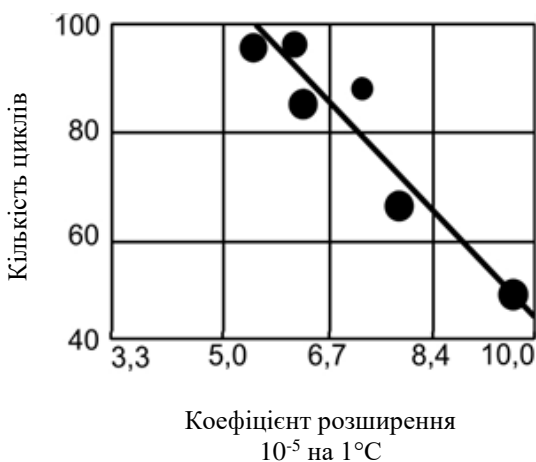


Рис. 7.54. Залежність між коефіцієнтом лінійного термічного розширення бетону і кількістю циклів нагрівання і охолодження, необхідних для зниження величини границі міцності при згині на 75%

Істотне значення має вид заповнювача. Одним з найважливіших факторів, що впливають на термічне розширення і термостійкість бетону, є його вологість. При інтенсивному тепловому впливі руйнуванню більше піддаються поверхневі шари бетону у виробках і конструкціях з найбільшим градієнтом вологості. Термостійкість бетону збільшується зі зменшенням розміру крупного заповнювача, ретельному приготуванні бетонної суміші і догляді за бетоном при його твердінні з метою одержання структури з найменшою кількістю і мінімальними по довжині тріщинами.

Величина коефіцієнта розширення і термостійкість зменшуються з віком бетону. Більшою термостійкістю буде володіти бетон з меншими значеннями модуля пружності, більшою теплопровідністю. Важливе значення має також розходження температурних деформацій крупного заповнювача і розчинної частини. Термостійкість бетону можна збільшити дисперсним армуванням температуростійкими волокнами з азбесту, базальту або сталевих фібр, конструктивним армуванням, застосуванням заповнювачів з андезиту, базальту, діабазу і інших матеріалів, що забезпечують мінімальну різницю температурних деформацій окремих компонентів.

Проникність. Проникність бетону, характеризує його здатність пропускати газу і рідини (флюїди) при визначеному перепаді тиску.

Водонепроникність бетону призначають, виходячи з допустимих фільтраційних втрат через бетон і стійкості його до корозії. Фільтраційні втрати мають особливо істотне значення в гідротехнічних спорудах, наприклад для висотних напірних гребель, облицювань каналів і т.д.

Можливе використання двох нормативних характеристик водонепроникності:

1. *Найбільшого тиску води* (МПа), що можуть витримати стандартні зразки з висотою і діаметром 150 мм без появи на їх відкритій стороні ознак просочування води.
2. *Коефіцієнта фільтрації бетону*, що характеризує кількість води, що проникає через одиницю перерізу за одиницю часу, при градієнті (відношенні напору (м. вод. ст.) до товщини

конструкції в м.) рівному 1.

Залежно від першого показника розрізняють т.зв. *марки бетону за водонепроникністю*: W2, W4 і т.д. Марки бетону за водонепроникністю призначають залежно від напірного градієнта:

Марка бетону за водонепроникністю	W2	W4	W6	W8	W10
Градiєнт напору	до 5	5-10	10-15	15-20	20-30

Значно точнішим показником водонепроникності є коефіцієнт фільтрації K_{ϕ} , що визначається з рівняння:

$$K_{\phi} = \eta \frac{Q_{\phi} S}{S \tau P}, \quad (7.118)$$

де Q_{ϕ} – кількість фільтрату;

S – площа поверхні зразка бетону;

τ – час фільтрації;

P – тиск води;

η – коефіцієнт, що враховує в'язкість води ($\eta=1$ при $t=20^{\circ} \text{C}$).

Коефіцієнт фільтрації бетону має кореляційний зв'язок з маркою за водонепроникністю.

Коефіцієнт фільтрації води через бетон може бути використаний і для прогнозування проникності стосовно інших флюїдів (рис. 7.55). Відповідно до рівняння Пуазейля, що характеризує проникність пористого тіла в залежності від радіуса капіляра і в'язкості флюїду, справедливе відношення:

$$K_{\phi} / K = (\eta / \eta_v), \quad (7.119)$$

де K і η – коефіцієнт проникності і в'язкість флюїду, відмінного від води;

K_{ϕ} і η_v – коефіцієнт фільтрації і в'язкість води.

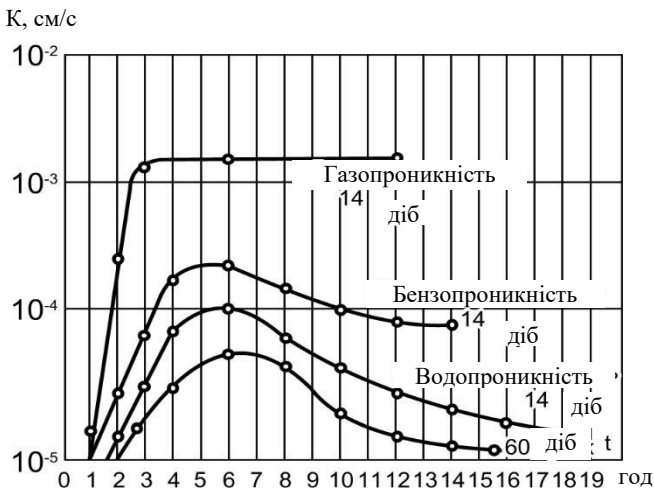


Рис. 7.55. Зміна коефіцієнта проникності цементного каменю з В/Ц = 0,4 в часі для різних флюїдів, перепад тиску – 1 атм

З умови (7.119) випливає, що коефіцієнт фільтрації повітря в 55,5 рази повинний бути більше K_f води. Однак, численні роботи показали, що при зростанні впливу на процес фільтрації капілярних сил, висновки, що випливають з рівняння Пуазейля, не підтверджуються. Експериментальні дані, наприклад, показали, що для цементного каменю з В/Ц = 0,4 через 6 год випробування, коефіцієнт газопроникності вище коефіцієнта водопроникності приблизно в 16 разів, а коефіцієнт бензопроникності в 2 рази.

Можна вважати експериментально доведеним, що водонепроникність бетону визначається не загальною, а наскрізною або ефективною пористістю. Під останньою розуміють відношення об'єму пор, що служать шляхами фільтрації, до об'єму зразка. На відміну від загальної і капілярної, ефективна пористість змінюється у великих межах у залежності від тривалості взаємодії зразків з водою.

На величину ефективної пористості впливають багато процесів: набрякання гідратованих зерен цементу, кольматація пор продуктами вилуговування і дрібними зваженими у воді мінеральними частками та ін. На формування ефективної

пористості здійснюють також вплив седиментаційні процеси в бетонній суміші.

У деяких випадках на практиці необхідно оцінити зміну коефіцієнта фільтрації бетону при тривалій дії напору води, тобто з урахуванням самоущільнення бетону. Самоущільнення бетону в натурних умовах відзначено багатьма авторами. Так, дані про водонепроникність бетону, визначені на кернах, вибурених у різний час з італійських гребель, свідчать про зниження коефіцієнта фільтрації бетону за період від 90 днів до 27 років на 3 порядки.

Наявні експериментальні дані вказують на можливість значного підвищення водонепроникності бетону в пізній термін твердіння. Воно може виявитися значно вище ніж відносний приріст міцності бетону. Для досягнення значного і стійкого підвищення водонепроникності бетону в часі необхідне забезпечення достатньої вологості бетону при твердінні.

Ефективним способом зниження проникності бетону є введення як органічних, так і неорганічних добавок у бетонну суміш.

З органічних добавок застосовують поверхнево-активні речовини (ПАР) і полімерні добавки. При зниженні загальної проникності бетону і підвищенні водонепроникності ПАР використовують для зниження В/Ц, підвищення щільності і зменшення середнього радіуса капілярів. Крім того, більшість ПАР сприяє втягненню повітря в бетонну суміш, що сприяє утворенню умовно-замкнутої капілярно-пористої структури і зниженню проникності. Позитивно позначається на підвищенні водонепроникності гідрофобізація капілярів, що досягається при застосуванні гідрофобізуючих ПАР.

Полімерні добавки можуть вводитися в бетонну суміш у вигляді окремих смол, мономерів або сополімерів з каталізаторами, емульсій і латексів. Вони кольматують капілярні пори бетону, утворюючи в бетоні в залежності від виду добавки термореактивні і термопластичні полімери, еластомери.

Неорганічні добавки для зниження проникності представлені різними солями, бентонітовими і іншими глинами, активними мінеральними добавками. Ці добавки активно

впливають на розвиток питомої поверхні твердої фази цементного каменю і розміри кристалів новоутворень, структуру порового простору, його кольматацію в процесі твердіння. Підвищений ефект досягається при введенні різних комбінованих добавок, що включають поряд з неорганічними речовинами добавки ПАР, полімерів тощо.

Після виготовлення виробів і конструкцій з бетону зниження його проникності може досягатися обробкою поверхні бетону гідрофобізаторами і речовинами, що хімічно реагують з мінералами цементного каменю з утворенням нерозчинних сполук; кольматацією порового простору; покриттям поверхні бетону захисними матеріалами.

Корозійна стійкість. Ступінь агресивного впливу зовнішнього середовища визначається його хімічним складом і комплексом факторів, що характеризують умови контакту середовища і бетону.

Основна складова бетону – цементний камінь – складається з хімічних сполук, що мають лужний характер, тому найбільш інтенсивна корозія бетону характерна при впливі на нього середовища, котре містить водні розчини кислот. Агресивними стосовно бетону можуть бути також солі і інші речовини як неорганічного так і органічного походження.

За типом хімічної взаємодії реакції корозії можна згрупувати в обмінні процеси і реакції, пов'язані з утворенням малорозчинних солей, що добре кристалізуються.

Середовище, у якому експлуатується матеріал, з позиції його агресивності прийнято класифікувати на неагресивне (Н), слабо – (Сл), середньо – (Ср) і сильноагресивне (Си) (табл. 7.14).

Газоповітряні агресивні середовища характеризуються розчинністю газів у воді, температурою і вологістю. В залежності від концентрації основних агресивних газів їх поділяють на 4 групи – А, В, С та D (табл. 7.15).

Таблиця 7.14

Ступінь впливу агресивного середовища на бетон
протягом 1 року

Показники корозії	Ступінь агресивності середовища			
	Н	Сл	Ср	Си
Зниження міцності, %	немає	менше 5	5...20	більш 20
Зовнішні ознаки	-	Слабке поверхневе руйнування	Ушкодження кутів або волосяні тріщини	Яскраво виражене руйнування (розтріскування)

Таблиця 7.15

Класифікація газоповітряних середовищ за групами агресивності

Газ	Нормативна концентрація газу, мг/м ³ у середовищі групи			
	А	В	С	Д
Діоксид вуглецю	До 2000	Більше 2000	-	-
Сірчистий ангідрид	До 0,5	Більше 0,5 до 10	Більше 10 до 200	Більше 200
Фтористий водень	До 0,05	Більше 0,05 до 5	Більше 5 до 10	Більше 10
Сірководень	До 0,01	Більше 0,01 до 5	Більше 5 до 100	Більше 100
Оксид азоту	До 0,1	Більше 0,1 до 5	Більше 5 до 25	Більше 25
Хлор	До 0,1	Більше 0,1 до 1	Більше 1 до 5	Більше 5
Хлористий водень	До 0,05	Більше 0,05 до 5	Більше 5 до 10	Більше 10

Ступінь агресивного впливу газів залежить від відносної вологості середовища, що поділяють на три групи: суха (вологість до 60%), нормальна (61...75%) і волога (вище 75%).

Швидкість протікання корозійних процесів будівельних конструкцій пропорційна інтенсивності агресивних впливів газових середовищ. Проникнення газу в бетон невисокої щільності за рік може досягати 10 см, а в щільний бетон - тільки до 2 см.

Тверді середовища у вигляді порошоків, аерозолей, пилу можуть здійснювати помітну, а іноді значну агресивну дію на бетон при високій розчинності (більше 2 г/л) і гігроскопічності.

Пил різних матеріалів, осідаючи на конструкції, адсорбує пари і вологу, що додають йому агресивні властивості. В залежності від складу пилу у вологому середовищі утворюється кислий чи лужний розчин, що може бути більш агресивним, ніж розчин, отриманий при конденсації у вологому середовищі агресивних парів і газів.

Рідкими агресивними середовищами для бетону можуть бути природні поверхневі і ґрунтові води, промислові і господарсько-побутові стічні води та інші рідкі продукти.

Для характеристики найбільш розповсюджених рідких середовищ, крім концентрації агресивних речовин враховуються температура, напір або швидкість руху в поверхні конструкцій. Ступінь агресивного впливу рідких середовищ (табл. 7.16) залежить від концентрації водневих іонів (рН), вмісту вільної вуглекислоти, магnezіальних солей, їдких лугів, сульфатів. До рідких агресивних середовищ, крім водних розчинів солей, кислот і лугів, відносяться масла, нафтопродукти, розчинники.

Таблиця 7.16

Агресивний вплив деяких рідких середовищ на бетон

Середовище	Ступінь агресивного впливу		
	слабка	середня	сильна
Розчини кислот, рН	>4	4...1	<1
Розчини їдких лугів, %	5...8	8...15	>15
Розчини амонійних солей, %	0,05...0,1	0,1...0,5	>0,5
Розчини сульфатів натрію, магнію й ін., %	0,2...0,5	0,5...1	>1
Розчини інших солей, %	1...2	2...3	>3

Агресивні властивості води визначає ступінь її мінералізації, жорсткості, а також кислотності або лужності. Звичайно води річок і озер мають слабо лужну реакцію. Загальний вміст солей у річкових водах, як правило, не перевищує 0,3...0,5 г/л. Ґрунтові і підземні природні води містять мінеральні солі і інші домішки. Їх агресивність стосовно цементних бетонів оцінюється нормами агресивності водосередовища. Зовсім чиста, немінералізована вода може бути також агресивною по відношенню до бетону, викликаючи вилугування $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Морська вода може містити до 35 мг/л солей, з них у середньому NaCl – 78%; MgCl_2 – 11%; MgSO_4 – 4,7%; CaSO – 3,6; K_2SO_4 – 2,5%.

Корозійна стійкість бетону безпосередньо зв'язана з його щільністю, а остання з водонепроникністю (табл. 7.17).

Таблиця 7.17

Показники щільності бетону

Бетон	Марка за водонепроникністю	Водопоглинання, % по масі	Максимально допустиме В/Ц
Нормальної щільності (Н)	W4	4,7...5,7	0,6
Підвищеної щільності (П)	W6	4,2...4,7	0,55
Особливо щільний (О)	W8	До 4,2	0,45

Види корозії бетону класифікують за назвою агресивних речовин (В.В. Кінд) і механізму агресивного впливу середовища (В.М. Москвін). В другому випадку класифікація є більш загальною.

По класифікації В.М. Москвіна до *корозії I виду* відносяться процеси, зв'язані з вилугуванням вапна (точніше $\text{Ca}(\text{OH})_2$) з бетону, внаслідок його більшої розчинності у воді порівняно з іншими гідратами. В даний час до корозії I виду відносять усі процеси, пов'язані з розчиненням у воді речовин, що входять у бетон.

Гідроксид кальцію – найбільш розчинний компонент цементного каменю. Його розчинність при 20° С складає 1,18 г/л у розрахунку на СаО. Наявність у воді однойменних іонів Ca^{2+} і OH^- зменшує, а інших – SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ підвищує розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Гідроксид кальцію не тільки сам бере участь у синтезі міцності цементного каменю, але і є регулятором стабільності інших продуктів гідратації цементу. В міру зменшення концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ знижується основність гідратів, що піддаються гідролізу і розкладанню у воді. Так, гідросилікат $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ стійкий у водному розчині, що містить не менше 1,1 м СаО/л, а $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ - 0,05 м СаО/л. При втраті приблизно 10% СаО зниження міцності цементного каменю досягає 10%, 20% – 25%, а 33% – настає його повне руйнування (рис. 7.56).

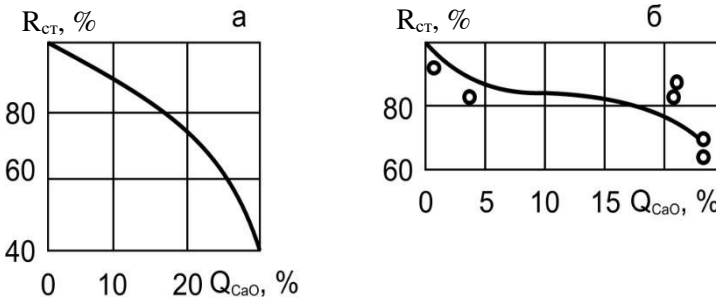


Рис. 7.56. Зниження міцності цементного розчину (а) і бетону (б) при вилугуванні вапна

Орієнтовно, за В.М. Москвіним, можна вважати, що кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у $\text{г}/\text{см}^3$ (q_B), що видаляється з одиниці об'єму бетону, можна прогнозувати за допомогою рівняння:

$$q_B = KЦ\alpha_B, \quad (7.120)$$

де Ц – вміст цементу кг/л;

α_B – вміст СаО в цементі (для портландцементу в середньому $\alpha_i=0,65$);

К – коефіцієнт вилугування.

Пропонується в розрахунках приймати допустимий коефіцієнт вилугування K , що дорівнює кількості розчиненого CaO без істотної втрати бетоном технічних властивостей – 0,1 (10%).

Основними шляхами фільтрації води через бетон є тріщини і будівельні шви. За певних умов можлива кольматація пор бетону гідроксидом кальцію, що при достатній концентрації CO_2 піддається карбонізації.

Для запобігання або зменшення інтенсивності корозії I виду особливо велике значення має щільність бетону. Другим найважливішим напрямком підвищення корозійної стійкості бетону є зв'язування Ca(OH)_2 активними мінеральними добавками, введеними в цемент або безпосередньо в бетонні суміші (рис. 7.57).

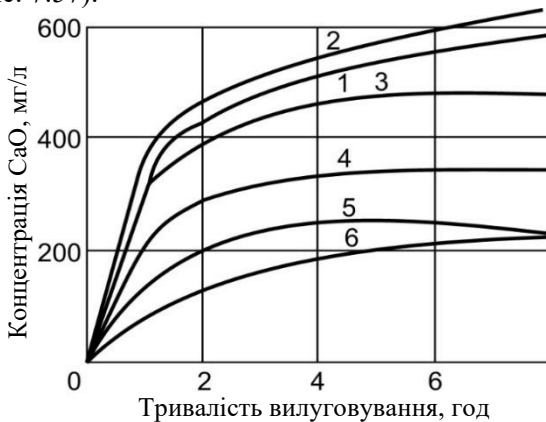


Рис. 7.57. Швидкість вилугування Ca(OH)_2 дистильованою водою із цементного каменю на різних цементах: 1 – піщаний портландцемент; 2 – портландцемент; 3 – гіпсошлаковий цемент; 4 – пуцолановий цемент; 5 – піщано-пуцолановий цемент; 6 – глиноземистий цемент

Корозія II виду обумовлена протіканням обмінних реакцій між продуктами гідратації цементу і кислотами або солями, що впливають на бетон. Найбільш характерними різновидами корозії II виду є *вуглекисла, кислотна і магнезіальна* корозія. У результаті впливу кислот утворюються солі кальцію, звичайно

добре розчинні у воді. Кислоти взаємодіють насамперед з гідроксидом кальцію, а потім з гідросилкатами кальцію. Поряд з добре розчинними солями, що вимиваються з бетону, при корозії цього виду можливе утворення маломіцних аморфних мас $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ і ін. У першу чергу руйнуються поверхневі шари бетону і швидкість руйнування буде визначатися розчинністю продуктів реакції, швидкістю обміну агресивного середовища на поверхні бетону і швидкістю дифузії іонів через шар продуктів реакції.

Бетон нормальної щільності починає руйнуватися при $\text{pH} < 6,5$, особливо щільний при $\text{pH} \leq 4,9 \dots 4$.

Нижче наведені середні відносні швидкості корозії для різних цементів при дії соляної і сірчаної кислот із $\text{pH} = 2$:

Цемент	HCl	H ₂ SO ₄
Портландцемент	1	1
Пуцолановий цемент	1	0,94
Глиноземистий цемент	0,81	0,68
Кислотостійкий цемент	0,12	0,08

Різниця швидкості корозії під впливом HCl і H₂SO₄ при однаковому pH пояснюється неоднаковою розчинністю продуктів корозії – CaCl₂ і CaSO₄. З підвищенням концентрації кислот різниця в стійкості різних видів цементу зменшується.

Корозію II виду викликають солі магнію, що часто є присутніми у ґрунтових водах і в значній кількості містяться в морській воді (15,5...18% від усієї кількості солей). Поряд з розчинними солями і солями, що вимиваються з бетону, при *магнезіальній корозії* утворюється аморфна маса Mg(OH)₂, що зменшує міцність бетону. У морській воді магнезіальна корозія підсилюється внаслідок підвищення розчинності гідроксиду кальцію і магнію в присутності NaCl.

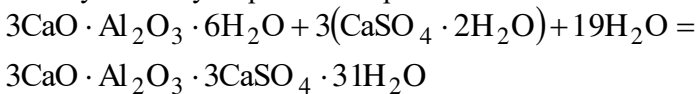
До 2/3 магнезіальних солей у морській воді приходиться на частку MgCl₂, 1/3 - MgSO₄. Найбільш небезпечною є магнезіально-сульфатна корозія, оскільки в результаті реакцій MgSO₄ із Ca(OH)₂, а також з гідросилкатами і гідроалюмінатами кальцію утворюється не тільки аморфний Mg(OH)₂, але і кристалізується гіпс, об'єм якого більший сумарного об'єму вихідних речовин, що викликає значні напруження в цементному камені. Магнезіально-

сульфатну корозію можна вважати змішаною (корозією II й III виду).

Корозія III виду розвивається в бетоні від внутрішніх напружень при нагромадженні в порах і капілярах малороозчинних солей. Це може бути як результатом кристалізації продуктів хімічних реакцій, так і процесу кристалізації при поглинанні солей з агресивних розчинів.

Найбільш розповсюдженою корозією цього виду є *сульфатна корозія*, що відбувається в цементному камені під впливом аніонів SO_4^{2-} , зв'язаних з катіонами Na^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} . У ґрунтових водах звичайний вміст SO_4^{2-} не перевищує 60 мг/л, у морський – може досягати 2500...2880 мг/л. Для бетону нормальної щільності на портландцементі сульфати, що утримуються у воді-середовищі, здійснюють слабкий агресивний вплив при концентрації іонів SO_4^{2-} вже понад 300 мг/л, а сильний – понад 500 мг/л. Різновидами сульфатної корозії є сульфоалюмінатна і гіпсова корозія. Кристалізація $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ має місце тільки при концентрації SO_4^{2-} більше 300 мг/л. У присутності іонів кальцію кристалізація $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ починається при більш низьких концентраціях CaSO_4 у розчині.

При *сульфоалюмінатній* корозії під дією сульфатних вод у цементному камені утворюється еtringіт:



Кристалізація еtringіту супроводжується збільшенням об'єму приблизно в 4,76 рази. Ця сіль утворюється при концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що перевищує 0,46 г/л (у перерахуванні на CaO). При меншій концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ розкладаються високоосновні форми гідроалюмінату і еtringіт не утворюється. Активні (пуцоланові) добавки, хімічно зв'язуючи $\text{Ca}(\text{OH})_2$, сприяють у такий спосіб істотному збільшенню сульфатостійкості. Бетони на пуцолановому цементі не руйнуються у воді з концентрацією сульфатів до 0,5%. Сульфатостійкість бетону, крім концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

обумовлюється вмістом C_3A в клінкері. Основні умови високої сульфатостійкості бетону при його достатній щільності забезпечуються застосуванням сульфатостійких портландцементів з нормованим (не більше 5%) вмістом C_3A . Вміст C_3S у сульфатостійких цементах може як нормуватися (до 50%), так і не нормуватися. В останньому випадку для зв'язування $Ca(OH)_2$ у портландцемент вводяться активні мінеральні добавки.

При вмісті у воді більш 1000 мг/л іонів SO_4^{2-} переважно розвивається *гіпсова* корозія унаслідок відкладення гіпсу в капілярах цементного каменю.

Відкладення солей у порах цементного каменю можливе і при їх кристалізації із сольових розчинів у результаті капілярного підсмоктування і випаровування води. За даними А.І. Мінаса при підсмоктуванні розчинів 5%-ної концентрації кристалізаційний тиск може досягати при Na_2SO_4 – 4,4; $MgSO_4$ – 3,6; $NaCl$ – 2,7; $CaSO_4$ – 0,09 МПа.

Сольова корозія характерна в умовах теплого і сухого клімату при наявності в ґрунті водорозчинних солей у кількості більше 1% або високого рівня ґрунтових вод з мінералізацією не менше 3 г/л. При відповідних температурно-вологісних умовах деякі солі з безводних або маловодних форм (Na_2SO_4 , $MgSO_4 \cdot H_2O$) переходять у порах цементного каменю у високооводнені форми кристалогідратів ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и т.д.). Такий перехід супроводжується збільшенням об'єму твердої фази в 1,5...3 рази і суттєвими деформаціями. У результаті сольової корозії в деяких південних регіонах відзначене руйнування конструкцій на висоті 10...50 см від поверхні землі. Поряд з підвищенням щільності бетону при небезпеці сольової корозії ефективно введення в бетонні суміші для зменшення капілярного підсмоктування гідрофобізуючих речовин, наприклад, етилсиліконата натрію, бавовняного мила, милонафта в кількості близько 0,1%.

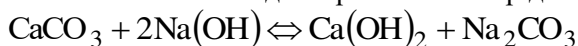
Будівельні конструкції промислових підприємств можуть піддаватися агресивному впливу розчинів лугів – каустичної і кальцинованої соди тощо. *Лугостійкість* бетону є відносно високою в розчинах низької концентрації, однак у

концентрованих розчинах (>5000 мг/л) можливо значне зниження міцності і руйнування бетону. Механізм лужної корозії полягає в підвищенні розчинності компонентів цементного каменю, що містять SiO₂ і Al₂O₃, і утворенні лужно-земельних силікатів і алюмінатів.

Розчинність Ca(OH)₂ у цементному камені при контактуванні з розчинами лугів внаслідок присутності іонів OH⁻ значно знижується. Найбільшу активність стосовно лугів виявляє C₃A, трохи меншу – C₄AF, мінімальну C₃S. При збільшенні вмісту трикальцієвого алюмінату в клінкері в 2 рази лугостійкість цементного каменю знижується в 1,5...5 раз.

Бетони на портландцементі показують більшу стійкість у розчинах лугів, ніж бетони на пуцоланових і шлакопортландцементях, що мають звичайно більший вміст розчинних лужних сполук. Корозія бетону при впливі лужних розчинів може бути віднесена до корозії II виду, що переходить далі в корозію I виду.

Поряд з цементним каменем при впливі лугів можливе руйнування заповнювачів. Найбільш активно взаємодіють з їдкими лугами заповнювачі з кислих гірських порід. З їдким натром можлива також взаємодія карбонатних порід:

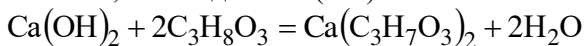


Реакція зміщується вправо при високих концентраціях NaOH, коли різко зменшується розчинність Ca(OH)₂. Руйнування карбонатних порід у лужних розчинах у 7...8 разів менш інтенсивна ніж кислих гірських порід.

Лужна корозія бетону можлива також при взаємодії лугів, що утримуються в цементі, із кремнеземом заповнювачів.

Органогенна корозія бетону розвивається під впливом органічного агресивного середовища. На багатьох підприємствах харчової, деревообробної, легкої й іншої галузей промисловості утворюються або використовуються продукти, що містять органічні кислоти. Агресивна дія органічних кислот росте зі збільшенням їх молекулярної маси. З органогенних середовищ харчової промисловості найбільш корозійно активними стосовно цементного бетону є жири і рослинні олії. Рослинні і тваринні жири, взаємодіючи із Ca(OH)₂, омилюються, утворюють

кальцієві солі жирних кислот і багатоатомні спирти. Тваринні жири при взаємодії з водою піддаються гідролізу, в результаті чого утворюються гліцерин і жирні кислоти. Ці два продукти руйнують бетон. Гліцерин, що володіє кислотними властивостями, взаємодіє із $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Руйнування цементного каменю і бетону в цьому випадку йде за механізмом корозії III виду.

Значною агресивністю володіє продукція виноробних підприємств і пивоварного виробництва, що містить спирти, цукри, органічні кислоти. Так, наприклад, етиловий спирт хімічно взаємодіє з вапном цементного каменю, утворює алкогольат кальцію - сіль, що розпадається в присутності води. У даному випадку руйнування бетону відноситься до III виду корозії.

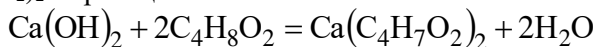
Цукрові розчини (підприємства кондитерської промисловості, плодоконсервні й ін.) сприяють інтенсивному розвитку мікрофлори, виділенню різних продуктів бродіння, що містять кислоти: масляну, молочну, оцтову.

Органогенні середовища, характерні для болотних і торф'яних ґрунтів, також сприяють корозії II виду внаслідок перетворення органічних речовин у гумінові й інші кислоти.

Руйнування матеріалів під впливом рослинних і тваринних організмів називають *біопшкодженнями*. З біологічно активним середовищем контактують гідротехнічні споруди, будівельні конструкції споруд на різних підприємствах харчової промисловості і мікробіологічних виробництв. Наприклад, мідії, що оселяються на поверхні підвідних морських споруд (до 40 кг на 1 м²) здатні виділяти до 12,2 см³ CO₂ за 1 год на 1 кг своєї маси. Деякі інші живі організми, що оселяються на поверхні споруд, особливо в період біоценозу (цвітіння води) навпаки поглинають з бетону вуглекислоту і вільний CaO. В обох випадках розвивається органогенна корозія бетону.

З бактерій, що впливають на цементний камінь, найбільш сильними є динітрифікуючі бактерії, у результаті життєдіяльності яких виділяється сірчана кислота. Анаеробні азотнофіксуючі бактерії утворюють масляну кислоту. При

взаємодії її з гідроксидом кальцію утворюється бутерат кальцію $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$ за реакцією:



Уролітичні бактерії діють в основному на сечовину, що утримується в стічних водах, гідролізуючи її. При цьому виділяються аміак і вуглекислий газ.

У результаті життєдіяльності деяких мікроорганізмів у бетоні розвиваються, поряд з хімічними, руйнівні електрохімічні процеси, що викликають розкладання продуктів гідратації цементу. Деякі мікроорганізми, особливо гриби, внаслідок збільшення їх об'єму викликають також руйнівні фізико-механічні процеси.

Корозійні процеси, що протікають під впливом зовнішнього агресивного середовища, підсилюються при одночасному впливі фізичних, механічних і хімічних факторів.

Особливим видом агресивного середовища для бетону є іонізуючі випромінювання. Найбільшою мірою іонізуючому опроміненню піддаються будівельні конструкції ядерних реакторів. Здатність матеріалів після опромінення зберігати свої властивості називається *радіаційною стійкістю*.

На радіаційну стійкість бетону впливає щільність потоку часток, інтенсивність випромінювання і поглинена доза випромінювання. Щільність потоку, наприклад, нейтронів, що залишає ядерний реактор, може досягати $5 \cdot 10^{17} \text{c}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$, тоді як в ізотопного джерела $10^7 \dots 10^8 \text{c}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$. Доза випромінювання, що поглинається будівельними конструкціями, розташованими безпосередньо за корпусом ядерного реактора за 30 років його служби, складає $10^{11} \dots 10^{12} \text{Дж/кг}$.

При опроміненні істотно змінюється структура мінеральних матеріалів, у них накопичуються дефекти, знижується щільність, змінюються пружні і теплофізичні властивості. Для граніту, наприклад, при опроміненні, що перевищує критичну дозу ($1,5 \cdot 10^{24} \text{м}^{-2}$), розвиваються тріщини, щільність знижується приблизно на 15%, лінійні деформації досягають 6...7% і при дозі опромінення $2,8 \cdot 10^{24} \text{м}^{-2}$ відбувається повне руйнування. Для магматичних гірських порід радіаційна стійкість зростає в міру зниження вмісту кристалічного

кремнезему, зменшення розміру кристалів, збільшення основності, переходу від глибинних порід до виливних.

Радіаційне опромінення викликає нагрівання бетону до 300...350° С, його зневоднювання і усадку. Деформації при опроміненні цементного каменю і бетону значно перевершують можливі деформації при випаровуванні води. Проходження випромінювань через матеріал супроводжується іонізацією і порушенням молекул, що створює умови для радіаційно-хімічних реакцій, проходження радіолізу вільної і хімічно зв'язаної води, виділення газів – водню і кисню. При інтенсивному і тривалому опроміненні бетону частина продуктів твердіння і мінералів, що утворюють заповнювачі, переходить в аморфний стан. Деструктивні процеси при опроміненні приводять до зниження міцності бетону, зміні модуля пружності, розвитку деформацій повзучості.

Бетони на портландцементі можна успішно застосовувати при інтегральній дозі опромінення до $(7...10) \cdot 10^{24}$ нейтронів на 1м^2 . Для радіаційно стійких бетонів бажане застосування портландцементів зі зниженим вмістом алюмінатів і алюмоферитів.

7.9. Особливості структури і властивості легких бетонів

До легких відносять бетони, середня густина яких не перевищує 2000 кг/м^3 . Легкі бетони класифікують за структурою на щільні, поризовані, крупнористі і ніздрюваті. В *легких бетонах щільної структури* матрицею, що цементує суміш пористих заповнювачів, є цементний камінь з об'ємом втягнутого повітря до 6%. При ступені поризації 6 – 25%, що досягається введенням мікропіно- і газоутворюючих добавок, структуру легкого бетону відносять до *поризованої*. Бетони з рівномірно розподіленими порами (комірками), що складають до 80...85% об'єму й утвореними за допомогою піно- і газоутворювачів, називають *ніздрюватими*. Бетони *крупнористої структури* утворюються за рахунок відсутності в складі бетонної суміші дрібного заповнювача при вмісті цементного каменю, достатньому лише

для склеювання крупного заповнювача без заповнення міжзернових пустот.

Основна відмінність структури легких бетонів на пористих заповнювачах – наявність в зернах заповнювача пор різної величини. Ця особливість істотно позначається на більшості його технічних властивостей. Для легких бетонів характерно більш високе зчеплення в'язучих із заповнювачем. В бетонах цього виду товщина контактної зони коливається від 30 до 60 мкм, в той час як у важких вона складає 25...50 мкм.

Найбільша середня густина і міцність бетону досягаються при деякій оптимальній витраті води (рис. 7.58). Цій же витраті води відповідає і найменший коефіцієнт виходу бетонної суміші, що розраховується за формулою:

$$\beta = \frac{V_{б.с}}{V_{ц} + V_{п} + V_{щ}}, \quad (7.121)$$

де $V_{б.с}$ – об'єм бетонної суміші в ущільненому стані;

$V_{ц}$, $V_{п}$, $V_{щ}$ – об'єми цементу, піску і крупного заповнювача в насипному стані.

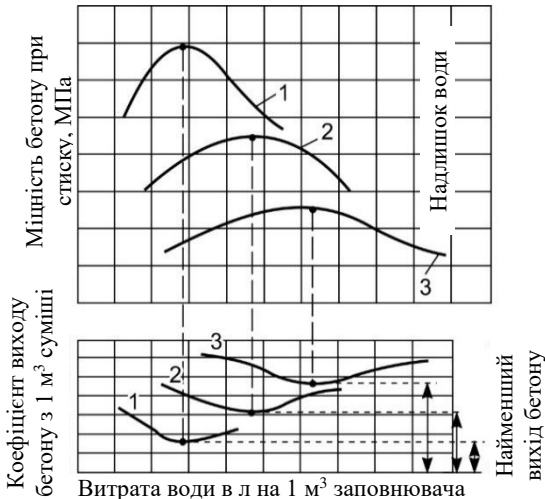


Рис. 7.58. Вплив витрати води на міцність і коефіцієнт виходу легкого бетону: 1 – ущільнення сильне; 2 – середнє; 3 – слабке

Коефіцієнт виходу бетону можна розглядати як його структурну характеристику, що виражає компактність розміщення складових бетону в одиниці його об'єму. Величина коефіцієнта виходу легких бетонів залежить від їх складу, об'єму пустот компонентів, ступеня ущільнення бетонної суміші й об'єму повітряних пор, що залишаються в ущільненому бетоні.

Пористість пористих заповнювачів приводить до вологообміну між ними і цементним тістом. Після замішування відбувається міграція води з цементного тіста в зерна сухого заповнювача, а через якийсь час по мірі твердіння бетону із заповнювача в матричну фазу. Можливість відсмоктування капілярами заповнювачів води, що відтиснулася з цементного тіста, приводить до зменшення внутрішнього і зовнішнього водовідділення в легких бетонах.

Особливості структури легких пористих заповнювачів позначаються на реологічних властивостях легкобетонних сумішей. Розвинута поверхня пористих заповнювачів приводить до підвищення внутрішнього тертя і відповідно водопотреби бетонних сумішей. В результаті інтенсивного капілярного поглинання води зернами заповнювачів легкобетонні суміші порівняно швидко втрачають рухливість. У той же час ця особливість може мати позитивне значення, оскільки підвищення початкової структурної міцності бетону дозволяє швидше робити розпалубку виробів, зменшити металоємність парку форм. Значне розходження густин цементного тіста і зерен заповнювачів обумовлює підвищену схильність легкобетонних сумішей до розшаровування. Позитивно на однорідність бетонних сумішей впливають повітрявтягуючі ПАР, важливим є також оптимізація параметрів віброущільнення з урахуванням можливого розшаровування.

Середня густина легких бетонів у сухому стані залежить від густини зерен заповнювачів (рис. 7.59), витрати цементу, об'ємної концентрації крупного заповнювача, об'ємів міжзернових пустот і втягнутого повітря. Ефективним способом зниження середньої густини є поризація бетонної суміші повітрявтягуючими або пороутворюючими добавками.

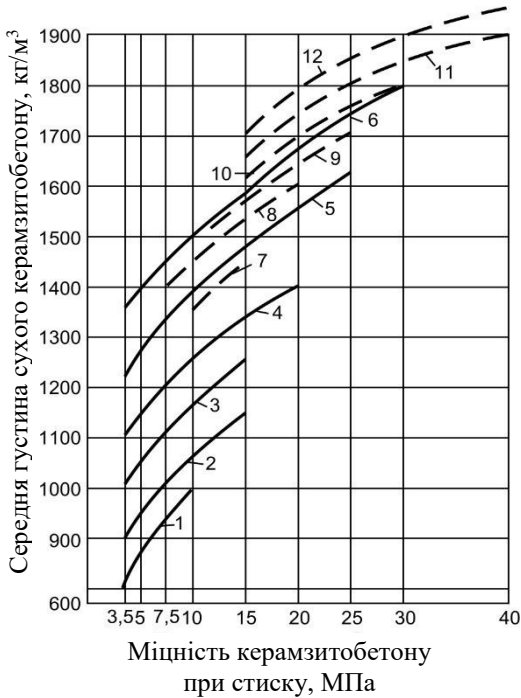


Рис. 7.59. Вплив насипної густини заповнювача на густину і міцність при стиску керамзитобетону на пористому і кварцовому піску: на керамзитовому піску при насипній густині керамзитового гравію в $\text{кг}/\text{м}^3$: 1 – 300; 2 – 400; 3 – 500; 4 – 600; 5 – 700; 6 – 800; на кварцовому піску при насипній густині керамзитового гравію в $\text{кг}/\text{м}^3$: 7 – 300; 8 – 400; 9 – 500; 10 – 600; 11 – 700; 12 – 800

Густина легкого бетону може бути виражена формулою:

$$\rho_{\sigma} = \rho_k \varphi + \left(1 - \varphi - \frac{V_n}{100} \right) \rho_p, \quad (7.122)$$

де ρ_k і ρ_p – відповідно густина зерен пористого заповнювача і цементно-піщаного розчину;

V_n – об'єм міжзернових пустот;

φ – об'ємна концентрація пористого заповнювача.

Теоретичні уявлення про міцність легких бетонів базуються на двох основних підходах щодо механізму їх руйнування, найбільш чітко сформульованих Ю.Е. Корніловичем і О.І. Вагановим стосовно до керамзитобетону. За Ю.Е. Корніловичем граничні деформативні характеристики керамзиту і розчину в бетоні є досить близькими і в момент руйнування напруження в керамзиті і розчині практично одночасно досягають границі міцності. Експериментальні дослідження однак не підтверджують достатньою мірою даний підхід. О.І. Вагановим показано, що для легких бетонів залежність їх міцності від міцності розчинової частини можна розділити на дві ділянки (рис. 7.60). На відносно прямолінійній ділянці в міру збільшення міцності розчину має місце пропорційний ріст міцності бетону. В цьому інтервалі міцність бетону не залежить від міцності заповнювача. На другій криволінійній ділянці міцність легкого бетону визначається граничною деформативністю пористого заповнювача. Гранична міцність бетону зменшується зі зменшенням міцності пористого заповнювача. Наприклад, для керамзитобетону граничну міцність (R_{σ}) можна знайти по емпіричній формулі В.Г. Довжика і Л.А. Кайсера:

$$R_{\sigma} = 9,5R_{\kappa} \frac{1-\phi}{0,5}, \quad (7.123)$$

де R_{κ} – міцність керамзиту в циліндрі.

Міцність легких бетонів корелюється з їхньою густиною (рис. 7.59). Великий вплив чинить об'єм міжзернових порождин заповнювача, не заповнений цементним тістом. При 5%-му об'ємі незаповнених міжзернових порождин міцність легкого бетону знижується приблизно на 20% у порівнянні з бетоном щільної структури.

Запропоновано ряд формул для визначення міцності легких бетонів, які можна розділити на три групи.

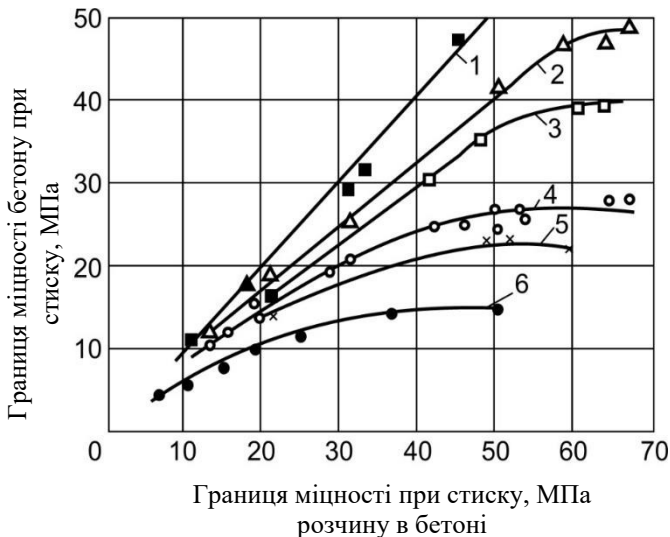


Рис. 7.60. Залежність міцності при стиску керамзитобетону від густини заповнювачів і міцності розчинової частини бетону:

- 1 – бетон на гранітному щебені (для порівняння); 2 – керамзитобетон на керамзитовому гравії з густиною в шматку $\rho_k=1,4 \text{ т/м}^3$;
 3 – $\rho_k=1,05 \text{ т/м}^3$; 4 – $\rho_k=0,86 \text{ т/м}^3$; 5 – $\rho_k=0,66 \text{ т/м}^3$; 6 – $\rho_k=0,52 \text{ т/м}^3$

До першої групи можна віднести формули, в яких міцність легкого бетону залежить від міцнісних властивостей компонентів і їх відносного вмісту. Типовою для цієї групи є формула Ю.Е. Корніловича:

$$R_{\sigma} = R_p(1 - \varphi) + R_k\varphi, \quad (7.124)$$

де R_p – міцність розчинової складової;

R_k – міцність крупного пористого заповнювача (керамзиту);

φ – об'ємна концентрація крупного заповнювача.

В другу групу входять формули, що зв'язують міцність бетону з деформативними властивостями компонентів. Найбільше визнання з формул цієї групи одержала формула О.І. Ваганова:

$$R_{\sigma} = E_{\sigma} \varepsilon_c = \frac{1}{\mu} E_{\sigma} \varepsilon_p, \quad (7.125)$$

де E_{σ} – модуль деформації бетону в момент руйнування;

ε_c – граничне стискання заповнювача;

ε_p – гранична розтяжність заповнювача;

μ – коефіцієнт Пуасона.

Третя група поєднує формули, що враховують міцність компонентів, їхній об'ємний вміст і деформативні властивості. При початку руйнування бетону з розчинової частини може бути використана формула Б.Г. Скрамтаєва:

$$R_{\sigma} = R_p \left[1 + \left(\frac{E_3}{E_p - 1} \right) \phi \right], \quad (7.126)$$

де E_3 і E_p – відповідно модулі пружності заповнювача і розчину.

При початку руйнування бетону з заповнювача застосовують формулу С.Е. Фрейфельда:

$$R_{\sigma} = R_3 \left[1 + \left(\frac{E_p}{E_3} - 1 \right) (1 - \phi) \right], \quad (7.127)$$

де R_3 – міцність заповнювача.

Істотний вплив міцності пористого заповнювача приводить до меншого відносного впливу на міцність легкого бетону таких факторів як В/Ц і активність цементу. При незмінній якості пористих заповнювачів для збільшення міцності легких бетонів необхідно підвищувати міцність розчинової складової (рис. 7.60), що досягається підвищенням витрати цементу або зменшенням об'ємної концентрації крупного заповнювача. При цьому збільшується середня густина бетону. В табл. 7.18 приведені орієнтовні значення середньої густини керамзитобетону різних класів по міцності при використанні заповнювачів з різною насипною густиною.

Більшість розрахункових формул міцності легких бетонів засновано на гіпотезі розподілу напружень між компонентами

легких бетонів при їхньому руйнуванні. Ці формули з більшою або меншою погрішністю дозволяють прогнозувати міцність при відомих фізико-механічних характеристиках компонентів і складі бетону. Використання їх для проектування складу неможливе або ускладнене, оскільки вони не зв'язані однозначно з тим або іншим визначальним параметром суміші.

Таблиця 7.18

Орієнтовні значення середньої густини
конструкційно-теплоізоляційних легких бетонів

Вид заповнювача	Марка заповнювача за насипною густиною	Середня густина бетону, кг/м ³ різних класів на піску							
		пористому				щільному			
		B2,5	B3,5	B5	B7,5	B2,5	B3,5	B5	B7,5
Керамзитовий гравій	300	700	750	800	900	950	900	950	1050
	400	800	850	900	950	900	950	1000	1100
	500	900	950	1000	1050	1000	1050	1100	1200
	600	1000	1050	1100	1150	1100	1150	1200	1250

Параметром суміші, однозначно пов'язаним з міцністю, для легких бетонів може бути "приведене Ц/В":

$$Z = \frac{V_{\text{ц}}}{V + P_3 V_3 + V_{\text{п}}}, \quad (7.128)$$

де $V_{\text{ц}}$, V , V_3 , $V_{\text{п}}$ – відповідно абсолютні об'єми цементу, води, пористого заповнювача і повітря в 1м³ бетонної суміші;

P_3 – пористість заповнювача.

В параметрі Z вплив об'єму пор, утворених заповнювачем і втягнутим повітрям, "приводиться" до впливу еквівалентної кількості води – основного пороутворюючого фактору в складі бетонної суміші.

"Приведене Ц/В" є більш універсальним параметром, ніж Ц/В і трансформується в останнє при $P_3 V_3 = 0$ і $V_{II} = 0$.

При врахуванні пор заповнювача і втягнутого повітря в бетонній суміші фізично обумовлена однозначна залежність міцності легких бетонів від "приведеного Ц/В" (*правило "приведеного Ц/В"*), яку можна покласти в основу розрахунково-експериментального методу проектування їхніх складів.

Обробка довідкових і експериментальних даних (рис. 7.61) показала, що міцність легких бетонів на пористих заповнювачах зв'язана з параметром Z лінійною залежністю, що підтверджує справедливність правила "приведеного Ц/В":

$$R_o = AR_{ц}Z, \quad (7.129)$$

де A – коефіцієнт, що враховує особливості заповнювачів (для керамзитобетону на кварцовому піску $A \approx 1,7$);

$R_{ц}$ – активність цементу.

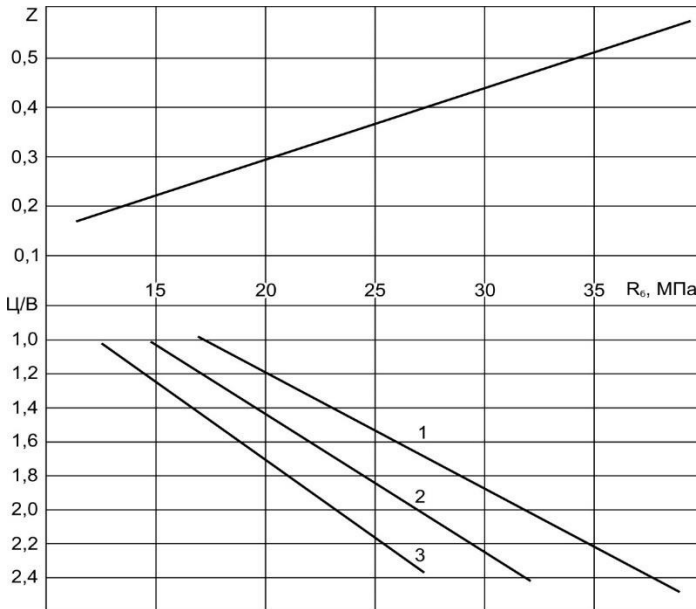


Рис. 7.61. Залежність міцності конструктивних керамзитобетонів від Ц/В і Z : 1 – пористість керамзиту 0,4; 2 – 0,55; 3 – 0,7

Лінійна залежність міцності легких бетонів від приведеного Ц/В повинна зберігатись в області ефективних складів, коли крупний заповнювач працює разом з розчиноюю складовою.

Міцність при розтягу легких бетонів трохи вище цього показника для важких бетонів. Для конструкційно-теплоізоляційних легких бетонів класів В7,5 і менше міцність при осьовому розтягу складає 12...17% від міцності при стиску, для конструкційних – 7...10%.

Міцність легких бетонів при розтягу можна приблизно розрахувати по формулі:

$$R_p = 2,1\sqrt[3]{R_{ст}^2}. \quad (7.130)$$

Підвищена міцність легких бетонів при розтягу обумовлена більш міцним зчепленням пористого заповнювача з цементним каменем.

Деформації під навантаженням легких бетонів приблизно в 1,5...2 рази більше чим важких. Гранична розтяжність бетонів на пористих заповнювачах коливається від 0,03 до 0,4 мм/м. Вона тим вище, чим більша міцність бетону і деформативність заповнювача. Зі збільшенням класу бетону від В3,5 до В15 гранична розтяжність підвищується в 2 рази.

Усадочні деформації легких бетонів зростають зі зменшенням модуля пружності крупного пористого заповнювача і його об'ємної концентрації, а також збільшенням В/Ц. Найбільша усадка, що доходить до 1,5 мм/м, спостерігається в перлітобетонах, для керамзитобетону вона складає 0,4...1 мм/м.

Повзучість легкого бетону збільшується зі зменшенням його густини і збільшенням вмісту цементного каменю, а також його пористості. Заміна пористого піску щільним знижує повзучість конструкційних бетонів в 1,5...2 рази.

Теплопровідність легких бетонів залежить від теплофізичних властивостей пористого заповнювача, середньої густини і вологості бетону. Скломісні заповнювачі (шлакова пемза, перліт та ін.) дозволяють на 10...20% при рівній середній густині зменшити теплопровідність бетонів у порівнянні з

заповнювачами, в структурі яких переважає кристалічна фаза (аглопорит, керамзит із записочених глин та ін.) (табл. 7.19).

Таблиця 7.19

Теплопровідність легких бетонів

Марка бетону за середньою густиною	Теплопровідність бетонів у сухому стані, Вт/(м·°С)		
	керамзитобетон, шунгізитобетон, аглопоритобетон, бетон на зольному ґравії	шлакобетон	перлітобетон
D400	0,11	-	0,10
D500	0,14	-	0,11
D600	0,16	-	0,12
D700	0,19	0,15	0,14
D800	0,21	0,17	0,16
D900	0,24	0,20	0,19
D1000	0,28	0,23	0,22
D1100	0,32	0,26	0,25
D1200	0,36	0,29	0,29

Орієнтовно теплопровідність легких бетонів можна розрахувати за формулою:

$$\lambda_{\text{б}} = \lambda_{\text{р}} \frac{2\lambda_{\text{р}} + \lambda_{\text{к}} - 2\varphi(\lambda_{\text{р}} - \lambda_{\text{к}})}{2\lambda_{\text{р}} + \lambda_{\text{к}} + \varphi(\lambda_{\text{р}} - \lambda_{\text{к}})}, \quad (7.131)$$

де $\lambda_{\text{р}}$ – теплопровідність розчинової складової;

$\lambda_{\text{к}}$ – теплопровідність пористого заповнювача.

Морозостійкість легких бетонів визначається насамперед морозостійкістю цементного каменю. Збільшення щільності цементного каменю в контактній зоні з пористим заповнювачем сприяє підвищенню морозостійкості бетонів. Морозостійкість легких бетонів зменшується при застосуванні пористих пісків, що збільшують В/Ц і капілярну пористість цементного каменю. Так само як і для важких, для легких бетонів ефективним засобом

збільшення морозостійкості є залучення повітря за допомогою повітрявтягуючих ПАР.

Легкі бетони щільної структури характеризуються досить високою *водонепроникністю*. Для конструкційних бетонів класів В10...В30 марки бетонів по водонепроникності можуть складати W8...W16.

Зчеплення легкого бетону з арматурою є приблизно таким же як і у важких бетонів аналогічних марок. Знижується зчеплення для бетонів низьких марок, в яким пористі між зернами заповнювачів залишаються частково вільними. Варто враховувати також, що багато видів пористих заповнювачів є гідравлічно активними і здатні зв'язувати гідроксид кальцію, що виділяється при гідратації цементу і забезпечує необхідну лужність середовища.

Головним представником групи бетонів на деревних заповнювачах і мінеральних в'язучих є арболіт.

Арболіт – це легкий бетон на заповнювачах рослинного походження, попередньо оброблених розчином мінералізатора.

Арболітові конструкції експлуатують при відносній вологості повітря приміщень не більш 60 %, при більшій вологості необхідний пароізоляційний шар.

Не допускаються систематичні впливи на арболіт агресивних середовищ і температур понад 50°C і нижче -40°C.

Зовнішня поверхня конструкцій з арболіту, що стикається з атмосферною вологою, незалежно від вологісного режиму експлуатації повинна мати оздоблювальний (фактурний) шар.

Густина і теплопровідність арболіту при постійній міцності можуть змінюватися залежно від виду заповнювачів (табл.7.20). Для арболіту на подрібненій деревині із середньою густиною 400...850 кг/м³ теплопровідність складає 0,08...0,17 Вт/(м·°C), на подрібнених стеблах бавовнику і рисової соломи, костриці льону і коноплі – 0,07...0,12 Вт/(м·°C).

На міцність арболіту впливає порода деревини і вологість, особливо в діапазоні від 0 до 25%. Максимальну міцність цей матеріал здобуває при вологості 16...17%. Деформація при короткочасному навантаженні (показник стискальності) для

арболіту приблизно в 8...10 разів більше, ніж у легких бетонів на мінеральних пористих заповнювачах.

Таблиця 7.20

Фізико-механічні властивості арболіту

Вид арболіту	Клас за міцністю на стиск	Марка за міцністю при осьовому стиску	Середня густина, кг/м ³ , арболіту на			
			подрібненій деревині	коstriці льону або дроблених стеблах бавовнику	коstriці конопі	подрібненій рисовій соломі
Теплоізоляційний	B0,35	M5	400...500	400...450	–	500
	B0,75	M10	450...500	450...500	400...450	–
	B1,0	M15	500	500	450...500	–
Конструкційно-теплоізоляційний	B1,5	–	500...650	550...650	–	600...700
	B2,0	M25	500...700	600...700	500	–
	B2,5	M35	600...750	700...800	550...650	–
	B3,5	M50	700...850	–	600...700	–

Крупнористі і поризовані бетони. Ідея одержання *крупнористого бетону*, структура якого характеризується значним об'ємом міжзернових пустот, була вперше висловлена в 1912 р. Н.А. Житкевичем. В подальшому технологія цього різновиду легкого бетону вивчалася Б.Г. Скрамтаєвим, Д.Н. Алексєєвим, Г.А. Бужевичем, С.М. Іцковичем та ін. Для одержання крупнористого бетону застосовують як легкі пористі заповнювачі, так і звичайні важкі гравій або щебінь. Поряд з іншими видами легких бетонів крупнористий бетон може бути використаний як матеріал для монолітних і збірних стінових конструкцій, а також для дренажних систем і фільтрів. При

використанні важкого заповнювача товщина стін із крупнопористого бетону приймається такою ж як цегельних, пористих заповнювачів – зменшується в 1,5...2 рази.

Середня густина бетону може змінюватися від 400 до 2000 кг/м³. Її можна знайти за формулою:

$$\rho_6 = \alpha \Pi + V_3 \rho_3^H, \quad (7.132)$$

де α – коефіцієнт, що враховує вміст води (для сухого бетону $\alpha \approx 1,15$, шойно виготовленого – $\alpha = 1 + B/\Pi$);

V_3 – об'ємна витрата заповнювача, м³/м³;

ρ_3^H – насипна густина заповнювача, кг/м³;

Π – витрата цементу, кг/м³.

Міцність крупнопористого бетону залежить як від кількості, так і міцності цементного каменю, що утримується в ньому. Остання визначається в основному активністю цементу і водоцементним відношенням.

Оптимальний вміст цементного тіста в крупнопористому бетоні знаходиться з умови:

$$V_{ц.т} = \delta S, \quad (7.133)$$

де δ – товщина плівки з цементного тіста, що обволікає і склеює зерна заповнювача;

S – сумарна поверхня зерен заповнювача.

В міру збільшення відношення цемент : заповнювач екстремальні значення В/Ц збільшуються (рис. 7.62), при цьому відхилення В/Ц знижують міцність крупнопористого бетону в більшій мірі ніж звичайного. На міцності бетону істотно позначається також міцність заповнювача.

При використанні гравію при заданій витраті цементу, як правило, зростає міцність і однорідність по властивостях крупнопористого бетону. З іншої сторони застосування щебеню, з огляду на його велику пустотність, дозволяє одержати більш легкий бетон.

За даними С.М. Іцковича, міцність заповнювача повинна перевищувати необхідну міцність крупнопористого бетону при

витраті цементу близько 200 кг/м^3 не менше ніж в 6 разів, а при витраті цементу близько 100 кг/м^3 – в 12 разів. Для бетону цього виду досить позитивно позначається вплив наповнювачів, що вводяться в цемент або бетонну суміш.

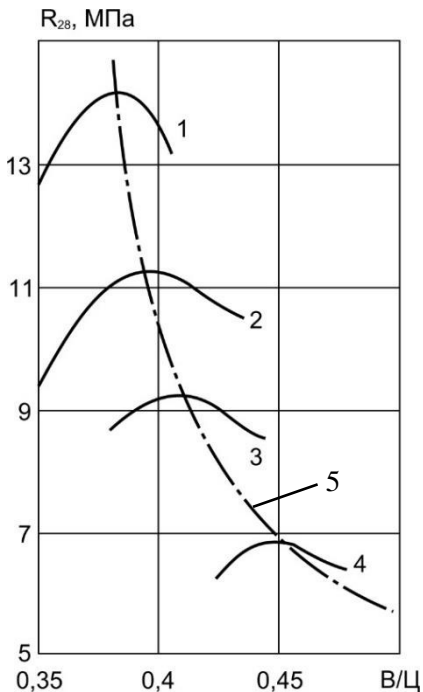


Рис. 7.62. Залежність міцності крупнопористого бетону від водоцементного відношення

1 – склад бетону (цемент: гравій за об'ємом) 1:6; 2 – те ж, 1:7; 3 – те ж, 1:8; 4 – те ж, 1:10; 5 – крива оптимальних значень В/Ц

Міцність крупнопористого бетону при стиску відповідає класам В3,5...В7,5, при більш високій, ніж у відповідних щільних бетонів, міцності на розтяг при згині (рис. 7.63), теплопровідність його в залежності від густини знаходиться в межах $0,26...0,99 \text{ Вт/м} \cdot ^\circ\text{C}$.

Для бетону даного виду характерна незначна усадка, з огляду на відносно невисокий вміст цементного каменю.

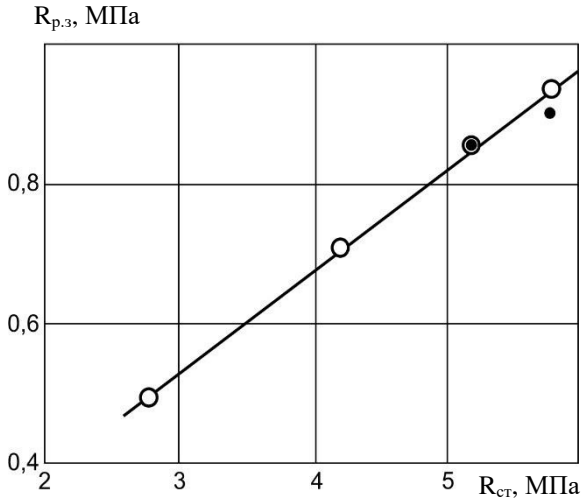


Рис. 7.63. Залежність міцності на розтяг при згині крупнопористого бетону від міцності на стиск

Регулюючи крупність і зерновий склад заповнювача, можна змінювати коефіцієнт фільтрації в межах 0,2...0,25 см/с. Морозостійкість крупнопористих бетонів при використанні різних заповнювачів складає 50...100 циклів.

На відміну від крупнопористого, *поризований легкий бетон* має пористу структуру, утворену поризуючим компонентом. За своїми властивостями цей вид легкого бетону займає проміжне місце між бетоном щільної структури і ніздрюватим бетоном. Поризація легкобетонної суміші дозволяє застосовувати без збільшення густини більш важкий пористий заповнювач, знизити витрату або цілком відмовитися від застосування пористого піску, використовувати заповнювач з переривчастою гранулометриєю. Для поризованих бетонних сумішей характерні підвищена зв'язність і легкоукладальність.

Поризація бетонів здійснюється піною, газом або повітрявтягуючою добавкою. Піною поризуються, як правило, безпіщані суміші, повітрявтягуючими добавками – суміші з піском, газом – як з піском, так і без нього.

Ніздрюваті бетони. Ніздрюватий бетон вперше був запропонований в 1891 р. чеським дослідником Гофманом, що застосував для спучення пластичних мас вуглекислий газ. В 1914 р. Ейлеворт і Дайлер (США) одержали патент на використання порошоків алюмінію і цинку для утворення пухирців водню в цементному тісті, заклавши принципові основи сучасної технології газобетону. В 1923 р. датський інженер Байер винайшов пінобетон. В даний час інтенсивне розвивається виробництво як *газо-*, так і *пінобетонів* автоклавного і неавтоклавного твердіння.

Ніздрюваті бетони виготовляють з в'язучого, кремнеземистого компонента, пороутворювача і води.

Пориста структура ніздрюватих бетонів може бути отримана в результаті газоутворення при проходженні хімічних реакцій (газобетони, газосилікати); піноутворення – змішування водної суспензії в'язучого з попередньо отриманою піною (пінобетони, піносилікати); аерування – вспінювання маси, що містить піноутворювач, при перемішуванні. Застосовують також різні комбіновані способи поризації бетонів.

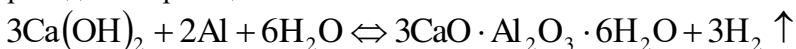
За умовами твердіння ніздрюваті бетони розділяють на автоклавні і безавтоклавні. Перші набирають необхідну міцність в автоклавах в умовах підвищеного тиску і температури водяної пари, другі в умовах нормального тиску при підвищеній температурі або нормальних умовах твердіння.

Середній розмір пор в ніздрюватих бетонах коливається від 0,6...0,8 до 2...2,2 мм. Застосовуючи деякі технологічні способи обробки ніздрюватих мас, наприклад вібрування, можна регулювати величину пор. В теплоізоляційних ніздрюватих бетонів загальна об'ємна пористість складає 75...90%, в конструкційно-теплоізоляційних вона знаходиться в межах 50...60%.

Вид в'язучого вибирають з урахуванням умов твердіння і структуроутворення ніздрюватих бетонів. При твердінні в нормальних умовах можливе використання алітових низько- і середньоалюмінатних цементів, шлаколужних в'язучих. Для конструкційно-теплоізоляційних бетонів рекомендуються цементы з питомою поверхнею 250...300 м²/кг, для

теплоізоляційних 300...400 м²/кг. Небажане застосування цементів з добавками трепелу, глієжів, трасів, опоки. У виробництві ніздрюватих бетонів, що твердіють при автоклавній обробці, широко застосовують вапняно-шлакові і вапняно-зольні в'язучі, гідравлічна активність яких особливо виявляється з підвищенням температури і тиску водяної пари. Теплова обробка дає можливість використовувати як сировину інертні або малоактивні при нормальному твердінні кислі, низькоглиноземисті як гранульовані, так і відвальні шлаки і золи.

Найбільш розповсюдженим газоутворюючим компонентом служить алюмінієва пудра. Введення пудри забезпечує початок газовиділення в лужному середовищі через 1...2 хв. Поряд з пудрою, що вводиться в суміш у вигляді водної суспензії, застосовують алюмінієву пасту. Газоутворення проходить за реакцією:



В результаті хімічної реакції з 1 г алюмінію виділяється при нормальних умовах 1,254 л водню, при 50° С об'єм водню складає 1,48 л. Відомі також не широко розповсюджені інші газоутворювачі: феросиліцій (FeSi₂), пергідроль (H₂O₂), карбід кальцію (CaC₂), цинкова пудра (Zn).

Спучення ніздрюватобетонної маси відбувається в результаті виділення газу на поверхні рівномірно розподілених мікрочастинок газоутворювача в масі, що має достатню пластичну в'язкість для запобігання проривів.

Тужавіння маси повинне відбуватися відразу після спучення, в протилежному випадку тиск газу на стінки пор викликає її розтріскування. При недостатній пластичній міцності маси до моменту припинення спучення відбувається її осідання.

В якості піноутворювачів служать різні ПАР й інші речовини, які при інтенсивному перемішуванні з водою утворюють стійку піну.

Основними фізичними властивостями технічної піни, що характеризують її якість, є кратність і стійкість. *Кратність піни* (K_п) визначається за формулою (7.134) і повинна бути не меншою 6...10 для легких поризованих бетонів, 8...20 – конструкційно-теплоізоляційних і 15...40 теплоізоляційних пінобетонів:

$$K_{\Pi} = \frac{V_{\text{пін}}}{V_{\text{п.у}}} = \frac{\rho_{\text{п.у}}}{\rho_{\text{пін}}}, \quad (7.134)$$

де $V_{\text{пін}}$, $V_{\text{п.у}}$, $\rho_{\text{пін}}$ і $\rho_{\text{п.о}}$ – відповідно об'єм і густина піни і піноутворювача.

Стійкість піни характеризується коефіцієнтом стійкості піни в цементному тісті (С), що підраховується за формулою:

$$C = \frac{V_{\text{ц.т}}^{\text{пор}}}{V_{\text{ц.т}} + V_{\text{пін}}}, \quad (7.135)$$

де $V_{\text{ц.т}}^{\text{пор}}$ – об'єм поризованого цементного тіста, мл;

$V_{\text{ц.т}}$ – об'єм цементного тіста, мл.

Одержувану технічну піну можна вважати задовільною, якщо $C = 0,8 \dots 0,85$, високої якості при $C \geq 0,95$.

Для одержання стійкої піни поряд з добавками-піноутворювачами в ряді випадків необхідні ефективні стабілізатори. Ними можуть бути високомолекулярні сполуки, мила й інші речовини, що дають міцні плівки.

В технології ніздрюватих також як і інших видів бетону цілеспрямовано поліпшувати властивості продукції дозволяє застосування ефективних добавок-пластифікаторів, прискорювачів твердіння, гідрофобізаторів, волокнистих добавок.

Найбільш високі технічні властивості ніздрюватих бетонів при раціональному використанні в'язучих матеріалів у тому числі на основі шлаків, зол і інших промислових відходів досягаються при тепловологісній обробці в автоклавах. Автоклавна технологія в даний час найбільш характерна для газобетонів. Вироби запарюють зазвичай при тиску 0,8...1,2 МПа при загальній тривалості 10...17 год. Поряд з автоклавною обробкою для виробів на основі цементу або доменних шлаків застосовують пропарювання або електропрогрів. За безавтоклавною технологією виготовляють переважно дрібноштучні блоки з пінобетону при підвищеній витраті портландцементу.

В табл. 7.21 наведені порівняльні техніко-економічні і фізико-технічні показники традиційних будівельних матеріалів і ніздрюватих бетонів.

Таблиця 7.21

Порівняльні показники ніздрюватих бетонів і інших матеріалів

Показники	Одиниці виміру	Цегла		Блоки		
		керамічна	силікатна	керамзито-бетонні	автоклавний газобетон	безавтоклавний пінобетон
Середня густина	кг/м ³	1550... 1700	1700... 1950	900... 1200	300... 1200	300... 1200
Маса 1 м ² стіни	кг	1200... 1800	1450... 2000	500... 900	90... 900	90... 900
Теплопровідність	Вт/(м·°C)	0,6... 0,95	0,85... 1,15	0,75... 0,95	0,07... 0,38	0,07... 0,38
Морозостійкість	цикли	25	25	25	35	35
Питома витрата палива	кг.ум. палива / тис. шт ум. цегли	246	60...80	35	65	20...30
Питома витрата електроенергії	кВт·години/ тис. шт ум. цегли	80...82	36...38	30...32	35	1,5...4
Границя міцності на стиск	МПа	5...30	5...30	15...50	0,5... 20	0,5...10

За показниками середньої густини ніздрюваті бетони поділяють на марки від D300 до D1200.

Густина бетонів залежить від густини матеріалу міжпорових стінок і об'єму пор (пустот), утворених в результаті поризації і водов'язучого відношення.

В залежності від гарантованої міцності на стиск розрізняють класи ніздрюватих бетонів: В0,35...В15, що відповідає маркам від М5 до М200.

Границя міцності на стиск ніздрюватобетонних зразків залежить від напрямку стискаючого навантаження щодо напрямку заливання ніздрюватобетонної суміші. При випробуванні навантаженням, спрямованим перпендикулярно, міцність виявляється на 20...30% вищою міцності зразків паралельно напрямку заливання. Міцність ніздрюватих бетонів (R_{σ}) знаходиться в тісній кореляції з його густиною (ρ_{σ}). На практиці для прогнозування міцності цих матеріалів використовують різні емпіричні залежності, наприклад:

$$R_{\sigma} = A\rho_{\sigma}^2, \quad (7.136)$$

де A – конструктивний коефіцієнт, величина якого може змінюватися в значних межах.

Для ніздрюватих бетонів автоклавного твердіння $A \approx 10$, безавтоклавного $A \approx 7,5 \dots 8,5$. Підвищення точності прогнозу міцності досягається при врахуванні міцності ($R_{м.п}$) і густини ($\rho_{м.п}$) міжпорового матеріалу бетону. За К.І. Бахтіяровим й А.Т. Барановим залежність між міцністю ніздрюватого бетону і його густиною виражається формулою:

$$R_{\sigma} = R_{м.п} \left(\frac{\rho_{\sigma}}{\rho_{м.п}} \right)^3. \quad (7.137)$$

Проектна марка ніздрюватого бетону характеризує його міцність на стиск при випробуванні зразків-кубів з ребром 15 см при їх вологості $10 \pm 2\%$. Міцнісні показники ніздрюватих бетонів істотно залежать від вологості. Орієнтовно при вологості бетону 8% - коефіцієнт зменшення міцності на стиск складає 0,84, 10% – 0,8, 15% – 0,75 і 20% – 0,7. Нормативні значення коефіцієнта конструктивної якості ніздрюватих бетонів ($K = R_{\sigma} / \rho_0^2$, де ρ_0 – середня густина в кг/л) автоклавного твердіння коливаються в

інтервалі 60...90. Вони збільшуються зі збільшенням густини бетонів.

Ніздрюватий бетон як інші види бетонів є пружно-пластичним матеріалом. При тривалій дії навантаження для нього характерні деформації повзучості. При напруженнях менше 30% від граничної деформації повзучості мають загасаючий у часі характер і через 2...3 роки їх ріст практично припиняється, але при завантаженні їх навантаженнями більш 60% інтенсивно розвивається процес тріщиноутворення, що згодом приводить до руйнування ніздрюватобетонних елементів.

Деформації усадки автоклавних ніздрюватих бетонів, виготовлених на основі цементу і піску досягають 0,5...0,7 мм/м і більше, а для нецементних і безавтоклавних бетонів 2 мм/м і більше (рис. 7.64); деформації набухання залежать від умов збереження і складають 0,4...1,6 мм/м. Істотно зменшити усадочні деформації можна при введенні до складу ніздрюватих бетонів деякої кількості крупних пористих заповнювачів. Наприклад, заміна 20...25% об'єму кремнеземистого компонента крупним пористим заповнювачем зменшує усадочні деформації ніздрюватих бетонів на 50...70%.

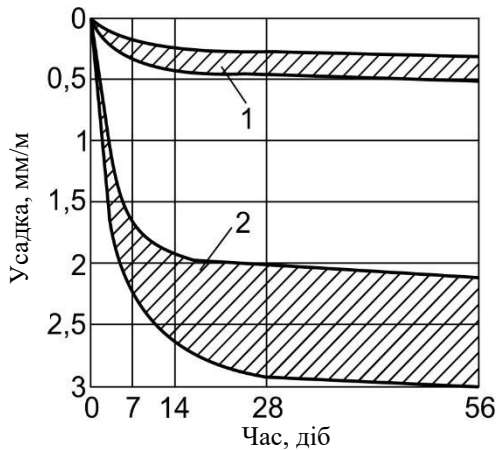


Рис. 7.64. Зміна деформацій усадки ніздрюватого бетону у часі:
1 – автоклавний бетон; 2 – безавтоклавний бетон

Ніздрюваті бетони оптимальних складів мають порівняно високу морозостійкість і витримують зазвичай 100...150 циклів почергового заморожування і відтавання. Однак морозостійкість знижується зі збільшенням відкритої пористості бетонів.

Для ніздрюватих бетонів характерні порівняно високі значення сорбційної вологості (рис. 7.65), паро- і повітропроникності. Вони в 5...10 разів більше, ніж для важкого бетону, що обумовлює необхідність застосування захисних покриттів в огороджувальних конструкціях, для захисту ніздрюватих бетонів від зволоження.

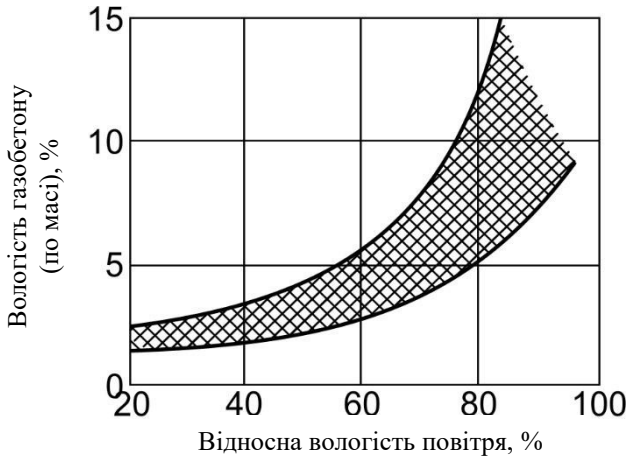


Рис. 7.65. Рівноважна залишкова вологість газобетону при звичайній температурі повітря

Ніздрюваті бетони після теплової обробки не здатні пасивувати сталь. Це в поєднанні з високою проникністю змушує вживати спеціальні заходи по захисту арматури, зокрема, використовувати цементно-казеїнові, цементно-латексні, бітумні і полімерні захисні покриття.

Значне сорбційне зволоження обмежує застосування виробів з ніздрюватого бетону в будівлях з підвищеною вологістю.

При проектуванні огорожуючих конструкцій з ніздрюватих бетонів необхідно враховувати також їх поро- і повітропроникність, температурно-вологісні деформації, що мають місце при почерговому зволоженні і висиханні, нагріванні й охолодженні.

Теплопровідність ніздрюватих бетонів визначається їх середньою густиною і вологістю (табл. 7.22).

Таблиця 7.22

Теплопровідність ніздрюватих бетонів (Вт/м·°С)

Вологість, %	Середня густина бетону в сухому стані, кг/м ³								
	300	400	500	600	700	800	900	1000	1200
0	0,9	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18	0,21	0,23	0,34
5	0,13	0,14	0,16	0,19	0,20	0,23	0,25	0,28	0,39
10	0,17	0,19	0,21	0,24	0,25	0,27	0,30	0,33	0,44
15	0,20	0,23	0,25	0,29	0,31	0,32	0,34	0,37	0,49
20	0,24	0,27	0,29	0,33	0,35	0,37	0,39	0,42	0,54

Властивості ніздрюватих бетонів поліпшуються в міру оптимізації їхньої пористої структури за рахунок різних технологічних прийомів, застосування високоміцних ефективних в'язучих, дисперсного армування волокнистими добавками, використання швидкісних вібро- і гідродинамічних змішувачів.

7.10. Бетони на глиноземистому цементі

Глиноземисті цементи дозволяють на їх основі виготовляти високоміцні швидкотверднучі бетони. Насамперед доцільність застосування глиноземистого цементу виникає при аварійних і відбудовних роботах, терміновому ремонті спеціальних споруд, відповідальних залізобетонних конструкцій, промислових

споруд і мостів. Його застосовують при зведенні підземних споруд, швидкісному тампонуванні нафтових і газових свердловин.

Міцність бетонів на глиноземистому цементі так само як і на портландцементі знижується при збільшенні водоцементного відношення (табл. 7.23).

Таблиця 7.23

Вплив В/Ц на міцність бетону

В/Ц	Міцність бетону на глиноземистому цементі, МПа			Міцність бетону на портландцементі, МПа		
	1 доба	3 доби	7 діб	1 доба	3 доби	7 діб
0,5	61,5	65	70	9,8	25,7	36,9
0,6	51,6	60	69,4	5,1	16,6	24,9
0,7	33	46	46,4	2,9	9,7	15,8
0,8	24,9	33	33,8	1,7	4,7	9,1

На ріст міцності дуже негативно впливає присутність у воді замішування хлоридів, а також замішування бетонної суміші морською водою. До вмісту в заповнювачах пилюватих частинок глиноземистий цемент є більш чутливий, ніж портландцемент.

Для глиноземистого цементу характерні більші співвідношення між міцністю на стиск і розтяг або згин ніж для портландцементу, що пояснюється більшою кількістю кристалічних продуктів у цементному камені на його основі.

Бетони на глиноземистому цементі не піддають пропарюванню й автоклавній обробці. Неприпустиме змішування портландцементу та глиноземистого цементу, яке викликає різке скорочення строків тужавлення сумішей (рис. 7.66) і зниження міцності, що пояснюється вмістом у портландцементі гіпсу та виділенням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при замішуванні його водою.

Загальна кількість теплоти, яка виділяється глиноземистим цементом, приблизно така ж, як і портландцементом. Однак на відміну від останнього більша частина теплоти гідратації глиноземистого цементу виділяється вже в перші 10 год тверднення, а через 24 год виділення теплоти стає незначним. Відповідно змінюється і температура бетону, що твердне,

особливо в масивних конструкціях. Так само, як і для портландцементного бетону, для глиноземистого кількість теплоти, що виділилася, пропорційна витраті цементу і його активності.

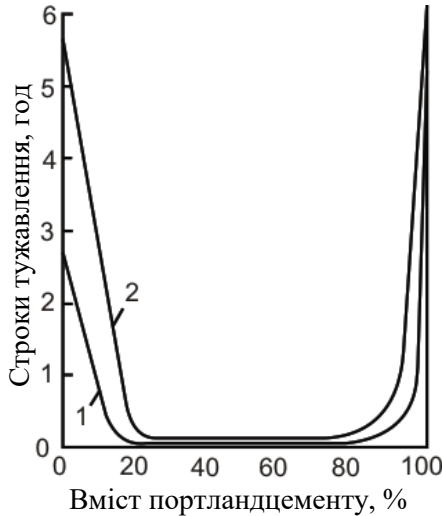


Рис. 7.66. Тужавлення сумішей глиноземистого та портландцементу: 1 – початок тужавлення; 2 – кінець тужавлення

Інтенсивне розігрівання бетону на глиноземистому цементі сприяє його твердненню та задовільному набору міцності при знижених температурах і достатньому теплообміні з навколишнім середовищем. Разом із тим, у зв'язку з можливістю значного розігріву не рекомендується укладати бетон на глиноземистому цементі шарами більше 30...45 см і через інтервали менше 24 год. Із цією ж метою рекомендується застосовувати охолоджені заповнювач і воду. Для запобігання спаду міцності поверхню бетону поливають після тужавлення цементу. Для утворення стійкого при підвищених температурах гідросульфоалюмінату кальцію до складу глиноземистого цементу вводять до 20...25% CaSO_4 .

Деформації глиноземистого цементу при твердненні мають такий же практично характер, як і портландцементу – у воді він набухає, на повітрі дає усадку. Однак по абсолютній величині усадочні деформації менші в 2...2,5 рази та швидше завершуються, ніж у портландцементі.

Висока швидкість гідратації і характер продуктів тверднення обумовлюють низьку пористість цементного каменю, утвореного глиноземистим цементом, і, як наслідок, високу водонепроникність і морозостійкість. За даними С.Д. Огорокова водонепроникність бетону на глиноземистому цементі на 90% більше ніж бетону на портландцементі. Результати досліджень И.В. Кравченко показали, що бетони на глиноземистому цементі мають підвищену стійкість не лише в прісній воді, але й в агресивних сольових розчинах.

Експлуатація багатьох споруд у різних країнах підтверджує високу сульфатостійкість бетонів на глиноземистому цементі. Є різні пояснення підвищеної сульфатостійкості цього виду цементу. На думку одного з найбільш авторитетних вчених в області корозії бетонів В.М. Москвіна високої сульфатостійкості гідратованого глиноземистого цементу сприяє відсутність у ньому типових для портландцементу скупчень гідроксиду кальцію, а також більш щільна структура. Крім того, гель гідрату глинозему, який наявний у цементному камені глиноземистого цементу і також додатково виділяється при корозії, ущільнює його і створює бар'єр, що перешкоджає проникненню агресивного розчину.

Глиноземистий цемент стійкіший за портландцемент по відношенню не лише до сульфатів, а й ряду інших агресивних середовищ: хлористих сполук, вуглекислих мінералізованих вод, деяких органічних кислот та ін. Разом із тим, він поступається за стійкістю портландцементу в розчинах неорганічних кислот і лугів.

Склад і структура цементного каменю на основі глиноземистих цементів, які характеризуються відсутністю гідроксиду кальцію, шаруватою будовою гідроалюмінатів кальцію і можливістю легкого видалення міжшарової гідратної води, обумовлюють його високу жаростійкість і вогнестійкість.

Зниження міцності цементного каменю, яке досягає мінімуму в інтервалі температур 900...1100° С у результаті видалення з гідроалюмінатів хімічно зв'язаної води компенсується новими зв'язками, які виникають між продуктами дегідратації та заповнювачами.

Бетон на глиноземистому цементі стійкий при температурі до 1300° С, а з заповнювачами з корунду та плавленого оксиду алюмінію до температури 1600° С і вище. Найбільш висока вогнетривкість досягається при застосуванні високоглиноземистих цементів, у складі яких переважає диалюмінат кальцію.

Глиноземисті цементи захищають сталеву арматуру від корозії. Значення рН бетонів на їх основі складає 11,5...11,7. При такому рН не відбувається сильного електролізу, однак при значній пористості бетону вуглекислий газ, що міститься в повітрі, викликає карбонізацію бетону. В результаті, значення рН знижується і поверхня сталі іржавіє. У цьому випадку важливо забезпечити достатній шар бетону, що захищає арматуру від корозії.

8. БЕТОНИ НА НЕЦЕМЕНТНИХ МІНЕРАЛЬНИХ В'ЯЖУЧИХ

У будівництві поряд з бетонами на основі портландцементу і глиноземистого цементу використовують різноманітні бетони на інших неорганічних в'язучих. Виробництво таких бетонів зв'язане із значно меншими енергетичними витратами, за будівельно-технічними властивостями вони можуть не поступатись або навіть перевищують цементні бетони. Для їх одержання широко використовується різноманітна місцева і техногенна сировина.

8.1. Силікатні бетони

Силікатні бетони на відміну від звичайних одержують на основі вапняно-кремнеземистих в'язучих автоклавного твердіння. Для силікатних бетонів можлива та сама класифікація, що і для звичайних – за структурними ознаками, властивостями та призначенням.

Поширення силікатних матеріалів розпочалось з 1880 р., коли В. Міхаелісом була запропонована силікатна цегла. В основі ідеї одержання силікатних матеріалів є твердіння вапняно-кремнеземистих композицій внаслідок синтезу гідросилікатів при підвищених значеннях температури і тиску водяної пари. При твердінні портландцементу гідросилікати та інші гідратні новоутворення утворюються при нормальних значеннях температури і тиску внаслідок реакцій гідратації високоактивних клінкерних мінералів. Близькість складу цементуючих сполук портландцементного і силікатного бетонів багато в чому визначає і близькість властивостей цих матеріалів.

Основними вихідними матеріалами силікатних бетонів є вапно і кварцовий пісок. Якісні показники сировинних матеріалів повинні забезпечувати їх високу реакційну здатність. Вирішальний вплив на швидкість реакцій і кінетику формування

структури силікатного бетону має хімічний і мінералогічний склад вапняно-піщаної суміші, а також її дисперсність.

Реакційна здатність вапна залежить в основному від вмісту активного оксиду кальцію, розмірів кристалів CaO , вмісту активного MgO . Із підвищенням температури випалу вапняків збільшується розмір кристалів CaO і сповільнюється швидкість гашення. Істотний вплив чинить також мікроструктура карбонатних порід. Із зменшенням розмірів кристалів кальциту і збільшенням їх щільності швидше збільшуються в процесі випалу розміри утворених кристалів CaO .

Можливе використання двох основних схем виробництва силікатного бетону – "гідратної" і "кипілочної", які відрізняються умовами гідrataції вапна. При *гідратній* схемі вапно гаситься після змішування із піском в гасильному барабані або у силосах. За *кипілочною* схемою реалізується гідратаційне твердіння вапняно-піщаної суміші. Ця схема передбачає сумісне тонке подрібнення негашеного вапна з частиною кварцевого піску і послідовне змішування цього тонкодисперсного автоклавного в'язучого із рештою піску як заповнювачем і водою для одержання пластичної легкоукладальної вапняно-піщаної суміші. Гідроксид кальцію, що утворився при гашенні за кипілочною схемою характеризується більш високою дисперсністю. Міцність, щільність і довговічність силікатного бетону за кипілочною схемою вища, ніж при використанні попередньо гашеного вапна ("гідратна схема").

Регулювання процесу гідrataції вапна досягається за рахунок введення розчинів деяких електролітів, що прискорюють швидкість гашення, а також добавок ПАР, які сповільнюють реакцію гідrataції CaO .

Для виготовлення силікатних бетонів використовують кварцові піски, які містять не менше 75...80% SiO_2 . Більшість домішок у піску є інертними включеннями і не приймають участі в утворенні гідросилікатної зв'язки. Небажані домішки

карбонатів і слюди. Існують дані, що при наявності у піску 2,5% слюди міцність силікатного бетону зменшуються майже на 30%, а при 5% слюди – на 50%.

Кращі макроструктуру і фізико-механічні властивості мають бетони, виготовлені із пісків з мінімальним об'ємом міжзернових пустот. Для меленого піску оптимальні розміри фракцій 10...50 мкм.

Розчинність кремнезему зростає із підвищенням температури, досягаючи максимуму при 330⁰ С. При цьому зростає концентрація насиченого розчину і прискорюється утворення гідросилікатів.

Тонкомелене вапняно-піщане в'язуче, що містить високу 25...35% активних СаО+MgO може бути замінене вапняно-шлаковим або зольним в'язучим із значно меншою активністю за вмістом активних оксидів кальцію і магнію (10...15%). При цьому досягається зменшення кількості вапна у суміші майже у 2...3 рази.

Аналогічний ефект може бути одержаний при заміні частини вапна іншими висококальцієвими відходами, наприклад, белітовим шламом.

При наявності у вапні більше 5% перепалених частинок, в склад вапняно-кремнеземистого в'язучого доцільно вводити високодисперсні активні мінеральні добавки (трепел, опока, випалена глина, перліт та ін.).

Твердіння силікатних бетонів відбувається при тепловологісній обробці в автоклавах насиченою парою при тиску 0,9...1,6 МПа, що відповідає температурам 174,5...200⁰ С.

Основні положення теорії автоклавної обробки вапняно-кремнеземистих матеріалів розроблені П.І. Боженовим, Ю.М. Буттом, О.В. Волженським, К.Е. Горяйновим, П.Г. Комоховим, О.В. Саталкіним та іншими дослідниками.

При взаємодії вапна з кварцом в першу чергу в реакцію вступають гідроксильні іони, що утворюються при розчиненні Са(ОН)₂ у воді. Вони гідратують молекули SiO₂, готуючи їх до послідовних реакцій з іонами кальцію. При наявності

насиченого розчину $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у вапняно-піщаній суміші, яка знаходиться в автоклаві, утворюються спочатку гідросилікати кальцію складу $(1,8\dots2,4)\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(1\dots1,25)\text{H}_2\text{O}$ і $(1,5\dots2)\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(2\dots4)\text{H}_2\text{O}$ (за класифікацією Богга $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ і C_2SH_2). Із збільшенням температури і тривалості тепловологісної обробки концентрація гідроксиду кальцію у розчині зменшується і виникають умови для утворення менш основних гідросилікатів – $(0,8\dots1,5)\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(0,5\dots2)\text{H}_2\text{O}$ (за класифікацією Богга $\text{CSH}(\text{B})$). Тривала тепловологісна обробка в автоклаві сприяє утворенню кристалів тобермориту складу $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$).

Бетони найбільш високої міцності утворюються при переважанні в продуктах твердіння вапняно-кремнеземистих сумішей гідросилікатів групи $\text{CSH}(\text{B})$. Проте є дані, що бетони, цементуючими сполуками в яких є гідросилікати $\text{CSH}(\text{B})$, а також $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ мають знижену морозостійкість і підвищені усадочні деформації.

Зростання міцності бетонів при автоклавній обробці проходить через максимум і при тривалому запарюванні починає знижуватись. Збільшення міцності зумовлене інтенсивним утворенням високодисперсних гідросилікатних клеючих прошарків на зернах піску. Із затуханням цього процесу відбувається перекристалізація – укрупнення частинок гідросилікатів, що призводить до зменшення площі контактів і зниженню механічних показників твердіючого матеріалу. В процесі утворення кристалічного зростку із нових гідросилікатів міцність знову починає зростати.

Експериментально доведено, що підвищення тиску пари в автоклавах доцільно піднімати до певної величини (зазвичай не більше 1,7 МПа). Для кожного складу шихти є свої оптимальні величини тиску і відповідно час витримування в автоклаві, які забезпечують повноту реакції утворення гідросилікатів кальцію та їх кристалізацію. Подальше підвищення тиску може викликати надмірний ріст кристалів, що обумовлює небажані зміни структури цементуючої речовини.

Із оптимальними значеннями тиску і температури автоклавної обробки пов'язане і оптимальне значення дисперсності вапняно-кремнеземистого в'язучого, що визначає ступінь перенасичення розчину, необхідний для одержання міцного кристалічного зростку.

Міцність силікатних бетонів змінюється в широких межах: від 5...10 МПа для легких і до 80...100 МПа для високоміцних важких бетонів.

Найбільшого поширення одержали дрібнозернисті силікатні бетони, заповнювачем для яких є звичайний кварцовий пісок.

При використанні негашеного вапна орієнтовно міцність щільного силікатного бетону можна визначити за формулою:

$$R_{\sigma} = 4,05 \left(\frac{S_{м.п.}}{100} + \frac{1,6}{C_e / B - 1} \right) + 18, \quad (8.1)$$

де $S_{м.п.}$ – питома поверхня меленого піску, м²/кг.

При використанні гашеного вапна:

$$R_{\sigma} = 16 \left(\frac{C_e}{B} - 1 \right) + 14, \quad (8.2)$$

де C_e – витрати вапняно-піщаного в'язучого, кг/м³.

Співвідношення між активним оксидом кальцію і меленим піском у в'язучому назначають із умови одержання при автоклавній обробці гідросилікатів кальцію оптимального складу при мінімальній витраті вапна (рис. 8.1).

Вміст активного оксиду кальцію у силікатобетонній суміші змінюється в залежності від потрібної міцності бетону із збільшенням крупності піску (табл. 8.1, рис. 8.2, 8.3).

Внаслідок участі піску в реакції утворення гідросилікатів кальцію, витрати вапна у силікатному бетоні орієнтовно на 30% менші, ніж витрати цементу для звичайних цементних бетонів тієї ж міцності.

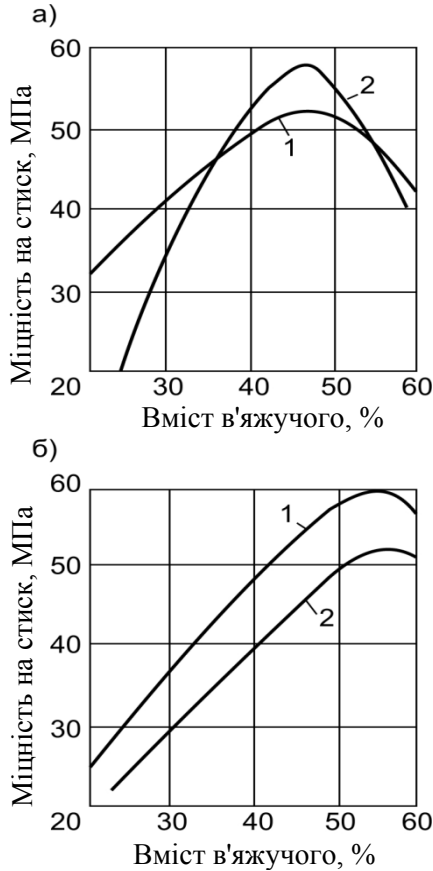


Рис. 8.1. Залежність міцності дрібнозернистого силікатного бетону від вмісту в'язучого:
 а – пісок: 1 – крупний; 2 – дрібний;
 б – вапно: 1 – негашене; 2 – гідратне

На міцність силікатного бетону, зазвичай, істотно впливають не тільки якісні показники в'язучого і в'язуче-водне відношення, а і однорідність суміші, степінь її ущільнення, водовміст та ін.

Підвищення міцності досягається введенням добавок-електролітів, прискорюючих процес утворення гідросилікатів кальцію (Na_2SO_4 , NaOH , Na_2SO_3) в кількості 0,5...1%, а також тонкодисперсних активних добавок (трепел, опока, туфи, шлаки та ін.).

Таблиця 8.1

Вміст активного CaO , % від маси
ущільненої силікатобетонної суміші

Клас бетону	Пісок			
	дуже дрібний	дрібний	середній	крупний
B15	6,5	6,2	6	5,8
B25	7,5	7,2	7	6,5
B30	9	8,5	8	7,5
B40	10,5	9,5	8,5	8

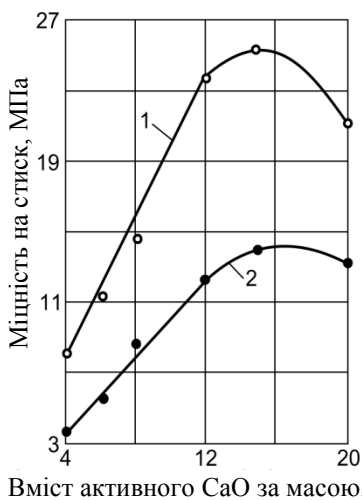


Рис. 8.2. Вплив активного CaO в суміші на границю міцності при стиску силікатних бетонів:

1 – на основі кварцового піску; 2 – на основі польвошпатового піску

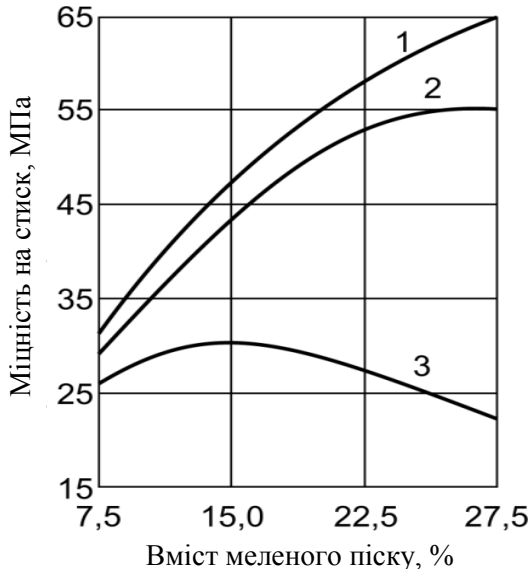


Рис. 8.3. Залежність міцності силікатного бетону від вмісту і тонкості помелу піску з питомою поверхнею:
 1 – 4500 $\text{см}^2/\text{г}$; 2 – 2500 $\text{см}^2/\text{г}$; 3 – 1500 $\text{см}^2/\text{г}$.
 Вміст активного CaO в суміші 12,5%

Модуль пружності силікатного бетону при тій же крупності заповнювача має істотно (на 25...30%) менше значення у порівнянні із модулем пружності рівномірного цементного бетону нормального твердіння (рис. 8.4). При знижених значеннях модуля пружності силікатний бетон може мати істотно меншу *повзучість*, ніж цементний (рис. 8.5). Так, за даними О.В. Щурова, абсолютна величина граничної міри повзучості силікатних бетонів не перевищувала 1,7, тоді як для звичайного цементного бетону вона складала 3,9.

Для автоклавного силікатного бетону характерне деяке зниження зчеплення з арматурою. Якщо для звичайного жорсткого бетону на портландцементі відношення міцності зчеплення до міцності при стиску складає 0,23...0,28, то для

силікатного бетону воно дорівнює 0,10...0,22. При використанні арматури періодичного профілю зчеплення силікатного бетону з арматурою зростає в 1,5...2,5 рази. В силікатних бетонах більш ймовірна, ніж в цементних, корозія арматури, що пояснюється меншою лужністю середовища. Якщо в цементних бетонах $pH=12...13,5$, то в силікатних 9,5...11. Найбільш сприятливі умови для розвитку корозії арматури створюються при недостатній щільності бетону і експлуатації його в умовах підвищеної вологості (до 75...85%).

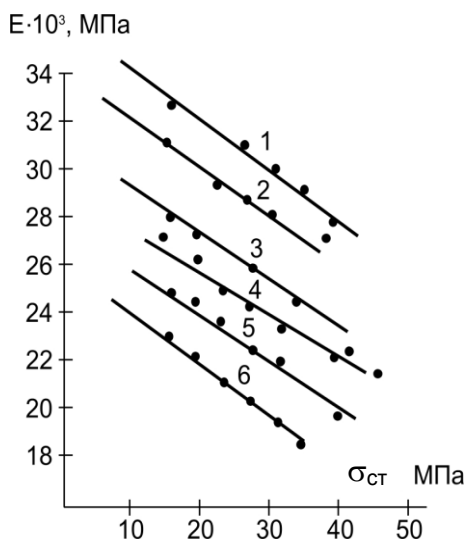


Рис. 8.4. Залежність модуля пружності (E) силікатного бетону від величини напруження стиску ($\sigma_{ст}$):
 1, 2, 3 – бетон складу 1:1:2,5; 4, 5, 6 – дрібнозернистий бетон складу 1:1,5; 1 і 4 – В/Ц – 0,25; 2 і 5 – В/Ц – 0,27; 3 і 6 – В/Ц – 0,3

Водостійкість силікатних матеріалів автоклавного твердіння змінюється в значних межах (рис. 8.6). Коефіцієнт розм'якшення силікатних бетонів у воді коливається зазвичай в інтервалі 0,8...0,9. Найбільш водостійкими є щільні силікатні

бетони, цементуюча зв'язка яких складається із гідросилікатів CSH(B), тобермориту, ксонотлиту. Це досягається правильним вибором співвідношення CaO і SiO₂, належною тонкістю помелу в'язучого, введенням добавок доменного шлаку та ін. Багатьма дослідниками експериментально доведено, що водостійкість силікатних бетонів може бути не нижчою, ніж бетону на портландцементі.

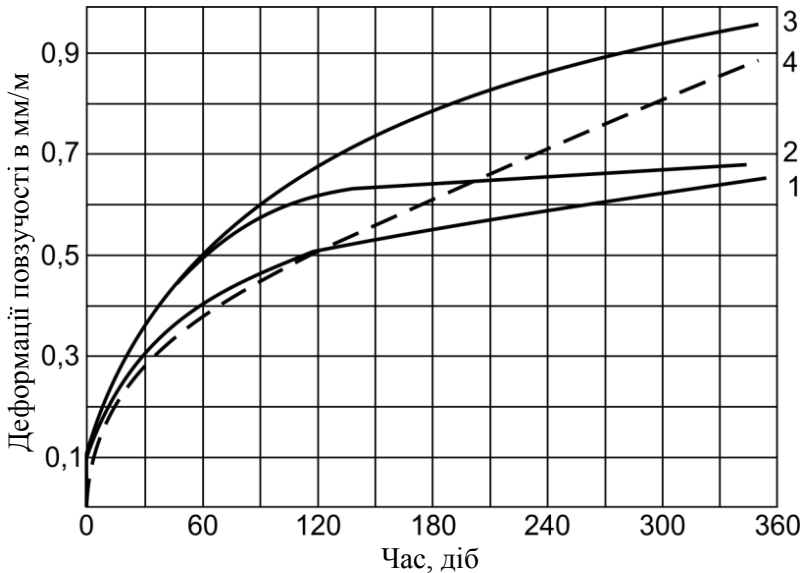


Рис. 8.5. Зміна повзучості при стиску з часом для різних дрібнозернистих силікатних бетонів і цементного бетону:
 1...3 – силікатний дрібнозернистий бетон: 1 – склад 1:1:9,8;
 2 – склад 1:1:4,7; 3 – склад 1:1:6 на крупному піску;
 4 – цементний бетон складу 1:1,9:4,7
 – досліді О.Ф. Щурова; --- досліді В.І. Скатинського

Морозостійкість силікатних бетонів, так само як і цементних, визначається в основному структурою порового простору. Силікатний бетон, ущільнений вібруванням, має зазвичай морозостійкість 50...100 циклів. При низькій

формовочній вологості можна підвищити морозостійкість до 150...300 циклів.

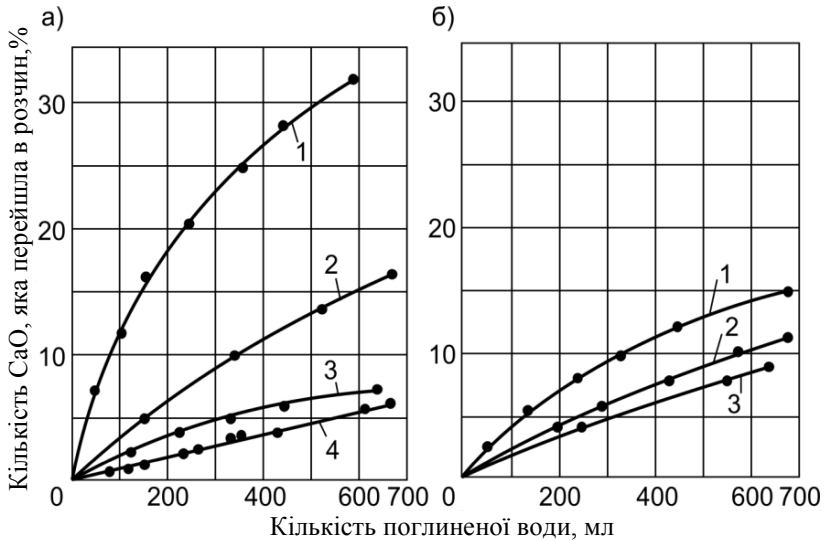


Рис. 8.6. Морозостійкість вапняно-піщаних і цементно-піщаних зразків у м'якій воді:

- а – вапняно-піщані зразки; 1 – на основі вапна-пушонки при питомій поверхні піску $160 \text{ см}^2/\text{г}$; 2 – те ж, $260 \text{ см}^2/\text{г}$; 3 – те ж, $325 \text{ см}^2/\text{г}$; 4 – на основі вапна-кипілки, при питомій поверхні піску $260 \text{ см}^2/\text{г}$; б – цементно-піщані зразки; 1 – пропарені; 2 – автоклавовані; 3 – автоклавовані з добавкою меленого піску

Морозостійкість силікатних бетонів з використанням негашеного вапна, як правило, вища ніж бетонів, виготовлених за гідратною схемою виробництва. Останні відрізняються підвищеною водопотребою і більш низькою щільністю. Так само як і для цементних бетонів морозостійкість силікатних бетонів можна істотно підвищити, вводячи повітровтягуючі добавки.

Різновидністю силікатного бетону є *силікальцит*. Технологія цього матеріалу запропонована І.К. Хінтом і відрізняється тим, що помел і змішування вапна з піском здійснюється у швидкохідному дезінтеграторі (з числом обертів до 1500 за хвилину). В такий спосіб забезпечують мінімальний шар вапна між дисперсними кварцевими частинками і високу міцність матеріалу. Розрізняють силікальцит вібрований, литий і піносилікальцит. Міцність силікальциту при стиску може перевищувати 100 МПа, він характеризується високою морозо- і корозійною стійкістю.

Область використання у будівництві силікатних бетонів достатньо широка. Це стінові, облицювальні, конструкційні, теплоізоляційні вироби, вироби спеціального призначення – шпали, тубінги, пресовані покрівельні вироби та ін.

8.2. Шлакові і зольні бетони

До бетонів даної групи можна віднести бетони на основі вапняно-шлакових і вапняно-зольних в'язучих, гіпсо-шлакових і шлакових безклінкерних цементів. В самостійну групу можна виділити шлаколужні бетони, що розглядаються окремо.

З використанням шлакових і зольних в'язучих виготовляють ніздрюваті, дрібнозернисті, легкі і важкі бетони. Достатньо висока якість цих матеріалів досягається при тепловологісній обробці (рис. 8.7, 8.8).

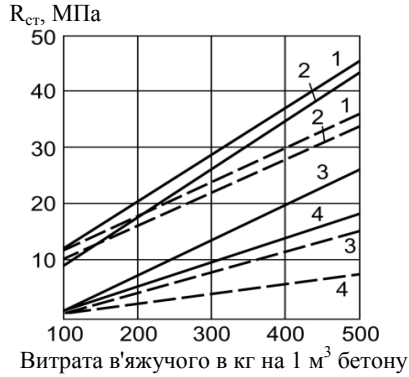


Рис. 8.7. Міцність бетону залежно від виду шлаку і умов тверднення (за даними К.В. Гладких):

суцільні лінії – в'язуче на гранульованому доменному шлаку ливарного чавуну; пунктирні – на гранульованому шлаку мартенівського чавуну; 1 – автоклавна обробка при 0,8 МПа за режимом 2+8+2 год; 2 – те ж за режимом 2+4+2 год; 3 – пропарювання при 95°C протягом 8 год; 4 – нормальне твердіння протягом 28 діб

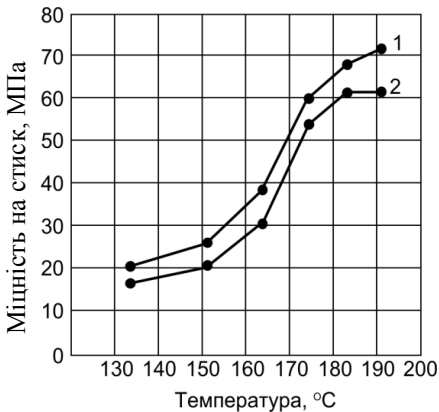


Рис. 8.8. Вплив водотеплової обробки за режимом 3+8+3 год на міцність при стиску зразків з 85% гранульованого фосфорного шлаку різних підприємств і 15% гідроксиду кальцію

Склад в'язучих встановлюють експериментальним шляхом. Вміст вапна залежно від якості шлаку встановлюють в межах 10...40% маси суміші. У вапняно-шлакові і зольні в'язучі часто додатково вводять 3...5% гіпсу.

Шлакові ніздрюваті бетони. Шлакові бетони як і інші види ніздрюватих бетонів виготовляють з в'язучого, кремнеземистого компоненту, пороутворювача і води. У виробництві ніздрюватих бетонів, що тверднуть при автоклавній обробці, ефективним є застосування вапняно-шлакових в'язучих, одержаних на основі гранульованих доменних шлаків. Відвальні шлаки використовують, якщо величина їх модуля основності складає не менше 0,6, а модуля активності не менше 0,4.

Гранульовані і відвальні шлаки, подрібнені до питомої поверхні 150...350 м²/кг, можуть бути не тільки компонентами в'язучого, але і активними наповнювачами ніздрюватих бетонів поруч із іншими тонкодисперсними кремнеземистими матеріалами.

Міцність ніздрюватих бетонів на шлакових матеріалах змінюється залежно від середньої густини. Так, теплоізоляційний газшлакобетон з $\rho_0=400\text{...}500$ кг/м³ має міцність при стиску 0,6...2 МПа, а конструкційно-теплоізоляційний ($\rho_0=600\text{...}1200$ кг/м³) – 3...12,5. Максимальна міцність ніздрюватих бетонів досягається при співвідношенні між шлаковим в'язучим і кремнеземистим компонентом в межах 1:0,5...1:1,2 залежно від особливостей сировинних матеріалів. На міцність також впливає тонкість помелу шлакових матеріалів. Так, при збільшенні питомої поверхні шлакового в'язучого від 350 до 650 м²/кг його міцність зростає на 50...60%. Показники міцності та інших властивостей значно покращуються при зниженні водотвердого відношення до 0,25...0,35, що досягається віброобробкою при приготуванні ніздрюватої суміші і на стадії формування. Вібраційний вплив, розріджуючи суміш і збільшуючи поверхню взаємодії сировинних компонентів, сприяє інтенсифікації процесів

газовиділення і гідратації, тим самим підвищуючи міцність на 15...35% і знижуючи усадочні деформації на 15...20%. Окрім комплексної віброактивації сумішей, для зниження водотвердого відношення застосовують тривале перемішування і вводять пластифікуючі ПАР.

Теплову обробку ніздрюватих бетонів на шлакових в'язучих здійснюють у пропарювальних камерах при атмосферному тиску при 70...100⁰ С, в автоклавах при тиску 0,9...1,6 МПа і температурі 175...200⁰ С і за допомогою електричного струму – контактним методом або інфрачервоними променями. Більш високі показники властивостей бетонів досягаються при автоклавній обробці.

Трещиностійкість і несуча здатність конструкцій із ніздрюватих бетонів залежать від величини усадочних деформацій. Усадка автоклавних ніздрюватих бетонів на основі шлакових матеріалів складає 0,45...0,7 мм/м, безавтоклавних – 2 мм/м і більше. Деформації набухання досягають 0,4...1,6 мм/м. Для зниження деформацій усадки і набухання у ніздрюваті суміші водять структуроутворюючі компоненти шлакову пемзу, доменний гранульований шлак та ін. Заміна 20...25% об'єму кремнеземистого компоненту крупним пористим заповнювачем зменшує усадочні деформації ніздрюватих бетонів на 50...70%.

Конструкції із ніздрюватих бетонів мають високі техніко-економічні показники. Так, стіни із газобетонних панелей в 1,3...2 рази тонші стін із керамзитобетону при більш низькій вартості. Питомі капіталовкладення у виробництво конструкцій із ніздрюватого шлакобетону на 30...40% нижчі, ніж у виробництво аналогічних конструкцій із інших видів бетону.

Легкі і дрібнозернисті шлакові бетони. Шлакові в'язучі і заповнювачі широко використовують для виробництва легких бетонів із середньою густиною 1200...1600 кг/м² і міцністю при стиску 5...25 МПа. Для *легких шлакових бетонів* характерні загальні властивості, притаманні легким бетонам, такі як максимальна міцність при витраті води, що забезпечує мінімальний вихід бетонної суміші, а також при використанні

фракціонованих пористих заповнювачів; зростання міцності із збільшенням витрати в'язучого до певної межі та ін. Особливостями легких шлакових бетонів на безклінкерних шлакових в'язучих є підвищена деформативність і дещо менше зчеплення із арматурою, ніж у бетонів на портландцементі.

Легкими заповнювачами шлакових бетонів звичайно є: шлакова пемза із насипною густиною $\rho_0=500\text{...}800 \text{ кг/м}^3$, гранульований доменний шлак ($\rho_0=700\text{...}1000$), доменні поризовані відвальні шлаки ($\rho_0=800\text{...}1000$). Середня густина легких бетонів коливається залежно від марки і виду заповнювачів.

В табл. 8.2 наведені дані, які характеризують середню густину легких шлакових бетонів, т/м^3 , на різних заповнювачах.

Структури шлакової пемзи і гранульованого доменного шлаку характеризуються переважним вмістом скловидної фази, що пояснює меншу теплопровідність шлакових бетонів, ніж легких бетонів, які мають однакову середню густину на заповнювачах кристалічної будови (наприклад, керамзиті, аглопориті та ін.).

Таблиця 8.2
Середня густина легких бетонів на різних шлакових заповнювачах

Міцність на стиск бетону, МПа	Середня густина бетонів на пористих заповнювачах, т/м^3		
	шлакова пемза	гранульований доменний шлак	доменні відвальні шлаки
1,5	0,9...1,3	1,3...1,6	1,1...1,35
3,5	1,1...1,4	1,5...1,7	1,35...1,55
5	1,15...1,45	1,55...1,8	1,5...1,75
7,5	1,2...1,52	1,6...1,9	1,55...1,8
10	1,35...1,6	1,6...1,9	1,6...1,9

Легкі бетони на шлаковій пемзі відрізняються порівняно високою міцністю на осьовий розтяг, подібно бетонам на природних заповнювачах вулканічного походження, мають

підвищений модуль пружності. У порівнянні із іншими видами легких бетонів *шлакопемзобетон* відрізняється максимальною граничною розтяжністю, що підвищує тріщиностійкість конструкцій. Шлакопемзобетони мають високу морозостійкість, що зумовлено особливостями структури шлакової пемзи, яка сприяє різкому зниженню водоцементного відношення бетонної суміші із-за швидкого поглинання заповнювачем води замішування і відповідно утворення низької капілярної пористості цементного каменю. Підвищеній морозостійкості шлакопемзобетону сприяють деформативність заповнювача, знижуючого значну частину виникаючого внутрішнього тиску, і міцна контактна зона шлакопемзового щебеню із матрицею. Можливе одержання конструкційного шлакопемзобетону з морозостійкістю до 600 циклів і більше. Щільний і поризований шлакопемзобетони використовують у виробництві стінових панелей, інших огороджуючих і несучих конструкцій.

У будівництві накопичено позитивний досвід використання важких і легких дрібнозернистих шлакових бетонів. Як в'язучі для них використовують безклінкерні шлакові цемента і шлакопортландцемент, а як заповнювачі – шлаковий пісок і гранульований шлак.

За даними О.В. Волженського, міцність при стиску *дрібнозернистих бетонів на безклінкерних шлакових в'язучих* складає 10...40 МПа. Вона залежить від таких факторів: активності в'язучих, виду використовуваного шлаку, складу бетону, зернового складу піску, умов ущільнення бетонної суміші, температури і тривалості тепловологісної обробки та ін. Активність шлакових в'язучих різко зростає із збільшенням тонкості подрібнення, а також поєднанні високої питомої поверхні та інтенсивних способів ущільнення суміші, наприклад, пресування, вібрування із привантаженням та ін. Використання подрібнених крупних шлакових пісків, які мають високорозвинену активну поверхню, забезпечує оптимальне зчеплення частинок заповнювача із цементним каменем.

Міцність бетонів з їх застосуванням зростає на 40...60% у порівнянні із міцністю бетонів на звичайних дрібних пісках.

При виборі складу дрібнозернистих шлакових бетонів важливо підібрати оптимальний водовміст бетонної суміші для досягнення високої легкоукладальності і повноти фізико-хімічних процесів, що протікають при тепловологісній обробці.

При використанні безклінкерних шлакових в'язучих найкращі фізико-механічні властивості забезпечуються при автоклавній обробці дрібнозернистих бетонів під тиском 0,9...1,6 МПа. При тиску 0,9 МПа оптимальна тривалість запарювання складає 6...8 год, а з підвищенням тиску вона скорочується.

Характерними особливостями дрібнозернистих бетонів на безклінкерних шлакових в'язучих є порівняно висока міцність при осьовому розтягу ($0,09...0,12 R_{ct}$) і розтягу при згині ($0,15...0,3 R_{ct}$); більша деформативність, ніж у звичайних важких бетонах. Сила зчеплення із арматурою дрібнозернистих шлакових бетонів в залежності від їх міцності на стиск складає 2...5 МПа, при цьому відношення міцності зчеплення арматури до границі міцності при стиску у пропарених бетонів більша ніж у бетонів автоклавного твердіння.

Коефіцієнт розм'якшення дрібнозернистих бетонів на шлакових і зольних в'язучих коливається в широких межах – від 0,5 до 0,9. Найбільш низький коефіцієнт розм'якшення мають автоклавні бетони на в'язучих із високим вмістом вапна (20% і більше). Бетони на безклінкерних в'язучих витримують, як правило, не менше 35...50 циклів заморожування і відтавання. Морозостійкість автоклавних бетонів вища ніж пропарених, вона зростає також із збільшенням витрати в'язучих на 1 м^3 суміші.

На шлакових і зольних безклінкерних в'язучих при тепловологісній обробці у пропарювальних камерах і автоклавах можна поряд із дрібнозернистими одержувати важкі бетони із крупним заповнювачем з міцністю при стиску від 10 до 50 МПа.

Заміна у важких бетонах крупного заповнювача із щільних гірських порід шлаковим щебенем, одержаним подрібненням щільних металургійних шлаків, практично не знижує, а іноді підвищує міцність бетону за рахунок їх більш розвиненої і активної поверхні. Бетони на шлаковому щебеню мають також більш високу міцність при розтягу і згині, ніж на гранітному.

8.3. Шлаколузні бетони

В групу шлаколузних входять бетони, об'єднуючою ознакою яких є використання шлаколузних в'язучих матеріалів. Основи теорії і технології шлаколузних бетонів розроблені в Київському національному університеті будівництва і архітектури В.Д. Глуховським і успішно розвиваються П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьовою, Р.Ф. Руновою, В.І. Гоцем та ін. До шлаколузних бетонів прийнятна загальна класифікація бетонів – за структурою і густиною, видом і крупністю заповнювачів, умовами твердіння, призначенням і найбільш характерними властивостями.

Орієнтовний склад важких бетонів, %: мелений гранульований шлак – 15...30; лужний компонент – 0,5...1,5; заповнювачі – 70...85.

Окрім традиційних заповнювачів (щебеню, гравію, піску) в шлаколузних бетонах можуть бути використані більшість дисперсних природних матеріалів і супутні продукти різних галузей промисловості.

Із природних матеріалів використовують більшість місцевих ґрунтів і рихлі гірські породи, такі як дрібні піски, супіски, гравійно-піщані і глино-гравійні суміші, які із-за високої дисперсності і забруднення непридатні для приготування цементних бетонів. Вміст глинистих частинок може досягати 5% (рис. 8.9), а пилевидних – 20%. Недопустиме використання заповнювачів, які містять зерна гіпсу і ангідриту.

Для приготування важких і легких шлаколузних бетонів із промислових відходів можна використовувати різні шлаки, золи і золошлакові суміші ТЕС, горілі породи, відходи камнеподрібнення і камнепиляння, у тому числі вапнякові; дисперсні органічні відходи рослинного походження та ін.

Використання дисперсних заповнювачів із підвищеним вмістом пилевидних і глинистих домішок не погіршує суттєво фізико-механічні властивості шлаколузних бетонів. Це пояснюється їх хімічною взаємодією із лужним замішувачем бетонів із утворенням додаткових цементуючих новоутворювань – лужних гідроалюмосилікатів (аналогів природних мінералів – анальциму $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$, мусковіту $R_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot nH_2O$, натроліту $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$ та ін.).



Рис. 8.9. Залежність міцності на стиск шлаколузного бетону від вологості суміші і масової частки глинистих частинок в заповнювачі: 1 – 1,2 %; 2 – 5,2 %; 3 – 6,4 %; 4 – 8,8 % (за даними Ж.В. Скурчинської)

В природних умовах утворення вказаних мінералів, що відносяться в основному до групи *цеолітів*, відбувається повільно, воно істотно прискорюється при пропарюванні і

автоклауванні, а також при попередньому випалі. Останній аморфізує глинисту речовину, приводить до переходу глинистих мінералів у метакаолін, який має високу реакційну здатність. Позитивний вплив глинистих мінералів, що містяться у заповнювачі, на міцність та інші властивості шлаколузних бетонів спостерігається при мольному співвідношенні $R_2O/Al_2O_3 < 0,5$.

Для шлаколузних бетонів характерне утворення щільної і міцної контактної зони в'язуче-заповнювач з лужних і лужно-лужноземельних гідроалюмосилікатів. За даними П.В. Кривенко і К.К. Пушкарьової ступінь взаємного впливу в системі "заповнювач-в'язуче" зменшується в ряду: кварцевий пісок > гранульований шлак > аглопорит > залізисті алеврити і аргіліти > відвальний шлак > керамзит > глинисті сланці і аргіліти > пісковик.

Бетонні суміші на шлаколузних в'язучих мають більш високий коефіцієнт тиксотропного розрідження, що слід враховувати при їх вібраційному ущільненні і формуванні виробів.

Фізико-механічні властивості шлаколузних бетонів можна змінювати в широких межах, підбираючи вихідні матеріали, варіюючи склад бетонної суміші (рис. 8.10, 8.11) і застосовуючи різні технологічні прийоми. Показники більшості властивостей цього виду бетонів наближаються до показників цементних бетонів, а у ряді випадків вони можуть бути істотно вищими.

Міцність шлаколузних бетонів може досягати значень вищих за 100 МПа. Найбільш висока міцність забезпечується при використанні в якості лужного компоненту розчинів силікату натрію: мета- і дисилікату. Підвищення модулю силікату натрію (розчинного скла) і зниження густини розчину різко зменшує міцність. В табл. 8.3 приведено дані В.Д. Глуховського і В.А. Пахомова які ілюструють вплив природи лужного компоненту на міцність піщаного бетону складу 1:3 (пісок із $M_k=0,9$).

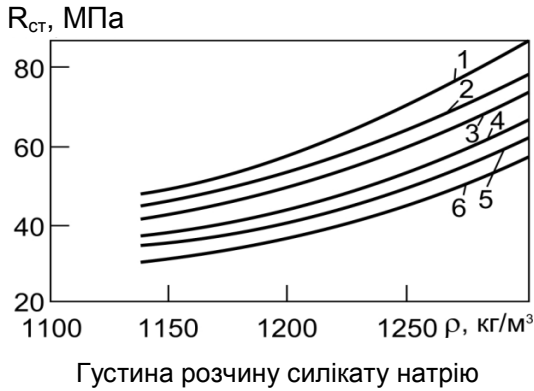


Рис. 8.10. Зміна міцності шлаколужного бетону нормального твердіння на основі запорізького шлаку з добавкою 1% клінкера залежно від густини розчину дисилікату натрію і витрати шлаку (за даними П.В. Кривенка):
1 - 6 – відповідно 550, 450, 425, 350, 300 і 250 кг

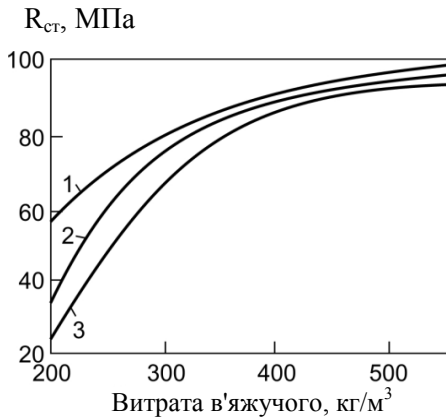


Рис. 8.11. Залежність міцності шлаколужного бетону (лужний компонент $\text{Na}_2\text{O} \times 1,5\text{SiO}_2$) від витрати шлаколужного в'язучого на 1 м^3 бетонної суміші і виду заповнювача (за даними В.Д. Глуховського):
1 – щебінь гранітний, пісок $M_{\text{кр}}=1,2$; 2 – супісь; 3 – пісок $M_{\text{кр}}=1,2$

Найбільшою міцністю відрізняється бетон на основі основних і нейтральних шлаків в умовах тепловологісної обробки. Міцність бетонів на кислих шлаках особливо при твердінні в нормальних умовах знижується. Збільшення витрати шлаку від 300 до 600 кг/м³ приводить до збільшення міцності бетону, особливо при твердінні в нормальних повітряно-вологих умовах.

При постійній густині лужного розчину збільшення розчинно-шлакового відношення (Р/Ш) зменшує міцність, проте менш істотно, ніж водоцементне відношення для портландцементних бетонів. При цьому інтенсивність зниження міцності при збільшенні Р/Ш залежить від виду лужного компонента і зростає в ряду: метасилікат натрію → дисилікат натрію → содолоужний плав → кальцинована сода.

Таблиця 8.3

Залежність міцності шлаколужного бетону від природи лужного компонента

Шлак	Вид та густина замішувача, г/см ³	Вологість суміші, %	Границя міцності на стиск, МПа
Череповецький	Na ₂ O 1,5SiO ₂ ρ=1,3	8	110
		9	101
		10	104
		11	99
	Na ₂ CO ₃ ρ=1,15	8	26
		9	28
		10	36
		11	42,5
Криво-різький	Na ₂ CO ₃ ρ=1,15	10	50
		11	56

Для шлаколужних бетонів значно інтенсивніше, ніж для цементних, зростає міцність при тепловологісній обробці. Якщо при стандартних режимах міцність цементних бетонів досягає 70%, то для шлаколужних до 130% марочної міцності. Після тепловологісної обробки при послідовному твердінні в

нормальних умовах зростання міцності бетону різко сповільнюється.

Для стабілізації міцнісних характеристик шлаколуужних бетонів у ранні строки доцільно введення добавок портландцементу 1...5%, що сприяє утворенню низькоосновних гідросилікатів. У більш пізні строки позитивний ефект дають добавки цеолітів, які сприяють синтезу лужних гідросилікатів.

Композиції вихідних матеріалів, які розвивають високу міцність, часто характеризуються надмірно короткими строками тужавіння, що заважає їхньому практичному використанню. Для сповільнення строків тужавіння і підвищення технологічності шлаколуужних бетонних сумішей вводять добавки, що зв'язують іони Ca^{2+} і стійкі у лужному середовищі (наприклад 1,5% оксалату від маси шлаку). Вводять також у розчин лужного замішувача добавки-антикоагулянти (лужні ортофосфати та ін.).

При нормальних умовах твердіння і тривалому водонасиченні шлаколуужний бетон характеризується більшою інтенсивністю набору міцності на згин у порівнянні з цементним. В повітряно-сухих умовах для шлаколуужних, як і інших шлакових бетонів в тривалі строки твердіння можливе зниження міцності. Відмічені зниження міцності при згині в 360 діб 30...40%, міцності при стиску 5...12%.

Закон (правило) водоцементного відношення, який визначає міцність бетонів, справедливий в цілому і для шлаколуужних бетонів. Г.В. Пухальський і Т.В. Носенко запропонували для шлаколуужних бетонів залежності міцності від водов'язучого відношення $V/V'_{\text{яз}}$ і активності в'язучого $R_{V'_{\text{яз}}}$ при твердінні бетонів в нормальних умовах:

$$R_{\sigma} = 0,35R_{V'_{\text{яз}}} \left(\frac{V'_{\text{яз}}}{V} - 0,55 \right), \quad (8.3)$$

в умовах тепловологісної обробки ($t=85...90^{\circ}\text{C}$):

$$R_b = 0,35R_{B'яж} \left(\frac{B'яж}{B} - 0,73 \right). \quad (8.4)$$

Власні деформації шлаколуужних бетонів можна співставити із деформаціями цементних бетонів. На величину усадки впливає вид лужного компоненту. При використанні, наприклад, метасилікату натрію, усадка бетону дещо вища ніж соди, хоча "затухання" усадки швидше настає в першому випадку. Зниження усадки бетону спостерігається при введенні добавки портландцементного клінкеру.

Модуль пружності шлаколуужних бетонів інтенсивно зростає в перші 28 діб, а потім стабілізується і змінюється незначно. Для бетонів цього виду характерна більш висока повзучість, зумовлена більшою кількістю гелевидної фази в продуктах гідратації. Разом із тим, для бетонів оптимального складу міра повзучості знаходиться в межах нормативних значень повзучості портландцементного бетону.

Шлаколуужні бетони достатньо стійкі до впливу зовнішніх факторів. При перемінному зволоженні і висушуванні міцність на стиск бетонів змінюється незначно. В більшій мірі після багаточиклового зволоження і висушування спостерігається зниження міцності при згині характерне і для цементних бетонів.

Морозостійкість шлаколуужних бетонів змінюється в межах 300...1300 циклів і більше. Вона зростає при збільшенні густини розчину лужного компоненту, використанні жорстких бетонних сумішей, твердінні бетону в нормальних умовах, використанні заповнювачів оптимального гранулометричного складу. Найменш стійкий бетон на кислому шлаку. Висока морозостійкість шлаколуужних бетонів зумовлена особливостями їх структури – меншою загальною пористістю, підвищеним вмістом дрібних замкнутих пор, високою щільністю і міцністю контактної зони. Ці особливості порової структури шлаколуужних бетонів, підвищена водоутримуюча здатність і седиментаційна стійкість бетонних сумішей

визначають низьку *водопроникність* бетонів. Використання в якості замішувачів бетону силікатів натрію сприяє підвищенню кількості гелевидної фази в продуктах твердіння і підвищенню водонепроникності бетонів. При зміні витрати шлаку від 15 до 30% і водов'язучого відношення від 0,6 до 0,33 за даними В.П.Ільїна тиск, при якому спостерігається фільтрація, зростає від 0,4 до 3,4 МПа, коефіцієнт фільтрації зменшується від $1,3 \cdot 10^{-6}$ до $0,4 \cdot 10^{-11}$ см/с.

Шлаколуужні бетони відрізняються високою стійкістю у розчинах сульфату натрію, хлориду і нітрату магнію. Більш агресивними є солі, що взаємодіють із продуктами твердіння шлаколуужного в'язучого з утворенням двоводного гіпсу – сульфату магнію, алюмінію, цинку та ін. Стійкість бетонів у розчинах сульфатів зростає в ряду катіонів $Mg^{2+} < NH_4^+ < Al^{3+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Zn^{2+} < Na^+$. По відношенню до сульфатів найбільш високу корозійну стійкість мають бетони, замішані розчинами силікатів натрію із підвищеним молярним відношенням SiO_2/Na_2O .

При нагріванні шлаколуужного каменю процеси дегідратації лужних гідроалюмосилікатів протікають плавно без порушень його структури. При цьому гідроалюмосилікати переходять в достатньо стійкі мінерали польвошпатного типу. При температурі 800...900⁰ С у шлаколуужному камені утворюються 5...10% за масою евтектичних розплавів, з яких кристалізуються новоутворення, що забезпечують самоармування структури. На основі шлаколуужних в'язучих, модифікованих введенням шамоту, із використанням шлакопемзових і шамотних заповнювачів можна одержати бетони із міцністю 15...40 МПа і температурою використання 1000...1100⁰ С.

Здатність шлаколуужних в'язучих до пасивації сталевій арматури дозволяє виготовляти армовані бетони на їх основі високої довговічності.

На сьогодні накопичено великий позитивний досвід використання шлаколуужних бетонів у будівництві. На їх основі

показана ефективність виготовлення конструкцій широкої номенклатури, призначених для експлуатації в різних, у тому числі і в важких умовах.

8.4. Гіпсобетони

До *гіпсових* відносять бетони, виготовлені з використанням гіпсових в'язучих. З гіпсобетонів виготовляють стінові камені, блоки, панелі, призначені, в основному, для влаштування внутрішніх стін і перегородок. Область застосування таких бетонів обмежена, головним чином, через їхню недостатню водостійкість. Номенклатура виробів з гіпсобетону значно розширюється за рахунок використання в якості в'язучих композицій, які містять портландцемент та гідралічно активні добавки. Вироби на основі таких змішаних в'язучих можуть застосовуватися також для панелей несучих стін, санітарно-технічних кабін, крупнорозмірних блоків, безнапірних труб і ін.

При одержанні гіпсобетонів можуть бути використані практично всі різновиди в'язучих на основі сульфату кальцію. Найбільш широке застосування знаходить *будівельний гіпс*, що представляє собою переважно β -напівводний сульфат кальцію.

Головна перевага в'язучих на основі напівводного гіпсу, яка дозволяє організувати виробництво виробів за конвеєрною схемою без витримування у формах і значних витрат тепла, – їхня здатність тужавіти і набирати міцність протягом короткого часу. У разі потреби терміни тужавлення гіпсових в'язучих при виготовленні бетонних виробів можна регулювати за допомогою уповільнювачів різного типу в значних межах (від 10-20 хв до 2-3 годин). Твердіння гіпсобетону на будівельному гіпсі протягом 1...2 год дозволяє забезпечити 35-40% від кінцевої міцності, яка досягається в нормальних умовах через 5-7 діб. Застосування сушіння прискорює набір кінцевої міцності до 6-10 годин. Завдяки такій швидкості твердіння готові вироби можуть витягатися з форм через 20-40 хв.

Серйозними недоліками виробів на основі будівельного гіпсу є низька водостійкість ($K_p=0,3-0,45$), усадка і підвищена повзучість (особливо у вологих умовах).

Одержання гіпсобетонів з більш високою міцністю і водостійкістю можливе при застосуванні високоміцного гіпсу, естрих-гіпсу, ангідритових в'язучих. Найбільш перспективні для одержання гіпсобетонів, здатних твердіти як в повітряно-сухих, так і повітряно-вологих умовах, *гіпсоцементнопуцоланові* (ГЦПВ) і *гіпсоцементношлакові* (ГЦШВ) в'язучі.

В гіпсобетонах застосовують *заповнювачі* неорганічного і органічного походження. Для одержання конструкційних гіпсобетонних виробів більш доцільно використовувати мінеральні заповнювачі, тому що органічні не здатні створювати досить жорсткий каркас для сприйняття усадочних напружень при висиханні виробів.

Поширені гіпсобетони на легких пористих заповнювачах (природних або штучних). Як природні заповнювачі застосовують пемзу, туфи, горілі породи, вапняк-черепашник, зі штучних найбільш розповсюдженими є гранульовані доменні, а також паливні шлаки, використовують також керамзит, аглопорит і ін.

Гіпсобетони на органічних заповнювачах широко використовуються для зведення низькоповерхових будинків. Як заповнювачі використовуються макулатура, деревна фібра, льняна костриця й ін. Найбільше поширення одержали гіпсобетони на деревній тирсі і стружці.

За умови застосування в'язучого одного виду і активності, а також заповнювачів визначеної якості, *міцність гіпсових бетонів* визначається водогіпсовим (або гіпсоводним) відношенням. Для проектування складу гіпсового бетону із заданою міцністю використовують формулу Г.Г. Буличова:

$$R_{\sigma} = K \cdot R_{\sigma} \cdot \left(\frac{\frac{\Gamma}{B} \alpha - 0,5}{\frac{\Gamma'}{B'} - 0,5} \right), \quad (8.5)$$

де R_{σ} – активність в'язучого, МПа;

$\frac{\Gamma'}{B'}$ – водопотреба в'язучого (гіпсоводне відношення тіста нормальної густоти);

$\frac{\Gamma}{B}$ – гіпсоводне відношення проєктованого бетону;

K – коефіцієнт, який враховує розмір зразків і вид використаного заповнювача (значення коефіцієнта K вибирається за табл.8.4);

α – коефіцієнт, який характеризує крупність помелу будівельного гіпсу.

Таблиця 8.4

Значення коефіцієнта K

Довжина ребра кубічного зразка, см	Вид заповнювача	
	важкий	легкий
7,07	1,0	0,70
10,0	0,9	0,65
15,0	0,8	0,55
20,0	0,75	0,50

Примітка: при застосуванні деревної тирси $K=0,5$.

За даними О.В. Волженського та А.В. Ферронської характер залежності міцності гіпсобетону від В/Г аналогічний залежності міцності цементних бетонів від В/Ц (рис. 8.12). Крива $R_{\sigma}=f(V/\Gamma)$ має дві гілки, з яких ліва характеризує бетони з порами, заповненими повітрям, а права – водою.

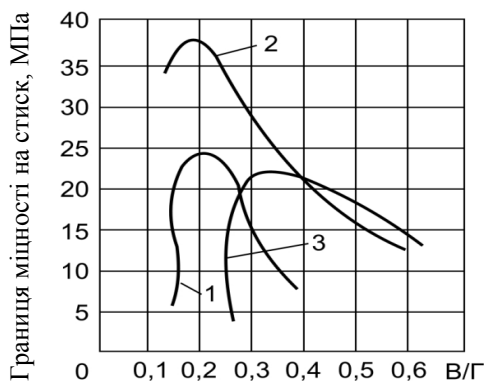


Рис. 8.12. Вплив водогіпсового відношення на міцність гіпсу:
1, 3 – β -напівводний гіпс; 2 – α -напівводний гіпс

Міцність бетонів при стиску на основі ГЦПВ і ГЦШВ в залежності від в'язучего відношення в загальному випадку описується формулою Боломея, коефіцієнти в якій залежать від якості використаних матеріалів.

Порівняно низькі значення міцності гіпсобетонів здебільшого обумовлені високою водопотребою в'язучих (для будівельного гіпсу 50-70%, високоміцного – 30-40%), враховуючи, що для гідратації напівводного гіпсу теоретично необхідно лише 18,6% води. В результаті твердіння утворюється структура, яка має значну пористість (40-60% і більше). Збільшення водогіпсового відношення разом зі зростанням пористості і зниженням міцності бетонних виробів вимагає підвищених витрат тепла на сушіння виробів.

Водогіпсове відношення залежить від виду гіпсового в'язучого, температури води замішування, а також методу формування виробів.

Ефективним для гіпсобетонів є використання жорстких сумішей, ущільнених вібруванням або поєднанням вібрування з прокатом, пресуванням, штампуванням. Такі гіпсобетонні суміші одержують при $V/\Gamma=0,4-0,5$, при цьому витрата в'язучого складає 400-450 кг/м³.

Суттєво понизити водогіпсове відношення і отримати високоміцні бетони на будівельному гіпсу дозволяють добавки ефективних суперпластифікаторів, зокрема полікарбоксилатного типу.

Інтенсивність твердіння гіпсобетонів залежить, в основному, від швидкості твердіння в'язучого, вона визначається також вологістю навколишнього середовища та інтенсивністю вологовіддачі. При нормальних умовах наростання міцності найбільш інтенсивно відбувається в початковий період (1-1,5 год від моменту замішування), протягом якого вироби набирають до 35-40% кінцевої міцності; за наступні 20-24 год міцність підвищується незначно, збільшення міцності до 60% відбувається після досягнення вологості 2...3% (рис. 8.13). Максимальна міцність гіпсобетонів спостерігається при досягненні повітряно-сухого стану.

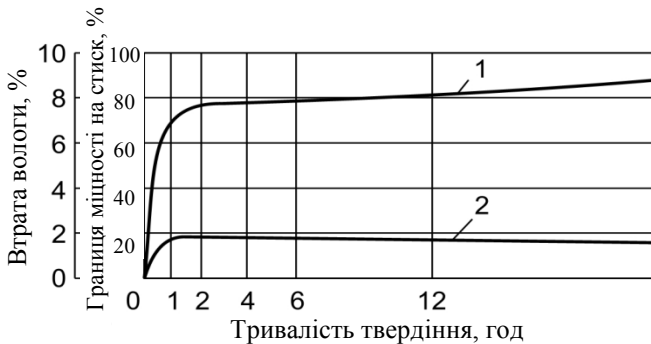


Рис. 8.13. Зміна міцності гіпсобетону залежно від його вологості та тривалості твердіння:
1, 2 – за даними різних авторів

На основі будівельного гіпсу зазвичай одержують бетони з міцністю 5-10 МПа. Використання високоміцного гіпсу, ангідритового в'язучого і естрих-гіпсу дозволяє підвищити міцність до 20 МПа і вище. Міцність бетонів при використанні

змішаних ГЦП і ГЦШВ в'яжучих на основі будівельного гіпсу – 7,5-20 МПа, на основі високоміцного гіпсу – 15-40 МПа.

Коефіцієнт розм'якшення гіпсобетонних виробів на будівельному і високоміцному гіпсі знаходиться в межах 0,3...0,45 і практично не залежить від виду заповнювача. Збільшення кількості заповнювача приводить, в основному, до зниження водостійкості виробів.

Використання ангідридових в'яжучих і естрих-гіпсу в гіпсобетонних виробках дозволяє збільшити коефіцієнт розм'якшення до 0,5. Найбільше значення коефіцієнта розм'якшення (0,65 і вище) досягається при застосуванні ГЦПВ і ГЦШВ. Значна частина новоутворень при твердінні цих в'яжучих складається із субмікросталічних низькоосновних гідросилікатів кальцію й інших малорозчинних сполук. Водопотреба цих в'яжучих значно нижче ніж будівельного гіпсу, але навіть при однакових В/Г частка макропор зменшується при збільшенні кількості пуцоланової або шлакової складової.

Заміна гіпсового в'яжучого ГЦПВ і ГЦШВ призводить до зниження повзучості і наближенню її до значень, характерних для цементних бетонів. Зниженню повзучості гіпсобетонів сприяють також запобігання зволоженню виробів і використання гідрофобних добавок.

Застосування сталеві арматури для армування гіпсових виробів ускладнено внаслідок істотної розбіжності між коефіцієнтами термічного розширення сталі і гіпсу, високої пористості гіпсового каменю і недостатньої його пасивуючої здатності. Гіпсовий камінь утворює при твердінні середовище, наближене до нейтрального, що не захищає сталеву арматуру від корозії. В якості арматури гіпсобетонних виробів перспективні полімерні волокнисті матеріали. Застосовують також скляні та рослинні волокна. В бетонах на ГЦПВ і ГЦШВ сталеві арматури кородують менше, однак при використанні і цих в'яжучих необхідно застосовувати захисні покриття арматурної сталі.

8.5. Бетони на магнезіальних, фосфатних в'язучих та рідкому склі

Бетони на основі магнезіальних в'язучих. Традиційно магнезіальні в'язучі застосовують для матеріалів, у яких використовуються деревні заповнювачі чи інші волокнисті органічні матеріали. Типовими матеріалами цього типу є ксилоліт ("деревно-камінь", грец.), і фіброліт («волокнистий камінь», грец.).

Ксилоліт – різновид легкого бетону, отримують із суміші магнезіального в'язучого і тирси з можливим додаванням тонкодисперсних мінеральних речовин (тальк, азбест, мармуровий дрібняк) і лугостійких пігментів. Суміш замішується розчином хлориду або сульфату магнію. Тирсу зазвичай застосовують хвойних порід, розміром не більше 2 мм для верхнього шару підлог, 10 мм для нижнього. Ксилоліт отримують наливним способом для безшовних (суцільних) підлог, відливанням у формах (архітектурно-будівельні деталі) і пресуванням (плитки, блоки). Мінеральні добавки використовують для покращення опору ксилоліту ударним навантаженням і стираності, підвищення водостійкості.

Ксилоліт як матеріал для підлог відрізняється міцністю, пружністю, вогнестійкістю, низькою тепло- і звукопровідністю, паропроникністю, стійкістю до біопшкоджень, дії масел, солей, органічних розчинників, низькою стираністю. Середня густина ксилоліту 1000...1250 кг/м³, границя міцності при стиску 20...35 МПа, розтягу 3...5 МПа, коефіцієнт теплопровідності 0,5...1 Вт/м·°С, водопоглинення 3...7%, стираність до 0,1 г/см².

Типові склади ксилолітових сумішей наведені в табл. 8.5. При підвищених вимогах до чистоти приміщення і зовнішнього вигляду підлог у ксилолітову суміш додають тальк. Міцність покриття при ударі може бути істотно підвищена при введенні в ксилолітову суміш азбесту 5-го або 6-го сорту з волокнами 1,5...2 мм довжиною.

Таблиця 8.5

Склади ксилолітових сумішей

Покриття	Склади суміші (в сипучому стані), об'ємн. ч.		Густина розчину хлориду магнію для замішування ксилолітової суміші (г/см ³)
	Еластичне покриття (магнезит: тирса) для напівтеплих підлог	Тверде покриття (магнезит: тирса:пісок) для холодних підлог	
Одношарове або верхній шар двошарового покриття з неінтенсивним рухом	1: 2	1: 1,4: 0,6	1,18
Те ж, у місцях з інтенсивним рухом	1: 1,5	1: 1: 0,5	1,20
Те ж, у місцях з особливо інтенсивним рухом (сходові майданчики, головні проходи і т.п.)	Не застосовується	1: 0,7: 0,3	1,24
Нижній шар двошарового покриття	1: 4	Не застосовується	1,14

Примітка. Для забарвлення в ксилолітову суміш лицьового шару покриття додають пігмент в кількості 3...4% об'єму магнезиту та тирси.

Виготовляючи ксилолітову суміш і укладаючи її, слід враховувати кородуючу дію розчину хлориду магнію на металеве обладнання та деталі. Необхідного зчеплення ксилолітового покриття з основою досягають ґрунтовкою – сумішшю каустичного магнезиту і розчину хлориду магнію густиною 1,06...1,07 г/см³ у співвідношенні 1:4 за масою. Ксилолітову суміш укладають до початку тужавлення розчину, використаного для ґрунтовки основи. Покриття з ксилоліту обробляють циклюванням і шліфуванням і, щоб отримати глянсову поверхню, протирають олійними речовинами.

Фіброліт – плитний матеріал, який виготовляють із деревних стружок і неорганічної в'язучої речовини. Виробляють цементний і магнезійний фіброліт. Магнезійний фіброліт не потребує спеціальної мінералізації деревної стружки розчинами солей, має більш високу міцність ніж цементний, однак меншу водостійкість і більшу гігроскопічність.

Фібролітові плити застосовують в якості теплоізоляційного (з густиною до 300 кг/м³) і конструктивно-теплоізоляційного матеріалу (з густиною 400...500 кг/м³).

За останнє десятиліття освоєне виробництво т. з. *бішофтового бруса (екобрусу)* – композитного матеріалу на основі магнезійного в'язучого, деревних відходів і *бішофіту* – технічного хлориду магнію.

Бішофітовий брус – біостійкий, важкоспалимий матеріал з наступними характеристиками:

густина, кг/м ³	900...1000
вологість, %, не більше	9±3
границя міцності перпендикулярно напрямку пресування, МПа, не менше:	
при згині	1,1
при стиску	8
коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·°С, не більше	0,3

Із застосуванням магнезійних в'язучих виготовляють різні опоряджувальні розчини і вироби. Освоєно виробництво *кислолітоволоконних (скломагнезитових) плит* – матеріалу на основі суміші магнезійного в'язучого і деревної стружки, армованого с обох сторін склотканиною (рис. 8.14). Для кислолітоволоконних плит характерні висока гнучкість, міцність, вогнестійкість, водостійкість. Їх застосовують для влаштування міжкімнатних перегородок, каркасних стінових панелей, підвісних стель, опалубки, як опоряджувальний

матеріал. За фізико-механічними показниками ксилолітоволоконні плити перевершують гіпсокартонні і гіпсоволокністі листи.

З теплоізоляційних матеріалів відомий досвід отримання піно- і газомagneзиту шляхом замішування каустичного магнезиту розчинами хлориду чи сульфату магнею з введенням піно- або газоутворюючих речовин.

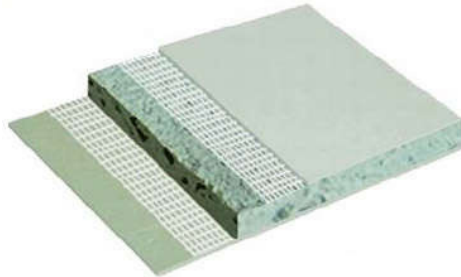


Рис. 8.14. Скломагнезитова плита

Враховуючи, що магнезіальні в'язучі замішуються розчинами солей і утворюють оксихлориди та оксисульфати, які містять підвищену кількість хімічно зв'язаної води, вони можуть використовуватися у бетонах для біологічного захисту від гама – і нейтронного випромінювання.

Фосфатні бетони. На основі фосфатних в'язучих отримують бетони спеціального призначення і зокрема вогнетривкі, що характеризуються високою термічною стійкістю та низькою стиранністю. Такі бетони виготовляють із застосуванням ортофосфорної кислоти або ортофосфатів з різним ступенем заміщення. Тонкомолотими наповнювачами слугують високоглиноземисті порошки з вогнетривких кварцевих та високоглиноземистих матеріалів: динасу, шамоту, корунду та ін. При нагріванні ортофосфорна кислота вступає в реакцію з ними, утворюючи високовогнетривкі зв'язки. Вогнетривкість, наприклад, динасофосфатних матеріалів досягає 1750°C , а температура початку деформацій – 1660°C .

Бетони на алюмофосфатних зв'язках застосовують при температурах до 1600...1800° С. Їх міцність на стиск досягає 70 МПа. Після нагрівання до 800° С зниження міцності не спостерігається. Термічна стійкість таких бетонів становить 40...60 водних тепло змін при початковій температурі 800° С. На відміну від жаростійких бетонів на інших в'яжучих алюмофосфатні бетони замість вогневої усадки після нагрівання до максимальної температури характеризуються розширенням (до 0,20 %).

Типові показники *шамотфосфатних бетонів*:

- міцність при стиску після сушки при температурі 300° С – 40МПа,
- після випалу при температурі 800° С – 80 МПа,
- після випалу при температурі 1500° С – до 145 МПа,
- усадка після сушки – до 0,3...0,6%,
- вогнетривкість – до 1750° С,
- температура початку деформації під навантаженням – до 1450° С.

Високі вогнетривкі і фізико-механічні властивості мають *корундові, магнезіальні та цирконійфосфатні бетони*, отримані з використанням різних видів фосфатних зв'язок (табл. 8.6).

Таблиця 8.6

Властивості цирконійфосфатних бетонів

Вид зв'язки	Міцність при стиску, МПа, при термообробці			Термостійкість (1300° С – повітря), теплозміни при термообробці	
	100° С	800° С	1600° С	100° С	1600° С
H ₃ PO ₄	7,0	92	130	13	6
Al ₂ (HPO ₄) ₃	50	79	106	33	12
Al(H ₂ PO ₄) ₃	62	59	111	47	3
Mg(H ₂ PO ₄) ₂	51	45	-	40	-
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	35	21	106	66	27

Використання фосфатних в'яжучих дозволяє отримувати жаростійкі бетони, що зберігають при високих температурах

сталість об'єму без збільшення кількості рідкої фази та необхідну стійкість вогнетривких виробів та футеровок. Їх застосовують для вогнетривких футеровок доменних печей, стінок вертикальних каналів мартенівських печей, індукційних печей для плавки срібла, цинку, міді, алюмінієвих сплавів та ін.

Фосфатні в'язучі все більш широко застосовують в електротехніці і електроніці при виготовленні матеріалів зі спеціальними магнітними властивостями, покриттів і адгезивів, декоративних матеріалів, зміцнення ґрунтів та ін.

Бетони на основі рідкого скла. Область застосування рідкого скла достатньо широка. Його в'язучі властивості використовуються при отриманні ряду композиційних матеріалів, в тому числі, кислотостійких і жаростійких розчинів і бетонів, ливарних формувальних сумішей, теплоізоляційних, керамічних, абразивних матеріалів. Рідке скло застосовують в якості неорганічного клею (зв'язки-адгезиву) в ін'єкційних складах для закріплення ґрунтів і гірських порід, високотемпературних клеючих композиціях для металів, кераміки, скла, для просочування пористих будівельних виробів. Важливим напрямком застосування рідкого скла є також отримання захисно-декоративних і антикорозійних покриттів.

Найкращі в'язучі властивості натрієвого рідкого скла характерні при силікатному модулі 2...3,5, калієвого 2,5...4. При підвищенні силікатного модулю вище 3,3 суттєво збільшується водостійкість рідкого скла, яке можна віднести до в'язучих повітряного тверднення. Міцність композитів на основі рідкого скла зростає зі збільшенням густини розчину скла (до 1,5 г/см³ і вище). Разом з тим, зі збільшенням густини різко зростає в'язкість розчинів і ускладнюється отримання сумішей.

Жаростійкі бетони на рідкому склі. Рідке скло застосовують для отримання жаростійких бетонів з граничною температурою 800...1600° С.

До складу жаростійких бетонних сумішей, крім в'язучого та затверджувача, входять тонкомелені добавки, заповнювачі та,

за необхідності, пластифікатори, регулятори термінів тужавлення та ін. Тонкомелені добавки у бетони на рідкому склі вводять для підвищення температури застосування, поліпшення легкоукладальності бетонної суміші та забезпечення щільної структури бетону.

Для затвердіння рідкого скла до складу жаростійких бетонів вводять також речовини, що містять двокальцієвий силікат – нефеліновий шлам (попутний продукт переробки нефеліну на глинозем), шлаки виробництв ферохрому, феромарганцю та деякі види сталерафінувальних шлаків, що містять $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$.

Ряд рекомендованих складів бетонів на рідкому склі наведені у табл. 8.7.

Таблиця 8.7

Склади жаростійких бетонів на рідкому склі

Гранична температура застосування бетону, °С при одно-сторонньому нагріванні	Тонкомелена добавка	Дрібний та крупний заповнювач	Затверджувач - кремнефторид натрію, кг/м ³	Склад, кг/м ³			
				Рідке скло	мінеральна добавка	пісок	щебінь
1400	магнезит	бій магнезитової цегли	18...20	350	600	600	1150
1000	хроміт	хроміт	30...35	300	700	800	1250
900	шамот	шамот	40...50	400	500	500	750
600	шамот, андезит, діабаз	базальт. діабаз. андезит	35...40	350	500	700	900

При нагріванні бетонів зниження міцності, зумовлене дегідратацією продуктів твердіння рідкого скла, компенсується спіканням компонентів бетонної суміші. При температурі вище

1000° С у бетонах з'являється розплав, який утворює при охолодженні склозв'язку.

Залежно від виду заповнювачів і наповнювачів жаростійкі бетони на рідкому склі поділяють на кремнеземисті, алюмосилікатні та магнезійні. У перших як заповнювачі використовують кварцит і динас, у других – шамот і муллітові матеріали, у третіх – периклаз, магнезійно-шпінельні вогнетриви.

Бетонні суміші на рідкому склі виробляються на місці виконання робіт та час їх укладання від моменту замішування не повинен перевищувати 30 хв.

Для бетонів на рідкому склі з затверджувачами рекомендується температура тверднення не нижче 15° С за відносної вологості не більше 70%. Для прискорення тверднення бетонів можливе застосування електропрогрівання за допомогою листових або пруткових електродів. Максимальна температура прогріву бетону повинна бути 50...100° С. тривалість витримки при цій температурі 2...6 год.

Кислотостійкі бетони. На основі рідкого скла, кремнефтористого натрію і кислотостійких заповнювачів виготовляють кислотостійкі бетони. Більш відомий кислототривкий кварцовий кремнефтористий цемент – продукт тонкого помелу суміші кремнефториду натрію і кварцового піску, замішаний розчином силікату натрію або калію. Замість кварцового піску до складу кислототривкого цементу можна вводити інші кислотостійкі порошки, втрата маси яких при кип'ятінні в кислоті не перевищує 7%.

Із застосуванням кислототривкого цементу на основі рідкого скла виготовляють *полімерсилікатні бетони*, до складу яких також входять крупний заповнювач (гранітний щебін), дрібний заповнювач (кварцовий пісок) та спеціальні добавки пластифікаторів, ущільнювачів, гідрофобизаторів та ін.

Типові склади полімерсилікатних бетонів та їх усереднені фізико-механічні властивості наведені в табл. 8.8 і 8.9.

Таблиця 8.8

Рекомендовані склади полімерсилікатних бетонів

Складові	Склад 1		Склад 2	
	Маса,%	кг на 1 м ³	Маса,%	кг на 1 м ³
Гранітний щебінь 20...40 мм	36...38	792...836	48...50	1152...1200
Пісок кварцовий 0,15...5 мм	27...29	594...638	22...24	528...575
Наповнювач (<0,15 мм)	17,5...18,5	385...407	14,5...15,5	248...372
Рідке скло натрієве, густиною 1,40...1,42 г/см ³	13,5...14,5	298...319	10,5...11,5	252...276
Кремнефтористий натрій	2,4	53,0	1,6	38
Фуриловий спирт	0,5	11,0	0,35	8,4
Катапін	-	-	0,03	0,7
Сульфанол	-	-	0,02	0,5
Гідрофобна кремнійорганічна рідина ГКР-10	0,1	2,2	-	-

Щільні полімерсилікатні бетони, призначені для роботи в умовах впливу кислот і насичених розчинів хлоридів металів, характеризуються коефіцієнтом стійкості більше 0,7, у водному розчині аміаку (10...25%) – більше 0,5; в органічних розчинниках і нафтопродуктах – більше 0,8. Низьку хімічну стійкість полімерсилікатні бетони виявляють у водних розчинах лугів.

Таблиця 8.9

Фізико-механічні властивості полімерсилікатних бетонів

Показники	Середнє значення	Показники	Середнє значення
Міцність на розтяг, МПа, не менше	3	Теплопровідність Вт/(м·°С) не більше	0,58
Модуль пружності при стиску, МПа, не менше	$2,0 \cdot 10^4$	Морозостійкість, циклів, не менше	80
Коефіцієнт Пуассона, не більше	0,2	Коефіцієнт лінійного теплового розширення 1/°С, не більше	$8 \cdot 10^{-6}$
Питома ударна в'язкість Дж/см ² , не менше	0,15		
Лінійна усадка,%, не більше	0,15	Стираність, г/см ² , не більше	0,4
Водопоглинання, % не більше	6		
Термостійкість за Мартенсом, °С, не більше	350	Показник горючості, не більше	0,8

9. БУДІВЕЛЬНІ РОЗЧИНИ І СУХІ СУМІШІ

9.1. Будівельні розчини

Будівельні розчини, на відміну від бетонів, не містять крупного заповнювача і укладаються тонкими шарами, як правило, на пористу основу без інтенсивної механічної дії. За рядом структурних особливостей та властивостей будівельні розчини близькі до дрібнозернистих бетонів. Порівняно невисока міцність поширених видів розчинів дозволяє при їх виробництві успішно використовувати місцеві в'язучі речовини та різноманітні промислові відходи (золошлакові, вапняно- та гіпсовмісні продукти тощо).

У будівництві застосовують, головним чином, вапняні, гіпсові, цементні та змішані (цементно-вапняні, цементно-глиняні) розчини. Цементи використовують як в'язучі для розчинів, які експлуатуються за високої вологості та розчинів підвищеної міцності. Важкі розчини мають середню густину понад 1500, а легкі менше 1500 кг/м³. За призначенням будівельні розчини класифікують на мурувальні, в тому числі і для монтажу крупнопанельних стін та інших конструкцій, оздоблювальні та спеціальні. Серед спеціальних розчинів у будівництві знаходять використання тампонажні, ін'єкційні, гідроізоляційні, жаростійкі, хімічно стійкі та ін. Регулювання властивостей розчинів досягається застосуванням різноманітних хімічних добавок.

Будівельні розчини – композиційні гетерогенні матеріали, що відрізняються від бетонів лише відсутністю крупного заповнювача і вкладаються, як правило, на основу тонким шаром. Для одержання будівельних розчинів широко використовуються як цементи, так і безцементні в'язучі і різноманітні добавки. Будівельними розчинами нового покоління є розчини, які отримуються на основі сухих будівельних сумішей.

В будівництві застосовують, головним чином, вапняні, гіпсові, цементні і складні або змішані (цементно-вапняні, вапняно-гіпсові та інш.) розчини. Цементи використовують як

в'язучі для розчинів, що експлуатуються при високій вологості, і розчинів підвищеної міцності.

В'язучі речовини для розчинів вибирають в залежності від висунутих до них вимог, температурно-вологісного режиму твердіння та умов експлуатації будівель або споруд (табл.9.1).

Таблиця 9.1

В'язучі для будівельних розчинів

Застосування	Марка розчину	В'язуче	
		рекомендоване	допустиме
Для наземних конструкцій при відносній вологості повітря приміщень до 60% і для фундаментів в маловологісних грунтах	4 і 10	Вапно повітряне та гідравлічне, вапняно-шлакова суміш, цемент для будівельних розчинів	Вапняно-пуцоланове, вапняно-зольне
	25 і більше	Портландцементи: звичайний, пластифікований і гідрофобний, шлакопортланд-цемент	Пуцолановий портландцемент, вапняно-шлакове, гіпсоцементно-пуцоланове, цемент для будівельних розчинів
Для наземних конструкцій при відносній вологості повітря приміщень до 60% і для фундаментів в маловологісних грунтах	10	Вапняно-зольне, цемент для будівельних розчинів	Вапняно-пуцоланове, вапняно-зольне, вапно гідравлічне, вапняно-шлакове, цемент для будівельних розчинів
	25 і більше	Портландцементи: пластифікований, гідрофобний і пуцолановий, шлакопортланд-цемент	

Продовження табл. 9.1

Застосування	Марка розчину	В'яжуче	
		рекомендоване	допустиме
Для монтажу крупноблочних і крупнопанельних бетонних і камінних стін	25 і більше	Портландцементи: пластифікований і гідрофобний	Шлакопортландцемент, пуцолановий портландцемент
Для конструкцій, які зводяться способом заморожування	10 25 і більше	Портландцементи: звичайний та пуцолановий Портландцементи: звичайний, пластифікований і гідрофобний	Вапняно-шлакове Шлакопортландцемент
Для лицевального шару крупних блоків і панелей	50 і більше	Білий і кольоровий портландцементи	Портландцемент, шлакопортландцемент
Для влаштування гідроізоляційних покриттів на залізобетонних трубах нанесенням штукатурного шару або торкретної оболонки, закладення стиків збірних конструкцій, закарбування і гідроізоляції швів тюбінгів, розтрубних труб і інших елементів	50 і більше	Цементи: водонепроникний безусадочний, водонепроникний розширний, гіпсоглиноземистий розширний, розширний портландцемент	—
Для розчинів, які використовуються для внутрішнього опорядження будівель	25 і більше	Гіпсове в'яжуче марок Г-3 і більше, гіпсоцементно-пуцоланове в'яжуче	Ангідритове в'яжуче

В якості заповнювачів будівельних розчинів застосовують природні кварцові або польовошпатні, а також дроблені піски з щільних і пористих порід і штучних матеріалів (пемзові, керамзитові, перлітові й ін.).

Найбільший розмір зерен піску в розчинових сумішах, призначених для кам'яних кладок і монтажу крупноблочних бетонних і кам'яних стін, не повинен перевищувати 5 мм. В розчинових сумішах для звичайних штукатурок застосовують пісок з найбільшим розміром зерен 2,5 мм для підготовчих шарів (набризку і ґрунту) і 1,2 мм для оздоблювального шару (накривки).

Як добавки в розчинах застосовують неорганічні й органічні пластифікатори, мікронаповнювачі, прискорювачі твердіння й ін. Неорганічними пластифікаторами слугують вапно і глина.

Вапно використовують в вигляді вапняного тіста густиною $\rho_0 = 1400 \text{ кг/м}^3$. При використанні вапна іншої густини дозу його визначають множенням розрахункового об'єму тіста з $\rho_0 = 1400 \text{ кг/м}^3$ на відповідний коефіцієнт.

Будівельні розчини готують у пересувних та стаціонарних розчинозмішувальних вузлах та установках у вигляді готових розчинових сумішей потрібної рухомості або у вигляді сухих сумішей, які замішують водою перед використанням.

Властивості будівельних розчинів. Залежно від призначення розчинів повинні бути забезпечені і необхідні їхні властивості, що досягається відповідними технологічними засобами. Основними властивостями розчинових сумішей є легкоукладальність та водоутримуюча здатність.

Легкоукладальність – здатність розчину укладатися на основу тонким однорідним шаром – характеризується глибиною занурення конуса заввишки 15 см з кутом при вершині 30° і масою 300 г. Вона призначається з урахуванням виду розчину, способу його подачі, вологості і пористості основи, температури повітря. Наприклад, для монтажу стін з великих панелей і блоків глибину занурення розчину призначають 5...7 см, а при кладці із звичайної цегли – 9...13 см.

Забезпечення потрібної легкоукладальності розчинових сумішей без розшарування можна досягти введенням пластифікаторів і наповнювачів. Пластифікатори для розчинових сумішей використовують двох видів: неорганічні (вапняне та глиняне тісто) та органічні – поверхнево-активні речовини. Механізм дії неорганічних пластифікаторів полягає в утворенні на поверхні частинок гідратних шарів, які забезпечують ковзання зерен заповнювача, а органічних – в їхній розріджувачій дії, за рахунок переважно адсорбційного ефекту ПАВ. На відміну від неорганічних органічні пластифікатори вводять у розчинові суміші в значно меншій кількості.

Водоутримуюча здатність запобігає розшаруванню розчинової суміші. З цією метою зменшують водов'язуче відношення (за рахунок правильного підбору складу), вводять тонкодисперсні мінеральні наповнювачі, пластифікуючі та спеціальні водоутримуючі добавки.

Найчастіше розчини укладають на пористу основу. При надмірно інтенсивному відсмоктуванні води основою утруднюється процес нормального твердіння цементу.

Одночасно роль активної добавки, мікронаповнювача та пластифікатора в розчинах може виконувати зола-винос. Її присутність покращує пластичність, водоутримуючу здатність та інші властивості розчинів, дозволяє суттєво знизити витрати цементу та вапна. Найбільш ефективними є тонкозернисті золи, які відбираються з останніх полів електрофільтрів.

Міцність розчинів як і бетонів залежить, головним чином, від активності в'язучого та водов'язучого відношення. Для прогнозування міцності цементно-вапняних будівельних розчинів широко використовують формули Н.А. Попова. При укладанні на щільну основу міцність розчинів (R_p) розраховують за формулою:

$$R_p = 0,25R_u(\text{Ц/В} - 0,4), \quad (9.1)$$

де R_u – активність цементу,

Ц/В – цементно-водне відношення.

При відсмоктуванні води пористою основою в розчинах з різним Ц/В залишається приблизно однакова кількість води і міцність виражається залежно від витрати в'язучого:

$$R_p = KR_y(\text{Ц} - 0,05) + 4, \quad (9.2)$$

де K – коефіцієнт якості піску: для крупного піску $K=2,2$; піску середньої крупності $K=1,8$; дрібного піску $K=1,4$.

Для прогнозування міцності цементних розчинів, що укладають на щільну основу, можна використовувати формулу, запропоновану для дрібнозернистих бетонів:

$$R_p = AR_y(\text{Ц}/B - 0,8), \quad (9.3)$$

де A – коефіцієнт, рівний 0,8 для високоякісних матеріалів, 0,75 для матеріалів середньої якості та 0,65 для цементу низьких марок і дрібного піску.

Орієнтовно міцність на стиск цементних та змішаних розчинів у віці 28 діб можна також визначити за формулою:

$$R_p = R_g Q_g / 1000 (763 + 2,4 R_g Q_g - 0,002 R_g^2 Q_g^2), \quad (9.4)$$

де R_g – активність в'язучого;

Q_g – витрата в'язучого, т/м³ на 1 м³ піску.

Для розчинів встановлені марки за міцністю на стиск у МПа·10 (М) от 4 до 300. Розчини М4 та М10 виготовляють переважно із вапна. Марку розчинів за міцністю визначають на зразках-кубах з довжиною ребра 70,7 мм або балочках розміром 40x40x160 мм через 28 діб твердіння. При цьому зразки з кладочних розчинових сумішей рухомістю менше 4 см виготовляють у формах з піддоном, а понад 4 см – без піддону і встановлюють на цеглу. В останньому випадку поверхня цегли служить водовідсмоктуючою основою. Таким чином, моделюються умови твердіння розчинів.

Морозостійкість будівельних розчинів визначають за кількістю циклів поперемінного заморожування та розморожування, яке витримують зразки-куби з довжиною ребра 70,7 мм при допустимому зниженні міцності не більше

25% і втраті маси не вище 5%. Марка розчину за морозостійкістю залежить від умов експлуатації. Для кладки стін та зовнішньої штукатурки марку визначають, як правило, в діапазоні від F10 до F50, а при вологому режимі експлуатації – від F100 до F300. Морозостійкість розчинів, як і морозостійкість бетонів, визначається видом в'язучого та добавок, водоцементним відношенням, якістю заповнювача, умовами твердіння. Вона знижується за наявності недоуцільностей, каверн і великих пор, зумовлених недостатньою легкоукладальністю.

Структуру розчинів модифікують добавки органічних ПАР. При цьому знижується водопоглинання та капілярне всмоктування, зростають морозостійкість та водонепроникність.

Основні різновиди розчинів. *Мурувальні розчини.* Мурувальні розчини застосовують при кам'яному і цегляному муруванні, виконанні стиків і швів, улаштуванні вирівнювального шару, при монтажі залізобетонних конструкцій, замоноличуванні колон в фундаментах і т.п. При зведенні стін найбільш широко використовують змішані цементно-вапняні і цементно-глиняні розчини. Цементні розчини без неорганічних пластифікуючих добавок доцільні тільки для конструкцій, які зводяться нижче рівня ґрунтових вод. Вапняні розчини і розчини на різних вапняновміщуючих в'язучих (вапняно-шлакових, вапняно-зольних і ін.) застосовують в масовому малоповерховому будівництві.

Повітряне вапно використовують в розчинах для наземного мурування при відносній вологості повітря в приміщеннях до 60%, гідравлічні вапняновміщуючі в'язучі – в розчинах, які працюють у вологих умовах. Для одержання цементних будівельних розчинів широко застосовують портландцемент марок М 300 і М 400. Використовують також спеціальні цементи для будівельних розчинів, що містять в значній кількості активні мінеральні добавки або мікронаповнювачі.

В табл. 9.2 наведені орієнтовні склади змішаних мурувальних розчинів марок 25-100 в об'ємних частках (цемент: вапняне або глиняне тісто: пісок).

Таблиця 9.2

Орієнтовні склади змішаних мурувальних розчинів

Застосування	Марка в'язучого	Склади розчинів марки			
		25	50	75	100
Для підземних конструкцій при відносній вологості повітря до 60% і для фундаментів у маловологих ґрунтах	400		1:0,9:8	1:0,5:5,5	1:0,5:5
	300	1:1,4:10,5	1:0,6:6	1:0,3:4	1:0,4:4,5
	200	1:0,8:7	1:0,3:4	1:0,1:2,5	1:0,2:3,5
Для підземних конструкцій при відносній вологості повітря більше 60% і для фундаментів у вологих ґрунтах	400		1:0,9:8	1:0,5:5,5	1:0,4:4,5
	300	1:1,1:10,5	1:0,6:6	1:0,3:4	1:0,2:3,5
	200	1:0,8:7	1:0,3:4	1:0,1:2,5	

Крім крупного, середнього і дрібного піску при виготовленні будівельних розчинів дозволяється застосовувати дуже дрібний пісок з модулем крупності 1-1,5 і повним залишком на ситі з розміром отворів 0,63 мм не менше 10%. Застосування золи-виносу як добавки є раціональним при одержанні розчинів для звичайної кам'яної кладки і для зведення стін із крупнорозмірних елементів. Однак розчини з добавкою золи небажано використовувати взимку в зв'язку з уповільненим тепловиділенням їх під час твердіння при зниженій температурі. Зола, що використовується для мурувальних розчинів, повинна відповідати наступним вимогам:

- втрати при прожарюванні не більше, %, для золи:	
антрацитової	15
кам'яновугільної	5
- вміст сульфатів в перерахуванні на SO ₃ , не більше, %	3
- залишок на ситі №008, не більше, %	15

В цементних розчинах оптимальний вміст золи рекомендується 100-200 кг/м³, при цьому в "пісних" малоцементних розчинах вона складає 80-125% від маси цементу, в більш "жирних" – 40-50%. При витраті цементу понад 400 кг/м³ введення золи до складу розчинів є малоефективним. Дрібнозерниста зола може використовуватися замість частини цементу та піску. Грубозернисту золу раціонально використовувати замість частини піску без зміни витрати цементу. При використанні золи-виносу в цементних розчинах необхідна витрата цементу, як правило, знижується на 30...50 кг/м³ при одночасному поліпшенні легкоукладальності розчинної суміші. Перевитрати цементу при повній заміні піску золою можна уникнути за допомогою добавки невеликої кількості вапняного тіста. При повній заміні піску золою зростають з часом деформації усадки і деформації при перемінному зволоженні і висушуванні. Вони в 2-3 рази вищі, ніж в цементно-піщаних розчинах.

В цементно-вапняних розчинах золою можна замінити частину цементу, вапна або піску. При цьому можна заощадити до 30-50 кг цементу і 40-70 кг вапняного тіста на 1 м³ розчину без погіршення легкоукладальності і міцності. Цементно-вапняно-зольні розчини характеризуються досить низкою розшаровуваністю. Їх застосовують так само як і розчини без добавки золи, головним чином, для мурування надземних частин будинків.

У вапняних розчинах застосування золи-виносу дозволяє знизити на 50% витрату вапняного тіста без зниження міцності і погіршення інших властивостей. При заміні 50% вапна подвоєною за масою кількістю золи-виносу досягається не тільки економія в'язучого, але і підвищення міцності розчину. Без застосування цементу на вапняно-зольному в'язучому можна одержати розчини марки М25 і вище.

Підбор складів золівміщуючих розчинів здійснюють у два етапи. Спочатку визначають витрати компонентів розчину в кг на 1 м³ без добавки золи, а потім уточнюють їх при введенні золи, враховуючи при цьому, що середня густина розчину

збільшується на 20...40 кг/м³, а водопотреба розчинових сумішей не змінюється.

Крім золи-виносу в будівельних розчинах ефективними є добавки цементного пилу та інших активних наповнювачів.

Ріст міцності мурувальних розчинів в зимовий час можна забезпечити введенням ряду хімічних добавок (табл. 9.3)

Таблиця 9.3

Відносна міцність розчинів з добавками в залежності від температури твердіння

Добавка	Середньо-добова температура	Кількість добавки, % від маси цементу	Орієнтовна міцність розчину, % від його марки при твердінні, діб		
			7	28	90
Нітрит натрію	0...-5	5	10	40	55
	-6...-9	8	5	30	40
	-10...-15	10	5	30	40
Поташ	0...-5	5	25	60	80
	-6...-15	10	20	50	65
	-16...-30	15	10	35	50
Нітрит натрію + поташ	0...-5	2,5+2,5	20	50	75
	-6...-15	5+5	15	40	60
	-16...-30	6+6	5	35	45
Хлористий натрій + хлористий кальцій	0...-5	3+0	35	80	100
	-6...-10	3,5+1,5	25	45	70
	-11...-15	3+4,5	15	25	50

Як протиморозні добавки при приготуванні розчинів в зимовий час використовують нітрит натрію, поташ, сечовину, нітрит кальцію із сечовиною, нітрит-нітрат-хлорид кальцію (ННХК), хлориди натрію і кальцію, а також деякі інші солі. При цьому необхідно враховувати ряд обмежень: розчини з хлоридами кальцію, натрію або ННХК можна застосовувати тільки для неармованих підземних конструкцій, а також для мурування стін і колон нежитлових будівель, поташ не можна використовувати в кількості понад 10% при муруванні стін із

силікатних виробів марки нижче 10 і в елементах конструкцій, які піддаються зволоженню, а також в розчинах з використанням заповнювачів, які містять реакційноздатний кремнезем. Забороняється застосовувати всі види добавок при зведенні конструкцій, що експлуатуються при температурі вище 40 °С або вологості понад 60%, в умовах впливу агресивних факторів, в зоні перемінного рівня води і під водою без спеціальної ізоляції. Для конструкцій, на поверхні яких не допускається утворення висолів, розчин з добавкою повинен бути попередньо випробуваний на висолоутворення.

Середня температура розчину (°С) з хімічними добавками в момент укладання повинна бути: при температурі повітря до мінус 10° С – не нижче 4...6; від мінус 11 до мінус 20° С – 9...11; нижче мінус 20° С – 14...16.

Опоряджувальні розчини. Опоряджувальні розчини призначені для штукатурних робіт. За призначенням їх поділяють на розчини для звичайної і декоративної, зовнішньої і внутрішньої штукатурок.

Штукатурне покриття складається з двох або більше шарів. Зчеплення з поверхнею основи забезпечується підготовчим шаром (набризком) товщиною не більше 5 мм по цегляних і бетонних поверхнях і 9 мм по дерев'яних. Основний шар (грунт) товщиною 5...7 мм служить для одержання рівної поверхні. Поліпшені види штукатурок включають ще накривний шар товщиною не більше 2 мм.

Для приготування штукатурних розчинів, подачі їх до робочого місця і нанесення на поверхню служать комплекти машин – штукатурні агрегати і штукатурні станції.

Штукатурні розчини повинні мати задану рухомість (9...14 см), не розшаровуватися в процесі виробництва, а також відповідати вимогам механізованого виконання робіт, забезпечувати необхідну міцність і гарне зчеплення з основою.

Потрібна рухомість розчинової суміші залежить від розташування шару в штукатурному покритті. Для набризку застосовують найбільш рухливий розчин, що заповнює всі нерівності поверхні і містить надлишкову кількість води, яка відсмоктується основою. Шари ґрунту використовують з

відносно в'язкого розчину для утворення необхідної товщини штукатурки. Розчин для оздоблювального або т.зв. покривного шару має консистенцію, яка дозволяє добре вирівнювати ґрунт і заглажувати його поверхню. Від виду штукатурного шару залежить і гранична крупність піску. Для нижніх шарів вона складає 2,5 мм, для покривного шару – 1,2 мм.

Розчини для звичайних штукатурок поділяють на цементні, вапняні, цементно-вапняні, вапняно-гіпсові, гіпсові.

Цементні розчини застосовують для зовнішніх штукатурок, які піддаються систематичному зволоженню, і внутрішніх – в приміщеннях з відносною вологістю повітря понад 60%. Для підвищення їхньої водостійкості бажано використовувати гідрофобізуючі добавки, наприклад, кремнійорганічні рідини. Співвідношення цементу і піску за об'ємом приймають для набризку 1:2,5-4, ґрунту 1:2-3, покривного шару 1:1-1,5.

Цементно-вапняні розчини застосовують при оштукатурюванні як фасадів будинків, так і внутрішніх приміщень. Введення вапна різко підвищує пластичність розчинів. Вміст вапняного тіста залежить від призначення шару. Для набризку додають, як правило, 0,3-0,5, для ґрунту 0,7-1, покривного шару 1-1,5 об'ємних частин вапна. Готують цементно-вапняні розчини двома способами: перемішують суху піщано-цементну суміш, яку зволожують вапняним молоком до потрібної рухомості, або додаючи цемент до вапняно-піщаного розчину.

Розчини на основі повітряного вапна застосовують для оштукатурювання поверхні в приміщеннях з відносною вологістю повітря до 60%. Можливе використання їх для зовнішніх штукатурок, які не піддаються систематичному зволоженню. Для набризку використовують склади, які містять на одну частину вапняного тіста з густиною 1400 кг/м^3 2,5-4 піску, для ґрунту 2-3 і покривного шару 1-2 об'ємних частин піску. Вапно найкраще додавати до розчину в вигляді вапняного тіста. Основним недоліком вапняних розчинів є повільне твердіння. Для прискорення їхнього твердіння додають будівельний гіпс.

Вапняно-гіпсові розчини найбільш ефективні при оштукатурюванні дерев'яних поверхонь усередині приміщень. Для підвищення їхньої водостійкості в розчин вводять активні мінеральні добавки: трепел, діатоміт, шлаки, золи й ін.

В останні роки з розробкою ефективних добавок, які регулюють властивості гіпсових в'яжучих, для штукатурних покриттів усе ширше застосовують гіпсові розчини.

При опорядженні зовнішніх і внутрішніх стін будинків застосовують *декоративні розчини*. В'яжучими в декоративних розчинах є звичайний, білий і кольоровий портландцементи. Колір розчинам можуть додавати пігменти і заповнювачі з природних або дроблених матеріалів. Для надання блиску поверхні оздоблювального шару додають слюду або дроблене скло. Декоративні розчини для оштукатурювання фасадів виготовляють з міцністю не менше М50 з морозостійкістю F35 і більше.

Для декоративних штукатурок поширені вапняно-піщані, теразитові і каменеподібні декоративні розчини.

Найбільш економічними є вапняно-піщані декоративні розчини. В залежності від потрібного кольору в їхній склад входять кварцовий, мармуровий або вапняковий пісок. Застосовуючи різні способи нанесення пластичного покривного шару і його обробку, одержують різноманітну фактуру поверхні штукатурки.

Кольоровими вапняно-піщаними сумішами оштукатурюють фасадні частини будинків. Для оштукатурювання поверхонь зі щільного бетону, а також конструкцій, які піддаються інтенсивному зволоженню, використовують розчини, що містять портландцемент.

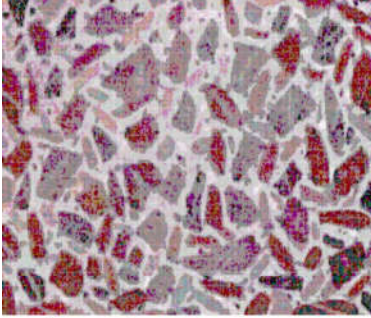
Теразитові штукатурки включають, крім в'яжучих і кварцового піску, кам'яну крихту різної крупності, слюду і при необхідності пігменти. Їх, як правило, готують з попередньо підібраних сухих сумішей. Обробляють теразитову штукатурку піскострумінним апаратом, цвяховими щітками, циклюванням для одержання фактури поверхні, яка імітує оброблений піщаник або туф.

Фактура теразиту залежить від граничної крупності зерен заповнювача. Дрібнозернисті заповнювачі в теразитових сумішах включають зерна заповнювача 0,15-2 мм, середньозернисті – 2-4 мм, грубозернисті – 4-6 мм. Крупнозернистий теразит (теразит К) при обробці фасадів використовують для оштукатурювання цоколів і нижніх поверхів, середньозернистий (теразит З) для поверхонь стін, дрібнозернистий (теразит М) для „витягування” карнизів. Для заводської обробки залізобетонних панелей в процесі їхнього формування застосовують теразитові суміші, які складаються з білого цементу і кольорової кам'яної крихти в співвідношенні від 1:4 до 1:5.

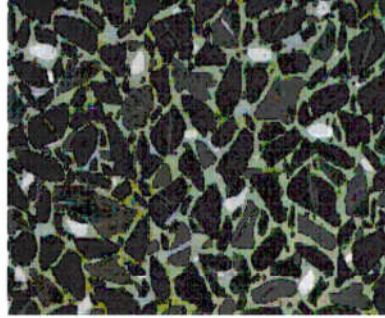
Каменеподібні розчини в штукатурці імітують різні гірські породи (рис. 9.1) в залежності від виду кам'яної крихти і способу обробки поверхні. Каменеподібні штукатурки застосовують в основному для обробки фасадів і цоколів будинків. Основним в'язучим для них є цемент. Вапняне тісто вводять в кількості 10-20% для надання сумішам пластичності і розбілювання цементу. Як заповнювач використовують, як правило, крихту тієї гірської породи, яку імітують. Важливе значення при цьому має зерновий склад кам'яної крихти, який повинен враховувати спосіб обробки поверхні затверділого розчину і необхідну фактуру. При піскоструминній обробці поверхні бажано, щоб в сумішах утримувалося не менше 50% зерен крупністю 2,5-5 мм. Для фактури, яку можна одержати циклюванням, розмір зерен заповнювача не повинен перевищувати 1,2 мм, для рельєфних фактур застосовують крупнозернисті суміші.

Для кращого виділення кам'яної крихти оздоблювальний куля протравлюють 10...15% - м розчином соляної кислоти.

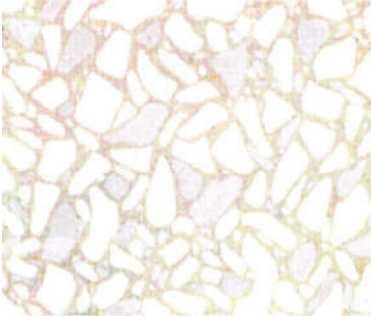
При заводській обробці фасадної поверхні панелей існує кілька способів одержання каменеподібних покриттів: присипка і поглиблення дробленого матеріалу по свіжовідформованому шару цементно-піщаного розчину, нанесеного на поверхню виробів; використання фіксуючих матеріалів з піску, дрібнозернистої крихти або паст, що саморуйнуються, які укладаються на піддон форми й ін.



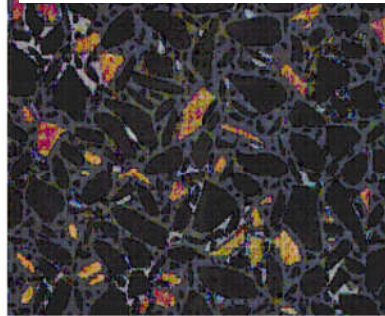
Мармур червоний, цемент білий, пігмент – кістка палена



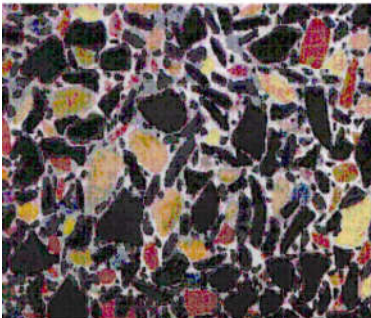
Мармур чорний, цемент білий, пігмент – оксид хрому



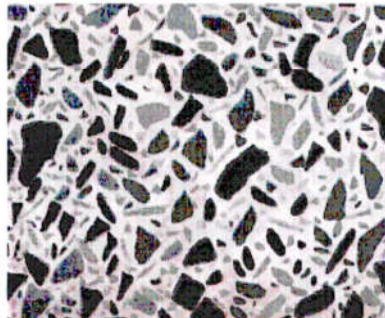
Мармур білий, цемент білий



Мармур чорний і жовтий, цемент сірий, пігмент – піролюзит



Мармур рожевий, чорний та жовтий, цемент сірий



Мармур чорний та сірий, цемент білий, пігмент – мумія

Рис. 9.1. Розчинові покриття, які імітують штучний мармур

Як декоративні широко застосовуються *полімерцементні розчини*. Для полімерцементних розчинів характерні покращені декоративні властивості, знижена стираність, висока міцність на розтяг і згин, підвищена адгезія до різних основ. Їх виготовляють із суміші комплексного в'язучого (портландцемент і пластифікована полівінілацетатна дисперсія або латекс), наповнювачів, заповнювачів, пігментів і води.

Полімерцементні розчини застосовують також для приклеювання різних оздоблювальних матеріалів, обробки фасадної поверхні елементів будинків.

Спеціальні розчини. До спеціальних відносять розчини для гідроізоляційних, ін'єкційних, тампонажних, кислотостійких, жаростійких, теплозахистних, акустичних, рентгенозахисних штукатурок.

Гідроізоляційні розчини застосовують для створення гідроізоляційних покриттів залізобетонних труб та інших конструкцій, для зачеканювання і гідроізоляції швів тубінгів, труб і т.п., для влаштування торкретної оболонки бетонних підземних споруд, які сильно фільтрують воду, або споруджуваних в умовах підвищеної вологості. При виборі цементів для гідроізоляційних розчинів важливе значення має їхня активність. З підвищенням активності цементів водонепроникність розчинів як і бетонів, зростає майже прямолінійно. При виготовленні гідроізоляційних розчинів, призначених для служби в умовах агресивних вод, застосовують сульфатостійкі цементи. Першочерговий вплив на водонепроникність розчинів має водоцементне відношення з підвищенням якого в розчині розвивається система пор і капілярів. Як правило, для гідроізоляційних розчинів $V/C=0,3-0,5$.

Добавки для підвищення водонепроникності розчинів поділяють на мікронаповнювачі, пластифікатори, кольматуючі, полімерні і комбіновані. Як мікронаповнювачі використовують звичайно дешеві і доступні матеріали – кам'яне борошно, золу-винос. Роль мікронаповнювачів зводиться до ущільнення і створення дрібнозернистої структури розчинів. Серед кольматуючих добавок поширені хлориди заліза, алюмінію і

кальцію. Гідроізоляційні розчини готують також з використанням добавок рідкого скла, алюмінату натрію, азотнокислого кальцію та інших добавок.

Високу гідроізоляційну здатність мають штукатурки на водонепроникному розширному цементі (ВРЦ).

Особливо надійно працюють штукатурки, нанесені методом торкретування, їх використовують для покриття стін басейнів, трубопроводів, тунелів, підвалів, які піддаються дії ґрунтових вод.

Для отримання водонепроникних розчинів, окрім портландцементу, пуцоланового і шлакопортландцементу, ефективні водонепроникний розширний цемент (ВРЦ), водонепроникний без усадочний цемент (ВБЦ), гіпсогіпноземистий розширний цемент (ГГРЦ).

Як *розчини для підлог* застосовують цементно-піщані, терацові і полімерцементні розчини. Цементно-піщані розчини використовують для влаштування стяжок та укладання плиткових підлог. При влаштуванні стяжок виготовляють розчини марок М100-М200 з рухомістю суміші 4-5 см. Для наливних стяжок по сипучих матеріалах (піску, шлаку) застосовують рухомі розчинові суміші з введенням добавок суперпластифікаторів.

Розробка суперпластифікаторів нового покоління (гіперпластифікаторів) дозволила одержати склади розчинів для підлог, що самонівелюються.

До розчинів підстилаючого шару при кріпленні плиток висувають вимоги підвищеної адгезійної здатності, що забезпечується правильним підбором складу, зниженням усадочних деформацій при твердінні, вибором оптимальної товщини шару. Для зменшення усадки в розчинах збільшують вміст заповнювача, вводять добавки негашеного вапна, двоводного гіпсу.

Терацові розчини застосовують при мозаїчних роботах. Заповнювачем в них служить крихта гірських порід, що поліруються, (мармуру, граніту, базальту та ін.) крупністю 0,15-15 мм.

Для влаштування підлог особливо ефективні полімерцементні розчини, які мають підвищений опір удару, розтягувальним і динамічним впливам, корозійну стійкість.

У приміщеннях з сухим режимом експлуатації застосовують полівінілацетатцементні розчини, з вологим режимом – латексцементні.

Ін'єкційні розчини служать для заповнення каналів попередньо напружених залізобетонних конструкцій, забезпечення спільної роботи арматури з бетоном і захисту його від корозії. Марка ін'єкційних розчинів за міцністю повинна бути не менша М 300 а водовідділення – не більше 2%.

Для закриття (тампонажу) водоносних тріщин і пустот в гірських породах з метою створення протифільтраційних захисних покриттів в основах напірних споруд, ущільнення та обтиснення тунельних облицювань застосовують *тампонажні розчини*. Спосіб нагнітання під тиском в тріщини і пори ґрунту або дефекти кладки цементних розчинів називається цементацією. Цей спосіб широко розповсюджений в гідротехнічному будівництві для ущільнення ґрунтів, він дозволяє зводити такі відповідальні споруди, як, наприклад, високі греблі на основах із тріщинуватих порід при наявності несприятливих геологічних факторів. Цементацію з успіхом застосовують і як спосіб усунення дефектів і пошкоджень бетону при будівництві та експлуатації споруд.

Комплекс вимог до тампонажних розчинів забезпечують застосуванням пластифікаторів, високодисперсних цементів і цементно-глиняних сумішей, оброблених спеціальними реагентами, використанням швидкісних турбулентних змішувачів, які забезпечують більш повне перемішування й активізацію цементу у водному середовищу.

При звичайних умовах застосовують портландцемент, в умовах напірних і агресивних вод відповідно тампонажний, пуцолановий і шлакопортландцементи. Ефективними видами в'язучих для тампонажних розчинів є пластифікований та гідрофобний цемент. Водоцементне відношення в тампонажних розчинах приймається в залежності від тріщинуватості порід і коливається від 0,8 при питомому

водопоглинанні менше 0,1 л/хв., до 0,5 при водопоглинанні більше 10 л/хв.

Кислотостійкі розчини одержують із суміші кислотостійких заповнювачів і дисперсних наповнювачів із кремнефтористим натрієм, які замішуються рідким склом.

Як заповнювачі кислотостійких розчинів застосовують кварцовий пісок, а також піски, отримані подрібненням граніту, андезиту й інших порід. Наповнювачами можуть бути тонкомелений кварцовий пісок, маршаліт та інші кремнеземисті порошкоподібні матеріали. Вміст кремнефтористого натрію, необхідного для прискореного твердіння рідкого скла, складає близько 15% його маси.

Для підвищення водостійкості кислотостійких розчинів вводять активні мінеральні добавки – трепел, опоку, діатоміт і ін. Полімерні добавки в кислотостійких розчинах підвищують їх щільність і непроникність.

Для *теплозахистних штукатурок* застосовують розчини з легкими заповнювачами. Найбільш ефективні теплоізоляційні розчини на основі спученого перліту. Склади таких розчинів за об'ємом приймають в інтервалі 1:3...1:6. Витрата цементу на 1м³ розчину 150-250 кг. Коефіцієнт теплопровідності знаходиться в межах 0,06-0,12 Вт/м⁰С, густина 300-600 кг/м³.

Звукопоглинаючі легкі розчини із середньою густиною 600...1200 кг/м³ використовують для акустичних штукатурок. Заповнювачами в таких розчинах є однофракційні піски з зернами крупністю від 3 до 5 мм із пористих матеріалів: пемзи, шлаків, спученого перліту, керамзиту й інш. Для створення структури зі сполученими порами обмежується кількість в'язучого.

Розчини для захисту від іонізуючих випромінювань мають підвищену густина ($\rho_0 > 2200$ кг/м³). Їх застосовують для оштукатурювання рентгенівських кабінетів і приміщень, в яких ведуть роботи з радіоактивними ізотопами. Як в'язучі матеріали в таких розчинах застосовують портландцемент або шлакопортландцемент, а заповнювачами є барит або інші важкі породи (наприклад, магнетит) у вигляді піску з зернами не більше 1,25 мм. Як наповнювач застосовують тонкомелений

порошок із бариту. Використовують також добавки, що містять легкі елементи.

Біоцидні розчини призначені для застосування в приміщеннях, де небажані такі процеси як гниття, бродіння і т.п. (підприємства харчової, біологічної промисловості, водопостачання й ін.)

Для надання біоцидних властивостей розчиновим сумішам вводять катапін-добавку для якої характерна бактерицидна активність.

9.2. Сухі будівельні суміші

Сучасне будівництво характеризується все більш широким застосуванням сухих будівельних сумішей – ретельно віддозованих і перемішаних в заводських умовах розчинових і бетонних сумішей, які замішуються водою на будівельному майданчику.

Сухі суміші здавна використовували в будівельних роботах. Зокрема знайшли використання так звані "гарцовки" (суміші цементу та кварцового піску з вапном), окремі види шпаклівок, однак нове народження цього виду будівельних матеріалів пов'язано із створенням системи функціональних добавок для надання будівельним розчинам спеціальних властивостей. В останні 10-20 років були синтезовані цілі групи функціональних добавок, забезпечуючи будівельним розчинам надпластичні властивості, високу водоутримуючу здатність, задані реологічні характеристики, необхідну пористу структуру та ін. Використання таких добавок в безводній формі є необхідною умовою виробництва сухих будівельних сумішей та їхнього використання в різних галузях будівництва.

При виробництві будівельних робіт ефективність сухих сумішей виявляється у високому рівні механізації, істотному скороченні термінів будівництва, зниженні трудомісткості і виробничих витрат, забезпеченні високої якості. Очевидні переваги сухих сумішей перед звичайними розчинами та бетонами за такими показниками як зниження витрат на перевезення, спрощення технології приготування розчинів на

будівництві, можливість централізованого виготовлення в заводських умовах, що забезпечує сталість їхнього складу, заданий рівень властивостей.

Транспортувати сухі суміші можна як при додатних, так і при від'ємних температурах без обмежень по дальності. Сухі суміші можуть використовуватися на будівельному об'єкті дрібними порціями, зберігатися достатньо тривалий час без погіршення при цьому своїх властивостей.

Сухі будівельні суміші класифікують (рис. 9.2) за:

- основним призначенням (видом робіт);
- видом в'язучого в суміші;
- ступенем модифікації суміші добавками;
- найбільш характерною властивістю в затверділому стані;
- умовами використання.

За призначенням розрізняють мурувальні, облицювальні, шовні, шпаклювальні, штукатурні, клейові, герметизуючі суміші та ін.; за видом основного в'язучого – гіпсові, ангідритові, вапняні, магнезійні, цементні, цементно-вапняні, полімерні й ін.; за ступенем модифікації – економічні, стандартні, високоякісні; за характерною властивістю в затверділому стані – адгезійні, атмосферостійкі, швидкотверднучі, водонепроникні, морозостійкі, високоміцні, такі, які саморозтікаються, еластичні й ін.; за умовами використання – ручного і машинного нанесення, для пористих матеріалів і т.д.

Однакова суміш нерідко може бути використана при виконанні різних видів робіт.

Сухі суміші, які містять в своєму складі в'язучі одного типу, називають простими, змішані в'язучі – складними.

Вид в'язучого визначає умови твердіння і експлуатаційні властивості сухих сумішей, у тому числі вологісний режим експлуатації, морозостійкість, стійкість до циклічного зволоження-висушування. Гідравлічні в'язучі застосовують для сумішей, які експлуатуються в сухих і вологих умовах, а повітряні – в сухих умовах.

СУХІ СУМІШІ

Вирівнювання стін і підлог	Влаштування підлог	Опоряджувальні роботи	Малярні роботи	Мурувальні роботи	Гідроізоляційні роботи	Теплоізоляційні роботи	Реставраційні роботи
Штукатурні склади	Склади для гіпсокартонних листів	Основи під покриття	Несучі підлоги	Опоряджувальні розчини	Затирки для швів	Шпаклівки	Ґрунтовки Фарби
Гіпсові, вапняні, цементні, цементно-вапняні, сануючі, декоративні	Монтажний клей, гіпсова шпаклівка	Легкі закладальні суміші, що самовирівнюються	Суміші для поверхневого ущільнення бетонних підлог, розчини для промислових підлог	Стандартні, спеціальні для будь-яких поверхонь	Цементні, гіпсові, клейові	Гіпсові, вапняні, цементні, цементно-вапняні, латексні	Склади для вкладання пінобетонних блоків, склади для вкладання пінобетонних перегородок, склади для кам'яної кладки, закладні суміші для термовкладішів
							Склади для штукатурної гідроізоляції, склади для обмазочної гідроізоляції, склади для гідрофобізації
							Клей для приклеювання теплоізоляційних матеріалів і армуючої сітки, гідроізоляційний склад, опоряджувальні склади
							Штукатурки з підвищеними тиксотропними властивостями, закріплюючі ґрунти

Рис. 9.2. Класифікація сухих сумішей

За крупністю заповнювачів і наповнювачів сухі суміші поділяють на бетонні, розчинні і суміші для тонкошарових технологій із крупністю наповнювача не більше 1,25 мм, які називають також дисперсними. Дисперсні суміші додатково поділяють на крупно-, дрібно- і тонкодисперсні.

Для виготовлення сухих сумішей в більшості випадків використовують звичайний і білий портландцемент. Найбільш доцільне звичайно використання портландцементу без мінеральних добавок, яке забезпечує необхідну стабільність хіміко-мінералогічного складу і властивостей в'язучого. При необхідності забезпечити прискорене твердіння сумішей застосовують цементи підвищеної дисперсності. Білий цемент використовують для виготовлення шпаклівок, декоративних штукатурок і спеціальних видів клеїв.

Для швидкотверднучих сумішей використовуваних для аварійно-ремонтних робіт, розширних композицій як в'язуче застосовують глиноземистий цемент.

Гіпсові в'язучі використовують як добавки в цементні суміші і як основні структуроутворюючі компоненти в шпаклювальних і інших опоряджувальних складах.

Для підвищення пластичності цементних сумішей і регулювання деяких інших властивостей в сухі суміші вводять гідратне вапно. Вологість вапна повинна бути не більше 2%, високі вимоги пред'являються до повноти гасіння і зернового складу вапна.

Полімерні в'язучі в сухих сумішах застосовують у порошкоподібному стані.

Як наповнювачі сухих сумішей використовують кварцовий пісок, крейду, вапняк, мікрокремнезем, каолін, доломіт, легкі мінеральні матеріали.

Найбільш широка номенклатура сухих сумішей виробляється з застосуванням кварцевого піску. Небажаним є, як правило, вміст в піску глинистих (більше 0,5-1,5%) і пилоподібних домішок, які різко підвищують водопотребу сумішей і усадку, знижують міцність зчеплення покриттів з основою і чинять негативний вплив на їхню морозостійкість. У той же час деяке збільшення в піску дрібнозернистих фракцій

сприяє підвищенню водоутримуючої здатності сумішей, їхньої щільності. Вид наповнювача враховує призначення сухої суміші.

Для захисно-опоряджувальних складів поряд із кварцовим піском може застосовуватися крихта гірських порід (гранітна, мармурова й ін.) із крупністю не більш 2,5 мм.

Для сухих сумішей, призначених для покриттів високої водостійкості і водонепроникності як наповнювач застосовують бентонітову глину.

В сухих сумішах знаходять також застосування і органічні волокнисті наповнювачі: поліпропіленові, акрилонітрильні, целюлозні. Вони впливають на міцнісні характеристики матеріалів, підвищують їхню тріщиностійкість, знижують усадку.

Регулювання будівельно-технологічних і експлуатаційних властивостей сухих сумішей досягається введенням різноманітних хімічних добавок, які можна об'єднати в групи:

- пластифікатори та суперпластифікатори;
- водоутримуючі;
- загущуючі;
- покращуючі адгезію;
- регулюючі фізико-механічні характеристики (опір зсуву, міцність на стиск на згин та ін.);
- регулюючі строки тужавлення;
- знижуючі усадочні деформації;
- підвищуючі атмосферостійкість та морозостійкість (для фасадних матеріалів);
- такі, що надають матеріалу гідрофобні властивості.

За хімічною природою це можуть бути продукти як неорганічного, так і органічного синтезу: *мінеральні солі, редисперговані полімерні порошки, ефіри целюлози, ефіри крохмалю, поверхнево-активні речовини (ПАР)* та ін. Як правило, для забезпечення необхідного рівня властивостей цільового призначення суміші необхідна одночасна присутність добавок різної природи.

Для сумішей, що наносяться тонким шаром на пористі поверхні, важливо забезпечити необхідну водоутримуючу

здатність. Швидке поглинання води основою не тільки приводить до втрати матеріалом пластичності, але і є причиною недостатньої гідратації в'язучого, зниження міцності, адгезії і морозостійкості.

Модифікування сухих сумішей для поліпшення їхньої водоутримуючої здатності, пластичності, життєздатності досягається введенням добавок на основі складних ефірів целюлози, гідроксиетил- і гідроксипропілметилцелюлози в кількості 0,05-0,5%.

Знаходить широке використання *метилцелюлоза* – простий метиловий ефір целюлози, добре розчинний в воді до густини 1,29-1,31г/см³, з насипною густиною 0,3-0,5г/см³. При набряканні в воді об'єм метилцелюлози збільшується в десятки разів. Макромолекули метилцелюлози навіть в розбавлених водних розчинах схильні до агрегації. Водні розчини стабільні при рН від 2 до 12. В водних розчинах метилцелюлоза має гарні поверхнево-активні властивості, при нагріванні до температури 35-36 °С спостерігається желатинізація. Зі зниженням температури до температури желатинізації гель руйнується.

Метилцелюлоза здатна зберігати свої властивості після розчинення в воді, повторного висушування і диспергування. Для підвищення водоутримуючої здатності сухих сумішей вводять *бентонітові глини* – природні алюмосилікати, які характеризуються високою дисперсністю, набряканням, іонообмінною здатністю. Ці глини складаються з мінералів групи монтморилоніту з загальною формулою $Al_2O_3 \cdot 4Si_2O_2 \cdot nH_2O$.

У виробництві сухих сумішей рекомендується використовувати бентонітові глини, модифіковані органічними речовинами. Вони чинять менш значний вплив на водоутримуючу здатність будівельних розчинів, ніж метилцелюлоза.

Більш високий рівень модифікації забезпечується шляхом введення до складу сухих сумішей *редиспергованих сополімерних порошків*, які можуть виступати як добавка або самостійне полімерне в'язуче. Редисперговані порошки одержують висушуванням водних дисперсій полімерів звичайно

методом розпилювального сушіння. Мінеральні в'яжучі не завжди задовільно працюють на розтяг і згин, мають недостатню адгезію особливо до таких матеріалів як глазурована кераміка, пластики, метали, пінополістирол і т.п. При дозуванні редиспергованих сополімерних порошоків від 0,5 до 5% значно поліпшуються технологічність сумішей, адгезія до основи, знижується водопоглинання (рис. 9.3, 9.4), підвищуються міцність на згин, водостійкість, морозостійкість. При дозуванні 5...7% редисперговані порошки починають працювати як самостійні полімерні в'яжучі. Модифіковані ними матеріали починають виявляти еластичні властивості, витримують великі деформуючі навантаження, мають підвищену стійкість проти стирання. Основна область застосування редиспергованих полімерних порошоків – клеї для плитки і систем теплоізоляції, композиції, що самонівелюються, ремонтні склади для бетону, усі види штукатурок, дисперсійні і порошоків цементно-вапняні фарби, гідроізоляційні розчини, розчини для затирання швів, а також шпаклювальні склади.

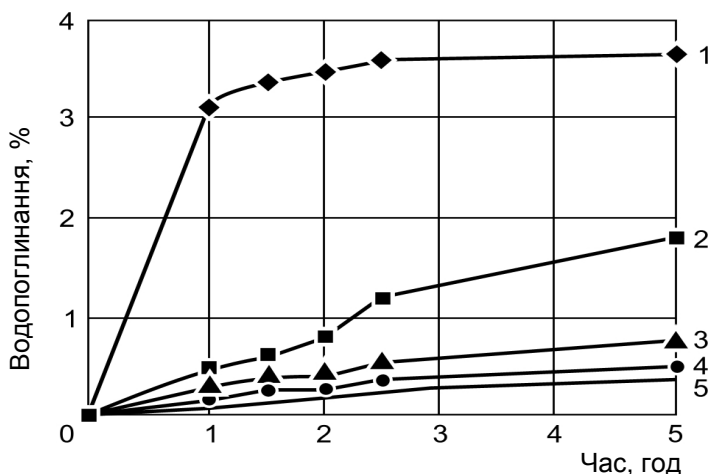


Рис. 9.3. Водопоглинання мінеральних штукатурок залежно від вмісту редиспергованого полімерного порошку
1 – вміст порошку 0,5%; 2 – 1%; 3-1,5%; 4-2%; 5-5%

На відміну від рідких і пастоподібних продуктів модифіковані полімерами суміші стійкі до впливу низьких температур і бактеріальних забруднень.

Ряд хімічних добавок надають сухим сумішам підвищеної тіксотропності, мають розріджувальний ефект, регулюють строки тужавлення, прискорюють твердіння й ін.

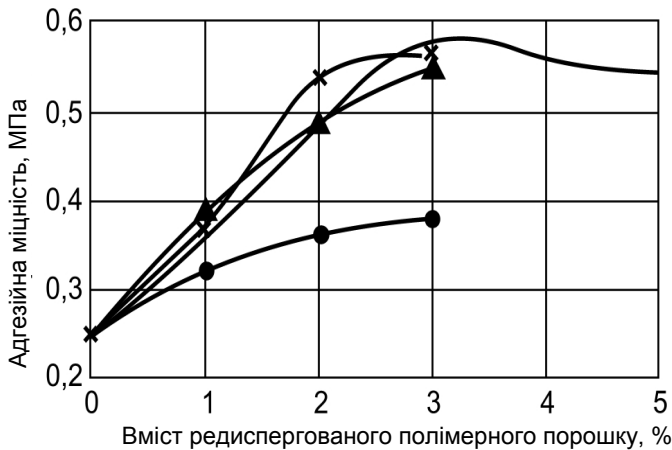


Рис. 9.4. Залежність адгезійної міцності декоративних штукатурок до бетонної поверхні від кількості порошку рідиспергованого полімерного порошку різних марок

Найбільш ефективними розріджувальними добавками є суперпластифікатори – продукти поліконденсації меламінформальдегіду, полікарбоксилату, поліетиленгліколю. Вони вводяться до складу сухих сумішей в кількості від 0,05 до 1,5% маси в'язучого для збільшення текучості розчинів, зниження водопотреби і, як наслідок, збільшення кінцевої міцності, щільності й однорідності затверділого каменю. Особливо рекомендуються ці добавки в рецептурах сумішей, що самовирівнюються, де вони відіграють роль розріджувачів, пластифікаторів, диспергаторів і зменшують усадку.

Для уповільнення строків тужавлення гіпсових в'яжучих застосовують добавки (лимонна кислота й ін.), які дозволяють збільшувати час роботи з гіпсом пропорційно їхньому дозуванню (0,01-0,08% за масою).

Ефективними прискорювачами твердіння є формиати кальцію і їхні модифікації, застосовувані в кількості 1-4% від маси в'яжучого.

В комплекс спеціальних хімічних добавок входять: згущувачі, диспергатори, пороутворювачі, антиспінювачі, гідрофобізатори, консерванти й ін.

В табл. 9.4, 9.5 наведені для прикладу склади і нормовані властивості полімерцементних декоративних штукатурок, отриманих із сухих сумішей.

Таблиця 9.4

Склади полімерцементних декоративних штукатурок

Компонент	Вміст компонентів, % в штукатурках				
	А	В	С	Д	Е
Білий портландцемент марки 400	10-15	10-15	15-20	15-20	15-25
Гідратне вапно	5-15	5-10	10-15	5-10	5-10
Кварцовий пісок	66,35-82,9	62,35-80,9	52,85-68,45	34,85-35,45	
Розподіл по фракціях:					
0,5-1,2 мм	30%	30%	25%	40%	-
0,25-0,5 мм	45%	45%	50%	30%	-
0,125-0,25 мм	20%	20%	20%	20%	-
0,05-0,125 мм	5%	5%	5%	10%	-
Пігменти (діоксид титану + кольорові пігменти)	2-3	3-5	3-5	3-5	10-15
Карбонатний наповнювач (вапняк, оміакар 2-40 мкм)	0-5	0-5	2-4	20-40	37-56,9

Продовження табл. 9.4

Компонент	Вміст компонентів, % в штукатурках				
	A	B	C	D	E
Редиспергований порошок Віннапас з гідрофобними властивостями	До 0,5	1,0	1,5-3	1,5-3	3-5
Армуючі добавки	-	0,5-1,5	0,5-1,5	0,5-1,5	0,5-1,5
Метилцелюлоза	0,10-0,15	0,10-0,15	0,10-0,15	0,10-0,15	0,1-0,2
Добавки (для поліпшення реологічних властивостей)	-	-	0-2	0-2	-

Таблиця 9.5

Основні властивості полімерцементних декоративних штукатурок

Показник	Декоративні штукатурки				
	A	B	C	D	E
Затверділі розчини					
Міцність на стиск, МПа, не менше	3,5	5,0	5,0	5,0	5,0
Міцність на розтяг при згині, МПа, не менш	1,5	2,5	2,2	2,2	2,2
Адгезійна міцність до бетону, МПа, не менше	0,2	0,4	0,6	0,6	0,6
Водопоглинання, %, не більше	-	6	4	4	3
Морозостійкість, цикли, не менше	-	35	50	50	50
Розчинові суміші					
Рухомість	Регулюється технологічними добавками і кількістю вапна в рецептурі				
Розшаровуваність, %, не більше	2	2	2	2	2
Водоутримуюча здатність, %, в межах	90	90-95	95	95	95
Термін придатності, год, не менше	2	2	2	2	2

Полімерцементні декоративні штукатурки класифікуються на:

А – крупнодисперсні, для внутрішніх робіт, без водозахисних властивостей, що мають низький опір стиранню і адгезію до основ;

В – крупнодисперсні, для зовнішніх робіт, що рекомендується для опорядження конструкцій з цегли і легких бетонів;

С – призначені для опорядження будівельних конструкцій з підвищеною щільністю структури (важкі бетони, азбестоцементні листи й ін.), що мають водозахисні властивості (низьке капілярне водопоглинання), добру адгезію до всіх основ, високий опір стиранню і зносостійкість;

Д – поліпшені, можливе нанесення на глазуровану плитку;

Е – дрібнодисперсні, з водозахисними властивостями, для внутрішніх і зовнішніх робіт, що наноситься практично на будь-яку основу.

10. АРМОВАНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Матеріали даної групи поєднує наявність у їх складі армуючого компонента, що сприймає значною мірою напруження розтягу та згину, що виникають у виробках при експлуатації. Армуючі елементи матеріалів розрізняють за їх хімічним і речовинним складом, формою, розмірами, ступенем орієнтованості в матричній фазі.

Основними представниками армованих композиційних матеріалів (композитів) є залізобетон, склоцементи та склопластики. До дисперсноармованих матеріалів можна віднести фібробетони та азбестоцемент. До волокнистих композитів, що не розглядаються в даному розділі, належать також деревностружкові та деревноволокнисті плити.

Композиційні матеріали, армовані безперервними волокнами, характеризуються одночасною роботою компонентів. При орієнтуванні в одному напрямку однорідного безперервного волокна, жорстко зчепленого з матрицею, відношення навантажень, що сприймаються обома компонентами матеріалів, визначатиметься відношенням їх модулів пружності та об'ємних часток волокна. Поведінка композицій, армованих перервними волокнами, при деформації відрізняється тим, що на відрізки волокон по їх довжині діють неоднакові напруження, що їх розтягують: на кінцях відрізків вони рівні нулю, а в ефективній їх частині досягають максимальних значень.

10.1. Залізобетон

Залізобетон – композиційний будівельний матеріал, отриманий армуванням бетону сталевую арматурою. Ідея отримання залізобетону, перші патенти на який були отримані французьким інженером Монье в 1867...1870 роках, заснована на можливості істотного збільшення допустимих напружень розтягу в бетонних конструкціях при їх армуванні.

Бетон чинить опір розриву в 15...20 разів слабше, ніж стиску. Навіть при порівняно невеликих напруженнях розтягу

неможливо повністю використовувати міцність бетону через наявність в ньому мікротріщин, викликаних коливаннями температури, нерівномірним висиханням та ін. При руйнуванні бетонних балок під дією зусиль, що розтягують, несуча здатність їх стиснутої зони використовується не більше ніж на 5...7%.

У залізобетоні бетон в основному призначений для сприйняття стискаючих зусиль, а сталева арматура – розтягуючих (рис. 10.1). Балки з розміщеною в них сталевую арматурою мають несучу здатність до 20 разів більшу, ніж неармовані.

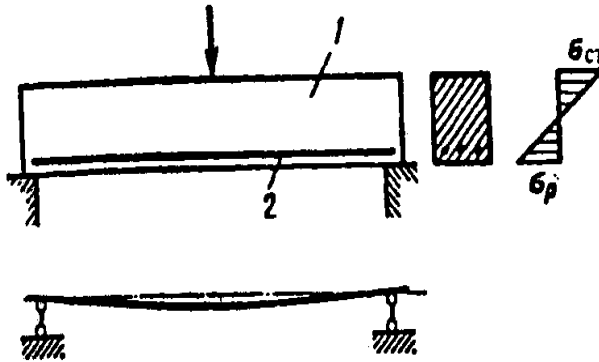


Рис. 10.1. Схема роботи арматури в залізобетонному елементі:
1 – бетонний елемент; 2 – арматурний стержень

Спільна робота бетону та сталеві арматури в залізобетоні як єдиному матеріалі обумовлена трьома факторами:

- високим зчепленням бетону та сталі;
- близькістю їх коефіцієнтів лінійного термічного розширення при температурах до 10°C ;
- високим рівнем захищеності сталеві арматури від корозії у середовищі щільного цементного бетону.

Залізобетон є основним сучасним конструкційним матеріалом. Практично у всіх галузях будівництва залізобетонні конструкції знаходять найширше застосування.

Залізобетонні конструкції виготовляють *збірними, монолітними та збірно-монолітними*. Збірні конструкції зводять на будівельному майданчику із заздалегідь заготовлених елементів, монолітні виготовляють безпосередньо на будівельному майданчику, збірно-монолітні є комплексними, в яких збірний і монолітний залізобетон працюють під навантаженням спільно.

Науково-технічні обґрунтування прогнозують провідну роль залізобетону у будівництві на передбачену перспективу. Цьому сприяють ряд переваг цього матеріалу, до яких можна віднести високу надійність і довговічність, можливість механізованого і автоматизованого виготовлення і монтажу, застосування в значній кількості місцевих матеріалів як компонентів бетонної суміші.

Разом з тим при використанні залізобетону необхідно враховувати його недоліки і насамперед підвищену масу конструкцій та їх матеріало- і енергоємність. На даний час розроблено ряд напрямів підвищення ефективності використання цього матеріалу в будівництві, заснованих на прогресивних проектних і технологічних рішеннях, застосуванні ефективних видів бетону та арматури.

Види та властивості арматури. Арматурою служать гнучкі або жорсткі сталеві стрижні, розміщені в масі бетону відповідно до епюрів згинальних елементів поперечними або поздовжніми силами, що діють на конструкцію в стадії її експлуатації.

Гнучка арматура має вигляд окремих сталевих стрижнів та дроту або різноманітних виробів з них (сітки, каркаси, канати, пакети, пучки) (рис. 10.2). *Жорстка арматура* представлена швелерами, двотаврами, кутниками. Її використовують у монолітних конструкціях висотних каркасних будівель, у великопрогонових перекриттях. Найбільшого поширення набула гнучка арматура.

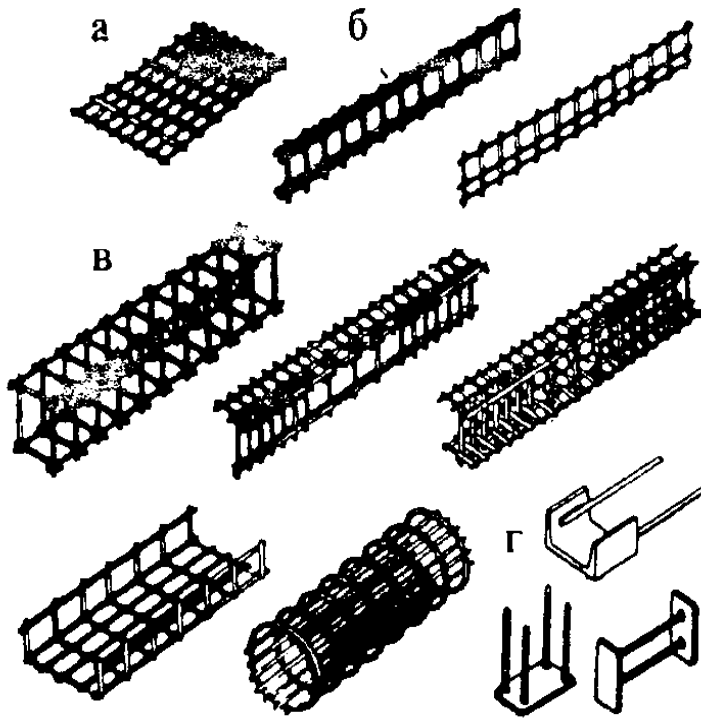


Рис. 10.2. Арматура залізобетонних виробів:
 а – сітка; б – плоскі каркаси; в – просторові каркаси;
 г – закладні деталі

Арматуру поділяють за функціональним призначенням на робочу, конструктивну (розподільчу) та монтажну (рис. 10.3). Основною є *робоча арматура*, призначена для сприйняття діючих зусиль. Арматура сприймає також усадкові та температурні напруження в елементах конструкцій.

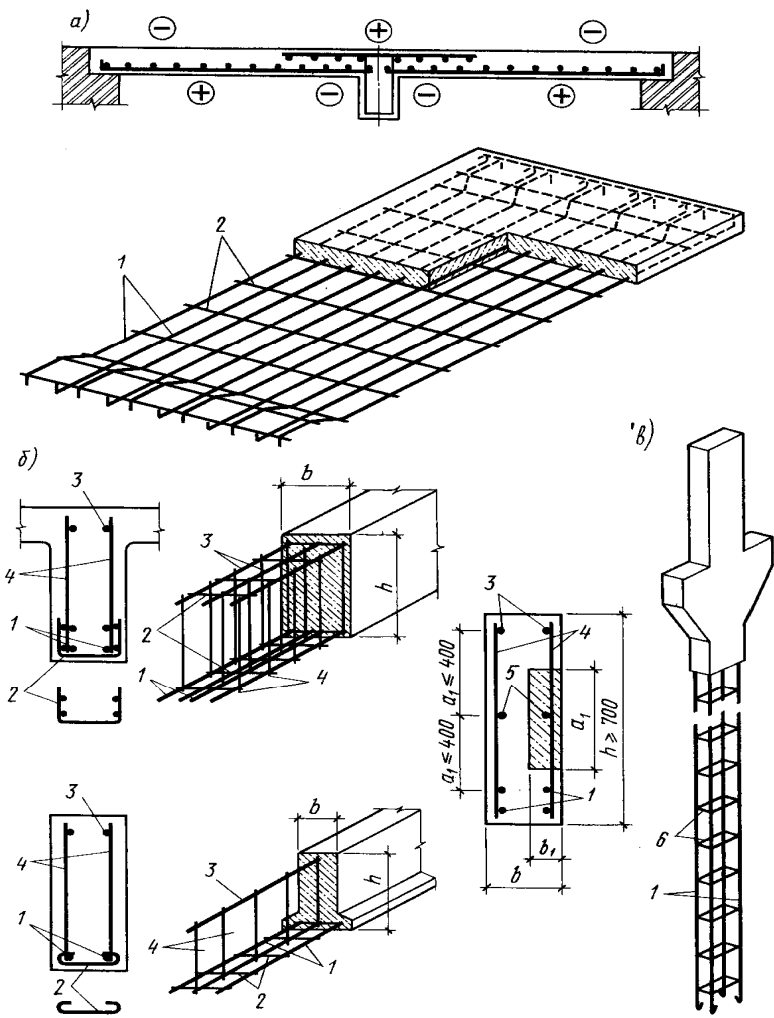


Рис. 10.3. Армування залізобетонних конструкцій:
 а – плити; б – балки, в – колони; 1 – робоча арматура; 2 – конструктивна; 3 – монтажна; 4 – поперечні стрижні балок, що приварюються до робочій та монтажній арматурі; 5 – конструктивна поздовжня арматура; 6 – хомути каркасів колон

Залежно від способу виготовлення арматуру поділяють на гарячокатану стрижневу, холоднотягнуту дротяну і термічно зміцнену гладку і періодичного профілю (рис. 10.4), напружену і ненапружену.

Важливими властивостями арматурної сталі є пластичність, зварюваність, міцність, холодноламкість.

Пластичність характеризується відносним подовженням сталевих стрижнів під час розриву. Зниження пластичних якостей може стати причиною крихкого розриву арматури в конструкціях під навантаженням.

Зварюваність арматурних сталей визначає здатність їх до надійного з'єднання арматурних стрижнів при механізованому виготовленні арматурних виробів, виконанні стиків, анкерів, виготовленні закладних деталей і т.п. Добре зварюються гарячекатані маловуглецеві і низьколеговані арматурні сталі.

Під *міцнісними характеристиками* арматури розуміють фізичну σ_y і умовну $\sigma_{0,2}$ границю текучості, а також тимчасовий опір руйнуванню σ_u . Їх встановлюють за діаграмою σ - ϵ , одержаною при випробуванні зразків арматури на розтяг. У точці діаграми, що відповідає границі текучості σ_y , пластичні деформації сталі починають зростати без збільшення зовнішнього навантаження. Величина границі текучості сталі знижується при дії навантаження, що багато разів повторюється. При цьому руйнування набуває крихкий характер.

Сталі з вираженою плошадкою текучості називають *м'якими*. Для *твердих* сталей, до яких належить стрижнева арматура підвищеної міцності, на діаграмі σ - ϵ чіткі значення границі пружності та текучості не характерні. Для таких сталей використовують поняття умовних границь пружності ($\sigma_{0,02}$) та текучості ($\sigma_{0,2}$). Під першою розуміють напруження, при якому виникають залишкові відносні деформації рівні 0,02% від граничних залишкових деформацій. За умовну границю текучості $\sigma_{0,2}$ приймають напруження, що відповідає залишковим деформаціям 0,2%.

Реологічні властивості арматурної сталі характеризуються повзучістю та релаксацією. Зі збільшенням напружень і температури в арматурній сталі розвиваються деформації

повзучості. *Релаксація* полягає у зменшенні напружень, що має місце для попередньо напруженої арматури при жорсткому закріпленні її кінців. Найбільш значною релаксацією володіє дріт, зміцнений витяжкою, термічно зміцнена і високолегована стрижнева арматура. Для гарячекатаних арматурних сталей релаксація незначна. Найбільш значна релаксація відбувається вже протягом першої години витримування виробів з напруженою арматурою.

Здатність арматури до крихкого руйнування під напруженням при від'ємних температурах називають *холодноламкістю* арматурної сталі. Вона характерна для деяких видів гарячекатаної арматурної сталі.

При дії навантаження, що багаторазово повторюється, для арматурної сталі спостерігається *втомне руйнування арматури*. Границя витривалості арматурної сталі знижується при її термічному пошкодженні.

Арматура поділяється на класи залежно від основних механічних властивостей (табл. 10.1). Кожному класу арматури відповідають певні марки арматурної сталі з однаковими механічними характеристиками, але різним хімічним складом.

Таблиця 10.1

Механічні властивості арматурного прокату

Клас арматурного прокату	Механічні властивості				Випробування в холодному стані	
	Границя текучості $\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	Тимчасовий опір, σ_b , Н/мм ²	Відносне видовження після розірвання, %	Повне відносне видовження, σ_{max} , %	Кут згину, град	Діаметр оправки, (d_H – номінальний діаметр прутка)
A 240 C	240	370	25	–	180	$0,5d_H$
A 400 C	400	500	16	5,0	90	$3d_H$
A 500 C	500	600	14	5,0	90	$3d_H$
A 600 C	600	700	12	5,0	90	$5d_H$
A 800	800	1000	8	2,5	45	$5d_H$
A 1000	1000	1250	7	2,5	45	$5d_H$

У позначенні класів гарячекатаної стрижневої арматури (А) додатково вказують спосіб зміцнення (термічний (т) або витяжкою (в)), підвищену стійкість до корозійного розтріскування (к), зварюваність (С).

Холоднотягнуту дротяну арматуру поділяють на класи (В) з додатковим зазначенням наявності періодичного профілю (р).

Для стрижневої арматури періодичний профіль характерний всім класів крім А-I. Періодичний профіль арматури (рис. 10.4) у вигляді кільцевих виступів на її поверхні, розташованих по гвинтовій лінії (А-II) або в "в ялинку" (А-III, А-IV) дозволяє забезпечити її надійне зчеплення з бетоном.

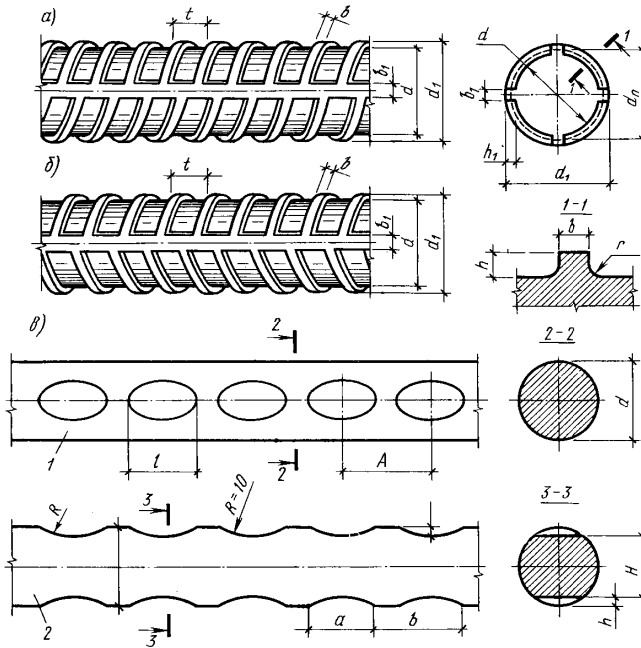


Рис. 10.4. Види арматури періодичного профілю:

а - стрижнева класу А-II; б - те саме, А-III та А-IV;

в - високоміцний дріт; 1 - вид з боку в'ятин;

Попереднє напруження арматури. Одним з широко використовуваних прийомів підвищення ефективності залізобетону є попередній натяг (напруження) арматури.

Звичайне армування, хоч і збільшує несучу здатність конструкцій, має обмежені можливості, обумовлені незначною розтяжністю бетону 0,1...0,15 мм/м. Гранична розтяжність бетону в сотні разів нижче граничної розтяжності сталеві арматури, тому при сумісному розтягуванні зі сталлю цілісність бетону зберігається лише в початковий період експлуатації. При навантаженнях, що становлять 15-25% від необхідних для руйнування бетону, в розтягнутій зоні конструкцій з'являються тріщини. Зі збільшенням зовнішнього навантаження починається активний процес розвитку тріщин, збільшуються прогини, в тріщини проникають волога і гази, створюється небезпека корозії сталеві арматури.

Необхідність запобігання розкриття тріщин вище допустимої межі (зазвичай більше 0,4 мм) призводить до обмеження можливих напружень в арматурі. Це в свою чергу не дозволяє використовувати в армованому залізобетоні високоміцні види арматури і бетону, призводить до збільшення маси конструкцій, обмежує величину прольотів, що перекриваються.

Можливості залізобетону як конструктивного матеріалу істотно розширюються при використанні попереднього напруження бетону за допомогою обтиснення його попередньо натягнутою арматурою підвищеної міцності (рис. 10.5). Після виготовлення конструкції та затвердіння бетону до необхідної т.зв. передавальної міцності арматуру звільняють від натягу і вона, скорочуючись, викликає стиснення бетону. В результаті гранична розтяжність бетону в конструкції під дією експлуатаційних навантажень збільшується, оскільки деформації від попереднього стиснення сумуються з деформаціями розтягування. У такому попередньо стиснутому бетоні тріщини з'являються тільки в тому випадку, якщо розтягуючі напруження перевищать напруження попереднього стиснення. Попереднє обтиснення бетону арматурою значно перевищує його граничну розтяжність, і в результаті тріщиностійкість конструкцій збільшується в 2...3 рази.

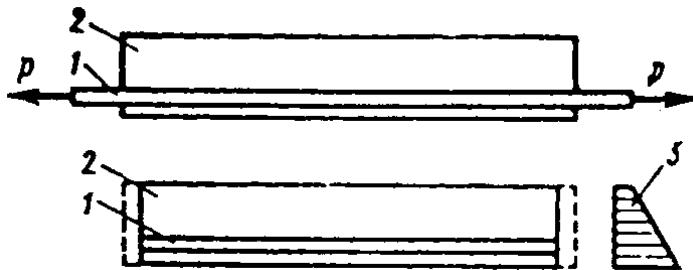


Рис. 10.5. Схема попереднього напруження арматури:
 1 – арматура; 2 – бетонний елемент; 3 – епіюра напружень

Деформації розтягування попередньо напруженого бетону стають сумірними з деформаціями високоміцної арматури, можливість армування нею конструкцій в середньому до 50% скорочує витрату сталі. Попереднє напруження конструкцій дозволяє знизити їх масу, збільшити прольоти, що перекриваються в будівлях і спорудах, та їх витривалість.

При виробництві збірних залізобетонних виробів попереднє напруження може проводитися до затвердіння бетону і після придбання ним певної міцності. Перший метод ("натяг на упори") найпоширеніший. Сутність його полягає в тому, що укладена у форму арматура закріплюється на упорах і натягується. Звільняється від натягу арматура після заповнення форми бетонною сумішшю та затвердіння бетону. При другому способі ("натяг на бетон") арматура розташовується в спеціально встановлених в бетоні каналах і натягується після його затвердіння. Необхідне зчеплення натягнутої арматури з бетоном досягається за допомогою ін'єкції у канали конструкції цементного розчину. В обох випадках звільнена від натягу арматура прагне повернутися в початкове положення, скорочується і обтискає залізобетонні елементи.

Надійне зчеплення з бетоном досягається при використанні арматури з періодичним профілем, а також арматури, на кінцях якої встановлюють додаткові анкерні пристрої.

Натяг арматури здійснюють *механічним, електротермічним і хімічним способами*. Механічний натяг арматури здійснюють гідродократами та іншими пристроями; електротермічне засноване на використанні лінійного розширення арматури при її нагріванні електричним струмом, а хімічне – на застосуванні напружувальних цементів, що мають високу енергію розширення. При електротермомеханічному натягу арматура натягується механічним пристроєм і одночасно нагрівається електричним струмом.

Розрізняють лінійне та безперервне напружене армування. При *лінійному армуванні* на місце натягу укладають окремі елементи у вигляді стрижнів, пучків, пасм, з'єднаних у певному порядку, а при *безперервному* – арматурний каркас отримують намотуванням безперервної дротяної нитки на спеціальні упори або на конструкцію.

Вплив арматури на властивості залізобетону. Крім збільшення несучої здатності бетонних елементів і підвищення тріщиностійкості бетону при попередньому напруженні, арматура значною мірою впливає і на ряд інших властивостей залізобетону.

Надійно зчіпляючись з бетоном, сталева арматура перешкоджає вільній усадці та набуханню, а також зменшує повзучість бетону. Усадка та набухання залізобетону можуть бути майже вдвічі менші, ніж усадка та набухання бетону (рис. 10.6). Для зменшення додаткових зусиль від усадки залізобетонні конструкції великої протяжності ділять усадочними швами на блоки.

Сталева арматура має модуль пружності, що в 10...20 разів перевищує модуль деформації бетону.

При пластичних деформаціях бетону арматура відчуває лише пружні деформації і, сприймаючи частину навантаження, розвантажує бетон, затримуючи деформації повзучості.

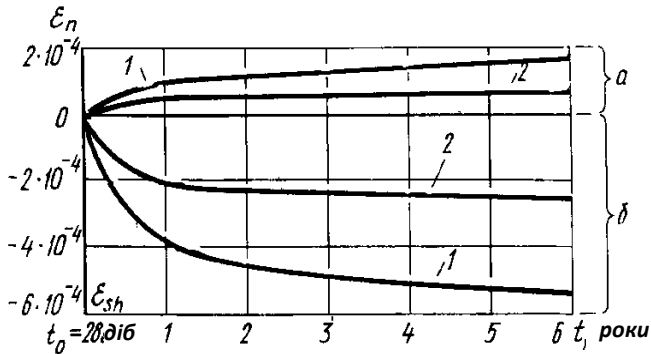


Рис. 10.6. Криві усадки та набухання бетонних неармованих (1) та армованих (2) зразків:
а – набухання у воді; б – усадка на повітрі

У залізобетонних конструкціях усадка і повзучість залізобетону діють одночасно, впливаючи на їх роботу під навантаженням. У стиснутих елементах вони зменшують напруження в бетоні і збільшують їх в арматурі, в згинальних – усадка збільшує напруження в бетоні стиснутої зони, в розтягнутій арматурі зменшує, а повзучість – навпаки.

Під впливом температури в результаті відмінності коефіцієнтів термічного розширення цементного каменю, зерен заповнювача та сталеві арматури в залізобетоні виникають внутрішні напруження. В умовах систематичного впливу температур $60 \dots 200^\circ \text{C}$ вони викликають зниження міцності приблизно на 30%, а при $500 \dots 600^\circ \text{C}$ – руйнування бетону.

Лужний характер середовища тверднучого бетону є сприятливим фактором для захисту арматури і обумовлює "пасивацію" поверхні сталі. Однак при високій пористості бетону пасивація арматурної сталі порушується внаслідок проникнення вуглекислого та інших кислих газів із навколишнього середовища. Найбільш інтенсивно протікає процес корозії арматури при вологості більше 80%. У щільному бетоні при 100% вологості корозія арматури практично не відбувається. Згасає корозійний процес також у повітряно-сухих

умовах. Високоагресивним середовищем для арматури є вологий і спекотний клімат морських районів з насиченим солями повітрям. Корозію арматури можуть викликати також хлористі солі, що вводяться в бетон для прискорення твердіння. Їх дозволяється використовувати лише для залізобетонних конструкцій з ненапруженою робочою арматурою діаметром більше 5мм, призначених для експлуатації в неагресивних газових та водних середовищах.

Корозійна стійкість сталі зменшується при підвищеному вмісті вуглецю. Процеси корозії, що супроводжуються зниженням пластичних властивостей сталі, особливо інтенсивно протікають у напруженій арматурі.

Основними засобами запобігання корозії арматури в бетоні є забезпечення високої щільності та необхідної товщини захисного шару, які призначаються з урахуванням вологості та агресивності середовища. При використанні поризованих і пористих бетонів арматуру захищають корозійностійкими покриттями (цементно-бітумними, цементно-полістирольними та ін.).

10.2. Фібробетони

До фібробетонів або дисперсно-армованих бетонів належить група композиційних матеріалів, що включають короткі відрізки різних волокон (фібри) у цементній матриці. В якості фібри можуть служити різні типи волокон зі сталі, скла, синтетичних матеріалів, азбесту, вуглецю та ін.

Дисперсне армування цементного каменю волокнами дозволяє істотно підвищити його питому міцність особливо на розтяг і згин, тріщиностійкість, стійкість до ударних і вібраційних впливів, опір стиранню та ін. Застосування фібробетону дозволяє:

- реалізувати ефективні конструктивні рішення, наприклад, тонкостінні конструкції без стержневої або сітчастої розподільної арматури;

- знизити працевитрати на арматурні роботи і підвищити ступінь механізації й автоматизації виробництва армованих конструкцій;

- відкриває можливість застосування нових, більш продуктивних прийомів формування армованих конструкцій, наприклад, пневмонабризк, роликове формування та ін.

Волокна підвищують несучу здатність матриці. У результаті розходження між значеннями модулів пружності армуючих волокон і матриці здійснюється передача навантаження в контактній зоні через матрицю до волокна.

Теоретичні моделі дисперсно-армованих цементних систем припускають однорідний розподіл волокон у матриці. Для композиційних матеріалів з дисперсними волокнами модуль пружності (E) і міцність на розтяг при згині (R_p) можна орієнтовно розрахувати по формулах:

$$E = K_a E_g V_g + E_M V_M, \quad (10.1)$$

$$R_p = K_a R_g V_g + R_M V_M, \quad (10.2)$$

де K_a – коефіцієнт армування бетону,

E_g і E_M – модулі пружності відповідно волокна і матриці;

R_g і R_M – міцність при розтягу волокна і матриці;

V_g і V_M – об'ємний вміст волокон і матриці.

На значення коефіцієнта армування K_a позначаються такі фактори як довжина фібри, її орієнтація, різні дефекти. Для матеріалів з орієнтованими безперервними волокнами $K_a=1$ і руйнування відбувається в результаті розриву волокон, а не їх висмикування. Коефіцієнт армування дорівнює одиниці також, якщо фібри орієнтовані паралельно напрямку прикладеної напруги. Висмикування або ковзання фібри в контактній зоні відбудеться, якщо фібра буде коротша критичної довжини:

$$l_{kp} = \frac{d_g R_g}{2R_{zc}^k}, \quad (10.3)$$

де d_g – діаметр волокна;

R_{zc}^k – міцність контактної зони на зсув.

У більшості випадків фібри не є орієнтованими паралельно напрямку прикладеного напруження й ефект армування неповний. Якщо фібри розташовані перпендикулярно прикладеному напруженню, то вони практично не підвищують міцність матеріалу. Для фібр цілком неорієнтованих у трьох вимірах величина K_a приблизно дорівнює 1/6, у двох – 1/3.

Мінімальний (критичний) об'ємний вміст волокон, при якому вони здатні після розтріскування матриці нести початкове навантаження складає близько 0,3%, 0,4% і 0,75% відповідно для сталевих, скло- і пропіленових волокон.

При руйнуванні фібробетону максимальна робота, що відбувається при розриві, виражається залежністю:

$$W_p = V_e R_e l_{кр} / 12, \quad (10.4)$$

де $l_{кр}$ – критична довжина фібри.

При $l \leq l_{кр}$ робота розриву визначається енергією, що необхідна для висмикування фібр. При $l > l_{кр}$ матеріал руйнується при розриві фібр і робота розриву обернено пропорційна довжині фібри. Робота розриву пропорційна також діаметрові фібри і збільшення міцності на розрив фібробетонів може бути досягнуто застосуванням джгутів волокон і в такий спосіб збільшенням їх робочого діаметра.

Галузі застосування різних волокон у цементних композитах за даними В.Рамачандрана, Р.Фельдмана і Дж.Бодуена наведені в табл.10.2.

Таблиця 10.2

Застосування різних волокон у виробках з цементу

Тип волокна	Галузь застосування
Скло	Збірні панелі, облицювання стін, каналізаційні труби, тонкі бетонні покриття дахів, суха штукатурка для бетонних блоків
Сталь	Ніздрюваті бетонні елементи покриття, дорожні покриття, мостові настили, вогнетривкі матеріали, бетонні труби, злітно-посадочні смуги аеродромів, ємності високого тиску, вибухостійкі споруди, основи верстатів, портові споруди, облицювання тунелів, конструкції корабельного корпусу

Тип волокна	Галузь застосування
Поліпропілен, нейлон	Фундаментні палі, попередньо напружені палі, облицювальні панелі, плавучі елементи для проходів і причалів у портах, дорожній ремонтний матеріал, привантажі для підвідних труб
Азбест	Листи, полотно, труби, плити, вогнетривкі й ізоляційні матеріали, каналізаційні труби, гофровані і гладкі покрівельні листи, облицювання стін
Вуглецеві	Гофровані елементи перекриттів, одинарні і подвійні вигнуті мембранні структури, корпуси човнів, настили будівельних лісів
Поліамід	Аналогічно вуглецевим волокнам
Бамбук	Будівельні настили
Слюдяні луски	Частково заміщають азбест у цементних настилах, бетонних трубах; ремонтні матеріали
Рослинні волокна: кокосової пальми, сизала джуту, аквара, слонової трави	Дешеві покрівельні матеріали і облицювальні панелі

Сталефібробетони. Найбільш поширені фібробетони на портландцементі, армовані сталевим волокном – сталефібробетони. Сталеве волокно звичайно представлене відрізками дроту, у тому числі з відпрацьованих канатів. Фібри можуть мати різний поперечний переріз – круглий, овальний й ін. розмірами від 0,2 до 1,6 мм і довжину від 10 до 160 мм. Поверхня фібр може бути профільована, оброблена травленням і, як виключення, гладкою. Кількість фібр, що вводяться в бетон, у більшості випадків коливається від 0,5 до 2% по об'єму. Введення в бетон сталевих фібр у кількості 1...1,5% по об'єму

збільшує його міцність на розтяг до 100%, міцність на згин на 150...200%, міцність на стиск підвищується на 10...25%.

За рахунок більш високої тріщиностійкості сталеві фібробетон відрізняється підвищеною в 1,5...2 рази морозо-, жаро- і вогнестійкістю, водонепроникністю. Цінними якостями сталеві фібробетону є підвищена зносостійкість, ударна і динамічна стійкість. Так, зносостійкість сталеві фібробетону збільшується на 30...50%, а опір удару в 10...12 разів.

Використання сталеві фібробетону перспективно як у збірних, так і в монолітних конструкціях: дорожніх і аеродромних покриттях, торкретних шарах для облицювання шахт тунелів і вогнезахисних футеровок, тонкостінних і ребристих плитах, покриттях, елементах оболонки, паль, шпал та ін.

Ефективність застосування сталеві фібробетонних конструкцій може бути досягнута за рахунок зменшення працевитрат на арматурні роботи, скорочення витрати сталі і бетону за рахунок зменшення товщини конструкцій, суміщення технологічних операцій приготування бетонної суміші й армування, збільшення довговічності конструкцій і зниження витрат на поточний ремонт.

При значних прольотах і навантаженнях у конструкціях доцільне об'єднання фібрового і стержневого армування, тобто застосування комбінованого армування.

Введення сталевих волокон у бетонну суміш представляє певні технологічні труднощі, що зв'язано з грудкуванням, утворенням "їжаків", складністю належного ущільнення матеріалу. Фібру вводять у попередньо перемішану суміш цементу, води і заповнювача або змішують спочатку заповнювачі і волокна, а потім додають цемент і воду. Для приготування фібробетону використовують також змішувачі з пульсуючим впливом на суміш і інші спеціальні змішувачі.

Сталевими, як і неметалічними волокнами, армують, як правило, дрібнозернисті бетони або цементний камінь. Дисперсне армування ефективно запобігає розвитку волосяних тріщин тільки при відстані між волокнами не більше 10...12 мм. Для розрахунку коефіцієнта відстані між волокнами (S) для

дисперсно-армованих композитів запропонований ряд формул. Найбільш проста з них наведена нижче:

$$S = \sum V_1 / V_f, \quad (10.5)$$

де V_1 – об'єм одного волокна;

V_f – об'ємний відсоток волокна.

Зі зменшенням значення коефіцієнта S збільшується міцність композитів на розтяг і вигин.

Склофібробетони. Поряд зі сталевібробетоном у будівництві є позитивний досвід застосування склофібробетонів (склоцементів), що дозволяють додатково істотно знизити масу конструкцій. Їх одержання засноване на включенні в цементне тісто або цементно-піщаний розчин лугостійкого скляного волокна в кількості до 5% за масою. Міцність на розтяг і згин армованого склом розчину перевищує міцність неармованого розчину в 2...3 рази навіть після 10 років повітряного зберігання. Максимальна деформація від розтягуючого граничного зусилля у склоармованого розчину в 10 разів більше, ніж для неармованого.

Матеріали цієї групи отримують із застосуванням як гідралічних (портландцемент і його різновиди, глиноземистий цемент), так і повітряних в'язучих (гіпс, каустичний магнезит). Армуючими матеріалами служать троси і джгути, звиті з тонких скляних ниток, сітки з безлужного скловолкна. Застосовують також волокно, отримане витягуванням з базальтового розплаву.

У композиціях на основі мінеральних в'язучих, армованих скляною арматурою, вдало сполучаються властивості вихідних компонентів і досягається висока міцність і довговічність. Питома міцність склоцементу в 1,5 рази вища за питому міцність сталі А-І, а густина нижча густини алюмінієвих сплавів у 1,5...2 рази. Відносні деформації склоцементу в момент утворення мікротріщин у матриці в 30...60 разів вище чим у залізобетону. Використання склоцементних композицій замість залізобетону дозволяє знизити масу конструкцій у 8...10 разів і скоротити витрати цементу в 2...4 рази.

Властивості скловолокна залежать від хімічного складу скла і способу його отримання. За хімічним складом скляні волокна поділяють на три групи: безлужні (вміст лужних оксидів не більш 1...2% по масі), малолужні (від 2 до 10%) і лужні (більш 10% по масі лужних оксидів). Міцність при розтягу скловолокна набагато вища міцності масивного скла, що пояснюється його меншою неоднорідністю, наявністю зміцненого поверхневого шару. Збільшення міцності зі зменшенням діаметра волокон (рис.10.7) пояснюється меншими температурними градієнтами, що виникають при охолодженні скла і, відповідно, меншою інтенсивністю утворення тріщин.

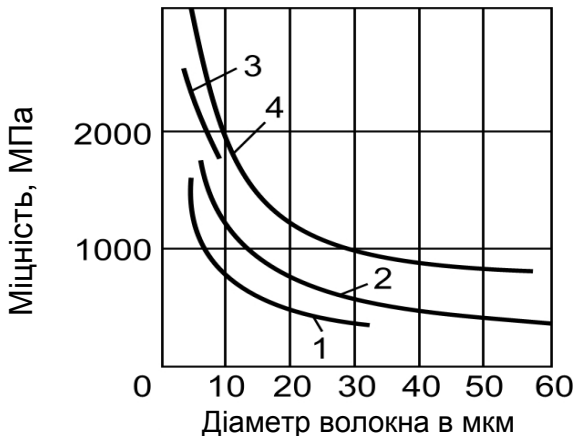


Рис. 10.7. Залежність границі міцності від діаметру волокна, отриманого різними способами:

- 1 – роздувом; 2 – штабиковим; 3 – витягуванням з фільтр стисненим повітрям; 4 – витягуванням з фільтр за допомогою швидкісного барабану

Середня міцність елементарного скловолокна складає 3500 МПа. Атмосферна волога зменшує міцність скла. Після декількох місяців зберігання міцність скловолокна зменшується на 10...15% у порівнянні з початковою. Для запобігання зниження міцності волокна під дією атмосферної вологи, його при витягуванні захищають гідрофобними речовинами.

Найбільшою міцністю відрізняється волокно з безлужного алюмоборосилікатного скла. Лужні оксиди знижують міцність скловолокна (рис.10.8). Найменшою міцністю володіють волокна з фосфатного і боратного стекл. Вилугованість волокна значною мірою визначається його діаметром (рис.10.9).

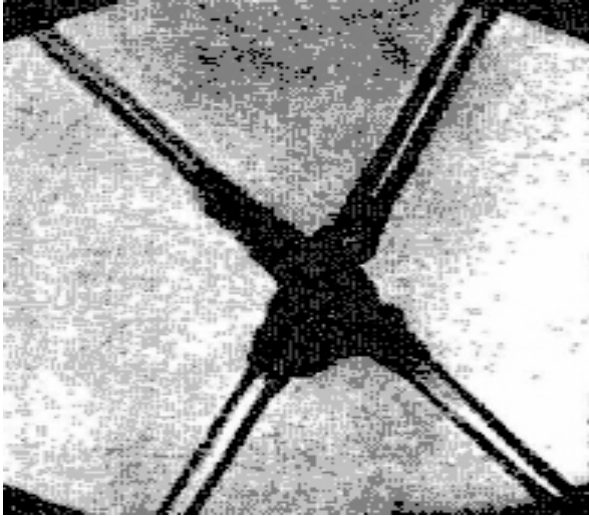


Рис.10.8. Мікрофотографія волокна скла з вмістом 18,9% Na_2O , витриманого у вологому середовищі протягом 180 діб ($\times 280$)

З базальтових розплавів, так само як зі скляних, одержують штапельні і безперервні волокна. Безперервне волокно переробляють у ровинг (джут), тканині і нетканні матеріали. Зі штапельних волокон виготовляють вату, рулонні матеріали, мати, полотна й ін.

Детальні дослідження склоцементних матеріалів виконані в Київському політехнічному інституті (О.О.Пашенко, В.П.Сербин, В.В.Глуховський та ін.). В результаті цих досліджень вивчені процеси взаємодії неорганічних в'язучих зі скляними волокнами, розроблені оптимальні склади склоцементних матеріалів. Встановлено, що при твердінні композиції портландцементний камінь-скловолокно на поверхні

останнього виділяється кристалічна фаза, що утворює довкола нього щільну оболонку, яка складається із субмікрокристалів гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію. Зі збільшенням віку портландцементного каменю розміри кристалів і товщина полікристалічної оболонки збільшуються. В середовищі портландцементу, під час твердіння, волокно піддається корозії і міцність композиційних матеріалів зменшується. В середовищі глиноземистого цементу, під час його твердіння, безлужні і лужні волокна не потерпають істотних змін.

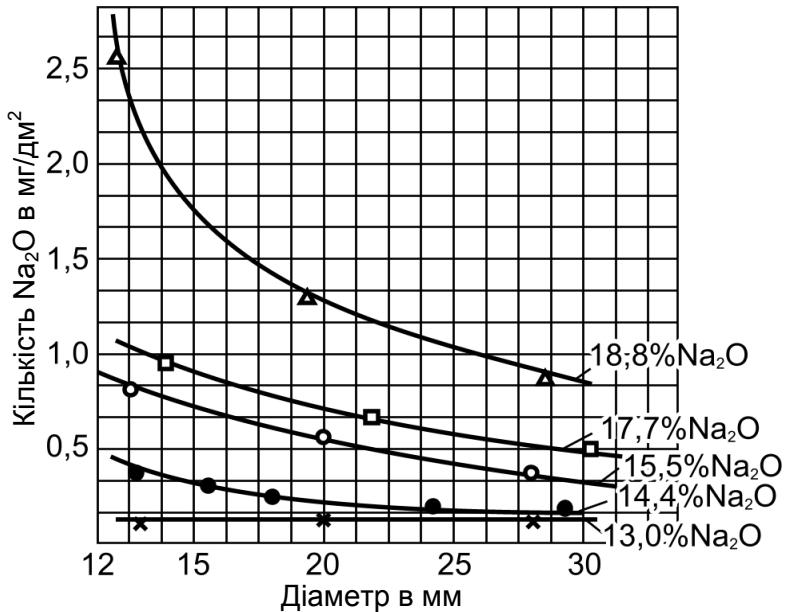


Рис. 10.9. Залежність вилугування скляного волокна від його діаметра для стекел, що містять різну кількість Na₂O, після витримування його у вологому середовищі 75 діб

Для захисту скловолкнистої арматури запропоновано обробляти її лугостійкими складами органічних олігомерів, що здатні полімеризуватись при твердінні в'яжучих. Позитивний

ефект характерний також при використанні захисних кремнійорганічних покриттів скловолокна.

Застосовують два основні способи армування бетонів волокнами: спрямоване і хаотичне. Орієнтований вплив способу армування на міцність скловолокнистих матеріалів уздовж волокон наведено нижче:

Розподіл волокон	Міцність, %
Односпрямоване	100
Сітчасте	45...50
Двомірне хаотичне	30...37
Тримірне хаотичне	0...20

Міцність склоцементу на розтяг зростає лінійно зі збільшенням вмісту скловолокна (рис.10.10).

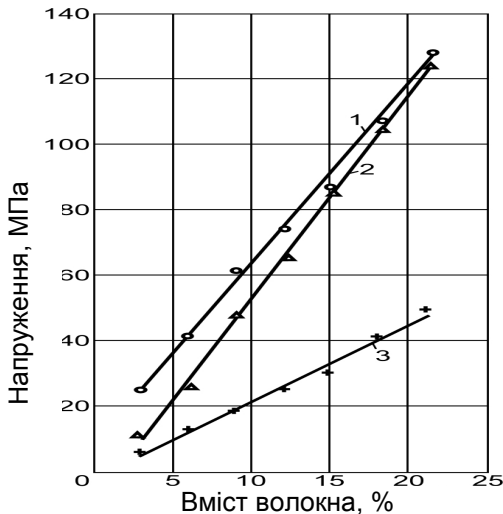


Рис. 10.10. Зміна характеристик міцності склоцементу при розтягуванні вздовж волокон у залежності від вмісту скловолокна: 1 – границя міцності; 2 – напруження внаслідок утворення тріщин в цементному камені; 3 – умовна границя пропорційності

На діаграмі σ - ϵ (за даними О.О.Пашенко, В.П.Сербина й ін.) склоцементу спостерігається дві ділянки (рис.10.11). Лінійна ділянка характеризує спільну роботу волокон і матриці. У точці

перегину матриця перетерплює розтріскування і навантаження перерозподіляється на волокна.

Існує досвід успішного застосування склоцементу як оздоблювального шару для різних видів бетонних і залізобетонних виробів, покрівельних матеріалів, лицевальних плит, легких фасадних панелей, матеріалів для будівництва нафтохранищ, силосів, тубінгів, труб, лотків, гідроізоляції й ін.

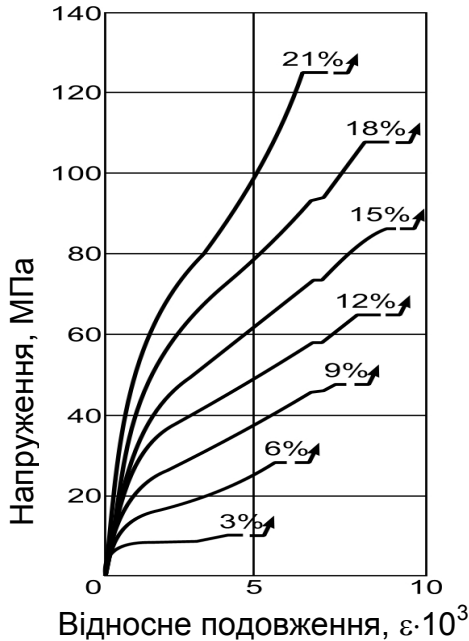


Рис. 10.11. Діаграми деформацій при розтягуванні вдовж волокон склоцементу з різним вмістом скловолокна

Фібробетони з поліпропіленовими волокнами. З полімерних волокон, що застосовуються для армування бетону, найбільш поширені поліпропіленові. Прикметна їх особливість – добра сумісність з портландцементом і висока стійкість в середовищі твердіючих в'язучих. Поліпропіленові, як і інші полімерні волокна (табл.10.3), виготовляють діаметром 10...500

мкм. У поперечному розрізі вони можуть мати як круглу, так і прямокутну форму.

Таблиця 10.3

Фізико-механічні властивості волокнистих матеріалів

Вид волокна	Матеріал	Середня густина, г/см ³	Діаметр, мкм	Міцність на розтяг, МПа·10 ³	Модуль пружності, МПа·10 ³	Видовження при розтязі, %	Вогнестійкість, °С
Природні неорганічні	Азбест	2,6	0,2...30	0,91...3,1	68	0,6	1450
Штучні неорганічні	Вуглець	2	5...10	2	245	1	400... 1600
	Скло	2,6	5...20	1,05...3,85	70...80	1,5...3,5	800
	Сталь	7,8	5...500	0,8...3,15	200	3...4	1500
Полімерні	Нейлон	1,1	10...500	0,77...0,84	4,2	16...20	250
	Полі- ефір	1,4	10...500	0,73...0,78	8,4	–	250
	Поліпро- пілен	0,9	10...500	0,4...0,77	3,5...8	10...23	150
	Полі- етилен	0,95	10...500	0,7	1,4...4,2	10	–
	Акрил	1,1	10...500	0,21...0,42	2,1	25...45	–

Введення в бетонну суміш 0,1...1% (за об'ємом) поліпропіленових волокон дозволяє зменшити розшаровуваність суміші і поліпшити її перекачуваність насосом, істотно підвищити деформативність і тріщиностійкість бетону. Поліпропіленові волокна також як і сталеві значно підвищують ранню міцність композитів на розтяг. При добавці вже 0,1% волокна усадка знижується до 50%, істотно збільшується міцність бетону на згин і опір удару. Бетони з поліпропіленовими волокнами мають високу морозостійкість,

бактерицидність, вогнестійкість. Їх застосовують у конструкціях морських споруд, мостів, водоймищ, торкретних облицюваннях. У порівнянні зі сталеву фібру поліпропіленова простіше дозується, полегшує укладання бетонної суміші.

Азбестоцемент. Азбестоцемент являє собою затверділий цементний камінь, армований волокнами азбесту – волокнистого матеріалу природного походження. Ще в ХІХ ст. було помічено, що введення азбесту підвищує пластичність цементного розчину і дозволяє формувати з нього тонкі листи, які після затвердіння набувають високої міцності при розтягуючих напруженнях і ударних навантаженнях.

Виготовлення азбестоцементних блоків і плит, що вимагало великої витрати досить дорогого азбесту, виявилось економічно не вигідним і не отримало розвитку. Рентабельніше виявилися азбестоцементні листи товщиною 4...7 мм, що широко використовуються і в даний час насамперед як покрівельний матеріал, більш дешевий і довговічний, ніж дахове залізо. Азбестоцемент отримують шляхом ретельного перемішування розпушеного азбесту з цементом у водному середовищі і формування виробів з отриманої суспензії на спеціальних машинах.

Матеріалами для виготовлення азбестоцементу служать азбест, цемент спеціального призначення і вода.

Азбест являє собою гірську породу, що складається з кристалічних мінералів нитковидної форми, здатних розщеплюватися на тонкі волокна, аж до розмірів молекулярного порядку в поперечнику. Волокна азбесту еластичні, теплостійкі, виявляють значну адсорбційну активність, високу механічну міцність, добре змочуються водою.

Існують два різновиди азбесту – хризотилловий (серпентиновий) і амфіболовий.

Хризотил-азбест – це волокнистий мінерал серпентинової групи, що має переважне промислове застосування.

Висока питома поверхня азбестових волокон (15...30 м²/г) визначає його високу адсорбційну активність, особливо

стосовно до гідроксидів лужноземельних металів, що дуже важливо в його композиціях з цементом.

Застосування амфіболового азбесту для виробництва будівельних виробів обмежується внаслідок його канцерогенності.

При дії високих температур азбест не горить, але піддається незворотним процесам розкладання: адсорбційна і структурна вода цілком видаляються з нього при 600...770° С, при 800...820° С спостерігається перехід азбесту у форстерит, при температурі 1550° С азбест плавиться.

Розпушений азбест має низьку теплопровідність (0,055...0,077 Вт/(м·°С)), яка залежить від його насипної густини.

Міцність волокон азбесту визначає міцність азбестоцементних виробів. Недеформований азбест поводить себе при розтягу як істинно пружний матеріал, що підкоряється закону Гука. Модуль пружності азбесту складає 150...185·10³ МПа, а міцність при розтягу зразків довжиною 2...10 мм складає 3200...5400 МПа. Міцність матеріалу при технологічній обробці знижується, але залишається на досить високому рівні – до 700 МПа.

Для виробництва азбестоцементних виробів застосовується спеціальний портландцемент, параметри якого повинні забезпечувати технологію виробництва виробів на конвеєрах, формування тонколистових виробів (фільтраційну здатність азбестоцементної маси, оптимальні умови її формування, відпускну міцність). При автоклавній обробці відформованих виробів може застосовуватися піщанистий цемент.

Продукцією азбестоцементної промисловості є: хвилясті листи; плоскі непресовані і пресовані листи; труби; електроізоляційні дошки; спеціальні вироби – вентиляційні коробки, листи для градирень, деталі для гідроізоляційних склепінь метрополітену й ін.

При зведенні огорожуючих конструкцій будинків виробничого призначення застосовують азбестоцементні панелі типу "сандвіч" з мінераловатним або пінопластовим

утеплювачем. Виготовляють також екструзійні погонажні азбестоцементні вироби, багатопустотні плити і панелі. Для водопровідних і меліоративних систем широко застосовують напірні, а для зовнішніх каналізаційних трубопроводів, прокладки кабелів телефонного зв'язку та ін. – безнапірні азбестоцементні труби.

Властивості азбестоцементу формуються в результаті активного впливу азбестоцементних волокон на властивості цементного каменю (рис.10.12).

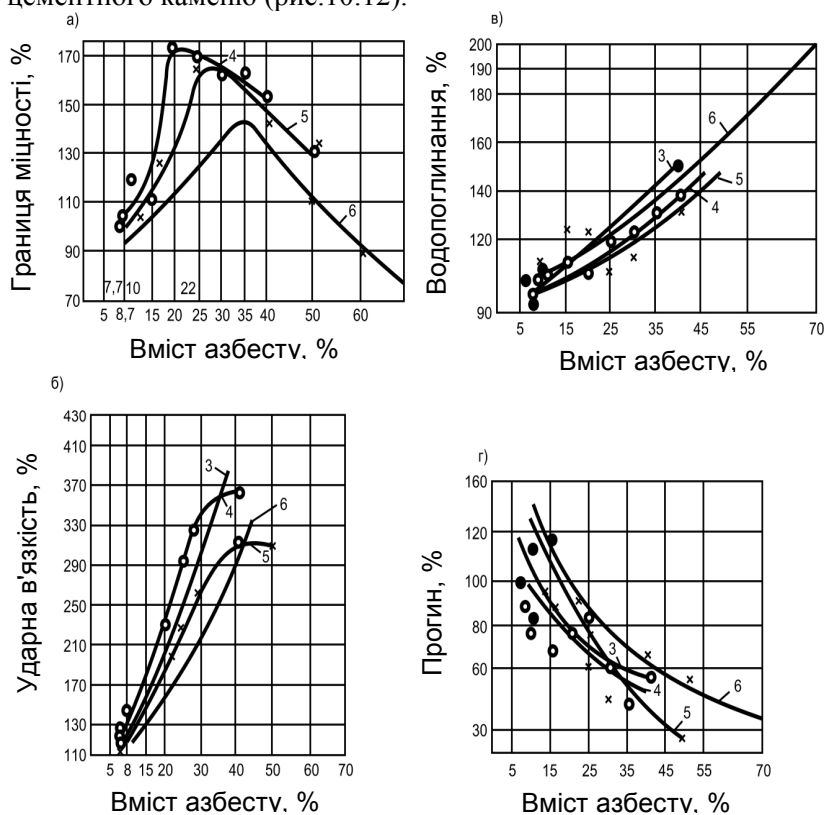


Рис.10.12. Фізико-механічні показники азбестоцементу з різним вмістом азбесту різних сортів (за Т.М.Берковичем): а – границя міцності при згині; б – ударна в'язкість; в – водопоглинання; г – короблення; 3, 4, 5 і 6 – сорти азбесту

Порівняльна характеристика основних механічних властивостей азбестоцементу і цементного каменю наведена в табл.10.4.

Таблиця 10.4

Механічні характеристики азбестоцементу і цементного каменю

Показники	Азбестоцемент в листах з азбестом 5-го і 6-го сортів		Цементний камінь		
	$\rho_0=1,6$ г/см ³	$\rho_0=1,8$ г/см ³	$\rho_0=1,5$ г/см ³	$\rho_0=1,7$ г/см ³	$\rho_0=2,0$ г/см ³
Границя міцності при згині, МПа	17,2	21,6	0,75	9,1	11,8
Границя міцності при розтягу, МПа	8,8	11,2	2,65	3,44	4,42
Модуль деформації при розтягу, МПа	$1,08 \times 10^4$	$1,47 \times 10^4$	$0,88 \times 10^4$	$1,27 \times 10^4$	$1,96 \times 10^4$
Гранична розтяжність	(120...160) $\times 10^{-5}$	(80...110) $\times 10^{-5}$	(30...40) $\times 10^{-5}$	(25...30) $\times 10^{-5}$	(15...20) $\times 10^{-5}$
Границя міцності при зсуву в площині листа, МПа	12	15	-	-	-
Границя міцності при сколюванні	2,8	3,5	-	-	-

Найбільше напруження, до якого матеріал працює за законом Гука, для азбестоцементу складає 2...5 МПа. Границя пружності його складає 0,3...0,4 від величини напруження, що руйнує. Чистому розтягуванню в процесі експлуатації азбестоцемент піддається в трубах, що працюють під гідравлічним тиском.

В азбестоцементі внаслідок його анізотропності поперечні деформації в листі, що розтягується у напрямку, паралельному поверхні, а також по товщині будуть різними. Якщо зразок листа розтягувати вздовж волокон азбесту, то співвідношення

деформацій, що виникають впоперек і вздовж листа, буде характеризувати коефіцієнт Пуассона. Для азбестоцементу цей коефіцієнт складає 0,22.

Прогин плоских азбестоцементних листів за рахунок повзучості при навантаженні, що дорівнює 50% від руйнуючого, може зрости в 3 рази в порівнянні з прогином при короткочасній дії навантаження. З повзучістю зв'язане зниження міцності азбестоцементу. Відповідно до досліджень М.Ю.Харита, руйнівне навантаження для листів, що згинаються, під його дією протягом 10 діб буде на 20% меншим, ніж при короткочасній дії напруження.

Ударні навантаження можливі при транспортних операціях і в процесі експлуатації азбестоцементних виробів. Тому міцність при ударі є однією з головних механічних характеристик азбестоцементу.

Ударна в'язкість азбестоцементу в плоских листах складає 15...26 Н/см·см². Зі збільшенням віку вона знижується (при збільшенні віку з 28 до 360 діб зниження величини ударної в'язкості складає до 10%).

Азбестоцемент деформується при водонасиченні і сушінні. Набрякання по товщині азбестоцементних листів 15-добового віку при зануренні їх у воду на 10 діб складає для непресованих листів 2,4 мм/м, пресованих із середньою густиною 1,67...1,81 г/см³ – 1,6...2,4 мм/м. Усадка в площині листа при сушінні протягом 6 діб складає 2,2...2,4 мм/м. Встановлено, що хвилясті листи мають вологісні деформації в напрямку впоперек хвиль у 1,5...2 рази більші, ніж плоскі листи такої ж ширини.

При однобічному змочуванні азбестоцементні листи починають коробитися. Знижує короблення застосування піщанистого цементу з запарюванням в автоклаві, збільшення щільності листів, використання довговолокнутого азбесту. Однак самим радикальним засобом є гідрофобізація листів, що знижує їх водопоглинання і тим самим короблення. Для гідрофобізації можуть бути використані кремнійорганічні сполуки, милонафт, стеарино-парафінові емульсії.

Теплостійкість азбестоцементу залежить від теплостійкості цементного каменю й азбесту. При нагріванні до

250⁰ С і охолодженні міцність азбестоцементу зростає на 10...20%. Значне зниження міцності спостерігається при нагріванні до 400⁰ С (до 15%) і 500⁰ С (до 45%). При нагріванні до 500...590⁰ С дегідратується Са(ОН)₂. Вільний СаО поглинає пари з повітря і збільшується в об'ємі. У результаті виробу після охолодження розтріскуються. Нагрівання в інтервалі 600...800⁰С призводить до дегідrataції азбесту і компонентів цементного каменю. Після охолодження такий азбестоцемент зберігає не більш 15...25% початкової міцності. Таким чином, теплостійкість азбестоцементу не перевищує 500⁰ С. Вона може бути підвищена при використанні в'язучих із кремнеземистими добавками, що хімічно зв'язують гідроксид кальцію.

11. МЕТАЛЕВІ МАТЕРІАЛИ

До металів належать речовини, що мають ряд специфічних особливостей: блиск, високу тепло та електропровідність.

У сучасній техніці, зокрема в будівництві, найширше використовують *залізовуглецеві сплави – сталі* (до 2,14 % С) та *чавуни* (2,14...6,67% С). Питома вага їх у загальному обсязі металевих конструкцій становить 95...97%. Чавуни та сталі є основними представниками чорних металів. До кольорових металів належать: алюміній, магній, цинк, а також їхні сплави.

Металеві матеріали у будівництві використовують переважно у вигляді *прокатних виробів*: листових, кутикових, двотаврових і швелерних профілів, труб. До третини всього обсягу чорних металів, що витрачаються у будівництві, застосовується як арматура (*арматурний прокат*) для залізобетонних конструкцій. З прокатних профілів зводять несучі конструкції будівель та споруд, опори ВЛ, мостові конструкції, резервуари тощо.

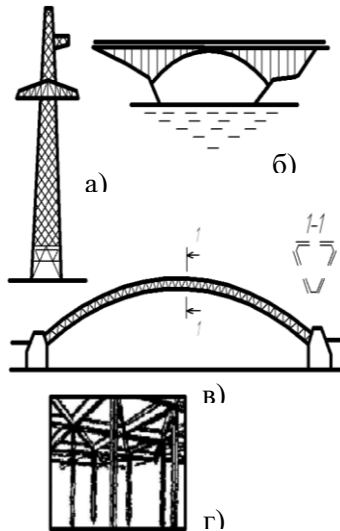


Рис. 11.1. Алюмінієві каркасні конструкції:
а – опора ВЛ; б – каркас мосту; в – трьохпоясний каркас арочного покриття; г – каркас будинку

Збільшується виробництво легких сталевих конструкцій з економічних профілів прокату та низьколегованих, високоміцних сталей. Маса легких конструкцій порівняно із звичайними сталевими конструкціями менша у 4...6 разів, приблизно на третину зменшуються трудові витрати.

Розширюється застосування легких сплавів на основі кольорових металів, особливо алюмінію (рис. 11.1). З алюмінієвих сплавів виготовляють зовнішні стінові панелі, конструкції підвісних стель і перегородок, віконні рами, двері, вітражі, жалюзі тощо. Наближаючись за міцністю до конструкції з будівельних сталей, конструкції з алюмінієвих сплавів мають меншу масу (2,7...2,9 т/м³) та кращі вогнестійкість, сейсмостійкість, холодостійкість і довговічність.

11.1. Структура металів і сплавів

Метали та сплави належать до полікристалічних тіл, що складаються з дрібних (10^{-1} ... 10^{-5} см) різноорієнтованих кристалів, що називаються *кристалітами* або *зернами*.

Кристали, які входять до більшості металів, утворюють високосиметричні або об'ємно-гранецентровані щільно упаковані кристалічні решітки (рис. 11.2).

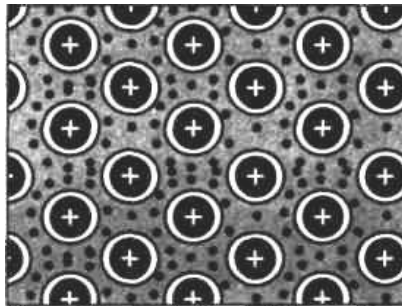


Рис.11.2. Схема металічного зв'язку

Об'ємно-центрована кубічна решітка (ОЦК) характерна для вольфраму, ванадію, хрому, ніобію, *гранецентрована кубічна*

(ГЦК) – для міді, алюмінію, нікелю, γ -заліза, *гексагональна щільно упакована* (ГП) – для магнію, цинку, кадмію та інших металів.

У металах з ГЦК та ГП решітками атоми утворюють металічні зв'язки (для таких зв'язків характерне існування позитивно заряджених атомів та електронів, що вільно переміщуються – "електронного газу", (рис. 11.2), тому вони мають високу пластичність та електропровідність. У металах с ОЦК решіткою є частка ковалентних зв'язків, тому для них характерні більш високі твердість та температура плавлення.

При швидкому охолодженні можна отримати не кристалічний, а аморфний твердий стан металу, для якого характерний тільки ближній порядок у розташуванні атомів. Тут структурними елементами, на відміну від кристалів, є атомні конфігурації, які можуть не мати просторової симетрії.

Для кристалічної структури металів характерні точкові, лінійні, поверхневі та об'ємні дефекти. До точкових дефектів належать *вакансії* – вільні вузли кристалічної решітки, міжвузлові та домішкові атоми.

Лінійні дефекти кристалічної решітки представлені *дислокаціями* и *дисклинаціями*. Перші характеризують визначену (певну) зону зсуву, другі – поворот кристалічної решітки.

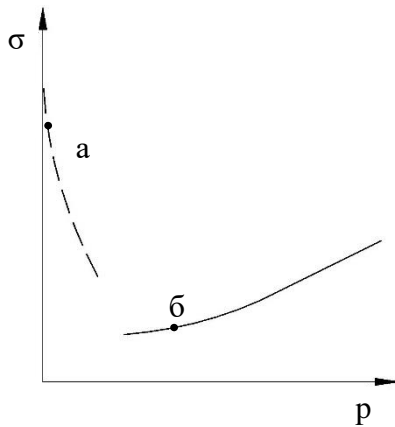


Рис. 11.3. Вплив щільності дислокацій на міцність металу

Поверхневі (двомірні) дефекти виникають на границях окремих кристалів. Найдрібніші кристали, що утворюють метали, орієнтовані по-різному, що викликає на їх границях дислокації різного виду. Тонкі шари поблизу поверхні кристалу містять також підвищену кількість точкових та лінійних дефектів.

До об'ємних дефектів належать скупчення вакансій, мікропорожнин, мікротріщин, часток сторонніх включень.

Наявність дефектів кристалічної структури металів суттєво впливає на їх властивості. Наприклад, наявність домішкових атомів може підвищувати міцність, електроопір металів, викликати їх крихкість та ін. Найзначніше на властивості металів впливають дислокації. Наявність, в основному, дислокацій у структурі заліза знижує його реальну міцність у порівнянні з теоретичною майже у 100 разів (від 1300 до 150 МПа). Відповідно до дислокаційної теорії зниження міцності реальних металів зумовлене рухом дислокацій під дією прикладеного напруження.

Кількість дислокацій вимірюється їх загальною протяжністю в одиниці об'єму – *щільністю дислокацій* ρ . Щільність дислокацій в деформованому металі складає $10^9 \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$, у відпаленому – $10^5 \dots 10^7 \text{ см}^{-2}$, у спеціально вирощених монокристалах – до $10^2 \dots 10^3 \text{ см}^{-2}$.

На рис. 11.3. показано вплив щільності дислокацій на міцність металів. Точка *a* відповідає теоретичній міцності бездефектних кристалів. Міцність, близьку до теоретичної, мають ниткоподібні кристали або “вуса”, що мають товщину, яка вимірюється мікронами. Початок кривої *b* характеризує міцність відпалених чистих металів. Деформація, легування, термообробка збільшують кількість дефектів кристалічної будови, створюють різного типу перепони, що гальмують переміщення дислокацій, та підвищують міцність.

Як показують експерименти та теоретичні розрахунки, напруження пластичної течії металів σ зростає пропорційно кореню квадратному з щільності дислокацій:

$$\sigma = \sigma_0 + AGb\sqrt{\rho_n}, \quad (11.1)$$

де σ – напруження, необхідне для ковзання дислокацій у кристалі;

A – константа;

G – модуль зсуву металу;

b – вектор Бюргерса (кількісна характеристика, що описує спотворення кристалічної решітки навколо дислокації).

Просторові кристалічні решітки металів утворюються при їх переході з рідкого стану в твердий. Зі зниженням температури атоми групуються у первісні кристали – т.зв. центри кристалізації. Другою стадією кристалізації є ріст кристалів навколо центрів. З початком кристалізації падіння температури припиняється (рис. 11.4), що пояснюється виділенням теплоти у процесі групування атомів. Після затвердіння металу температура знову знижується.

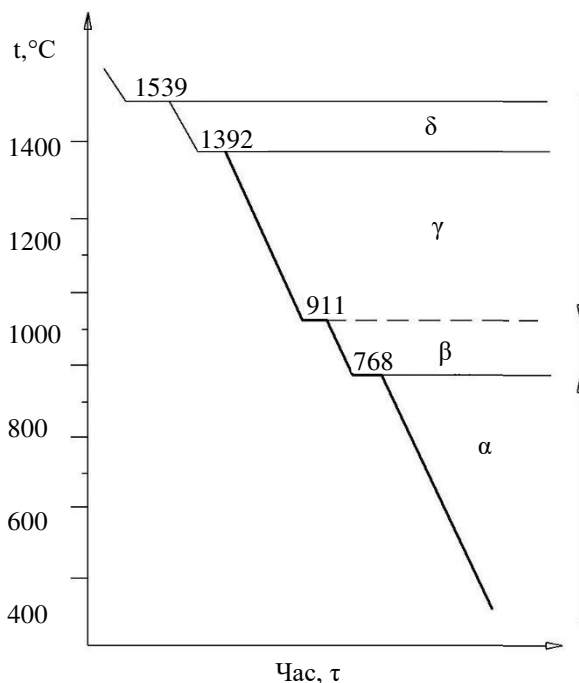


Рис. 11.4. Діаграма охолодження чистого заліза: δ , γ , β , α – модифікації заліза, стійкі у визначеному температурному інтервалі

Зі збільшенням швидкості утворення центрів кристалізації і зменшенням швидкості їх зростання зменшується розмір кристалів і утворюється більш дрібнозерниста структура металу, що позитивно позначається на його в'язкості і пластичності.

Величина зерен залежить від кількості домішок в розплавленому металі. Для отримання дрібних зерен в рідкий метал вводять спеціальні добавки. Такий технологічний процес називають *модифікуванням*. Часто роль модифікаторів грають добавки, що утворюють більш тугоплавкі сполуки, що кристалізуються в першу чергу (*модифікатори I роду*). Роль модифікаторів (*модифікатори II роду*) можуть виконувати також добавки, які розчиняються в рідкому металі і вибірково адсорбуються на кристалічних зародках.

Кожен метал кристалізується при певній температурі. Для багатьох металів характерна здатність при різних температурах існувати в різних кристалічних формах. Цю властивість називають *поліморфізмом (аллотропією)*. Наприклад, для заліза відомі чотири поліморфні модифікації α , β , γ і δ , з них практичне значення мають дві – α -Fe і γ -Fe.

При поліморфних перетвореннях відбувається перебудова кристалічної решітки (перекристалізація), що супроводжується при охолодженні виділенням теплоти, а при нагріванні її поглинанням. На кривих охолодження металів перехід розплаву у твердий стан і перехід однієї поліморфної модифікації в іншу характеризується горизонтальною ділянкою (рис. 11.4).

В результаті поліморфних перетворень має місце стрибкоподібна зміна властивостей металів: теплоємності, теплопровідності, електричної провідності, міцності та ін.

Металеві сплави можна розглядати як системи, що складаються з ряду однорідних за складом, структурою та властивостями (гомогенних) частин або фаз, обмежених поверхнями розділу. Основними фазами сплавів можуть бути тверді розчини та хімічні сполуки.

Тверді розчини – це тверді фази, в яких один із компонентів (базовий метал-розчинник) зберігає свою кристалічну решітку і в ній розподіляються атоми інших компонентів. Їх концентрація може плавно змінюватися від нуля до певної величини, що

називається границею розчинності. Залежно від характеру розміщення атомів другого компонента розрізняють тверді розчини заміщення та впровадження.

У *твердих розчинах заміщення* атоми другого компонента заміщають атоми у вузлах кристалічної решітки розчинника. Для необмеженої розчинності необхідне дотримання наступних умов: різниця атомних радіусів $\Delta r_{ат} \leq 10-15\%$, кристалічні структури компонентів повинні бути ізоморфними і їх фізико-хімічні властивості близькими.

В *твердих розчинах впровадження* атоми другого компонента знаходяться між вузлами решітки основного металу (рис. 11.4.а), це атоми відносно малих розмірів (вуглець, азот, кисень, водень).

Існують також *тверді розчини віднімання*, які утворюються на базі хімічних сполук або проміжних фаз, в решітці яких бракує певної кількості атомів якогось із компонентів (рис. 11.4.б).

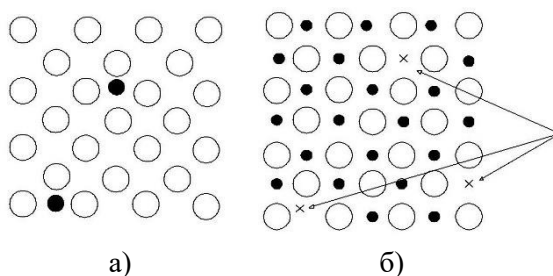


Рис.11.4. Тверді розчини
а – впровадження; б – віднімання
(х – недостаючі атоми)

Хімічні сполуки – це фази, що складаються з двох або більше компонентів і мають постійний стехіометричний склад і решітку, відмінну від решіток вихідних компонентів. Багато хімічних сполук, що утворюються в сплавах, на відміну від звичайних не підпорядковуються законам валентності і не мають постійного складу. Фазовий склад і структура сплавів залежить від їх хімічного складу, режимів і способів їх отримання і обробки.

При кристалізації металів і сплавів утворюється злиток, що має зазвичай дендритну (деревовидну) будову (рис. 11.5). Його структура в загальному випадку складається з трьох зон. І зона утворюється в результаті появи на стінках форми великої кількості дрібних, хаотично орієнтованих кристалів. Не всі вони здатні в подальшому рости, тому І зона називається *зоною заморожених кристалів*. Завдяки росту окремих кристалів, які орієнтовані по відношенню до напрямку відводу тепла, утворюється *ІІ зона стовпчастих кристалів* або *зона транскристалізації*. За час формування І та ІІ зон центральна частина розплаву охолоджується нижче температури плавлення. Але оскільки відвід тепла тут утруднений, зароджуються кристали, які ростуть повільно, і утворюється *ІІІ зона об'ємної кристалізації*. Чим більша швидкість охолодження, тим більша ширина ІІ зони. З практичної точки зору, сприятливіша структура зони І, так як зони ІІ та ІІІ роблять злиток більш крихким. Для покращення властивостей злитка використовують модифікування.

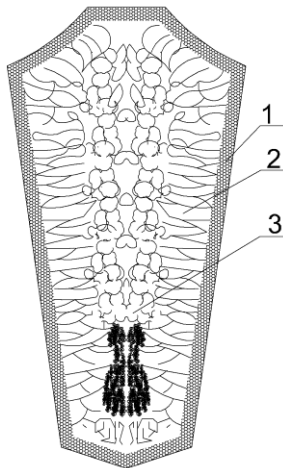


Рис. 11.5. Схема будови сталевих злитків:
 1 – зона дрібних кристалів; 2 – зона стовпчастих кристалів;
 3 – зона великих рівноосних кристалів

11.2. Діаграма стану залізовуглецевих сплавів

Діаграма стану залізовуглецевих сплавів дає уявлення про будову основних конструкційних сплавів – сталей та чавунів.

Компоненти, фази та структурні складові сплавів заліза з вуглецем. *Залізо* – пластичний метал сріблясто-білого кольору. Твердість та міцність заліза невисокі при значній пластичності. Температура плавлення – 1539°C , густина – $7,83\text{ г/см}^3$. Залізо має поліморфні модифікації.

Вуглець зустрічається у природі у вигляді двох модифікацій – алмазу та графіту. *Графіт* має складну гексагональну кристалічну решітку. Він є м'яким неміцним матеріалом, але зі збільшенням температури міцність графіту значно зростає. Температура плавлення графіту 3500°C . З вуглецем залізо утворює хімічну сполуку цементит і тверді розчини впровадження.

Цементит – це карбід заліза Fe_3C . У ньому міститься 6,67% вуглецю (за масою). Має складну ромбічну кристалічну решітку. Характеризується дуже високою твердістю (НВ 800), вкрай низькою пластичністю та крихкістю.

Феритом називається твердий розчин вуглецю в α -залізі. При кімнатній температурі у фериті міститься не більше 0,006% вуглецю. Завдяки настільки малому вмісту вуглецю властивості фериту співпадають з властивостями заліза (низька твердість і висока пластичність). Твердий розчин вуглецю в δ -залізі, що існує при температурі $1392\dots 1539^{\circ}\text{C}$, також називають феритом або високотемпературним феритом (δ -феритом). Він характеризується максимальною розчинністю вуглецю 0,1% при температурі 1499°C .

Аустеніт – це твердий розчин вуглецю в γ -залізі. Максимальний вміст вуглецю в аустеніті складає 2,14% (при температурі 1147°C). Аустеніт характеризується високою пластичністю та низькими міцністю та твердістю (НВ 220).

Перліт – це евтектоїдна суміш фериту з цементитом. Містить 0,8% вуглецю, утворюється з аустеніту при температурі 727°C . Перліт має пластинчасту будову; він складається з пластинок фериту та цементиту, що чергуються. Можлива і

зерниста будова перліту, коли він складається із зерен цементиту, оточених феритом. Зернистий перліт значно пластичніший пластинчатого, має меншу твердість.

Ледебурит являє собою евтектичну суміш аустениту з цементитом. Містить 4,3% вуглецю, утворюється з рідкого сплаву при температурі 1147° С. При температурі 727° С аустеніт, що входить до складу ледебуриту, перетворюється в перліт і нижче цієї температури, являє собою евтектичну суміш перліту з цементитом. Ледебурит має високу твердість (НВ 600...700) та крихкість.

Діаграма залізо-цементит. Практичне значення мають сплави заліза с вуглецем, що містять вуглецю до 6,67% (сталі та чавуни). Тому розглядають діаграму стану сплавів заліза з вуглецем тільки до цієї концентрації, тобто фактично розглядається діаграма залізо-цементит (Fe-Fe₃C). На рис. 11.6 наведена діаграма стану сплавів заліза з цементитом.

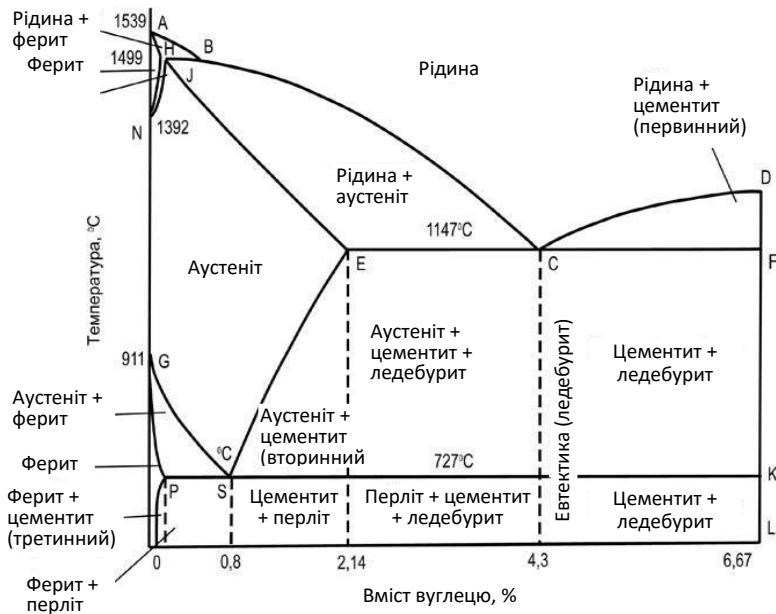


Рис. 11.6. Діаграма стану вуглецевих сплавів

На горизонтальній осі діаграми вказано вміст вуглецю – від 0 до 6,67%. Ліва вертикальна вісь відповідає 100% вмісту заліза. На ній вказані значення температур плавлення заліза та його поліморфних перетворень. Права вертикальна вісь відповідає 100% вмісту цементиту.

Лінія ABCD діаграми є лінією *ліквідус*. При температурі ліквідуса починається кристалізація: на ділянці АВ – фериту, ВС – аустеніту та CD – первинного цементиту. Лінія АНЕСС є лінією *солідуса* – кінця затвердіння розплаву.

Головна роль на діаграмі стану залізовуглецевих сплавів відводиться її лівій частині – сталям (до 2,14% С). У результаті кристалізації розплавів, відповідних складам сталей, утворюється аустеніт; при зниженні температури аустеніт зазнає перетворення, пов'язані зі зміною кристалічної решітки (перехід γ -заліза в α -залізо), та зі зменшенням розчинності вуглецю зі зниженням температури.

У точці S, що відповідає вмісту вуглецю 0,8%, при температурі 727° С аустеніт повністю розпадається, утворюється перліт. Сталь, що містить 0,8% вуглецю, називають *евтектоїдною*. Її структура складається з перліту (рис. 11.7). Сталь, що містить менше 0,8% вуглецю, називають *доевтектоїдною*, а сталь з вмістом більше 0,8% вуглецю – *заевтектоїдною*. У доевтектоїдній сталі при повному охолодженні утворюється структура, що складається з рівномірно розподілених зерен перліту та фериту. У заевтектоїдній сталі при повільному охолодженні утворюється структура, що складається з перліту та вторинного цементиту. При цьому вторинний цементит розміщений у вигляді тонкої сітки по границях колишніх аустенітних зерен.

Сплав, що містить до 0,02% вуглецю, не має перліту у структурі після завершення всіх перетворень. Такий сплав часто називають *технічним залізом*. Структура технічного заліза являє собою зерна фериту або ферит з невеликою кількістю третинного цементиту.

Лінія GSE діаграми називається лінією верхніх критичних точок або лінією початку перетворення аустеніту. Лінія PSK діаграми (температура 727° С) називається лінією нижніх

критичних точок або лінією перлітного перетворення.

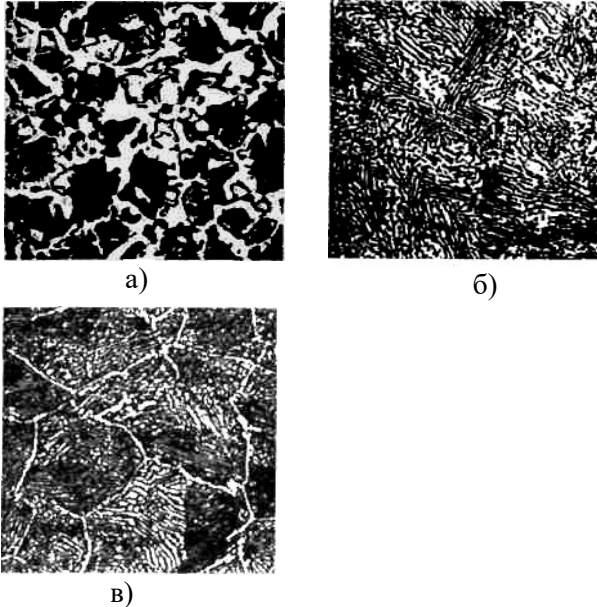


Рис. 11.7. Фотографії структур сталей:

- а – доевтектоїдної (світлі ділянки – ферит, темні – перліт);
- б – евтектоїдної (перліт); в – заевтектоїдної (на границях зерен перліту тонка сітка вторинного цементиту), х300

Розглянемо перетворення у чавунах. Точка С (4,3% вуглецю) являє собою евтектичну точку. Вона відповідає температурі 1147°C , при якій кристалізується сплав і виділяються кристали аустеніту та первинного цементиту, утворюючи евтектичну суміш – ледебурит.

Чавун, що містить 4,3% вуглецю, називається *евтектичним*. Чавуни, що містять менше 4,3% вуглецю, називають *доевтектичними*. У доевтектичному чавуні утворюється структура, що складається з ледебуриту, перліту та вторинного цементиту.

Чавуни, що містять більше 4,3% вуглецю, називають *заевтектичними*. Структура заевтектичних чавунів складається з

ледебуриту, перліту та первинного цементиту.

Діаграма стану залізовуглецевих сплавів дозволяє установити температурні режими кристалізації сталей та чавунів, режими гарячої обробки тиском (ковки, прокатки, штамповки), режими термообробки та ін.

11.3. Вуглецеві та леговані сталі

Склад сталі. Сталь – залізовуглецевий сплав ($C < 2,14\%$), що включає ряд домішок, які впливають на її структуру та властивості. Залежно від хімічного складу сталі, поділяють на *вуглецеві* та *леговані*. Вирішальний вплив на механічні властивості вуглецевих сталей має вміст вуглецю, легованих сталей – легуючі домішки.

Вуглець – найважливіший компонент сталі. Зі збільшенням вмісту вуглецю прямо пропорційно зростає кількість цементиту – найбільш твердої і крихкої складової сталі. Відповідно зменшуються пластичність і в'язкість, відносно подовження (рис. 11.8), ударна в'язкість та тріщиностійкість. До вмісту вуглецю $0,55\ldots 0,65\%$ зростає межа витривалості, при більшому – знижується. Домішки марганцю та кремнію розкислюють сталь, тобто виводять оксиди металів і сприяють запобіганню крихкому руйнуванню сталі при гарячій пластичній деформації. При цьому марганець у кількості до $0,8\%$ помітно підвищує міцність сталі, а кремній ($< 0,37\%$) – границю текучості.

Сірка, утворюючи сульфід заліза, сприяє при обробці, сталі прокаткою або куванням ($1000\ldots 1200^\circ\text{C}$) виникненню надривів і тріщин (*гарячоламкість*). Сірчисті включення знижують ударну в'язкість, і пластичність сталі, погіршують її зварюваність і корозійну стійкість. У звичайних вуглецевих сталях вміст сірки обмежують до $0,05\%$, у якісних – до $0,04\%$, високоякісних до $0,015\ldots 0,025\%$. Водночас у т.зв. автоматних сталях, призначених для обробки різанням на верстатах-автоматах, вміст сірки для поліпшення оброблюваності стали збільшують до $0,15\ldots 0,25\%$.

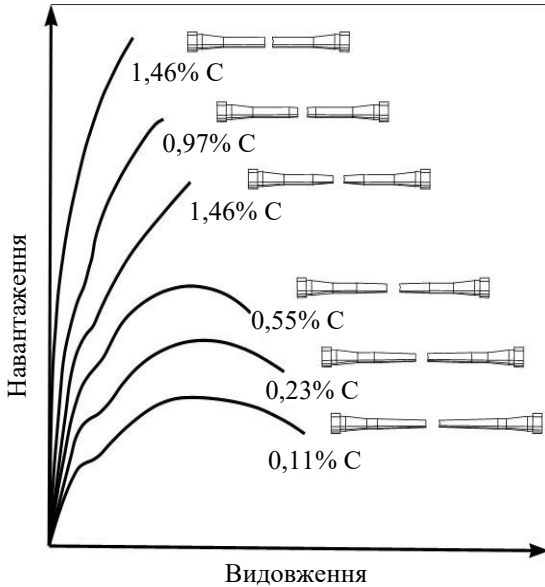


Рис. 11.8. Діаграма розтягування сталі з різним вмістом вуглецю

До шкідливих домішок відноситься також фосфор, який розчиняється у фериті, хоча і збільшує границі міцності і пружності сплаву, але зменшує пластичність і в'язкість. Зміст фосфору допускається в сталі у кількості 0,025...0,045%.

У невеликих кількостях в сталі можуть бути присутніми газові домішки – кисень, азот, водень. Вони утворюють крихкі неметалеві включення у вигляді оксидів або знаходяться у вільному вигляді в тріщинах, раковинах і т.д. Особливо шкідливим є розчинений у сталі водень, який підвищує крихкість сталі і призводить до утворення т.зв. *флокенів* – найтонших тріщин, що різко погіршують усі її властивості.

Для отримання сталі з необхідною структурою та властивостями до її складу вводять *легуючі елементи*, які розподіляються у твердих розчинах та інших фазах, змінюючи міцність, в'язкість та пластичність сплавів, підвищуючи їх зносостійкість та ін. Найбільш часто для отримання легованих сталей до її складу вводять нікель, хром, титан, марганець, молібден, алюміній, вольфрам.

Для більшості сучасних легованих сталей основною фазою є ферит, легований одним або декількома елементами. Легування фериту особливо марганцем і кремнієм збільшує його межу текучості. Для багатьох корозійностійких жароміцних і немагнітних сталей основною складовою є аустеніт.

Легуючі елементи, розчиняючись в γ -залізі, підвищують міцність аустеніту як при нормальних так і високих температурах. При підвищеному вмісті в сталі Ni або Mn аустеніт може існувати і при низьких температурах.

Способи виробництва сталі. Сталь отримують за допомогою мартенівського, конвертерного та електроплавильного способів.

При *мартенівському способі* сталь отримують в мартенівських печах, в плавильному просторі яких спалюється газ або мазут, а в спеціальних камерах – регенераторах готуються повітря і газоподібне паливо, що надходять в піч за рахунок акумульованого тепла відходять продуктів горіння. Шихта включає чавун та металевий брухт – скрап або рідкий чавун, скрап та залізну руду. Процес одержання сталі полягає в плавленні шихти, при якому утворюється велика кількість закису заліза, окислення вуглецю та інших домішок закисом заліза та розкислення – відновлення заліза із закису добавками феросиліцію, феромарганцю або алюмінію.

Конвертерний спосіб виробництва сталі, полягає в продувці повітря або кисню через чавун, залитий в конвертер (рис. 11.9). Після закінчення процесу конвертер повертають горизонтально, припиняють дуття, перевіряють склад сталі і виливають її в ківш. Поширення отримав *киснево-конвертерний спосіб*, при якому дуття здійснюється чистим киснем. Киснево-конвертерний спосіб характеризується високою продуктивністю, не вимагає великих капітальних витрат палива. Коефіцієнт використання теплоти при цьому способі становить близько 70%.

Найбільш досконалим із застосовуваних є *електроплавильний спосіб* отримання сталі. В електричних печах виплавляють якісну сталь, що характеризується високою чистотою та гарною розкисленістю. Основним вихідним матеріалом для електровиплавлення сталі є сталевий брухт.

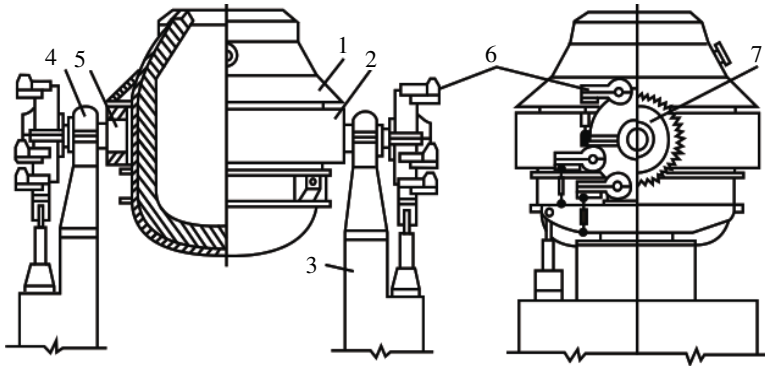


Рис. 11.9. Схема кисневого конвертера: 1 – захисний кожух; 2 – опорне кільце; 3 – опорна станина; 4 – опорний підшипник; 5 – цапфа; 6 – навісний електродвигун із редуктором; 7 – ведене зубчасте колесо

Вуглецеві сталі. Залежно від вмісту вуглецю сталі поділяють на низьковуглецеві (до 0,25% С), середньовуглецеві (0,25...0,6% С) і високовуглецеві (більше 0,6% С).

За призначенням сталі класифікуються на конструкційні, інструментальні та спеціального призначення. За способом виробництва розрізняють сталі, що виплавляються в мартенівських і електropечах, а також в кисневих конверторах.

Вуглецеві сталі, повністю розкислені після виплавки, називають *спокійними (сп)*, розкислені частково – *напівспокійними (нс)* і *киплячими (кп)*. Спокійні сталі тверднуть без помітного виділення газів. У порівнянні з напівспокійними і кипячими сталями вони характеризуються кращими властивостями міцності, але меншим виходом металу при прокатці і вищою вартістю.

Залежно від вмісту шкідливих домішок фосфору та сірки вуглецеві сталі ділять на сталь звичайної якості та якісну. Сталь *звичайної якості* застосовується для виготовлення будівельних конструкцій, арматури, кріпильних деталей, листового прокату, труб, заклепок і т.д.

У сталях звичайної якості міститься не більше 0,05% S та 0,04% P. Їх виготовляють у мартенівських печах та кисневих конвертерах. При маркуванні сталей звичайної якості крім букв

"Ст" вказують номер сталі, залежно від її хімічного складу та ступінь розкислення. З підвищенням умовного номера стали збільшується вміст вуглецю.

Хімічний склад для деяких вуглецевих сталей звичайної якості наведено в табл. 11.1.

Таблиця 11.1

Хімічний склад деяких вуглецевих сталей звичайної якості

Марки сталі	Вміст елементів у %							
	вуглець	марганець	кремній	фосфор	сірка	хром не більше	нікель	мідь
БСт0	не більше 0,23	-	-	0,07	0,06	-	-	-
БСт1кп	0,06... 0,12	0,25... 0,50	не більше 0,05	0,04	0,05	0,3	0,3	0,3
БСт1сп	0,06... 0,12	0,25... 0,50	0,12... 0,3	0,04	0,05	0,3	0,3	0,3
БСтГ1нс	0,06... 0,12	0,7... 1,1	0,15 max	0,04	0,05	0,3	0,3	0,3
БСт2сп	0,09... 0,15	0,25... 0,5	0,12... 0,3	0,04	0,05	0,3	0,3	0,3
БСт3кп	0,14... 0,22	0,3... 0,6	0,07 max	0,04	0,05	0,3	0,3	0,3
БСт3сп	0,14... 0,22	0,4... 0,65	0,12... 0,3	0,04	0,05	0,3	0,3	0,3
БСт4сп	0,18... 0,27	0,4... 0,7	0,12... 0,3	0,04	0,05	0,3	0,3	0,3

Якісні вуглецеві сталі виплавляють в електропечах, кисневих конвертерах та мартенівських печах. До них пред'являють більш жорсткі вимоги щодо вмісту домішок. Вплив основних домішок на властивості вуглецевих сталей показано у табл. 11.2.

Таблиця 11.2

Вплив основних компонентів на деякі властивості сталі

Компонент	Границя міцності при розтягуванні	Границя текучості	Відносне видовження	Твердість	Ударна в'язкість	Зварюваність	Холодноламкість	Червоноламкість	Корозійна стійкість
Вуглець	++	+	--	++	-	-	0	0	0
Марганець	+	+	-	+	+	0	0	-	+
Кремній	+	+	-	+	--	-	0	-	-
Нікель	+	+	0	+	+	0	0	0	+
Хром	+	+	0	+	+	0	0	0+	+
Мідь	0	0	0	0	0	0	0	0	++
Ванадій	+	+	-	+	0	+	0	--	+
Молибден	+	+	-	+	0	+	0	-	+
Титан	+	+	0	+	-	+	0	0	0
Фосфор	++	+	--	+	--	-	++	0	+
Сірка	-	-	0	-	-	0	0	+	0

Умовні позначення: "++" – сильно збільшує; "+" – збільшує; "--" – сильно зменшує; "-" – зменшує; 0 – не має помітного впливу.

Якісні вуглецеві сталі маркують цифрами, що вказують вміст вуглецю в сотих частках відсотка. Їх поставляють за хімічним складом та механічними властивостями. В них повинно міститися не більше 0,04%S і 0,035%P.

Хімічний склад та механічні властивості деяких марок якісних сталей наведено у табл. 11.3.

Леговані сталі. До легованих відносяться сталі що містять легуючі домішки, тобто спеціально введені для поліпшення властивостей елементи: хром (Х), нікель (Н), молибден (М), вольфрам (В), кремній (С), марганець (Г), мідь (Д), фосфор (П), титан (Т), ванадій (Ф), Р – бор, К – кобальт, Ю – алюміній, Б – ніобій.

Таблиця 11.3

Хімічний склад та механічні властивості якісних вуглецевих сталей

Марка сталі	Масова частка елементів, %, не більше				Механічні властивості не менше			
	C	Mn	Si	Cr	Гра- ниця теку- чості, МПа	Тимча- совий опір ро- зриву, МПа	Відно- сне видов- ження, %	Відно- сне зву- ження
08	0,05... 0,65	0,35... 0,65	0,17... 0,37	0,10	196	320	33	60
10	0,07... 0,14	0,35... 0,65	0,17... 0,37	0,15	205	330	31	55
15	0,12... 0,19	0,35... 0,65	0,17... 0,37	0,25	225	370	27	55
20	0,17... 0,24	0,35... 0,65	0,17... 0,37	0,25	245	410	25	55
30	0,27... 0,35	0,50... 0,80	0,17... 0,37	0,5	295	490	21	50
40	0,37... 0,45	0,50... 0,80	0,17... 0,37	0,25	335	570	19	45
50	0,47... 0,55	0,50... 0,80	0,17... 0,37	0,25	375	630	14	40
60	0,57... 0,65	0,50... 0,80	0,17... 0,37	0,25	400	680	12	35

Марка легованої сталі характеризує її наближений хімічний склад: цифри до букв показують середній вміст вуглецю, збільшений у 100 разів; цифри після букв – вміст легуючої добавки у відсотках, наприклад, марка 09Г2СД розшифровується так: вуглецю 0,09%, марганцю до 2%, кремнію до 1%, міді до 1%.

При маркуванні інструментальних сталей спочатку ставиться цифра, що означає вміст вуглецю в десятих частках відсотків. Початкову цифру опускають, якщо вміст вуглецю понад 1%.

Наприклад, сталь 3Х2В8Ф містить 0,3...0,4%; 0,2...2,7% Cr; 7,5...8,5% W; 0,2...0,5%V; сталь 5ХНМ - 0,5 ... 0,55% С; 0,5...0,8% Cr; 1,4...1,8% Ni; 0,19...0,30% Мо; ХВГ - 0,9 ... 1,05% С; 0,9...1,2% Cr; 1,2...1,6% W; 0,8...1,1% Mn.

Деякі групи сталей мають додаткові позначення. Наприклад, марки автоматних сталей починаються з літери "А", підшипникових – "Ш", електротехнічних – "Е".

Залежно від вмісту легуючих добавок розрізняють *низьколеговані* (до 2,5%), *середньолеговані* (2,5...10) та *високолеговані* (понад 10%) сталі. Введення легуючих елементів змінює механічні, фізичні та хімічні властивості сталі. Наприклад, введення хрому сприяє підвищенню міцності та зносостійкості, а марганцю – твердості, міцності, зварюваності, кремнію – твердості, пружності, міді – корозійної стійкості. Більшість легованих сталей набуває потрібних фізико-механічних властивостей тільки після термічної обробки.

За призначенням леговані сталі поділяють на конструкційні, інструментальні, сталі зі спеціальними фізико-механічними властивостями. Склад та призначення конструкційних легованих сталей наведено у табл. 11.4.

Таблиця 11.4

Характеристика конструкційних легованих сталей

Марка сталі	Призначення	Ступінь легування	Вміст елементів				
			С	V	Cr	Мо	Інші
09Г2	Будівельна	Низьколегована	0,09	-	-	-	1,6 Mn
15ГФ	Машинобудівельна	Середньолегована	0,15	0,05	-	-	1,0 Mn
30ХРА			0,3	-	0,15	-	0,003 В
40ХФА			0,4	0,15	1,0	-	-
18Х2Н4МА			0,18	-	1,5	0,35	4,2 Ni
38Х2МЮА			0,38	-	1,5	0,20	0,9 Al
0,8Ф _{кп}	Для глибокої витяжки	Низьколегована	≤0,08	0,03	-	-	-
0,8Ю			≤0,08	-	-	-	0,05 Al
55С2	Ресорнопружинна		0,55	-	-	-	1,7 Si
50ХФА			0,50	0,15	1,0	-	-

Для низьколегованих конструкційних сталей, залежно від гарантованих характеристик, встановлені категорії.

Вибираючи марки сталі та категорії їх поставки, враховують ступінь відповідальності та умови експлуатації сталевих конструкцій. У найважчих умовах працюють зварні конструкції при низьких негативних температурах, а також під дією динамічних вібраційних або рухомих навантажень.

До легованих сталей з особливими фізичними та хімічними властивостями відносяться жаростійкі, жароміцні, корозійностійкі, зносостійкі та магнітні сталі.

Будівельні сталі. Будівельні сталі входять до групи конструкційних сталей, призначених для виготовлення конструкційних елементів і мають високу міцність і пластичність, достатній опір ударним навантаженням, в'язкість. У ряді випадків для конструкційних сталей необхідні достатня корозійна стійкість, втомлювальна міцність, зносостійкість, стійкість до крихкого руйнування. Крім відповідних механічних властивостей, конструкційні сталі повинні мати і необхідні технологічні властивості – здатність зварюватися, оброблятися тиском і різанням. У групу конструкційних входять автоматні, пружинно-ресорні, підшипникові, зносостійкі, жароміцні, жаростійкі та деякі інші види сталей.

Будівельні сталі застосовують для виготовлення металевих конструкцій та споруд, трубопроводів, армування залізобетону. До них відносяться ряд марок вуглецевих сталей звичайної якості та низьколегованих.

Будівельна сталь поставляється у вигляді листів, різних видів фасонного і ширококутвого універсального прокату, гнутих профілів та ін.

Сталевий прокат отримують шляхом обробки металів тиском, заснованої на їхній здатності до пластичної деформації. При пластичному деформуванні змінюється як форма металів та їх структура, відбувається витягування зерен, їх подрібнення.

Обробка металів тиском здійснюється механічною обробкою металів за допомогою прокатки, волочіння, пресування, кування і штампування. Ці способи обробки

засновані на використанні пластичної деформації холодного або нагрітого металу під впливом валків, штампів, бойків та ін.

Основним способом отримання будівельних металевих виробів є прокатка.

Прокатні сталеві вироби поділяють на чотири групи: сортову та листову сталь, спеціальні види прокату, труби. З прокатних виробів збирають найрізноманітніші ґратчасті та суцільні конструкції: колони, балки, бункери, щогли, башти, трубопроводи, резервуари та ін.

Сортова сталь включає (рис. 11.10) профілі масового споживання (круглу, квадратну, кутову сталь, стрічку, дріт, швелери, двотаврові балки) та профілі спеціального призначення (рейки та ін.).

Із сортової сталі у будівництві особливо широко застосовують кутові профілі, двотаври, швелери.

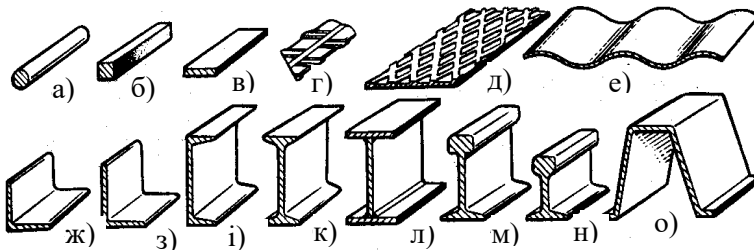


Рис. 11.10. Сортамент сталей: а – кругла; б – квадратна; в – смугова; г – періодичного профілю; д – рифлена; е – хвиляста; ж – кутова рівнобока; з – кутова нерівнобока; і – швелер; к – двотавр; л – двотавр зварний; м – рейки кранові; н – рейки залізничні; о – шпунтова паля

Основним видом спеціального прокату для будівництва є арматурна сталь розглянута у попередньому розділі.

Для зведення башт, щогл, опор ВЛ, інших ґратчастих конструкцій широко використовують *металеві труби*. Металеві труби у будівництві застосовують для напірних трубопроводів, прокладці трубопроводів у важкодоступних місцях, коли використання труб з других матеріалів неможливе. Стальні труби

застосовують в трубопроводах з робочим тиском більше 1,5 МПа, чугунні – більше 1,2 МПа. Труби піддаються гідравлічному тиску (P), МПа, який розраховують за формулою:

$$P = \frac{20S\sigma_q}{D_{вн}}, \quad (11.2)$$

де S – мінімальна товщина стіни, мм;

σ_q – допустиме напруження;

$D_{вн}$ – внутрішній діаметр труби, мм.

Для кожного класу будівельної сталі нормується хімічний склад. Для фасонного, листового і широкополосного прокату нормуються також механічні властивості (табл. 11.5).

Таблиця 11.5

Механічні властивості сталі листового та широкополосного універсального прокату

Сталь	Границя текучості, МПа	Тимчасовий опір розриванню, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, Дж/см ²			
				при температурі, °С			після механічного старіння
				-20	-40	-70	
С 235	235	360	20	-	-	-	-
С 245	245	370	20	-	-	-	29
С 255	255	380	20	-	-	-	-
С 275	275	390	18	-	-	-	-
С 285	285	400	17	29	-	-	-
С 345	345	490	15	-	-	-	-
С 345К	345	470	20	-	39	-	-
С 375	375	510	14	-	-	-	-
С 390	390	540	20	-	-	29	-
С 390К	390	540	19	-	-	29	-
С 440	440	590	20	-	-	29	-
С 590	590	685	14	-	34	-	-
С 590К	590	685	14	-	-	29	-

Примітка: Механічні властивості сталі наведені для листів завтовшки від 2 до 3,9 мм.

Найважливішою технологічною характеристикою будівельних сталей є хороша *зварюваність* – здатність сталі зварюватися без утворення тріщин і створювати зварне з'єднання, яке за якістю не відрізняється від властивостей основного металу. Можливість утворення тріщин у зварному шві залежить від інтервалу кристалізації металу, який значною мірою визначається вмістом вуглецю. Зі збільшенням інтервалу кристалізації зростає небезпека появи гарячих тріщин у зварному шві. У зварюваних сталях з підвищеним вмістом вуглецю, у зв'язку з процесом розпаду аустеніту при охолодженні, що супроводжується об'ємними змінами, можливе також утворення холодних тріщин. У зв'язку з небезпекою тріщиноутворення при зварюванні в сталях, що використовуються для виготовлення будівельних конструкцій, вміст вуглецю не перевищує 0,25%.

Показником зварюваності сталі є *вуглецевий еквівалент* (C_e , %):

$$C_e = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Si}{24} + \frac{Cr}{5} + \frac{Ni}{40} + \frac{Cu}{13} + \frac{V}{14} + \frac{P}{2}, \quad (11.3)$$

де Mn, Si, Cr, Ni, Cu, V, P – вміст у сталі відповідних хімічних елементів у % за масою.

Вуглецевий еквівалент будівельних сталей не повинен перевищувати 0,45...0,48. Без обмежень зварюються сталі із $C_e \leq 0,25$.

Важливим показником, що характеризує експлуатаційну надійність будівельних сталей, є також температура їх переходу з в'язкого стану в крихкий (*поріг холодноламкості*). Переходу в холодноламкий стан сталі сприяють домішки в ній вуглецю та фосфору. При цьому шкідливий вплив фосфору виявляється тим помітнішим, чим вищий вміст вуглецю в сталі.

Поріг холодноламкості сталей зростає зі збільшенням їхньої міцності. Холодноламкість сталі особливо проявляється при дії динамічних навантажень. Схильність до крихкого руйнування металів збільшується в міру збільшення швидкості їхньої деформації. Йому сприяють всі фактори, що ведуть до збільшення концентрації та розвитку напружень у виробках та конструкціях.

Будівельні сталі поділяють на сталі без гарантованої холодноламкості до -40°C і сталі для металоконструкцій, що експлуатуються при температурах нижче -40°C (сталі "північного" виконання). Найбільший ефект підвищення холодноламкості досягається при використанні термомеханічно зміцненого прокату.

Для роботи при наднизьких температурах застосовують *криогенні сталі*, що застосовують при виготовленні ємностей для зберігання та перевезення зріджених газів, які мають дуже низьку температуру кипіння (кисень – мінус 183° , водень – мінус 253°C). Основними матеріалами для роботи в подібних умовах є аустенітні сталі з підвищеним вмістом нікелю.

11.4. Термічна обробка сталі

Зміна структури і властивостей сталі досягається шляхом нагрівання до необхідної температури, витримки та охолодження із заданою швидкістю до певної температури. Перші відомості про застосування деяких видів термічної обробки металів відносяться до кінця 3-го тисячоліття до н.е. (загартовані сталеві мечі, знайдені в індійських гробницях). Наукові основи термічної обробки металів заклад (1868 р) Д.К. Чернов.

При термічній обробці сталі майже всі операції пов'язані з нагріванням до температури, при якій вона повністю або частково набуває структури аустеніту. При повільному охолодженні аустеніт переходить у перліт і утворюються структури ферит+перліт або перліт+цементит. Перліт має розмір зерен більше 10^{-6} м. При швидкому охолодженні утворюються *сорбіт* – суміш цементиту з феритом та *троостит* – високодисперсна суміш цементиту з феритом. Розмір зерен сорбіту $10^{-7}\dots 10^{-8}$ м, трооститу – $10^{-9}\dots 10^{-10}$ м (рис. 11.11). При різкому охолодженні сталі утворюється пересичений розчин вуглецю в $\alpha\text{-Fe}$ – *мартенсит*, що виділяється у вигляді тонких голчастих утворень і утворює найбільш тверду і крихку структуру сталі. Мартенсит – термодинамічно нестійка фаза, яка при нагріванні переходить у більш стійкі структури – троостит, сорбіт і перліт (рис. 11.12).

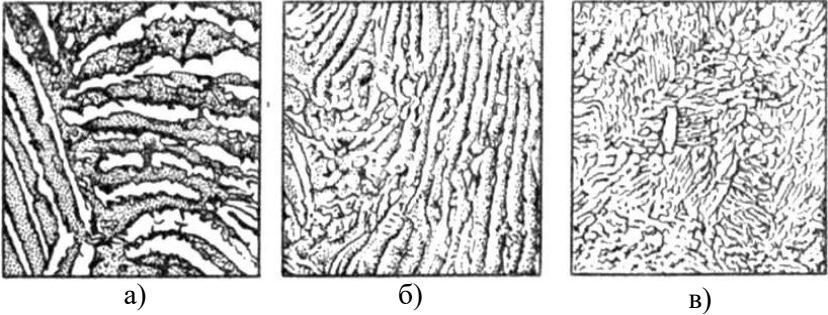


Рис.11.11. Мікроструктура перліту (а), сорбіту (б), трооститу (в)



Рис. 11.12. Мікроструктура мартенситу

Термічну обробку сталі проводять в тих випадках, коли необхідно підвищити її міцність, твердість, зносостійкість чи пружність або, навпаки, зробити більш м'якою, такою, що легше піддається механічній обробці.

Процеси термічної обробки поділяють на власне термічну обробку під впливом тільки теплоти – загартування, відпал, відпуск, старіння, термомеханічну обробку під комбінованим впливом теплоти і пластичного деформування; хіміко-термічну обробку при поєднанні впливу теплоти і зміни хімічного складу металу.

Загартування металів полягає в нагріванні їх до температури вище критичних точок, тобто точок на діаграмі

стану, при яких якісно змінюється фазовий стан сплавів, подальшій витримці і швидкому охолодженні. При загартуванні вуглецевих і низьколегованих сталей зазвичай переслідується мета отримати голчасту структуру мартенситу.

При охолодженні у воді аустеніт зберігається до температури приблизно 200° С і потім миттєво перетворюється в мартенсит.

Доевтектоїдні сталі для загартування нагрівають до температури на 30...50° С вище температури лінії BSE на діаграмі (рис. 11.5). В цьому випадку сталь з вихідною структурою перліт+ферит нагрівається до аустенітного стану і при охолодженні зі швидкістю більше критичної отримується мартенсит. Такий вид термічної обробки називається *повним загартуванням*.

Заевтектоїдні сталі нагрівають для загартування на 50...70° С вище температури лінії PSK на діаграмі рис. 11.5. Після загартування у структурі заевтектоїдних сталей утворюється мартенсит з цементитом і залишається невелика кількість залишкового аустеніту. Усі заевтектоїдні сталі піддають *неповному загартуванню*.

Час нагріву деталей залежить від конструкції нагрівальних пристроїв. При нагріванні в електричних печах він становить 0,8...1 хв на 1 мм перерізу, у соляній ванні в два рази, а в розплавленому свинці в три-чотири рази вище. Час витримки вибирають з урахуванням необхідності повного прогріву деталей і завершення всіх фазових перетворень.

Як охолоджуючі середовища загартовування для вуглецевих сталей застосовують воду і різні водні розчини, а для легованих сталей використовують масла і повітря.

Оптимальний спосіб загартування і вибір режиму охолодження вибирають залежно від складу сталі, форми і розмірів деталей. Чим більше вуглецю в сталі, тим більш об'ємні зміни і при більш низькій температурі відбувається перетворення аустеніту в мартенсит.

Здатність сталі набувати високу твердість у результаті загартування називають *загартовуваністю*. Зі збільшенням вмісту вуглецю загартовуваність сталі зростає.

При необхідності забезпечення високої твердості і підвищеної зносостійкості поверхневих шарів сталевих виробів при збереженні в'язкої серцевини застосовують *поверхнєве загартування*. Зазвичай поверхневому загартуванню піддають сталі з вмістом вуглецю більше 0,3%. При такому виді загартування поверхневі шари металу нагріваються значно вище температури лінії BSE (рис. 11.5) проте це не призводить до перегріву, з огляду на високу швидкість нагріву. Найбільш поширеними методами поверхневого загартування є нагрів киснево-ацетиленовим полум'ям або газовим пальником, нагрів у водному електроліті при пропусканні електричного струму, контактний нагрів електрострумом, індукційний нагрів струмами високої частоти.

Останніми роками розширюється поверхнева термічна обробка виробів за допомогою оптичних квантових генераторів (лазерів). У порівнянні з іншими видами нагрівання *лазерний нагрів* має низку переваг: можливість обробки важкодоступних місць та поверхонь деталей складної конфігурації; відсутність викривлення і деформації деталей; можливість передачі енергії променя на великі відстані і обробки деталей, виготовлених з будь-яких металевих матеріалів (чавунів і сталей, кольорових і твердих сплавів, порошкових металів), високу швидкість процесу та ін. Застосування сучасних лазерних установок забезпечує повну механізацію та автоматизацію процесу термічної обробки.

Для усунення внутрішніх напружень, що виникають при загартуванні сплавів, і досягнення найкращого поєднання міцності і пластичності їх піддають завершальній операції термічної обробки – *відпусканню*. Розрізняють низьке, середнє та високе відпускання. Температура нагріву при низькому відпусканні становить зазвичай 150...200° С, при високому може досягати 600...650° С. При відпусканні сталі відбувається перехід мартенситу у більш стійкі структури (табл. 11.6).

Таблиця 11.6

Приклади застосування відпускання

Сталь	Вид відпускання	Температура нагріву, °С	Твердість, НВ	Структура після відпускання
Високо-вуглецева	низьке	150...200	600	відпущений мартенсит
		200...230	580	голчастий троостит
Середньо-вуглецева	середнє	350...450	320...425	троостит
		450...500	370...400	троостит та сорбіт
	високе	600...650	230...280	сорбіт

Відпускання застосовують для сплавів, в яких при загартуванні відбуваються поліморфні перетворення. Якщо такі перетворення не відбуваються, замість відпускання, застосовують *старіння* – термічну обробку, при якій відбувається розпад пересиченого твердого розчину і, як наслідок, зміна властивостей загартованих сплавів. Розрізняють старіння природне, штучне і після пластичної деформації. Природне старіння відбувається після витримки сталі при нормальній температурі, штучне в процесі витримки при підвищених температурах, що прискорюють процеси розпаду твердого розчину. Прискорення процесів старіння досягається також при пластичній деформації загартованого сплаву. Після старіння підвищується міцність і знижується пластичність сталей. Старіння є основним способом зміцнення алюмінієвих і мідних, а також багатьох жароміцних сплавів.

При необхідності зменшення твердості, підвищення пластичності і в'язкості металів, їх оброблюваності застосовують операцію *відпалу*. Характерною особливістю відпалу є повільне охолодження, що досягається, наприклад, під шаром піску, золи, шлаку та ін. При відпалі сталей після попереднього нагрівання утворюється аустенітова структура, яка при повільному охолодженні переходить у рівноважну відповідно до діаграми стану.

Для досягнення дрібнозернистої однорідної структури з дещо меншою пластичністю, але з більш високою твердістю, ніж після відпалу, здійснюють *нормалізацію* сплавів, відмінною рисою якої є охолодження на повітрі. Нормалізація є більш простим видом обробки, ніж відпал. Ця операція підвищує твердість і дозволяє отримати більш чисту поверхню сталі при різанні.

Термомеханічна обробка включає нагрів, пластичне деформування і охолодження металу, суміщені в єдиній технологічній схемі. Сутність суміщеного процесу полягає в тому, що заготовки відразу після закінчення гарячої обробки тиском (кування, прокату) загартовують. При цьому не проводиться спеціального нагріву заготовок, а використовується залишкова теплота після гарячого деформування. В результаті економиться палива для нагрівання під загартування, зменшується потреба у нагрівальних печах, скорочується час виготовлення деталей і суттєво поліпшуються механічні властивості.

Перевагою термомеханічної обробки є незначне зниження пластичності сталі при значному збільшенні її міцності.

Розрізняють високотемпературну (ВТМО) і низькотемпературну (НТМО) термомеханічну обробку. При ВТМО сталь нагрівають до температури аустенітного стану, при цій температурі здійснюють деформацію, а потім піддають загартуванню. При НТМО сталь нагрівають до аустенітного стану, витримують, а потім охолоджують до 400...600° С і при цій температурі здійснюють обробку тиском і загартування. Низькотемпературна термомеханічна обробка дає більш високе зміцнення, але не знижує крихкість сталі і вимагає більш високого ступеня деформації.

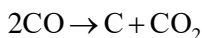
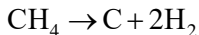
Підвищення міцності сталі при термомеханічній обробці пояснюється тим, що у результаті деформації аустеніту відбувається дроблення його зерен швидше у 2...4 рази порівняно з загартуванням і збільшується щільність дислокацій.

Хіміко-термічна обробка металів полягає у насиченні поверхні виробів вуглецем, азотом, алюмінієм та іншими елементами. Цьому виду обробки піддають, наприклад, вироби,

призначені для роботи на стирання у поєднанні з ударними навантаженнями, тобто в тих випадках, коли вони повинні характеризуватися високою твердістю поверхневих шарів при досить вязкій серцевині. Залежно від особливостей дифундованого елемента можна впливати також на міцність при втомлюванні, підвищувати опір поверхні металу впливу зовнішніх агресивних середовищ та ін. Найчастіше застосовують *цементацию* – насичення сталі вуглецем. Поверхневий шар низьковуглецевих сталей при цементації науглецьовується до 0,8-1,1% С і піддається термічній обробці, у результаті якої набуває структури мартенситу.

Для цементації зазвичай використовують низьковуглецеві (0,1...0,8% С), частіше леговані сталі. Вибір таких сталей необхідний для того, щоб серцевина виробів, яка не насичується вуглецем при цементації, зберігала високу в'язкість після загартовування. Найбільш поширена цементація сталі у середовищі природного газу, що містить 92...96% метану (СН₄) і деяку кількість оксиду вуглецю (СО).

У процесі цементації відбуваються реакції:



Утворений атомарний вуглець поглинається поверхнею сталевих виробів. Цей процес активізується при нагріванні сталі до утворення аустенітної структури.

Для цементації сталі, крім природного газу використовують штучну суміш газів пропану (С₃Н₈) і бутану (С₄Н₁₀), розплави сумішей солей (Na₂CO₃, NaCl, SiC), а також суміш деревного вугілля з карбонатами натрію або барію. В останньому випадку виробу зазвичай поміщують у сталеві ящики, засипають цементаційною сумішшю і нагрівають до 900...950° С. Кисень повітря при нагріванні з вугіллям утворює оксид вуглецю, який при наявності заліза дисоціює з утворенням вуглецю.

Крім цементації, для підвищення твердості і корозійної стійкості сталевих виробів застосовують азотування, ціанування і насичення поверхневих шарів металу хромом, алюмінієм,

цинком та іншими елементами. Ці процеси здійснюють у середовищах, в яких утворюються або містяться відповідні речовини, які насичують поверхневий шар металу.

При *азотуванні* вироби кладуть в піч, де при нагріванні розкладається аміак з утворенням атомарного азоту, що утворює з металами нітриди. Підвищена твердість азотованого шару сталі зберігається при нагріванні до 500° С, в той час як цементованого лише до 200°. Азотування широко застосовують для підвищення втомної міцності конструкційної легованої сталі.

При *ціануванні* поверхневий шар сталі насичують одночасно вуглецем і азотом при температурі 820...950° С в розплавлених солях, що містять групу NaCN. Цей процес порівняно з цементацією вимагає меншого часу і забезпечує отримання при значно менших деформаціях і з високим опором зносу і корозії сталевих деталей складної форми. Застосування ціанування стримується отруйністю ціаністих солей.

Процес дифузійного насичення поверхневих шарів сталі різними металами, називають *дифузійною металізацією*. Дифузія металів у залізовуглецевих сплавах відбувається значно повільніше і на меншу глибину, ніж газів. Поверхнєве насичення сталі металом проводиться при температурах 900...1200° С. До основних різновидів дифузійної металізації належать *алюмування* і *хромування* – процеси насичення поверхні сталі відповідно алюмінієм і хромом. У промисловості впроваджені процеси *титанування* (насичення титаном) та *цинкування* (насичення цинком). Близькими до процесів дифузійної металізації є процеси *борування* і *силіціювання* – насичення поверхні сталі бором і кремнієм.

11.5. Чавуни

Чавуни – залізовуглецеві сплави з вмістом вуглецю більше 2,14%.

Виробництво чавуну засноване на доменному процесі, що включає три стадії: відновлення заліза з оксидів, що містяться в руді, науглецьовування заліза і шлакоутворення. Сировинними матеріалами для отримання чавуну є залізні руди, флюси і кокс.

Залізні руди до плавлення піддають попередній обробці і дробленню, збагаченню та окушкованню. Збагачують подрібнену руду найчастіше магнітною сепарацією. Для видалення піщаних і глинистих частинок руду промивають водою. Дрібнозернисті руди грудкують агломерацією – спіканням на колосникових решітках агломераційних машин або округленням у грануляторі з наступним сушінням і випалюванням. Основне паливо при плавленні чавуну – кокс, він є джерелом тепла і безпосередньо бере участь у коксуванні заліза. Флюси (вапняки, доломіт або піщаники) застосовують для зниження температури плавлення пустої породи і зв'язування її із золюю палива в шлаки.

Доменна піч – це вертикальна шахта зі стінами з вогнетривкої цегли, розміщеними в сталевому кожусі (рис. 11.13). Зверху в піч пошарово завантажують підготовлені сировинні матеріали. Внаслідок горіння коксу при наявності кисню повітря, яке нагрівається в нижній частині печі, утворюється оксид вуглецю, який відновлює залізо з руди і хімічно взаємодіє з ним. Крім відновлення заліза відновлюються також кремній, фосфор, марганець та інші домішки.

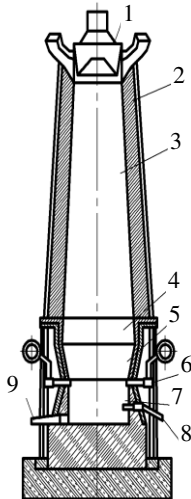


Рис. 11.13. Схема доменної печі: 1 – засипний апарат; 2 – колошник; 3 – шахта; 4 – розпар; 5 – заплічки; 6 – повітряні фурми; 7 – горн; 8 – отвір для випуску шлаку; 9 – отвір для випуску чавуна

Розплавлені при температурі 1380...1420° С чавун і шлак випускають через спеціальні отвори (льотки). Чавун розливається у форми, а шлак іде на переробку. У доменних печах виплавляють чавун, призначений для виробництва сталі, ливарний – для отримання різноманітних чавунних виробів, спеціальні чавуни (феросиліцій, феромарганець), що використовуються у виробництві сталі як розкислювачі або легуючі добавки.

Залежно від складу і структури чавуни підрозділяють на дві основні групи: сірі і білі (рис. 11.14). У *сірих чавунах* вуглець знаходиться, в основному, у вигляді графіту, у *білих* – цементиту Fe_3C . Для перших характерний злам темно-сірого, для других матово-білого кольору. Виготовляють також так званий *половинчастий чавун*, в якому частина вуглецю знаходиться у вигляді графіту, а частина у вигляді карбїду заліза (цементиту).

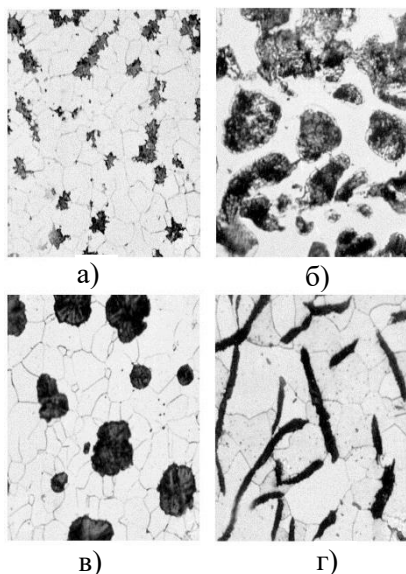


Рис. 11.14. Структури чавунів:

а – ковкий чавун з включеннями графіту; б – білий чавун; в – сірий чавун з кулевидним графітом; г – сірий чавун з пластинами графіту

Сірі чавуни залежно від вмісту вуглецю поділяють на доевтектичні (C = 2,14...4,3%), евтектичні (4,3%) і заевтектичні (4,3...6,7%). Найширше застосовують доевтектичні чавуни. Склад сплаву впливає на його структуру і властивості. У звичайному сірому чавуні графіт знаходиться у формі пластинок. Чим вищий вміст у чавуні вуглецю, тим більше утворюється графіту і тим нижчі його механічні властивості.

Сірий чавун має гарні ливарні властивості на відміну від білого, що має дуже високу твердість і крихкість. З сірого чавуну для будівельних цілей виготовляють сантехнічне обладнання, труби, плити для підлог, тюрінги для тунелів і інші вироби. Маркують сірий чавун літерами С – сірий і Ч – чавун. Після букв слідує цифри, які вказують середню границю міцності при розтягуванні (МПа $\times 10^{-1}$), наприклад СЧ20 (границя міцності при розтягу 200 МПа). Хімічний склад і основні властивості сірих чавунів наведені в табл. 11.7.

Таблиця 11.7

Хімічний склад (%) та властивості сірих чавунів

Марка чавуну	Границя міцності при розтягуванні, МПа, не менше	Твердість НВ, не більше	C	Si	Mn	P	S
						не більше	
СЧ 10	100	190	3,5...3,7	2,2...2,6	0,5...0,8	0,3	0,15
СЧ 15	150	210	3,5...3,7	2,0...2,4	0,5...0,8	0,2	0,15
СЧ 20	200	230	3,3...3,5	1,4...2,4	0,7...1,0	0,2	0,15
СЧ 25	250	245	3,2...3,4	1,4...2,4	0,7...1,0	0,2	0,15
СЧ 30	300	260	3,0...3,2	1,3...1,9	0,7...1,0	0,2	0,12
СЧ 35	350	275	2,9...3,0	1,2...1,5	0,7...1,1	0,2	0,12

До сірих чавунів належать також високоміцні і леговані чавуни.

Особливістю *високоміцного (модифікованого) чавуну* є куляста форма включень графіту, рівномірно розподіленого в його структурі. При отриманні високоміцного чавуну перед його розливанням в розплав вводять домішки магнію або церію. Разом з високою міцністю високоміцний чавун має і певну

пластичність. Для нього встановлені марки ВЧ35...ВЧ100. Для кожної марки, крім міцності (тимчасового опору) при розтязі нормується умовна границя текучості. Зі збільшенням марки від ВЧ35 до ВЧ100 вона збільшується від 220 до 700 МПа.

Високоміцні чавуни в багатьох виробках і конструкціях ефективно замінюють сталь. З них виготовляють зубчасті колеса, колінчасті вали двигунів, прокатні валки та інші деталі, що працюють під дією змінних напружень і ударних навантажень.

Для підвищення експлуатаційних характеристик і надання чавуну спеціальних властивостей (жароміцності, зносостійкості, корозійної стійкості, немагнітності та ін.) до його складу вводять легуючі елементи (Cu, Al, Ni, Cr, W, Ti, Mo та ін.). *Леговані чавуни* поділяють на класи: нікелеві, хромисті, алюмінієві та ін. Їх застосовують для виготовлення деталей машин з підвищеними механічними властивостями, що працюють в агресивних середовищах.

Спеціальні чавуни або *феросплави* мають підвищений вміст кремнію або марганцю (феросиліцій, феромарганець). Ці чавуни застосовуються при плавці сталі для її розкислення, тобто видалення зі сталі шкідливої домішки – кисню.

Білий чавун, в зв'язку з тим, що вуглець в ньому знаходиться в вигляді карбіду заліза – цементиту характеризується високою твердістю і крихкістю, опірністю до зносу, поганою оброблюваністю ріжучими інструментами. Білий чавун застосовують для отримання ковкого чавуну і сталі. Його називають також передільним.

Ковкий чавун отримують після тривалого відпалу білого чавуну при високих температурах, коли цементит майже повністю розпадається з виділенням вільного вуглецю у вигляді графіту пластинчастої форми. На відміну від сірих, ковкі чавуни є більш міцними і пластичними, легше обробляються. При маркуванні ковких чавунів першими двома цифрами позначають границю міцності при розтягу, другими – відносне видовження у % при розриві зразка. Наприклад, КЧ35-10 – ковкий чавун з міцністю при розтягу 350 МПа і відносним видовженням 10%. З ковких чавунів виготовляють гаки, скоби, ролики конвеєрів, фланці та ін.

11.6. Сплави кольорових металів

У різних областях техніки широко застосовують сплави з кольорових металів, які на відміну від залізобетонних сплавів мають більш високу пластичність при звичайній температурі, велику стійкість до корозії, тепло- і електропровідність, нижчу температуру плавлення. У будівництві найширше застосовують *алюмінієві сплави*. Діаграма стану ливарних і таких, що деформуються, алюмінієвих сплавів наведена на рис. 11.15.

Алюмінієві сплави характеризуються високою питомою міцністю, здатністю чинити опір інерційним і динамічним навантаженням, гарною технологічністю. Границя міцності ряду сплавів досягає 500...700 МПа, їх питома міцність наближається до питомої міцності високоміцних сталей.

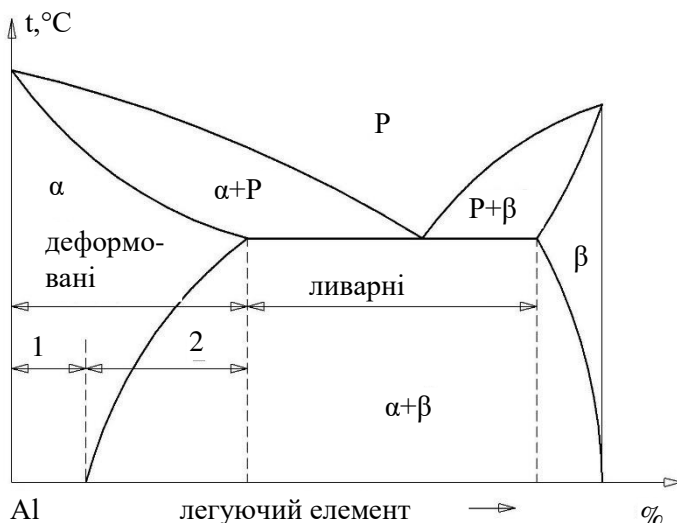


Рис. 11.15. Діаграма стану алюмінієвих сплавів:

- 1 – деформовані, сплави, що термічно не зміцнюються;
- 2 – деформовані, сплави, що термічно зміцнюються; P – розплав;
- α, β – модифікації сплавів

Алюмінієві сплави класифікують за технологією виготовлення виробів на:

- такі, що деформуються, вироби з яких отримують методами гарячої або холодної пластичної деформації (рис. 11.15);
- ливарні, вироби з яких отримують методами литва;
- спечені, вироби з яких отримують методами порошкової металургії.

За здатністю зміцнюватись термічною обробкою сплави, що деформуються, поділяють на такі, що термічно зміцнюються і такі, що не зміцнюються. Для зміцнення алюмінієвих сплавів застосовують загартування і старіння, а для усунення нерівноважних структур і деформаційних дефектів будови, що знижують пластичність, сплавів – відпал.

Найбільше практичне застосування отримали алюмінієві сплави наступних видів: алюмінієво-марганцеві, алюмінієво-магнієві (магналії), алюмінієво-мідно-магнієві (дюралюміні), алюмінієво-магнієво-кремнієві (авіалії) і алюмінієво-цинко-магнієві, а також алюмінієво-кремнієві (силуміни).

Алюмінієво-марганцеві (AM_u) і *алюмінієво-магнієві* (AMg) сплави належать до сплавів, які не деформуються і не зміцнюються при термічній обробці. Вони мають високу корозійну стійкість, добре зварюються різними видами зварювання. Профілі з них постачаються у відпаленому або гарячепресованому стані. Алюмінієво-магнієві сплави – *магналії* є найбільш легкими і корозійностійкими алюмінієвими сплавами. Їх широко застосовують для зварних і клепаных деталей конструкцій, що працюють у морській воді і в умовах вологої атмосфери, для вітражів, перегородок, дверей, віконних рам та ін. Сплави системи Al – Mg легуються малими добавками берилію, титану і цирконію, що сприяє поліпшенню їх механічних властивостей за рахунок зменшення інтервалу кристалізації. У промислових сплавах магній міститься в межах від 0,5 до 12...13%. Він утворює з алюмінієм твердий розчин, крім того, починаючи з концентрації 1,4% Mg, відбувається виділення вторинної фази $MgAl$. Так як алюмінієво-марганцеві алюмінієво-магнієві сплави використовуються у відпаленому стані.

Певне підвищення міцності виробів зі сплавів, що не зміцнюються термічною обробкою, досягається при холодній пластичній деформації шляхом нагартування (різновид наклепу).

Можливий вміст марганцю і магнію у сплавах, що не піддаються термічній обробці, і їх механічні властивості наведені в табл. 11.8.

До найбільш широко застосовуваних алюмінієвих сплавів, що деформуються, зміцнених термічною обробкою, належать дюралюміні та авіалі. Такі сплави містять у своєму складі по тричотири, а іноді і більше компонентів.

Таблиця 11.8

Вміст Mn та Mg і механічні властивості алюмінієвих сплавів, що не піддаються термічній обробці

Сплав	Вміст елементів, %		Механічні властивості		
	Mn	Mg	Тимчасовий опір, МПа	Границя текучості, МПа	Відносне видовження, %
АМц	1,0...1,6	–	130	50	23
АМг2	0,2...0,6	1,8...2,8	200	100	23
АМг3	0,3...0,6	3,2...3,8	220	110	20
АМг5	0,3...0,6	4,8...5,8	300	150	20
АМг6	0,5...0,8	5,8...6,8	340	170	18

У найбільш типових алюмінієвих сплавах, що деформуються, типу *дюралюмінію* міститься від 2,2 до 5,2% Cu, 1,75% Mg, 1% Si, 1% Fe і 1% Mn. Марки дюралюмінію позначаються буквою Д з наступною цифрою – умовним номером сплаву, наприклад Д₁, Д₁₆, Д₁₈ та ін. З підвищенням номера сплаву збільшується його механічна міцність. З метою додаткового підвищення корозійної стійкості листи дюралюмінію плакують, тобто наносять на їх поверхню тонкий шар чистого алюмінію.

Сплави алюмінію з магнієм та кремнієм – *авіалі* (АВ, АДЗ1 та ін.) мають високу пластичність, зварюваність та корозійну стійкість, хоча поступаються за міцністю дюралюмініам.

Ковочні сплави (АК) характеризуються гарною пластичністю і задовільною міцністю. За хімічним складом вони близькі до дюралюмінію, хоча вміст кремнію в них вищий.

Високоміцні сплави менш пластичні, ніж дюралюміній. Їх марки позначають буквою "В" з умовним номером (наприклад, В95). Найбільшою мірою впливають на міцність алюмінію легуючі домішки цинку і магнію. Незначне легування марганцем і хромом істотно підвищує корозійну стійкість.

Жароміцні сплави (АКЧ-1, АК-4 та ін.) зберігають свої механічні властивості до температури 300° С. Їх додатково легують такими елементами як залізо, нікель і титан.

Хімічний склад і механічні властивості деяких алюмінієвих сплавів, що деформуються, наведено в табл. 11.9 і 11.10.

Таблиця 11.9

Хімічний склад деяких алюмінієвих сплавів, що деформуються

Сплав	Вміст елементів, %				
	Си	Mg	Mn	Si	Інші елементи
<i>Дюралюміні</i>					
Д1	3,8...4,8	0,4...0,8	0,4...0,8	-	-
Д6	3,8...4,9	1,2...1,8	0,3...0,9	-	-
<i>Сплав авіаль</i>					
АВ	0,1...0,5	0,45...0,9	0,15...0,35	0,5...1,2	-
<i>Високоміцний алюмінієвий сплав</i>					
В95	1,4...2,0	1,8...2,8	0,2...0,6	-	5...7 Zn 0.1...0.25 Cr
<i>Ковочні алюмінієві сплави</i>					
АК6	1,5...2,6	0,4...0,8	0,4...0,8	0,7...1,2	-
АК8	3,9...4,8	0,4...0,8	0,4...1,0	0,6...1,2	-
<i>Жароміцні алюмінієві сплави</i>					
АК4-1	1,9...2,5	1,4...1,8	-	0,35	0,8...1,4 Fe 0.8...1.4 Ni 0.02...0.1Ti
Д20	6...7	-	0,4...0,8	-	0,1...0,2Ti

З ливарних алюмінієвих сплавів поширені силуміни – сплави алюмінію з кремнієм, що додається в кількості від 4 до 13%. Найбільш поширені марки силумінів – АК12, АК9, АК7. Число після літери К вказує середню масову частину кремнію у %.

Крім алюмінієвих сплавів у будівництві застосовують мідні сплави – латунь і бронзу. У латуні основним легуючим елементом є цинк (до 45%), а в бронзі – олово, алюміній, кремній та інші елементи. При маркуванні бронзи і латуні вказується їх склад. Наприклад, алюмінієва бронза, що містить 8...10% Al і 2...4% Fe, маркується так: БрАЖ9-4. У простій латуні вказується вміст міді (Л80, Л70 та ін.), у легованій – і легуючих елементів.

Таблиця 11.10

Механічні властивості деяких алюмінієвих сплавів, що деформуються після загартування та старіння

Марки сплаву	Границя текучості, МПа $\sigma_{0,2}$	Тимчасовий опір, МПа σ_B	Відносне видовження, % δ
Дюралюміні			
Д1	320	490	14
Д16	400	540	11
Сплав авіаль			
АВ	200	260	8
Високоміцний алюмінієвий сплав			
В95	530...550	560...600	8
Ковочні алюмінієві сплав			
АК6	300	420	12
АК8	380	480	10
Жароміцні алюмінієві сплави			
АК4-1	280	430	13
Д20	250	400	12

До найбільш легких конструкційних матеріалів належать *магнієві сплави* (густина магнію 1,7 г/см³). Як і алюмінієві сплави, їх поділяють на такі, що деформуються (МА) та ливарні (МЛ). Низька густина у поєднанні з високою міцністю і корозійною стійкістю характерна також для *титанових сплавів*.

11.7. Корозія металів

Корозія (лат. *corrosio* – роз’їдання) – це поступове руйнування металів внаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії їх із зовнішнім середовищем.

Хімічна корозія металів спостерігається у сухих газах та неелектролітах. У першому випадку метали руйнуються, взаємодіючи з газами та парами при температурі понад 100° С (окислення металу під час нагрівання, корозія пічної арматури, лопатей парових і газових турбін), у другому – корозія відбувається у нафті, бензині, мастилах тощо.

Найбільше метали руйнуються внаслідок *електрохімічної корозії*, тобто під дією електролітів – водних розчинів солей, кислот і лугів. Цей вид корозії відбувається в атмосферних умовах, при дії морських, річкових, ґрунтових та інших вод.

На поверхні металу при контакті з електролітом утворюється безліч мікрогальванічних елементів, при роботі яких розчиняється матеріал анода і надлишкові електрони переміщуються до катода (рис. 11.16). Утворення мікрогальванічних елементів пояснюється неоднорідністю металів, наявністю в них структурних ділянок з різними електродними потенціалами, а також неоднорідністю середовища. У залізовуглецевих сплавах, наприклад, анодом зазвичай є ферит, а катодом – цементит або неметалеві включення.

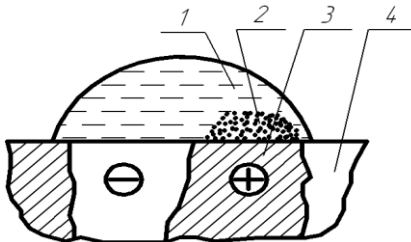


Рис. 11.16. Схема електрохімічної корозії сталі:

1 – вода; 2 – продукти корозії; 3 – цементит; 4 – ферит

Особливо інтенсивно протікає електрохімічна корозія при періодичному впливі електроліту на метал, наприклад, у разі

поперемінного зволоження та висушування металевих конструкцій гідротехнічних споруд.

Корозія металів прискорюється під дією електричного струму. Електрокорозія металів відбувається при підключенні конструкції до додаткового джерела струму, наприклад, якщо проходить трубопровід несучих трамвайних рейок.

Активному протіканню процесу корозії сприяє вуглекислий та сірчистий гази, хлорид водню та хлористі солі.

Найефективніше підвищують корозійну стійкість сталей добавки нікелю, хрому, фосфору і особливо міді; негативно впливає марганець. Поширеним методом підвищення корозійної стійкості будівельних сталей є легування їх 0,2...0,4% Сu, при цьому стійкість проти корозії зростає на 20...30%.

Метали захищають від корозії, застосовуючи лакофарбові, неорганічні неметалеві та металеві покриття. Ефективні лакофарбові покриття розроблені на основі синтетичних полімерів. До *неметалевих неорганічних покриттів* належать найрізноманітніші захисні плівки: оксидні, фосфатні, цементні, азбестоцементні, емалеві та інші.

Металеві покриття отримують нанесенням на поверхню виробів тонкої плівки з іншого металу. Їх розрізняють за механізмом захисної дії (анодні та катодні), а також за способом нанесення (гальванічні, металізаційні, нанесені з розплаву або вакуумним насиченням тощо): Анодне покриття характерне тим, що його електродний потенціал більш від'ємний, ніж у металі, який воно захищає. У разі пошкодження покриття руйнується з більшою швидкістю, виконуючи протекторну роль щодо основного металу. Для анодних покриттів сталі призначені переважно цинк і алюміній, для катодних – мідь, олово, нікель та ін. Якщо порушуються анодні покриття, то їхня захисна дія зникає.

Термін служби покриттів становить 25...50 років. Вони дають змогу забезпечити заміну високолегованих сталей низьколегованими, захист сталі у атмосферних умовах і при високій температурі, у морській воді тощо. Серед кольорових металів для покриттів найперспективнішим є алюміній. Наносять захисні плівки з алюмінію та його сплавів за допомогою

електродугових металізаційних апаратів, випаровуванням у вакуумі, електролітичним осадженням, плазмовим та лазерним напыленням.

Активним методом захисту від корозії є *електрохімічний метод*. Він ґрунтується на зміні електрохімічного потенціалу конструкції завдяки поляризації її постійним струмом від зовнішнього джерела або від протектора (рис. 11.17).

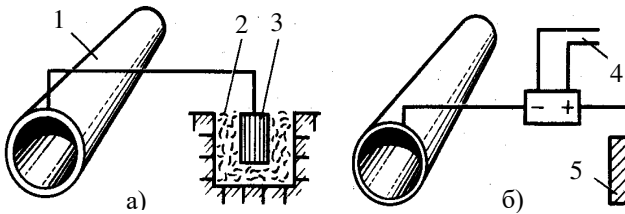


Рис. 11.17. Захист трубопроводу від корозії:

а – протекторний; б – катодний; 1 – труба; 2 – засипка; 3 – протектор;
4 – джерело струму; 5 – метал

При *протекторному захисті* до металу, який захищають від корозії, під'єднують цинкові протектори-аноди, які дають змогу захистити від корозії цінну конструкцію. Сталеві конструкції опор ЛЕП, електроконтактної мережі, трубопроводів обладнують протекторами у вигляді пластин з цинку, алюмінієво-цинкових або магнієвих сплавів.

Для захисту від корозії морських гідротехнічних споруд, магістральних трубопроводів та інших відповідальних конструкцій використовують також катодний захист. У цьому випадку конструкцію, яку захищають, під'єднують до від'ємного полюса постійного джерела струму і сталь виконує роль катода.

Швидкість корозії металів знижують за допомогою добавок *інгібіторів та пасиваторів*. Успішно гальмують корозійний процес у нейтральних та лужних середовищах сильні окислювачі – солі лужних та лужноземельних металів (хромати, нітрати та ін.). Використання добавок (зокрема нітрит-нітрат кальцію) ефективно при захисті від корозії сталеві арматури в залізобетоні.

12. БІТУМНІ І ДЬОГТЄВІ В'ЯЖУЧІ. МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ

12.1. Бітумні, дьогтьові і композиційні в'язучі на їх основі

До групи бітумних і дьогтьових в'язучих входять матеріали коагуляційного твердіння, що складаються переважно з високомолекулярних вуглеводнів та їх неметалічних похідних. Часто застосований для позначення цієї групи матеріалів термін – "органічні в'язучі" є недостатньо конкретним, оскільки роль органічних в'язучих можуть виконувати також синтетичні полімери та деякі інші речовини (декстрини, лігносульфонати та ін). На основі бітумних і дьогтьових в'язучих отримують багато гідроізоляційних, покрівельних, дорожніх, антикорозійних, теплоізоляційних та інших матеріалів.

При великому розмаїтті властивостей їх поєднує підвищена водо- і хімічна стійкість, адгезійна здатність, стійкість до різноманітних механічних впливів, термопластичність та ін. Найбільше застосування бітумні та дьогтьові в'язучі знаходять у дорожньому будівництві, де вони дозволяють отримувати високотехнологічні покриття, що володіють комплексом необхідних техніко-експлуатаційних властивостей. Основними представниками бітумних та дьогтьових в'язучих є нафтові бітуми.

Бітумні в'язучі. Елементарний хімічний склад всіх видів бітуму досить близький: 70...85% вуглецю, 10...15% водню, 5...10% кисню, 1...5% сірки, до 1% азоту та незначна кількість деяких металів (V, Ni, Co, Fe, U) у вигляді складних комплексів. Типовими для бітумів є функціональні групи: OH, -CH=CH-, COOR, COO, COOH. Про якісний склад вуглеводнів, що входять у бітуми дозволяє судити відношення C/H, для нафтових вуглеводнів воно вище ніж у парафінових, для ароматичних вище ніж у нафтових.

Відмінності у властивостях бітумів, їх фізичному стані пов'язані з різним вмістом окремих груп вуглеводнів: масел, смол, асфальтенів, карбенів, карбоїдів, асфальтогенних кислот і їх ангідридів, парафінів. Приблизний груповий склад бітуму:

масла 40...60, смоли 20...40, асфальтени 10...25, карбени і карбоїди 1...3, асфальтогенні кислоти та їх ангідриди – 1%.

Масла складаються з вуглеводнів з молекулярною масою 300...800. Вони надають бітумам текучість, збільшують випаровуваність та знижують температуру розм'якшення.

Смоли складаються в основному з гетероциклічних ароматичних вуглеводнів з молекулярною масою 600...1000. Ці сполуки поверхнево-активні, вони мають гарну адгезію до кам'яних матеріалів, утворюючи водостійкі плівки. Вмістом смол зумовлена пластичність і еластичність бітумів. Під впливом окислювачів і адсорбентів смоли ущільнюються з утворенням асфальтенів.

Асфальтени відрізняються від смол значно вищою (у 2...3 рази) молекулярною масою. Для більшості бітумів при нормальній температурі вони являють собою тверді тіла. Вміст асфальтенів визначає температурну стійкість, в'язкість і твердість бітумів.

Карбени і карбоїди за складом і властивостями близькі до асфальтенів, але містять більше вуглецю. Вони зустрічаються переважно у крекінг-бітумах.

Асфальтонові кислоти та їх ангідриди – найбільш полярні і активні компоненти бітумних в'язучих. Зі збільшенням їх вмісту поліпшується адгезія в'язучих і особливо – до карбонатних матеріалів.

Парафіни – тверді метанові вуглеводні, вміст яких залежить у бітумах від складу вихідної нафти. При вмісті парафінів у бітумі до 3,5% вони не мають істотного впливу на його властивості, при більшому вмісті знижуються його розтяжність, температура переходу в рідкий стан, підвищується температура затвердіння.

Структуру бітумів розглядають з позицій міцелярної і макромолекулярної теорій.

Відповідно до більш ранньої *міцелярної теорії* основними структурними елементами бітуму вважають колоїдні утворення – міцели, що включають асфальтени, оточені смолами. Міцели суспензовані у масляному середовищі. Залежно від вмісту окремих компонентів бітум утворює різні дисперсні структури

(гель, золь, золь-гель) з певними фізико-механічними властивостями.

З позицій сучасної *макромолекулярної теорії* бітуми є розчинами сумішей високомолекулярних вуглеводнів і їх похідних. Залежно від складу і зовнішніх умов (температури, тиску) бітуми можуть перебувати в різних структурно-морфологічних станах, проходячи послідовно всі стадії від справжніх і колоїдних розчинів до пластичних і твердих тіл. При температурі нижче температури розм'якшення відбувається розвиток процесів асоціації структурних одиниць і формується структура пластичного аморфного тіла. При температурі нижче температури крихкості бітуми є твердими тілами, де поряд з аморфними речовинами у склоподібній нестабільній формі можуть бути присутніми кристалічні речовини, а також деяка кількість речовин (масел і низькоплавких смол), які ще не втратили пластичність. Зазначені процеси зміни структурних станів термодинамічно оборотні і для кожного бітуму відбуваються в певних температурних межах. На фізико-хімічні та реологічні властивості бітумів впливає не тільки співвідношення основних груп вуглеводнів (масел, смол і асфальтенів), але і їх будова, рухомість, наявність функціональних груп.

Для виробництва нафтових бітумів найкращою сировиною є важкі малопарафіністі нафти.

Нафтові бітуми отримують як кінцеві продукти прямої перегонки чи крекінгу нафти.

Залежно від способу одержання розрізняють два основних види нафтового бітуму – залишковий і окислений. Залишковий бітум утворюється як залишок після відгонки масел з мазутів та гудронів (рис. 12.1). Вихід залишкового бітуму при перегонці ароматичних нафт може досягати 15%. Залишкові бітуми вміщують асфальтени в невеликій кількості, тому мають в'язку консистенцію і відносяться до найбільш м'яких сортів.

Окислений бітум одержують шляхом окислення повітрям гудронів чи залишкових бітумів при температурі 180...280° С (рис. 12.2). Під дією кисню при такій температурі проходять складні реакції конденсації, що приводять до збагачення бітуму

асфальтенами за рахунок зниження частки масел і смол. Збільшення частки асфальтенів в окислених бітумах веде до відповідної зміни їх фізико-механічних властивостей – підвищення температури розм'якшення та спалаху, зменшення пенетрації та розтягу.

Для виробництва *крекінгових бітумів* використовують нафтопродукти, які піддаються дії високих температур (до 450° С) і тиску (до 5 МПа). Сировина розпадається на більш легкі і стійкі вуглеводні і на продукти розпаду, що утворюють асфальтенсмолисті речовини. Залишкові крекінг-бітуми отримують шляхом перегонки під вакуумом крекінг-залишків та окисленням тих же залишків в кубових або трубчастих установках повітрям (рис. 12.2). Крекінг-бітуми мають невисоку атмосферостійкість і розтяжність.

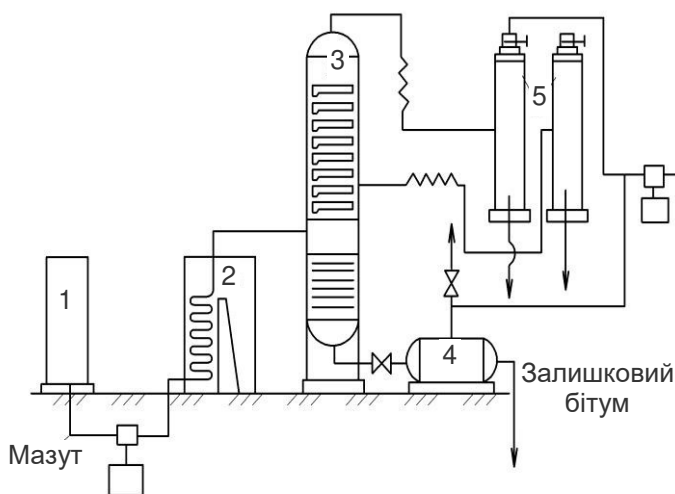


Рис. 12.1. Технологічна схема виробництва залишкового бітуму:

- 1 – мірний вимірювач для сировини; 2 – трубчаста піч;
- 3 – вакуумна колона; 4 – бак для готового продукту;
- 5 – конденсатори

Природні бітуми найчастіше просочують деякі (асфальтові) гірські породи (вапняки, доломіт, піщаники). Вилучення бітуму з асфальтових порід доцільне лише, коли його вміст становить не менше 10...15%. З цією метою застосовують після подрібнення породи виварювання бітуму за допомогою гарячої води або екстракцію органічними розчинниками. При меншому вмісті бітумів у породах їх переробляють в порошок і використовують для отримання асфальтових мастик і бетонів.

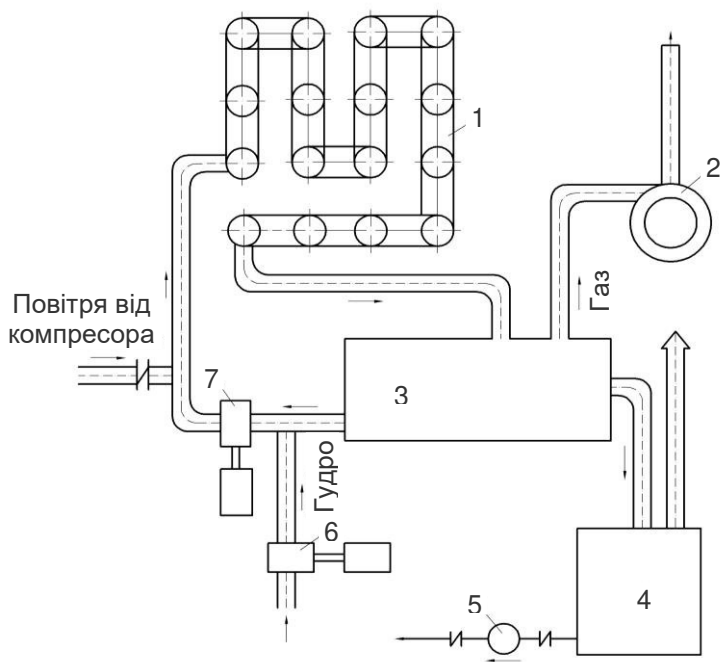


Рис. 12.2. Технологічна схема окислення бітуму на безперервно діючій трубчастій установці:
 1 – реактор; 2 – циклонна піч для спалювання газу;
 3 – сепаратор; 4 – бак для готового продукту; 5 ,6,7 – насоси

Бітуми – термопластичні матеріали і їх механічні властивості змінюються в широких межах при переході від рідкого стану до твердого. Під впливом навантажень в бітумах виникають одночасно пружні і пластичні деформації. У зв'язку з тим, що розвиток оборотних і необоротних деформацій підпорядковується різним закономірностям, загальна картина поведінки бітумів може бути досить складною.

Для опису поведінки бітумів під дією навантажень І.М. Руденська та А.В. Руденський запропонували рівняння:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\varphi} \tau^p, \quad (12.1)$$

де ε – деформація;

σ – напруження;

φ – модуль опору;

τ – час;

p – показник ступеня пластичності матеріалу.

При $p=0$ рівняння перетворюється в закон Гука для ідеально пружних тіл, при $p=1$ – в закон Ньютона для ідеальних рідин.

При низьких температурах і коротких термінах завантаження усі бітуми поведуться як пружні тіла. Модуль деформації в цьому випадку ідентичний модулю пружності і має для всіх бітумів значення близько $3 \cdot 10^3$ МПа. Зі збільшенням температури, тривалості дії навантаження і її величини модуль деформації бітумів істотно збільшується.

Однією з найважливіших будівельно-технологічних властивостей бітумів, від якої залежать умови приготування і ущільнення асфальтових бетонів а також інших матеріалів на його основі та поведінка їх в конструкціях, є в'язкість. *В'язкість бітумів* значною мірою визначається їх складом і структурою, в першу чергу – вмістом асфальтенів і їх середньою молекулярною масою.

В'язкість розчинів високомолекулярних сполук до яких можна віднести і бітуми, пропорційна молекулярній масі розчиненої сполуки:

$$\eta = K\mu^a, \quad (12.2)$$

де μ – молекулярна маса;

a і K – константи, що залежать від властивостей високомолекулярної сполуки.

Вплив температури на в'язкість бітумів у широкому діапазоні показано на рис. 12.3.

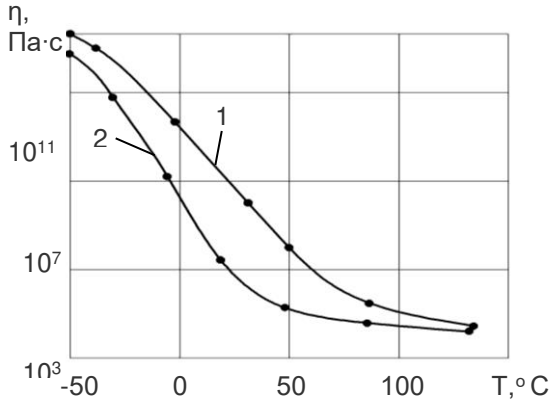


Рис. 12.3. Залежність в'язкості бітуму від температури:
1 – бітум БНД 60-90; 2 – бітум БНД 130/200

При аналізі зміни в'язкості бітумів необхідно враховувати не тільки температуру, але і рівень діючого навантаження. В'язкість бітумів змінюється в часі в результаті комплексу фізико-хімічних процесів або “старіння”. Старіння бітумів, що проходить під впливом кисню і температури, зводиться до утворення з коагуляційної структури жорсткої просторової структури асфальтенів з подальшим її знеміцненням і руйнуванням.

В'язкість твердих і в'язких бітумів характеризується умовним показником – глибиною проникнення стандартної голки (*пенетрацією*) при дії на неї вантажу масою 100 г протягом 5 с при температурі 25° С і при 0° С (маса 200 г)

протягом 60 с. Пенетрацію вимірюють у градусах ($1^\circ=0,1$ мм) на спеціальних приладах – пенетрометрах (рис. 12.4).

В'язкість рідких бітумів визначають за допомогою стандартного віскозиметра за часом витікання 50 мл в'язучого через калібрований отвір стандартного діаметра.

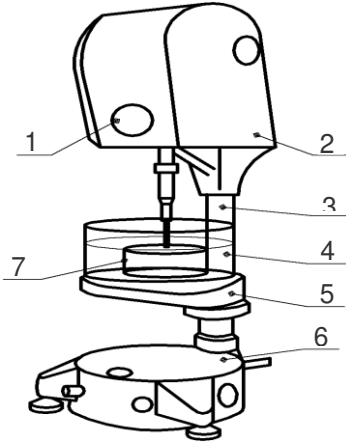


Рис. 12.4. Автоматичний пенетрометр для визначення глибини проникання голки в бітум:

- 1 – окуляр для спостереження за відліками; 2 – автоматичний пристрій для занурення голки в бітум;
- 3 – голка зі стержнем;
- 4 – кристалізатор з водою; 5 – установочний столик;
- 6 – підставка; 7 – чашечка з бітумом

Для оцінки міцнісних властивостей бітумів в умовах розтягування проводять випробування на деформативність (*дуктильність*) при 25°C і швидкості розтягування 50 мм/хв. Рекомендується також визначати деформативність бітумів при 0°C . Показником деформативності бітуму служить довжина нитки бітуму в момент розриву, см. Випробування проводять на дуктилометрі (рис. 12.5) при швидкості деформації $v = 8,3 \cdot 10^{-3}$ м/с (5 см/хв). Деформативність бітуму, як і в'язкість, залежить від його складу, характеру структури і температури. Високі пластичні властивості в'язких бітумів спостерігаються при значному вмісті смол, оптимальному вмісті асфальтенів і

незначному вмісті карбенів і карбоїдів. Зі збільшенням в'язкості деформативність бітумів зменшується.

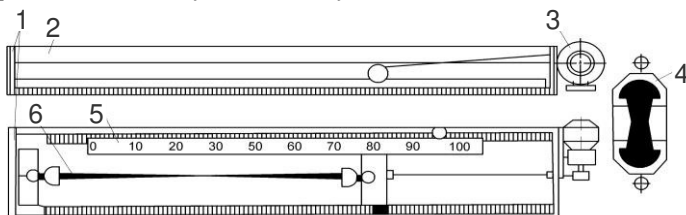


Рис. 12.5. Дуктилометр:

- 1 – посудина; 2 – рівень води; 3 – електродвигун; 4 – в'язуче;
5 – лінійка; 6 – нитка в'язучого в момент розриву

Різниця між температурою розм'якшення (T_p) і температурою крихкості ($T_{кр}$) характеризує умовний інтервал пластичності бітумів (ІП):

$$ІП = T_p - T_{кр} \quad (12.3)$$

Температура розм'якшення, яка визначається на приладі «Кільце і куля» (рис. 12.6), відповідає в'язкості бітуму, рівній приблизно $1 \cdot 10^3$ Па·с. Вона зростає при підвищеному вмісті асфальтенів і смол.

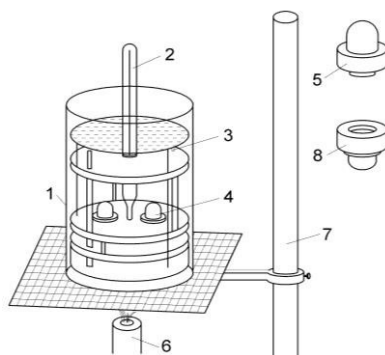


Рис. 12.6. Прилад «Кільце і куля» для визначення температури розм'якшення бітуму: 1 – скляний стакан; 2 – термометр; 3 – підставка стандартна; 4 – кільце та шар; 5 – початкове положення кулі до нагріву; 6 – газовий пальник; 7 – штатив; 8 – положення кулі в момент нагріву

За *температуру крихкості* приймають температуру, яка визначається на приладі Фрааса в момент появи першої тріщини на бітумі при згинанні пластинки. Чим нижче температура крихкості бітумів, тим вище тріщиностійкість матеріалів на їх основі.

В технології бітумних матеріалів враховують *температуру спалаху* бітумів. Для в'язких і твердих бітумів вона повинна бути не нижче 180...200, рідких середньогустіючих – 37...60 і повільно густіючих – 100...110° С.

Пенетрація, деформативність і температура розм'якшення – основні нормовані властивості бітумів, що використовуються в різних галузях будівництва.

Залежно від призначення розрізняють дорожні, будівельні, покрівельні і спеціальні бітуми. Основні стандартні вимоги до дорожніх та будівельних нафтових бітумів приведені в табл. 12.1, 12.2.

Таблиця 12.1

Основні вимоги до нафтових дорожніх бітумів

Найменування показника	Норма для бітуму марок								
	БНД 200/300	Б11Д 130/200	БНД 90/130	БНД 60/90	БНД 40/60	БН 200/300	БН 130/200	БН 90/130	БН 60/90
Глибина проникнення голки, 0,1 мм:									
при 25° С	201-300	131-200	91-130	61-90	40-60	201-300	131-200	91-130	60-90
при 0° С, не менше	45	35	28	20	13	24	18	15	10
Температура розм'якшення по кільцю та кулі, ° С, не нижче	35	40	43	47	51	33	38	41	45

продовження табл.12.1

Найменування показника	Норма для бітуму марок								
	БНД 200/300	Б11Д 130/200	БНД 90/130	БНД 60/90	БНД 40/60	БН 200/300	БН 130/200	БН 90/130	БН 60/90
Розтяжність, см, не менше									
при 25° С	-	70	65	55	45	-	80	80	70
при 0° С	20	6,0	4,0	3,5	-	-	-	-	-
Температура крижкості, ° С, не вище	-20	-18	-17	-15	-12	-14	-12	-10	-6
Температура спалаху, ° С, не нижче	220	220	230	230	230	220	230	240	240

Таблиця 12.2

Основні вимоги до будівельних, покрівельних та ізоляційних бітумів

Марка бітуму	Температура розм'якшення, ° С, не менше	Глибина проникнення голки, 0,1 мм при температурі 25° С, не менше	Розтяжність при температурі 25° С	Температура спалаху, ° С не нижче
Бітуми нафтові будівельні				
БН 50/50	50	41...60	40	230
БН 70/30	70	21...40	3,0	240
БН 90/10	90	5...20	1,0	240
Бітуми нафтові покрівельні				
БНК 40/180	37...44	160...210	не нормується	60
БНК 45/190	40...50	160...220		60
БНК 90/130	85...95	25...35		70

продовження табл.12.2

Марка бітуму	Температура розм'якшення, °С, не менше	Глибина проникнення голки, 0,1 мм при температурі 25°С, не менше	Розтяжність при температурі 25°С	Температура спалаху, °С не нижче
Бітуми нафтові ізоляційні				
БНІ – IV-3	65...75	30...50	4,0	250
БНІ – IV	75...85	24...40	3,0	250
БНІ – V	90...100	20...40	2,0	240

Для рідких бітумів однією з найважливіших властивостей є швидкість формування їх структури, залежно від якої їх поділяють на три класи: швидко густіючі (ШГ), густіючі із середньою швидкістю (СГ) і повільно густіючі (ПГ).

Адгезійні властивості бітуму, що впливають на довговічність бітумно-мінеральних матеріалів, характеризуються його *активністю*, тобто здатністю до міцного зчеплення з поверхнею мінеральних часток. Активність бітумів залежить від вмісту в них поверхнево-активних сполук – асфальтенових кислот і їх ангідридів. Недостатня активність бітумів в необхідних випадках компенсується добавками поверхнево-активних речовин, які поділяють на катіоно- та аніоноактивні. У катіоноактивних ПАР вуглеводнева частина молекул входить до складу катіона, в аніоноактивних – до складу аніону. До перших належать аміни та їх солі, до других – органічні кислоти та їх похідні. Катіоноактивні ПАР забезпечують підвищене зчеплення бітумів з усіма гірськими породами, але особливо ефективні з кислими, аніоноактивні підвищують зчеплення з карбонатними породами.

Витрата катіоноактивних ПАР становить 0,5...2% від маси бітуму, аніоноактивних – 3...5%. Значна кількість ПАР входить до складу смол твердих видів палива. Для покращення адгезійної здатності бітумів до них додають 7...12% смол. Деякі ПАР підвищують стійкість бітумів до старіння.

Бітуми – гідрофобні матеріали, незмочувані і нерозчинні у воді, інертні до водних розчинів мінеральних солей і кислот, що

дозволяє їх широко застосовувати для гідроізоляційного та антикорозійного захисту. Агресивно впливають на ці матеріали лужні розчини (вже 10%-ний розчин лугу викликає омилення бітуму) і сильно концентровані кислоти, що мають окислювальну здатність.

Бітуми добре розчиняються в органічних розчинниках особливо неполярного типу (дихлоретані, уайт-спирті, хлороформі та ін.).

Збільшення полярності бітумів і поліпшення адгезійних властивостей досягається не тільки введенням ПАР. З цією метою можлива обробка бітумів ультразвуком, яка веде до руйнування асфальтенових комплексів. При використанні бітумів, оброблених ультразвуком, істотно збільшується міцність асфальтобетонів, на 20...30% зростає їх водостійкість.

Для пластифікації бітуму, зниження його температури крихкості, розширення інтервалу пластичності застосовують добавки пластифікатори, в якості яких використовують рідкі фракції нафти або кам'яновугільної смоли, багаті ароматичними сполуками.

Спеціальні добавки можуть підвищувати або зменшувати в'язкість бітуму. У першому випадку застосовують природні тугоплавкі бітуми-асфальтиту, гумову крихту, у другому розріджують бітуми нафтою, продуктами вуглекислотної промисловості.

Поліпшення деформативних властивостей бітумів, розширення інтервалу їх пластичності і поліпшення адгезійних властивостей забезпечується також окисленням нафтової сировини в присутності добавок окисленого петролатуму, кубових залишків виробництва синтетичних жирних кислот і деяких інших речовин, що містять важкі вуглеводні. З цією ж метою застосовують добавки синтетичних смол і каучуків в кількості 2...5% за масою.

У будівництві автомобільних доріг знаходять застосування *сірчанобітумні в'язучі*. При температурі 130...140° С у бітумі добре диспергується до 20% сірки. Сірка плавиться при 119° С і має більш низьку в'язкість ніж бітум. Введення в бітум сірки сприяє суттєвому збільшенню його

теплостійкості, підвищенню твердості. При обробці бітуму сіркою утворюються полісульфідні сполуки, які переходять у циклічні сульфідні з утворенням міжмолекулярних поперечних зв'язків. При високих температурах (вище 200° С) сірка діє на бітум аналогічно кисню, сприяючи підвищенню вмісту асфальтенів. При отриманні сірчанобітумних в'язучих необхідно враховувати можливість виділення токсичних газів при нагріванні сірки з бітумом, а також горючість сірки.

Для підвищення еластичності, температури розм'якшення, міцності та довговічності бітумів ефективними добавками є гумокаучукові речовини. Так, при співвідношенні гуми і бітуму 1:1 відносне видовження збільшується більше ніж у 2 рази, еластичність майже у 3 рази, опір розриву зростає до 0,8 МПа, температура розм'якшення до 120° С, а температура крихкості знижується до -20° С. Цей суттєвий ефект значною мірою пояснюється утворенням високооднорідної суміші і зв'язуванням частини масел у бітумах гумою, що запобігає їх випаровуванню і швидкому старінню матеріалу. Вміст гуми у гумобітумних в'язучих коливається від 5 до 30%, причому оптимальна їх концентрація збільшується зі зниженням в'язкості бітуму. Для виготовлення *гумобітуму* застосовують зазвичай подрібнену гуму зі старих автомобільних покришок, а також відходи виробництва. Отримання гумобітумного в'язучого полягає у сплавленні подрібненої гуми з бітумом при температурі 160...200° С і безперервному перемішуванні до повної гомогенізації. При механічних впливах у середовищі розплавленого бітуму гума девулканізується, набуваючи високої пластичності.

Для запобігання старіння, збереження міцності, еластичності, високої адгезії бітуму в присутності води запропоновано обробляти бітум SO₃, нафтовими сульфонатами, карбоксилатами, AlCl₃, гідрофобними ПАР. Підвищення стабільності бітумів до термо- і фотохімічного окислення забезпечується введенням в них 2...5% пічної сажі. Стійкість бітумів до впливу мікроорганізмів забезпечується введенням добавки 1...3% перманганату калію, 3...5% сульфату і нафтенату міді, солей або оксиду цинку, пентахлорфенілового ефіру та ін.

Дьогтеві в'язучі. До дьогтевих в'язучих належать конденсовані продукти деструктивної (без доступу повітря) перегонки твердих видів палива. Найбільшого поширення з дьогтьових в'язучих отримали продукти термічного розкладання кам'яного вугілля. У процесах розкладання кам'яного вугілля при 800...900° С без доступу повітря (коксування, газифікація) поряд з коксом, коксовим газом, бензолом, аміаком та іншими хімічними продуктами отримують смоли ("*сирі дьогті*"). Вихід коксу складає 70...77%, газу 15...25%, бензолу та аміаку до 2%, смоли близько 10%. Кам'яновугільні смоли піддають фракційній розгонці, виділяючи легкі, середні, важкі і антраценові масла, отримуючи в залишку *пек*. Пек випускають трьох марок з температурою розм'якшення: А – 65...75° С, Б – 76...83° С, В – 135...150° С.

Дорожні дьогті отримують двома способами: безпосередньо під час дистиляції кам'яновугільної смоли (*залишковий дьоготь* або *м'який пек*) і шляхом змішування висококиплячих фракцій кам'яновугільної смоли і середньотемпературного пеку (*складений дьоготь*). Більшого поширення отримав другий спосіб.

Склад і структура дьогтьових в'язучих більш складні, ніж бітумів. До складу кам'яновугільних смол входять ароматичні вуглеводні, гетероциклічні сполуки, їх похідні. До основних груп речовин, що містяться в кам'яновугільних смолах і дьогтях можна віднести: частинки вугілля, коксу, найбільш багаті вуглецем високомолекулярні сполуки, "вільний вуглець", тверді смоли (типу асфальтенів у бітумах); пластичні смоли; масла, феноли, нафталін, антрацен. У смолах міститься до 15% води. Вміст нафталіну, що знижує в'язучі властивості смол в дорожніх дьогтях, не повинен перевищувати 4...7%, фенолів, розчинних у воді, токсичних сполук – 3...5%.

Кам'яновугільні дьогті, як і нафтові бітуми, можна вважати розчинами високомолекулярних сполук. Компоненти дьогтю утворюють складну дисперсну систему, середовищем в якій є масла, а дисперсною фазою – вільний вуглець і тверді смоли.

Кам'яновугільні дорожні дьогті поділяють на марки залежно від в'язкості. В'язкість дьогтів визначається стандартним віскозиметром за часом витікання проби 50 мл через отвори діаметром 5 або 10 мм при температурах 30 і 50° С. Для отримання складеного дьогтю заданої в'язкості змішують разріджувач (масло) і пек в пропорції, що забезпечує необхідну для даної марки в'язкість.

Для дьогтів характерна порівняно низька пластичність, зумовлена невеликим вмістом в них в'язкопластичних компонентів і наявністю вільного вуглецю. Інтервал пластичності кам'яновугільних дьогтів становить в середньому 40° С, тоді як нафтових бітумів на 15...25° С вище.

Теплостійкість дьогтів менша ніж нафтових бітумів (рис. 12.7), що пояснюється їх більш грубою дисперсністю і підвищеною плавкістю смол. Зі збільшенням вмісту вільного вуглецю теплостійкість дьогтів підвищується. Для дьогтів характерна і більш низька водостійкість, внаслідок того, що вони містять в своєму складі водорозчинні речовини – феноли. Разом з тим, вміст фенолів і деяких інших сполук, що є сильними антисептиками, надає дьогтю виражені антисептичні властивості. Ця особливість дьогтів широко використовується в технології гідроізоляційних матеріалів.

Дьогтеві в'язучі мають значною мірою більш високі адгезійні властивості порівняно з нафтовими бітумами. Ця їх позитивна особливість пояснюється вмістом великої кількості речовин з полярними групами.

Старіння дьогтьових в'язучих відбувається значно інтенсивніше, ніж нафтових бітумів. Під дією сонячного світла і тепла масла, що входять до них, випаровуються в дорожньому покритті і частково полімеризуються. Внаслідок наявності ненасичених зв'язків високомолекулярні сполуки легко піддаються впливу кисню повітря і погодних факторів. Ряд токсичних речовин, що входять в дьогті, можуть мати шкідливий вплив на людину, тому санітарними нормами заборонено їх застосування для влаштування верхніх шарів покриттів в містах та селищах, а також для влаштування підлог у промислових і побутових будівлях.

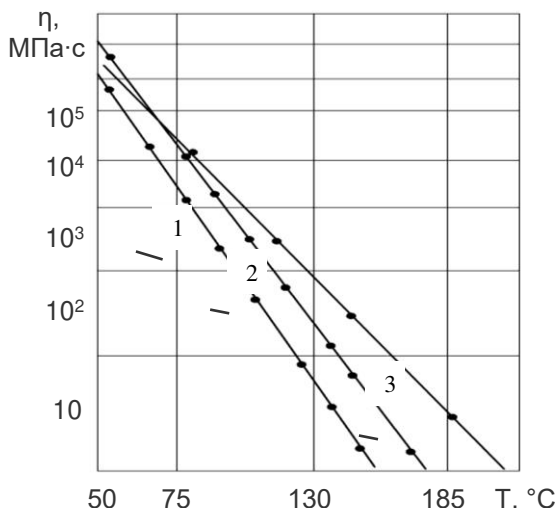


Рис. 12.7. Залежність в'язкості кам'яновугільного дьогтю від температури:

1 – кам'яновугільний дьоготь; 2 – кам'яновугільний дьоготь, модифікований кам'яновугільним пилом; 3 – нафтовий бітум

Покращення властивостей дьогтьових в'язучих направлене, в основному, на підвищення їх в'язкості і погодостійкості, розширення інтервалу пластичності. З цією метою їх окислюють повітрям, підвищують вміст речовин, нерозчинних у толуолі, введенням середньотемпературного пеку, вводять також тонкодисперсні наповнювачі, змішують з нафтовим, а також природним в'язким бітумом або асфальтитом, невеликими кількостями синтетичних полімерів і каучуків, додають сірку.

Композиційні в'язучі. Характерні недоліки бітумних і дьогтьових в'язучих значною мірою усуваються при їхньому раціональному поєднанні. Композиційні бітумно-дьогтьові в'язучі мають підвищену біостійкість, атмосферостійкість, поліпшену клеючу здатність і меншу чутливість до температурних коливань. Найбільш поширені композиції, що містять 67...70% бітуму і 25...30% дьогтю. Можливі межі вмісту обох компонентів при отриманні їх гомогенної суміші

розширюються при зниженні кількості вільного вуглецю в дьогтю і пеках і незначній концентрації парафінів у бітумах.

Різновидом дьогтебітумних в'язучих є гудрокам. *Гудрокам* – продукт спільного окислення в'язких бітумів або гудрону з антраценовим або важким кам'яновугільним (шпалопросочувальним) маслом у співвідношенні 1:1 при температурі 200...230° С. Гудрокам – твердий матеріал, його температура розм'якшення 75...130° С. На відміну від бітуму гудрокам забезпечує біостійкість органічних матеріалів, що просочуються, і має ряд інших поліпшених властивостей.

Оптимізація властивостей бітумних і дьогтьових в'язучих досягається поєднанням їх з полімерними добавками. Полімерні добавки поліпшують пружні властивості, розтяжність, когезію органічних в'язучих. Найбільше застосування знайшли епоксидні смоли, полівінілацетат, полістирол, синтетичні каучуки і латекс. З відходів промисловості частіше за інші використовують атактичний поліпропілен, поліетилен, кубові залишки ректифікації стиrolу та ін.

Всі полімерні добавки до бітумів і дьогтю можна розділити на дві категорії. До першої можна віднести полімери, макромолекули яких характеризуються схильністю до асоціювання, містять функціональні групи і можуть утворювати міцну просторову сітку в результаті взаємодії цих груп з асфальтенами і виникнення хімічних зв'язків. До другої групи належать полімери, макромолекули яких не виявляють схильності до асоціювання і здатні утворити сітку внаслідок переплетення ланцюгів.

Натуральні і синтетичні каучуки, що використовуються для приготування *полімербітумних* і *полімердьогтьових композицій*, належать, як правило, до другої категорії, термоеластоласти – до першої. Оптимальність молекулярної маси полімерів для приготування композиційних в'язучих пов'язана з сумісністю полімерів з бітумом або дьогтями, тобто рівномірністю і дисперсністю розподілу полімеру в масі в'язучих. Вивчення добавок лінійних і сітчастих полімерів показало, зокрема, що бітуми не поєднуються з ароматичними полімерами з великою молекулярною масою.

Емульсії і пасти. Бітуми і дьогті належать до неполярних речовин і не розчиняються в полярній рідині – воді. Отримання однорідних водних дисперсій органічних в'язучих у воді можливе при їх емульгуванні за допомогою водорозчинних поверхнево-активних речовин або мінеральних тонкодисперсних порошоків, нерозчинних у воді. У будівництві застосовують переважно *бітумні емульсії*, які залежно від виду ПАР класифікують на аніонні (ЕБА) і катіонні (ЕБК). За змішуваністю з мінеральними матеріалами кожен вид емульсії ще додатково поділяють на класи. Показник змішуваності побічно характеризує схильність емульсії до розпаду.

Як аніоноактивні емульгатори застосовують аніонові мила: лужні солі нафтоєвих і смоляних кислот, лігносульфонати та ін. Катіоноактивними емульгаторами служать катіонові мила: аміни, поліаміни, катапін та ін. Вміст водорозчинних емульгаторів в емульсіях зазвичай не перевищує 3%. Емульсії з аніоноактивними емульгаторами належать до лужних, з катіоноактивними – до кислих.

Залежно від особливостей вихідних компонентів і складу отримують прямі і зворотні емульсії. У перших краплі бітуму дисперговані у воді, в інших вода диспергована у бітумі. В основному застосовують прямі емульсії, які отримують в емульсійних установках механічної або акустичної дії, куди подають бітум і нагрітий до 70...80° С водний розчин емульгатора.

При перемішуванні з кам'яними матеріалами в результаті адсорбції емульгаторів на їх поверхні, поглинання і випаровування води відбувається розпад емульсій. Швидкість розпаду можна регулювати шляхом відповідного коригування рН емульсій за допомогою лугів, солей або кислот. Стійкі емульсії з аніоноактивними емульгаторами мають рН=7...11, катіоноактивними – 3...6.

Поряд з добавками, що підвищують стійкість емульсій можливе введення до їх складу добавок, що прискорюють розпад. В якості таких добавок застосовують солі кальцію і магнію, сірчаної кислоти заліза, галун.

Бітумні і дьогтьові емульсії застосовують як в'язуче для приготування "чорного щебеню", поверхневої обробки та ремонту покриттів, зміцнення відкосів, догляду за тверднучим бетоном.

Наявність у складі емульсій водорозчинних емульгаторів дещо знижує водостійкість гідроізоляційного покриття при тривалій дії води, викликаючи реемульгування бітуму. Цього недоліку позбавлені бітумні емульсійні пасту – різновид емульсій на основі твердих емульгаторів. Емульгаторами для паст служать пластичні глини, вапно, цемент та інші високодисперсні речовини. Активність емульгатора визначається в першу чергу вмістом у ньому колоїдних частинок дрібніше 0,005 мм. Вона залежить і від його мінералогічного складу. До найбільш активних належать емульгатори на основі бентонітових і каолінових глин. Рекомендовані співвідношення компонентів у бітумних пастах наведені в табл. 12.3.

Таблиця 12.3

Рекомендовані складі бітумних емульгованих паст
на бітумі БНД 40/60

Емульгатор	Вміст компонентів, % маси		
	бітуму	води	емульгатора
Глина високо пластична	55...65	25...37	8...10
пластична	45...50	31...45	10...14
Суглинок важкий	40...50	30...45	15...20
легкий пилюватий	35...40	25...30	30...35
Вапно гашене I сорту	50...55	33...42	8...12
II сорту	45...50	34...43	12...16
Трепел, лес, діатоміт	50...55	30...40	10...15
Мелений азбест, цегла, шамот, базальт	30...35	30...35	30...35

Високодисперсні глинобітумні пасту стійкі при зберіганні, в них бітумні частки не коагулюють навіть після 10 років зберігання. Дисперсність пасту прийнято характеризувати залишком на ситі з отворами 1 мм, який не повинен бути більше 5% для гідроізоляційних і більше 10% для інших паст.

Найістотною властивістю пасти є водостійкість у висушеному стані. Для гідроізоляційних робіт рекомендуються пасти на вапняному і азбестовому емульгаторах, а також на комбінованих емульгаторах з глини і вапна.

Бітумна паста готується при нагріванні вихідних компонентів: бітуму – до 150°C , води і тіста емульгатора – до 70°C , змішування здійснюють у спеціальних мішалках – пастозмішувачах.

На основі бітумних паст і мінеральних наповнювачів отримують холодні асфальтові мастики, які застосовують для гідроізоляції, антикорозійного захисту бетону, покрівельних робіт, наклейки плиток, паркету та ін.

12.2. Асфальтові і дьогтеві бетони

Асфальтобетонні покриття набули найбільшого поширення при будівництві автомобільних доріг. Їх широко застосовують також в аеродромному будівництві. До числа їх позитивних властивостей відносяться достатні показники механічної міцності, пружних і пластичних деформацій, добре зчеплення з автомобільними шинами, висока демпфуюча здатність, порівняльна простота ремонту і можливість широкої механізації робіт. Завдяки цим властивостям асфальтобетонні покриття можуть сприймати без руйнувань зусилля, що виникають при проходженні транспортних засобів на дорогах будь-якого вантажонапруження, забезпечують їх безшумний і швидкісний рух. Вони легко піддаються очищенню та промиванню. Асфальтобетонні покриття менше руйнуються від вібрацій, ніж цементобетонні.

Основним недоліком асфальтобетону як матеріалу для дорожніх покриттів є досить істотний вплив на його міцність і деформативність температури. Зі зміною температури від $+20^{\circ}\text{C}$ до $+50^{\circ}\text{C}$ міцність при стиску зразків дорожнього асфальтобетону зменшується в 2 ... 5 разів, а від $+20^{\circ}\text{C}$ до -10°C , навпаки, приблизно так само зростає. Це призводить до того, що в умовах високих літніх температур виникають зсувні пластичні деформації асфальтобетону і, як наслідок, "хвилі", напливи і т.п.

не його поверхні. При низьких температурах збільшується крихкість асфальтобетону, що також призводить до температурних руйнувань.

Асфальтовим бетоном (асфальтобетоном) називають матеріал, що отримується в результаті затвердіння ущільненої і раціонально підбраної однорідної суміші бітуму або асфальтового в'язучого і мінеральних наповнювачів. Під *асфальтовим в'язучим* розуміють суміш бітуму з мінеральним наповнювачем – тонкодисперсним порошком, зазвичай виготовленим з карбонатних гірських порід. Як мінеральні заповнювачі служать пісок і щебінь або гравій.

Асфальтобетонні суміші залежно від в'язкості використовуваного бітуму і температури при укладанні поділяють на:

– *гарячі*, що виготовляються з використанням в'язких і рідких нафтових дорожніх бітумів і укладаються з температурою не менше 120° С;

– *холодні*, що виготовляються з використанням рідких нафтових дорожніх бітумів і укладаються з температурою не менше 5° С.

Гарячі суміші залежно від найбільшого розміру мінеральних зерен поділяють на: грубозернисті з розміром зерен до 40 мм; дрібнозернисті – до 20 мм; піщані – до 5 мм.

Холодні суміші розподіляються на дрібнозернисті і піщані.

Асфальтобетони з гарячих сумішей в залежності від величини залишкової пористості поділяють на: високощільні із залишковою пористістю від 1,0 до 2,5%; щільні – більше 2,5 до 5,0%; пористі – більше 5 до 10%; високопористі – більше 10 до 18%.

Асфальтобетони з холодних сумішей мають залишкову пористість від 6 до 10%.

Щебеневі і гравійні гарячі суміші залежно від вмісту в них щебеню (гравію) поділяють на три типи: А з вмістом щебеню від 50 до 60%; Б – від 40 до 50%; В – від 30 до 40%.

Для холодних сумішей та асфальтобетонів залежно від вмісту в них щебеню (гравію) встановлені типи Бх і Вх.

Гарячі і холодні піщані суміші виготовляють також 2-х типів:

– Г і Гх – на пісках з відсівів дроблення, а також на їх сумішах з природним піском при вмісті останнього не більше 30% по масі;

– Д і Дх – на природних пісках або сумішах природних пісків з відсівами дроблення при вмісті останніх менш як 70% за масою.

Залежно від легкоукладальності асфальтобетонні суміші бувають жорсткими, пластичними і литими.

У дорожньому і аеродромному будівництві найбільш широке застосування знайшли гарячі асфальтобетонні суміші, покриття з яких можна влаштовувати на дорогах будь-якого вантажонапруження і вводити в експлуатацію вже через кілька годин після укладання.

Холодні асфальтобетони застосовують на дорогах з малою інтенсивністю руху і для ремонту покриттів. Вони мають меншу міцність і водостійкість, їх переважно застосовують при знижених температурах.

Крупнозернисті асфальтобетони застосовують для нижніх шарів покриттів і основ. Для влаштування верхніх шарів покриттів найбільш широко застосовують дрібнозернисті асфальтобетони, які є найбільш однорідними і мають більшу корозійну стійкість. Застосування піщаного бетону вимагає врахування його підвищеної пластичності, необхідності підбору найбільш щільної мінеральної суміші для мінімізації вмісту бітуму. Зазвичай піщані бетони застосовують для влаштування покриттів на автомобільних дорогах з легким рухом.

Вміст в асфальтобетоні щебеню надає поверхні необхідну шорсткість. Дрібнозернисті багатощебеністі суміші застосовують на ділянках з великими поздовжніми ухилами при важкому і інтенсивному русі, малощебеністі – для влаштування верхнього шару двошарових покриттів при середній інтенсивності руху з додатковим втоплюванням щебеню для створення шорсткої поверхні.

Переважне застосування в практиці будівництва автомобільних доріг знаходять ущільнювані асфальтобетони.

Литий асфальтобетон має високу корозійну стійкість, менше схильний до зносу, однак має знижену зсувостійкість і схильність до утворення тріщин внаслідок підвищеної кількості бітуму. Разом з тим позитивні особливості литого асфальтобетону сприяють його досить широкому застосуванню в ряді країн.

Верхні шари дорожнього одягу виготовляють тільки з щільного асфальтобетону. Пористі його різновиди можуть бути використані для влаштування нижнього шару покриття або для його основи.

Асфальтобетонні суміші та асфальтобетони залежно від показників фізико-механічних властивостей і застосовуваних матеріалів підрозділяють на марки (табл. 12.4).

Таблиця 12.4

Марки асфальтобетонів

Вид і тип сумішей і асфальтобетонів	Марки
Горячі:	
високощільні	I
щільні типів:	
А	I, II
Б, Г	I, II, III
В, Д	II, III
пористі	I, II
високопористі щебеневі	II
високопористі пісчані	II
Холодні типів:	
Бх, Вх	I, II
Гх	I, II
Дх	II
високопористі щебеневі	I

Марка є інтегральним показником якості асфальтобетону, що характеризує його границю міцності при стиску при температурах 50, 20 і 0⁰ С, а також при розколюванні при 0⁰ С, водостійкість при тривалому водонасиченні, коефіцієнт внутрішнього тертя і зчеплення при зсуві. Для асфальтобетонів вони призначаються залежно від дорожньо-кліматичних зон (табл. 12.5, 12.6)

Таблиця 12.5

Нормовані значення міцності при стиску і розтязі для щільних і високощільних асфальтобетонів різних марок

Показник	Значення для асфальтобетонів марки								
	I			II			III		
	для дорожно – кліматичних зон								
	I	II,III	IV,V	I	II,III	IV,V	I	II,III	IV,V
Границя міцності при стиску, МПа, не менше при температурі									
50 ⁰ С	0,9...1,1*	1,1...1,3	1,1...1,6	0,8...1,1	0,9...1,3	1,0...1,5	0,8...1	0,9...1,1	1,1...1,2
20 ⁰ С	2,5	2,5	2,5	2,2	2,2	2,2	2,0	2,0	2,0
0 ⁰ С	9,0	11,0	13,0	10,0	12,0	13,0	10,0	12,0	13,0
Границя міцності при розтязі розколлованням при 0 ⁰ С,МПа									
не менше	3,0	3,5	4,0	2,5	3,0	3,5	2,0	2,5	3,0
не більше	5,5	6,0	6,5	6,0	6,5	7,0	6,5	7,0	7,5

* Границя міцності при стиску при 50⁰С встановлюється залежно від типу асфальтобетону, при 20⁰С і 0⁰С вона однакова для всіх типів.

Таблиця 12.6

Нормовані значення водостійкості, коефіцієнту внутрішнього тертя і міцності при зсуву для асфальтобетонів різних марок

Показник	Значення для асфальтобетонів марки								
	I			II			III		
	для дорожно-кліматичних зон								
	I	II,III	IV,V	I	II,III	IV,V	I	II,III	IV,V
Водостійкість* не менше	0,95/0,95	0,90/0,95	0,85/0,90	0,90/-	0,85/-	0,80/-	0,85/-	0,75/-	0,70/-
Водостійкість* при тривалому водонасиченні не менше	0,90/0,95	0,85/0,90	0,75/0,85	0,85/-	0,75/-	0,70/-	0,75/-	0,65/-	0,60/-
Коефіцієнт** внутрішнього тертя, не менше	0,78...0,86	0,80...0,87	0,82...0,89	0,64...0,86	0,65...0,87	0,70...0,89	0,62...0,79	0,64...0,80	0,66...0,81
Міцність при зсуву** при температурі 50 ⁰ С, МПа	0,25...0,34	0,27...0,37	0,30...0,38	0,22...0,47	0,24...0,54	0,25...0,55	0,29...0,45	0,34...0,48	0,36...0,50

* Над ризикою для щільних асфальтобетонів, під ризикою для високощільних.

** Значення приведені для всіх типів щільних і високощільних асфальтобетонів

Область застосування асфальтобетонів різних видів і марок залежно від дорожньо-кліматичної зони і категорії автомобільної дороги наведена в табл. 12.7.

Таблиця 12.7

Область застосування асфальтобетонів при влаштуванні верхніх шарів покриттів автомобільних доріг

Дорожньо – кліматична зона	Вид асфальтобетону	Категорія автомобільної дороги		
		I,II	III	IV
		марка суміші		
I,II,III	Щільний і високощільний	I	II	III
II,III	З холодних сумішей	-	I	II
IV,V	Щільний	I	II	III
IV,V	З холодних сумішей	-	I	II

Примітка: До автомобільних доріг I категорії відносяться дороги з розрахунковою інтенсивністю руху більше 7000, II – більше 3000 до 7000, III – більше 1000 до 3000, IV – більше 100 до 1000.

Для асфальтобетонів із холодних сумішей встановлено дві марки, показники нормованих властивостей яких змінюються залежно від типу сумішей (табл. 12.8).

Мицністні властивості асфальтобетону характеризують його здатність чинити опір без руйнування внутрішнім напруженням, що виникають при його навантаженні в певних температурних умовах. Відношення показників міцності при 20 і 50⁰ характеризує *теплостійкість*, а при 20 і 0⁰ С *крихкість* або *пластичність* асфальтобетону. При недостатній теплостійкості в покриттях розвиваються деформації зсуву, що викликають опливання асфальтового бетону на схилах, а при підвищеній крихкості знижується деформативна здатність і трещіностійкість цього матеріалу при низьких температурах.

Для асфальтобетону як для термопластичного матеріалу розрізняють поведінку під навантаженням в пружною стадії, що приводить в міру збільшення навантаження до руйнування покриття і в пластичній стадії, що приводить до виникнення неприпустимих деформацій.

Таблиця 12.8

Показники нормованих властивостей асфальтобетонів
з холодних сумішей

Найменування показника	Значення для марки і типу			
	I		II	
	Бх, Вх	Гх	Бх, Вх	Гх, Дх
Границя міцності при стиску при температурі 20° С, МПа, не менше до прогріву:				
сухих асфальтобетонів	1,5	1,7	1,0	1,2
водонасичених	1,1	1,2	0,7	0,8
після тривалого водонасичення	0,8	0,9	0,5	0,6
після прогріву:				
сухих асфальтобетонів	1,8	2,0	1,3	1,5
водонасичених	1,6	1,8	1,0	1,2
після тривалого водонасичення	1,3	1,5	0,8	0,9

Особливістю руйнування асфальтобетону в порівнянні з цементобетоном є різко виражена залежність міцності від часу дії навантаження і температури (рис. 12.8).

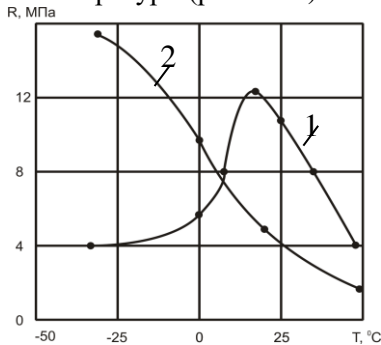


Рис. 12.8. Залежність границі міцності асфальтобетону від температури:
1 – на згин при швидкості деформування 250 мм/хв;
2 – на стиск при швидкості деформування 3 мм/хв

На міцність асфальтобетону визначальне значення має зчеплення частинок між собою і внутрішнє тертя, що виникає між ними. Зчеплення частинок в асфальтовому бетоні підвищується зі збільшенням в'язкості бітуму, при перевищенні його кількості понад оптимальної величина зчеплення знижується (рис. 12.9) і відповідно зменшується міцність.

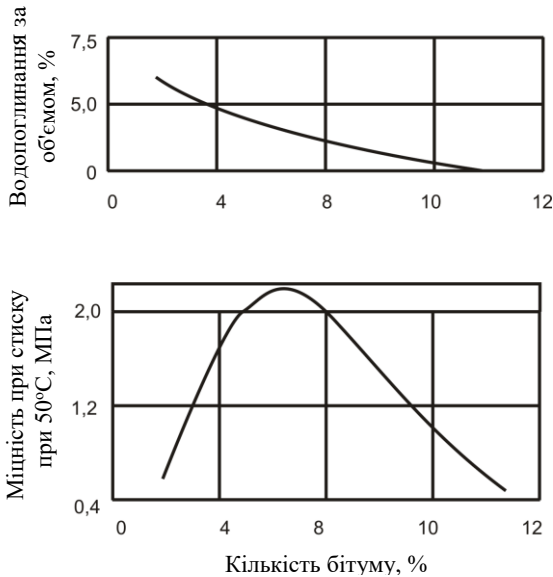


Рис. 12.9. Вплив вмісту бітуму на властивості асфальтового бетону

Внутрішнє тертя асфальтобетону визначається гранулометричним складом мінеральної частини, формою і характером поверхні мінеральних часток. Воно росте зі збільшенням розміру часток, при заміні гравію на щебінь, обкатаного річкового піску на пісок, отриманий дробленням гірських порід. Надлишковий вміст бітуму, знижуючи величину зчеплення частинок, одночасно зменшує і внутрішнє тертя асфальтобетону.

Великий вплив на міцність має щільність асфальтобетону, яка залежить від щільності мінеральної суміші, співвідношення

витрат щебеню і піску, виду і кількості бітуму і ступеня ущільнення.

Щільність асфальтобетону впливає також на його водопоглинання, яке визначається кількістю сполучених між собою пор, і водостійкість – відношення границі міцності на стиск водонасичених і сухих зразків при 20⁰ С.

Руйнування асфальтобетону в умовах експлуатації дорожніх покриттів завжди носить втомний характер. Залежність міцності асфальтобетону (R_τ) від тривалості (τ) дії навантаження (P) наближається до виду:

$$R_\tau = R\tau^{-p}, \quad (12.4)$$

де R – міцність при $\tau = 1$ с.

Основною вимогою, якій повинен задовольняти асфальтобетон, який працює в умовах підвищених позитивних температур, є *зсувостійкість*. На неї, крім міцності при зсуві впливають кут внутрішнього тертя, сили зчеплення зерен при зсуві і сили зчеплення, обумовлені властивостями бітуму.

Опір асфальтобетонів зсуву (R_z) відповідно до теорії М.М. Іванова може бути виражений залежністю:

$$R_z = Ptg\varphi + C + \Sigma, \quad (12.5)$$

де P – тиск зсуву;

φ – кут внутрішнього тертя матеріалів;

C – зчеплення мінеральних зерен;

Σ – зчеплення, обумовлене бітумними зв'язками.

Підвищення кута внутрішнього тертя і зчеплення мінеральних зерен досягається збільшенням в складі асфальтобетону кількості щебеню. Багатощебеневий асфальтобетон має більш високу зсувостійкість в порівнянні з малощебеністим в результаті утворення жорсткого просторового скелета з крупних зерен мінеральної частини. Підвищення зсувостійкості досягається також активуванням мінеральних матеріалів і створенням на їх зернах контактних шарів високоструктурованого бітуму.

Для характеристики пластичності асфальтобетону при позитивних температурах застосовують показник пластичності:

$$K_n = \frac{\lg R_1 / R_2}{\lg v_1 / v_2}, \quad (12.6)$$

де R_1 і R_2 – границі міцності при стиску, МПа;

v_1 і v_2 – швидкості деформування.

Коефіцієнт пластичності K_n для асфальтобетону в дорожньому покритті повинен бути не вище 0,17.

Зі збільшенням пластичності знижується зсувостійкість асфальтобетону, Підвищена пластичність характерна для піщаних асфальтобетонів при надмірній кількості бітуму і неоптимальному вмісті бітуму і мінерального порошку.

Для асфальтобетону характерні добре виражені релаксацийні процеси, тобто процеси "переродження" пружної деформації в пластичну. На характер *релаксації* істотно впливає початкове напруження (рис. 12.10). При високих початкових напруженнях процес релаксації бетону протікає інтенсивніше, ніж при низьких.

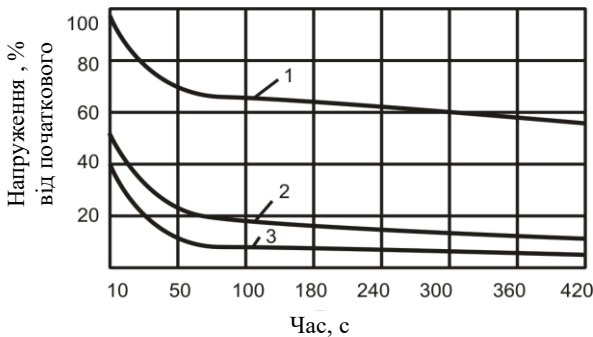


Рис. 12.10. Вплив змісту бітуму на релаксацію напружень в асфальтовому в'язучому:

1 – бітум в суміші 15%; 2 – 20%; 3 25%

При підвищених позитивних температурах інтенсивність зниження напружень служить показником деформаційної стійкості, а при низьких – тріщиностійкості асфальтобетону.

Для задовільної роботи асфальтобетону в покритті при високих температурах необхідно щоб релаксація напружень відбувалася повільно, а при низьких – якомога швидше.

Час релаксації (τ_p) для пружно-в'язких тіл знаходиться із залежності:

$$\tau_p = \frac{\eta}{E}, \quad (12.7)$$

де η – в'язкість;

E – модуль пружності.

Модуль пружності асфальтобетону при температурних коливаннях змінюється значно менше ніж в'язкість, тому всі фактори, що сприяють збільшенню в'язкості, будуть подовжувати час релаксації і навпаки.

Забезпечення необхідних властивостей асфальтового бетону в значній мірі досягається правильним вибором марки бітуму з урахуванням кліматичних умов, інтенсивності руху автотранспорту, типу бетону і характеру використовуваних матеріалів.

Структурутворення та формування властивостей асфальтових матеріалів визначається не тільки властивостями в'язучих, а й їх взаємодією з мінеральними компонентами. На границі розділу бітум – мінеральний матеріал відбуваються адсорбційні процеси. В результаті формуються адсорбційні шари високомолекулярних складових бітуму. Крім того, бітум потрапляючи в зону міжмолекулярних сил мінерального матеріалу, утворює ланцюжки перпендикулярні до поверхні мінеральних зерен. В орієнтованому шарі бітуму виділяють твердоподібну зону, що межує з поверхнею мінерального матеріалу і збагачену асфальтенами і смолами, структуровану зону, що складається з впорядковано розташованих високомолекулярних компонентів, і дифузну зону, що характеризується слабким упорядкуванням і переходить в об'ємний бітум (рис.12.11).

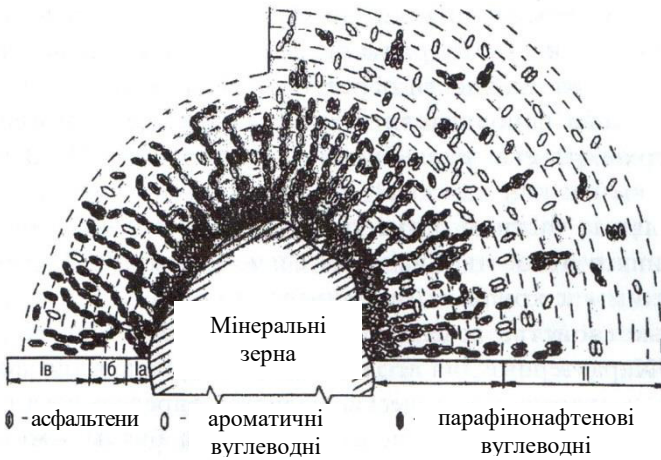


Рис. 12.11. Будова плівки бітуму на мінеральному зерні

При повному переводі бітуму в асфальтових матеріалах з об'ємного в орієнтований стан досягається найбільша міцність системи, яка залежить від товщини бітумного шару на мінеральних частинках (рис. 12.12).

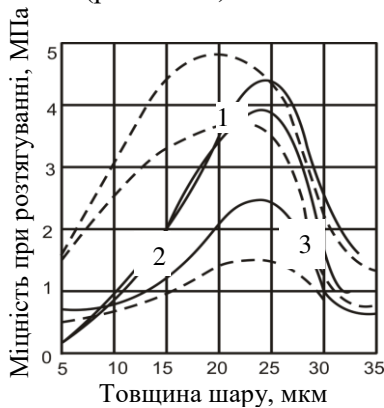


Рис. 12.12. Залежність міцності при розтягуванні від товщини бітумного шару при температурі:
 1 – -20°C ; 2 – 0°C ; 3 – $+20^{\circ}\text{C}$ (суцільні лінії – бітум БНД 60/90);
 пунктирні – бітум БНД 130/200)

Асфальтове в'язуче, представлене сумішшю бітуму і мінерального порошку-наповнювача, в якому товщина бітумної плівки менша 1 мкм, володіє значно більшою міцністю (рис. 12.13), ніж асфальтовий розчин і тим більше асфальтобетон.

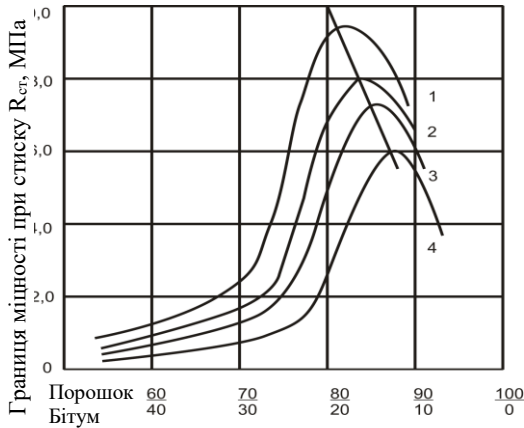


Рис. 12.13. Вплив мінерального наповнювача на міцність асфальтового в'язучого:
 1 – бітум БНД 40/60; 2 – БНД 90/130;
 3 – БНД 130/200; 4 – БНД 200/300

Мінеральний наповнювач сприяє підвищенню густини асфальтобетону і зниженню витрати бітуму. В якості наповнювача застосовують тонкомелені низькогідрофільні порошки з основних матеріалів – вапняку, доломітів і асфальтових порід. Інколи використовують також пилевидні відходи промисловості. Вміст глинистих частинок в наповнювачі має бути не більше 5%. Оптимальною є дисперсність порошку, при якому його питома поверхня складає 4000-5000 см²/г.

Мінеральний порошок, отриманий з кислих гірських порід, не має на бітум необхідного структуруючого впливу. Для зниження вмісту бітуму пористість мінеральних порошоків повинна бути не більше 35%. Набухання у воді суміші порошку з бітумом не повинна перевищувати 2,5%. Ефективний спосіб

покращення якості наповнювача – його активація обробкою бітумом і поверхнево-активними речовинами в процесі подрібнення.

Показники властивостей техногенних продуктів, які застосовуються в якості мінеральних порошоків для асфальтобетона приведені в табл. 12.9.

Таблиця 12.9

Нормовані властивості мінеральних порошоків з техногенних продуктів

Найменування показника	Мелені основні металургійні шлаки	Зола-виносу і мелені золашлаков і суміші	Пил-виносу печей для випалу цементного клінкеру
Зернової склад, % за масою, не менше:			
дрібніше 1,25 мм	95	95	95
» 0,315 мм	80	80	80
» 0,071 мм	60	60	60
Пористість, %, не більше	40	45	45
Водостійкість зразків з суміші порошку з бітумом, не менше	0,7	0,6	0,8
Показник бітумоємності, г, не більше	100	100	100
Втрати при прожарюванні, % за масою, не більше	Не нормується	20	Не нормується
Вміст активних СаО+МgО, % за масою, не більше	3	3	3
Вміст водорозчинних сполук, % за масою, не більше	6	6	6

Основну частину асфальтобетонів по масі становлять *заповнювачі* – мінеральна суміш піску і щебеню.

Піски застосовують природні і подрібнені з відсіву. Бажано застосування пісків з гострокутними частинками, а також фракціонованих, отриманих змішанням окремих фракцій в співвідношенні, що забезпечує найбільшу щільність. За основними якісними показниками пісок повинен відповідати вимогам, стандартизованим на пісок для будівельних робіт. Піски із відсівів подрібнення залежно від міцності гірської породи і гравію поділяють на марки. Вивержені і метаморфічні гірські породи повинні мати границю міцності при стиску не менше 60 МПа, а осадові породи – не менше 40 МПа. Необхідні марки по міцності піску із відсівів подрібнення і допустимий вміст в них глинистих частинок для різних марок щільних асфальтобетонів наведені в табл. 12.10.

Таблиця 12.10

Вимоги до піску із відсівів подрібнення

Показники	Значення для асфальтобетонів марки		
	I	II	III
Марка за міцністю не менше*	800...1000	600...800	400..600
Вміст глинистих частинок, % за масою	0,5	0,5	1,0

* Вимоги наведені для гарячих і холодних сумішей різних типів (марки I і II) і гарячих сумішей (марка III).

Одним з найбільш ефективних способів поліпшення властивостей піску є його *фізико-хімічна активація*. Вона може бути виконана шляхом спільного помелу з вапном, (2,5 ... 4,5% маси піску) яке, активуючи гідрофільну поверхню його зерен, одночасно сприяє структуруванню бітуму і частково заміняє мінеральний порошок. Ефект активації проявляється тим краще, чим нижче якість вихідного піску.

Як крупний заповнювач для асфальтобетонів застосовують щебінь, отриманий подрібненням гірських порід, щебінь з гравію і металургійних шлаків, а також гравій.

Для приготування асфальтобетону застосовують щебінь і гравій фракцій 5...10, 10...20 (15), 20 (15)...40, а також суміші даних фракцій. Вміст зерен пластинчастої (лещадної) і голчастої

форми може залежно від типу сумішей бути не більше 15...35%. Марки за міцністю, стиранням і морозостійкості щебеню призначаються залежно від необхідної марки асфальтобетонної суміші. При призначенні марок щебеню по міцності враховується вид вихідного матеріалу (табл. 12.11).

Таблиця 12.11

Марки щебеню для асфальтобетонних сумішей

Показники	Значення для сумішей марки				
	I		II		III
	гарячих	холодних	гарячих	холодних	гарячих
Марки за міцністю, не нижче: щебеню					
– з вивержених і метаморфічних порід	1200	800..1000	800...1000	600...800	600...800
– з осадових порід	1000...1200	600...800	600..1000	400...600	400...600
– з гравію	1000	800...1000	600...1000	600...800	400...600
– з металургійного шлаку	1200	1000	800...1200	600...800	600...800

Марки щебеню за стиранням можуть перебувати в діапазоні I-1...I-4 зменшуючись для асфальтобетонів з більш низькою міцністю. Марки щебеню за морозостійкістю призначаються для районів з середньою температурою повітря найхолоднішого місця року від 0 до -5° С не нижче ніж F15, від -5 до -10° С не нижче F25.

З методів проектування складів асфальтобетону найбільш поширений метод, що включає визначення гранулометричного складу щебеню, піску і наповнювача; вибір співвідношення між мінеральними матеріалами з умови отримання досить щільних сумішей; призначення орієнтовної кількості в'язучого з подальшим її коригуванням пробними замісами і випробуванням зразків.

Дьогтебетони – матеріали, отримані ущільненням суміші дьогтевих в'язучих, заповнювачів і мінерального порошку.

Залежно від в'язкості дьогтю дьогтебетонні суміші поділяють на гарячі і холодні. Для отримання гарячих сумішей використовують окислені дьогті і дьогті, модифіковані добавками полімерів (полівінілхлориду, полістиролу та ін.) марок Д-6 і Д-5, а для холодних – Д-4 і Д-5 (марки дьогтю відрізняються в'язкістю).

Залежно від крупності зерен щебеню дьогтебетони поділяють на грубозернисті (розмір зерен до 40 мм) і дрібнозернисті (менше 20 мм). Збільшення в бетоні кількості щебеню сприяє підвищенню його щільності, водостійкості, корозійної стійкості та стійкості проти стирання. За показниками пористості дьогтебетони бувають щільними (пористість до 5%) і пористими (6...12%). Введення в дьогтебетони мінеральних порошоків, отриманих помелом карбонатних порід, сприяє підвищенню їх щільності, міцності, водо- і морозостійкості.

Показники фізико-механічних властивостей щільних дьогтебетонів повинні відповідати нормам, приведеним у табл.12.16.

Таблиця 12.16

Властивості щільних дьогтебетонів з гарячих сумішей

Показники	Дьогтебетони з сумішей марок	
	I	II
Границя міцності при стиску, при 20° С. МПа не менше не більше	2,2 6,0	1,6 6,0
при 50° С для дьогтебетонів з щебенеми і гравійними сумішей, не менше типів		
Б	0,8	0,6
В	-	0,9
піщаних сумішей	0,9	0,7
Коефіцієнт водостійкості, не менше	0,8	0,6
Набухання, % за об'ємом, не менше	0,7	0,5

12.3. Бітумні і дьогтеві мастики. Рулонні матеріали

Мастики. У групу мастик входять пластичні речовини, що отримують змішуванням органічних в'язучих з тонкодисперсними порошкоподібними або волокнистими наповнювачами. В якості порошкоподібних наповнювачів застосовують тонкомолоті мінеральні речовини - вапняк, доломіт, крейда, тальк, трепел, золу, цемент та ін., як волокнисті наповнювачі - низькі сорти азбесту, мінеральну вату та ін. До складу мастик залежно від призначення та особливостей компонентів може входити від 10 до 70% наповнювачів. Назва мастики зазвичай вказує вид використовуваного в'язучого: бітумна, дьогтьова, резинобітумна та ін.

За способом застосування мастики бувають гарячими та холодними. *Гарячі мастики* застосовують із попереднім розігрівом до 130...180° С. Вони швидко тверднуть в результаті зменшення в'язкості в'язучих при охолодженні, володіють високою водостійкістю і клеючою здатністю. Разом з тим їх застосування пов'язане з рядом труднощів: небезпекою роботи з гарячими матеріалами, підвищеною липкістю, необхідністю обігріву транспортуючих пристроїв та ін. Ці труднощі усуваються при застосуванні холодних мастик, що дозволяють механізувати будівельні роботи, підвищити їх продуктивність і поліпшити умови праці. Крім того, холодні мастики дозволяють отримувати більш тонкий обмазувальний шар і економічно витрачати органічні в'язучі.

Холодні мастики є сумішшю органічних в'язучих, розріджених розріджувачами, або водоемульсійних паст з мінеральними наповнювачами. Як розріджувачів застосовують бензин, лігроїн, уайт-спірит, гас, нафтову олію та ін. Холодні мастики при нормальній температурі середовища застосовують без нагрівання. Їх твердіння відбувається за рахунок випаровування розріджувача.

Залежно від призначення мастики поділяють на покрівельні, гідроізоляційні, герметизуючі, шпаклювальні, футерувальні та ін.

Для *покрівельних мастик*, що використовуються при склеюванні рулонних матеріалів та гідроізоляції покрівель, основними показниками є теплостійкість – мінімальна температура, при якій 2-міліметровий шар мастики, що склеює два зразки пергаменту або толю, не витікає при витримуванні протягом 5 год під кутом 4 і розтяжність – здатність 2-міліметрового шару мастики, нанесеного на рулонний матеріал, не давати при температурі 18...20° С тріщин при повільному згинанні. Теплостійкість вказується при позначенні марки (МБК-Г-55; МБК-Г-75 та ін) і коливається для бітумних мастик від 55 до 100° С.

Мастики характеризуються нормальною клеючою здатністю в тому випадку, коли розщеплення двох склеєних ними зразків пергаменту (толя) відбуватиметься по картону не менше ніж на половині склеєної площі.

З покрівельних мастик найбільш широке поширення отримали бітумні композиції. Властивості бітумних мастик суттєво покращуються в результаті модифікування бітумів різними синтетичними полімерами.

Дігтьові мастики застосовують для наклеювання толевих матеріалів. В'язучими в них є дьогті та їх суміші з полімерами.

Гідроізоляційні мастики застосовують для створення гідроізоляційних обмазок та заповнення деформаційних швів. Найважливішими вимогами до гідроізоляційних мастиків є знижені значення водонасичення і набухання, достатня деформативність.

У табл. 12.17 наведено основні вимоги до гарячих гідроізоляційних асфальтових мастик.

Для штукатурної гідроізоляції і пристрою безрулонних кровель широко застосовуються холодні асфальтові мастики, що отримуються шляхом змішування бітумних паст з мінеральними наповнювачами. Вони мають підвищене водопоглинання в порівнянні з гарячими асфальтовими мастиками, проте з часом процес поглинання води згасає. Достоїнствами холодних асфальтових мастик є підвищена міцність і теплостійкість, можливість високої механізації робіт при використанні

звичайного серійного обладнання (бітумні котли, розчинозмішувачі, розчинонасоси).

Таблиця 12.17

Фізико-механічні показники гідроізоляційних асфальтових мастик

Показник	Категорія теплостійкості		
	I	II	III
Температура розм'якшення, °С	90...105	75...90	60...75
Глибина проникнення голки при +25°С що найменше 0,1 мм	5	10	15
Розтяжність при 25°С не менше, см	0,5	1,5	3
Водонасичення під вакуумом за масою не більше, %	0,5	0,3	0,1
Набухання під вакуумом за об'ємом не більше, %	0,05	0,05	0,05

Рулонні матеріали поставляють у рулонах довжиною 10...30 м. Їх поділяють на основні, одержувані шляхом просочення органічними в'язучими основи (картону, склотканини та ін), і безосновні, що виготовляються прокаткою сумішей в'язучих з наповнювачами. Основні і безосновні рулонні матеріали застосовують для влаштування покрівель і гідроізоляції. Специфічні вимоги, що пред'являються до покрівельних матеріалів, – атмосферо- і теплостійкість, гідроізоляційним – водонепроникність, біостійкість. Покрівля з рулонних матеріалів для будівель промислового та цивільного призначення виконується в три – п'ять шарів у вигляді покрівельного килима, що укладається по суцільному підставі. Для влаштування верхніх шарів застосовують матеріали з покращеними фізико-механічними властивостями, для нижніх – рулонні підкладкові матеріали.

Обклеювальна гідроізоляція з рулонних матеріалів також виконується у вигляді багат шарового покриття і є найбільш поширеною.

Основні рулонні матеріали. Матеріали цієї групи поділяють на *безпокривні* та *покривні*. Перші отримують просоченням основи без подальшого нанесення покривного шару, другі – нанесенням на просочену основу з обох сторін

захисних покривних шарів, що забезпечують підвищені технічні властивості та довговічність матеріалів.

До поширених безпокровних матеріалів відносяться *пергамін* і *гідроізол*, одержувані просоченням основи нафтовими бітумами. Основою для пергаміну є покрівельний картон масою 300 г (П-300) і 350 г (П-350), виготовлений з переробленої суміші ганчір'я, паперової макулатури та деревної волокнистої маси. Його використовують, головним чином, для покрівель тимчасових будов, а також для пароізоляції. Основою для гідроізолу є азбестовий папір. Гідроізол застосовують для ізоляції підземних споруд та підземної частини багатопверхових будівель, антикорозійного захисту металевих трубопроводів (крім теплових мереж), а також для гідроізоляції плоских покрівель.

Поширеними покривними основними матеріалами є *руберойд* і *толь*, одержувані просоченням покрівельного картону відповідно нафтовими бітумами або дьогтями з наступним нанесенням на обидві сторони полотна покривного шару органічних в'язучих з наповнювачами і посипання.

Руберойд залежно від призначення підрозділяється на покрівельний і підкладковий. Перший служить для влаштування верхнього шару покрівельного килима, другий – нижніх шарів покрівельного килима та гідроізоляції конструкцій. Залежно від призначення, марки картону та виду посипання руберойд поділяють на марки (табл.12.18).

Поряд зі звичайним виготовляється *наплавлюваний руберойд*, що приклеюється безогневим способом розчинником за рахунок пластифікації покривного шару або оплавленням за допомогою спеціальних пальників.

Перспективним різновидом наплавлюваного руберойду є *екарбіт*, що отримується шляхом просочення покрівельного картону м'яким нафтовим бітумом з наступним нанесенням на обидві сторони полотна покривних шарів, до складу яких входять бітум, бутил-каучук, індустриальне масло і наповнювач.

Гідроізоляційні властивості рулонних матеріалів суттєво покращуються при заміні покрівельного картону скловолкнистими матеріалами та металевою фольгою.

Таблиця 12.18

Характеристика руберойду

Призначення та марка руберойду	Марка картону	Вид посипання полотна		Площа рулону, м ² (±0,5)
		з лицьового боку	з нижнього боку	
Покрівельний для верхнього шару покрівельного килима:				
РКК-420А	А-420	Крупно-зерниста	Пилевидна	10
РКК-420Б	Б-420	"-	"-	10
РКК-350Б	Б-350	"-	"-	10
РКЧ-350Б	Б-350	Луската	"-	15
Покрівельний для верхнього шару покрівельного килима із захисним шаром:				
РКП-350А	А-350	Пилевидна	"-	15
РКП-350Б	Б-350	"-	"-	15
Підкладковий для нижніх шарів покрівельного килима:				
РПП-300А	А-300	"-	"-	20
РПП-300Б	Б-300	"-	"-	20

В якості основи для *склоруберойду* служить скловолокнисте полотно, що представляє собою нетканий матеріал з хаотично розташованих скляних волокон, склеєних полімерами. При двосторонньому нанесенні на скловолокнисту основу полімер-бітумного в'язучого отримують *армобітеп* – покрівельний та гідроізоляційний матеріал, що відрізняється високою теплостійкістю (не нижче 75⁰ С), гнучкістю, морозостійкістю та незначним водопоглинанням (не більше 0,5% на добу). Армобітеп приклеюють до підстави так само, як і

руберойд, що наплавляється інших видів. На основі алюмінієвої фольги та бітумно-полімерних в'язучих отримують фольгоізол, фольгоруберойд, фольгобітеп та деякі інші рулонні матеріали, призначені для влаштування покрівель та гідроізоляції.

До дьогтьових рулонних матеріалів відносяться толь з крупнозернистою і пісочною посипкою, гідроізоляційний толь з покривною плівкою. Толь застосовують зазвичай для влаштування покрівель тимчасових споруд, для пароізоляції, як підкладковий матеріал і для гідроізоляції фундаментів

Безосновні рулонні матеріали. До безосновних рулонних матеріалів відносяться ізол, бризол, еластобіт та ін. Найпоширенішими безосновними матеріалами є ізол і бризол, що отримуються при використанні резинобітумного в'язучого, наповнювачів та добавок. Порівняно із звичайним руберойдом ізол і бризол мають значно більше подовження вони характеризуються меншим водонасиченням, гниlostійкістю, зберігають гнучкість навіть при негативних температурах.

Ізол застосовують в основному для обклеювальної гідроізоляції стін підвалів, підземних споруд, фундаментів, басейнів. Основне призначення *бризолу* – антикорозійний захист підземних металевих трубопроводів. Приклеюють їх бітумно-гумовими або бітумними мастиками. При експлуатації бітумно-гумових матеріалів слід враховувати їх підвищену повзучість і можливе деформування, особливо на вертикальних поверхнях.

Еластобіт виготовляють з бітумно-полімерного в'язучого. Він відрізняється підвищеною міцністю, гнучкістю, еластичністю, здатністю деформуватися без розриву у великому інтервалі температур (температуростійкість 150⁰ С, температура крихкості в'язучого – 40⁰ С).

13. ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ

Полімерними матеріалами називають матеріали, до складу яких входять високомолекулярні органічні сполуки-полімери. Полімерні матеріали, що здатні набувати задану форму при нагріванні під тиском і зберігати її після охолодження, називають *пластичними масами*.

Полімерні матеріали відрізняє ряд цінних властивостей – порівняно низька густина і теплопровідність, підвищені показники міцності, висока хімічна стійкість, опір стираючим зусиллям, здатність легко і стійко забарвлюватися та ін. Вони характеризуються високою технологічністю, тобто здатністю перероблятися у виробі за допомогою різноманітних технологій з високим рівнем механізації та автоматизації.

Об'єктивна оцінка пластичних мас як будівельних матеріалів потребує обліку і їх негативних особливостей. Для більшості полімерних матеріалів до таких особливостей можна віднести низьку теплостійкість, високий коефіцієнт термічного розширення, підвищену повзучість, здатність спалахувати або зазнавати деструкції під дією вогню. Слід враховувати здатність до деструкції та, як наслідок до старіння, полімерних матеріалів під впливом сонячних променів, підвищеної температури, кисню повітря та інших факторів навколишнього середовища. Важливо враховувати і санітарно-гігієнічні особливості пластмас, можливість виділення деякими з них при експлуатації шкідливих речовин, хоча допустима концентрація останніх зазвичай суворо регламентується стандартами.

Поліпшення технологічних та технічних властивостей полімерних матеріалів, їх техніко-економічних показників досягається введенням наповнювачів, пластифікаторів, стабілізаторів, затверджувачів, пігментів, антипіренів, пороутворювачів та інших компонентів.

Полімерні будівельні матеріали класифікують за рядом ознак: видом полімеру (полівінілхлоридні, поліетиленові, поліпропіленові і т.д.), способом виробництва (екструзійні, ливарні, каландрові і т.д.), фізичним станом (жорсткі, м'які,

еластичні), призначенням (покрівельні, гідроізоляційні, теплоізоляційні, для підлоги та ін.).

13.1. Структура та способи отримання полімерів

Структура полімерів. Структура полімерів визначається будовою макромолекул та характером їх взаємного укладання (надмолекулярна структура).

Головна особливість будови полімерних сполук – наявність ланцюгових молекул, у яких послідовно пов'язано велику кількість атомів (рис.13.1). Атоми в ланцюгах з'єднуються між собою міцними хімічними зв'язками довжиною $1...1,5 \cdot 10^{-10}$ м. Між ланцюгами діють значно слабші міжмолекулярні сили на відстанях близько $3...4 \cdot 10^{-10}$ м. У сітчастих (просторових) полімерах між ланцюгами є хімічні зв'язки.

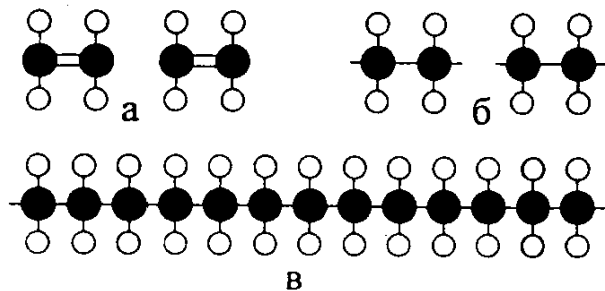


Рис.13.1. Структурна схема утворення молекули поліетилену:
а – молекула етилену; б – мономер поліетилену; в – молекула поліетилену

Залежно від характеру розташування ланок ланцюгів розрізняють *регулярні* та *нерегулярні* полімери (рис.13.2). Для перших характерне монотонне чергування ланок, певний порядок їх розташування у просторі (*стеререгулярність*).

Нерегулярність ланцюга може бути обумовлена також різним ступенем розгалуженості та безладним чергуванням мономерів різного хімічного складу.

Структура полімерів, для якої характерне періодичне повторення в головному ланцюзі сусідніх або відокремлених однієї від іншої груп

$$\begin{array}{c} \text{A} \\ | \\ -\text{C}-\text{A}\neq\text{B} \\ | \\ \text{B} \end{array}$$
 називається *ізотактичною*, структура з нерегулярним розташуванням вказаних груп – *атактичною* (рис.13.3).

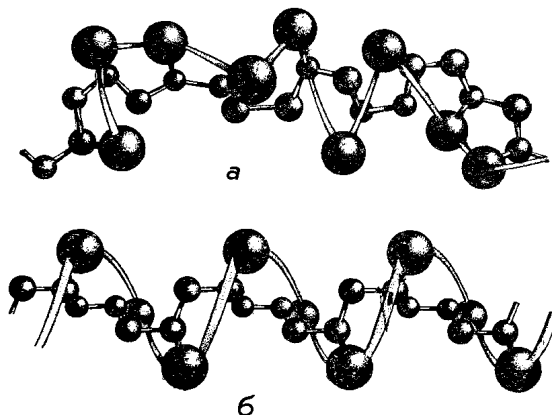


Рис. 13. 3. Схематичне зображення ділянки ланцюга поліпропілену: а – атактичного; б – ізотактичного

Число ланок у ланцюзі називається *ступенем полімеризації* (n). Добуток ступеня полімеризації (n) на молекулярну масу ланки (M_n) дорівнює молекулярній масі полімеру:

$$M_n = nM_n. \quad (13.3)$$

Для отримання будівельних матеріалів використовують переважно високомолекулярні речовини (високополімери) з молекулярною масою $10^4 \dots 10^6$.

Макромолекули полімерів можуть бути побудовані з мономерів, однакових і різних за хімічною будовою (гомополімери та сополімери).

Залежно від особливостей будови ланцюгів розрізняють лінійні, розгалужені та сітчасті або просторові полімери (рис.13.4). У макромолекулах полімерів поряд з головним ланцюгом є відгалуження (бічні ланцюги). Сітчасті полімери побудовані з ланцюгів, з'єднаних один з одним у тривимірну сітку. Якщо головні ланцюги полімерів побудовані з однакових атомів, наприклад атомів вуглецю, сірки, фосфору і т.п., їх називають *гомоланцюговими*. З гомоланцюгових найбільш поширені карболанцюгові полімери, головні ланцюги макромолекул яких побудовані з атомів вуглецю. *Гетероланцюгові* полімери мають основні ланцюги, що складаються з різних атомів.

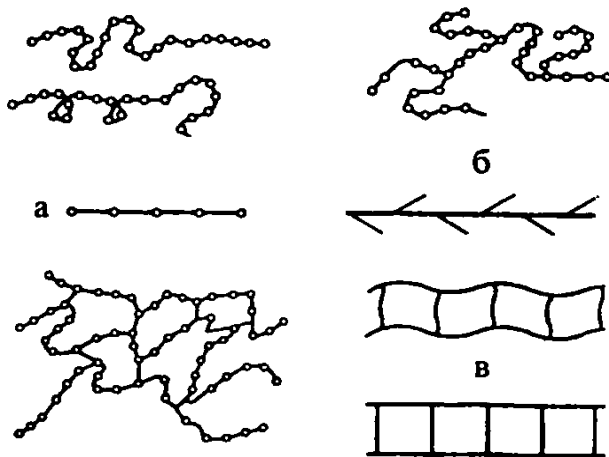


Рис.13.4. Схеми різних видів полімерів:
а – лінійні; б – розгалужені; в – просторові

Полімери можуть бути в рідкому або твердому стані. Твердому агрегатному стану відповідають кристалічний або аморфний фазовий стан.

Кристалічна структура полімеру утворюється за наявності тривимірного порядку як у розташуванні ланцюгів, так і у розташуванні окремих ланок (рис.13.5). У цьому випадку будову впорядкованих ділянок можна характеризувати параметрами елементарної комірки так, як і для низькомолекулярних кристалів.

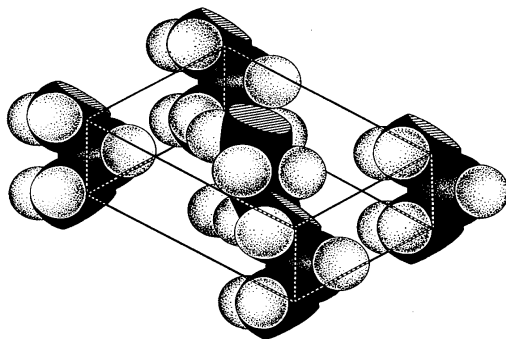


Рис.13. 5. Розташування ділянок макромолекул поліетилену в елементарній комірни кристала

При кристалізації полімерів виникає велика різноманітність надмолекулярних структур. Найбільш характерним є виникнення в полімерному розплаві дрібнокристалічної або *сферолітної структури* (рис.13.6).

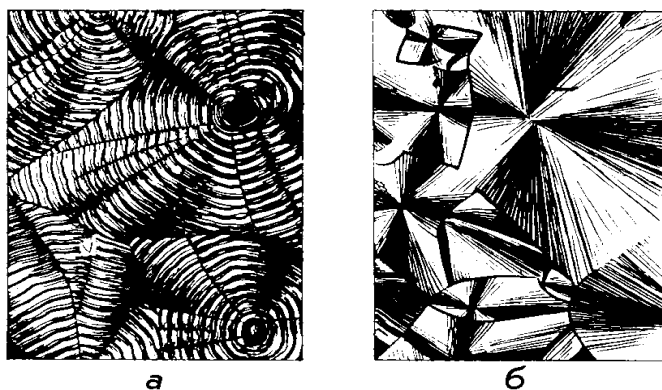


Рис.13.6. Різні типи сферолітів: а – кільцевий; б – радіальний

Загальний ступінь кристалічності різних полімерів коливається від 10 до 90%. Ця характеристика має важливе значення для полімерів, оскільки впливає на технологічні параметри переробки їх у виробі.

Здатність полімерів до кристалізації залежить від їхньої хімічної будови, енергії міжмолекулярної взаємодії, регулярності та гнучкості ланцюгів та інших факторів. Кристалізуватися можуть лише полімери з досить гнучкими ланцюгами у певному інтервалі температур.

Для аморфної структури полімерів характерна відсутність упорядкованості та при прояві її лише для близько розташованих макромолекул. Залежно від температури аморфні полімери можуть перебувати в склоподібному, високоеластичному та в'язкотекучому стані.

У *склоподібному* стані в молекулах полімеру коливаються лише атоми, що входять до складу ланцюга. *Високоеластичний* стан характеризується коливальним рухом ланок (кружилні коливання), внаслідок якого ланцюг полімеру набуває здатності згинатися. При *в'язкотекучому* стані макромолекули полімеру повністю починають рухатися.

При нагріванні аморфний полімер послідовно переходить із склоподібного у високоеластичний, а потім у в'язкотекучий стан, при охолодженні всі три стани проходяться полімером у зворотному порядку (рис.13.7.). Середня температура переходу зі склоподібного у високоеластичний стан називається *температурою склування* T_c , з високоеластичного у в'язкотекучий стан – *температурою текучості* T_t . Склоподібний полімер можна охолодити до такої температури, коли він легко розбиватиметься при ударі. Така температура називається *температурою крихкості* $T_{кр}$.

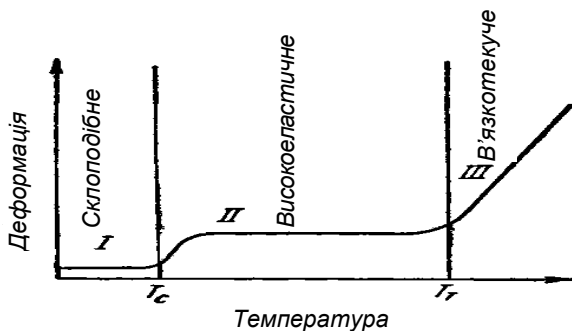


Рис.13.7. Термомеханічна крива полімеру

Кожен фізичний стан полімеру має певне значення для його переробки або застосування. Полімери, що знаходяться при звичайній температурі у склоподібному стані або незначною мірою закристалізовані, є жорсткими матеріалами (*пластики*). Для пластичних мас температури склування повинні на 60...80°C перевищувати температуру експлуатації. Полімери, що знаходяться у високоеластичному стані – *еластомери* – зазвичай застосовуються для отримання гумових виробів. У в'язкотекучому стані полімери можна переробляти у вироби.

Основними факторами структури полімерів, що впливають на їх властивості, є довжина макромолекулярного ланцюга, яка характеризується молекулярною масою та ступенем полімеризації, особливості хімічної будови мономерної одиниці, її розміщення в ланцюзі, полідисперсність, стереорегулярність, ступінь "зшивання" та ін. Молекулярна маса полімерів значною мірою визначає їх механічні властивості (міцність при розриві, еластичність, температурну границю текучості, втомлювальну міцність та ін.) (рис.13.8). Зі збільшенням ступеня полімеризації міцність матеріалу спочатку підвищується, а потім при $n \approx 600$ набуває постійного значення.

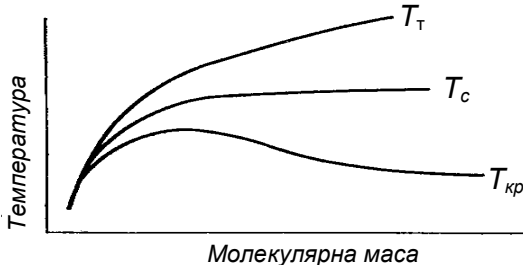


Рис.13.8. Залежність температури текучості (T_T), склування (T_c), крижкості ($T_{кр}$) від молекулярної маси полімеру

Зі збільшенням молекулярної маси підвищується температура плавлення, зменшується розчинність, підвищується в'язкість розчинів, збільшується еластичність і міцність полімерів, а інколи підвищується їх жорсткість. Поняття молекулярної маси для полімерів порівняно з низькомолекулярними сполуками ускладнюється їх полідисперсністю. Полімери складаються із суміші макромолекул, що відрізняються за масою та розмірами, і враховують зазвичай середню молекулярну масу.

Завдяки значній довжині при невеликих поперечних розмірах лінійні молекули здатні згинатися. Гнучкість виявляється в тому, що окремі ділянки макромолекул можуть повертатися по відношенню до інших ділянок навколо зв'язків, що є осями обертання. Середня величина ділянки, що здійснює рух, називається сегментом і є мірою гнучкості макромолекул. В результаті руху сегментів макромолекули приймають різні форми, що називаються *конформаціями*.

Перехід макромолекул з однієї конформації в іншу відбувається за досить інтенсивного теплового впливу. Здатність окремих молекул та їх сегментів до взаємного переміщення обумовлює повзучість полімерних матеріалів, підвищену температурну деформативність та усадку при затвердінні. Оборотна зміна форми гнучких молекул під впливом механічної дії визначає еластичність полімерів.

Рухомість макромолекул можна зменшити зниженням температури або утворенням сітчастої структури. Чим гущіша

"сітка", тим менша текучість і вища міцність матеріалу. Таку структуру можна утворити просторовою "зшивкою" молекул при дії на формувальні маси тиску та температури. Навіть скручування ланцюгів під дією зовнішніх впливів значно зменшує їх переміщення один відносно одного, що позначається особливо при короткочасних напруженнях.

Відповідно до молекулярно-кінетичних уявлень про механізм руйнування полімерів підвищення температури супроводжується збільшенням кінетичної енергії ланок ланцюгових молекул і зменшенням числа міжмолекулярних зв'язків, що несуть навантаження.

Великий вплив на механічні властивості полімеру мають розміри та форма надмолекулярних структур. Наприклад, за різної тривалості прогріву поліпропілену виходять зразки, що мають сфероліти різних розмірів. Зразки з малими сферолітами мають більш високу міцність і хороші еластичні властивості. Збільшення розміру сферолітів призводить до підвищення крихкості та зниження міцності. Є крихкими та руйнуються при ударі полімери з глобулярною структурою.

Одним із поширених способів зміцнення полімерних матеріалів є орієнтація ланцюгів та надмолекулярних структур. Таким способом може бути витяжка матеріалу у процесі його переробки. В орієнтованих полімерах збільшується міжмолекулярна взаємодія і для руйнування потрібний розрив великої кількості хімічних зв'язків. Орієнтовані полімери мають анізотропію механічних властивостей. На відміну від міцності відносно подовження при розриві орієнтованого зразка у напрямку орієнтації завжди менше, ніж у перпендикулярному напрямку. Це пояснюється меншою гнучкістю попередньо розпрямлених ланцюгів.

Структура полімерів активно впливає на їхню хімічну та термічну стійкість. На відміну від полімерів з вуглеводневими ланцюгами гетероланцюгові полімери нестійкі до дії кислот та лугів, вони можуть руйнуватися навіть водою за підвищеної температури. Нестійкі до окислюючих кислот і до лугів полімери з розгалуженою структурою (поліефіри, фуранові смоли). У розгалужених полімерів зв'язки між бічними

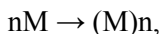
ланцюгами і головним ланцюгом менш міцні ніж зв'язки головного ланцюга. Тому розгалужені полімери завжди менш термостійкі, ніж нерозгалужені. Ізотактичні полімери більш термостійкі ніж атактичні.

Способи отримання полімерів. Сировиною для отримання синтетичних полімерів служать в основному природний газ, а також продукти нафтового походження та вуглепереробки (продукти коксування та газифікації кам'яного вугілля).

Залежно від типу хімічних реакцій, що лежать в основі отримання синтетичних полімерів, їх поділяють на полімеризаційні та поліконденсаційні.

Полімеризацією називають процес поєднання молекул вихідних низькомолекулярних речовин – мономерів з утворенням високомолекулярних речовин, що не супроводжується виділенням побічних продуктів.

Загальна схема реакції полімеризації:

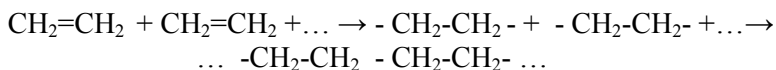


де М – молекула мономеру;

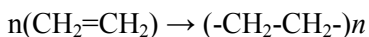
M_n – макромолекула, що складається з n мономерних ланок;

n – ступінь полімеризації.

Мономерами, що вступають в реакцію полімеризації, зазвичай служать сполуки з кратними зв'язками (подвійними, потрійними) або сполуки, що мають циклічну будову. Наприклад, реакція утворення поліетилену відбувається в результаті роз'єднання подвійних зв'язків ненасиченого вуглеводню – етилену $CH_2=CH_2$ з наступним поєднанням утворених ланок $-CH_2-CH_2-$:



Скорочено рівняння цієї реакції записується так:



Реакції полімеризації починаються зі збудження мономерів та утворення активних центрів. Розрізняють

радикальну та іонну полімеризацію. У першій активними центрами є вільні радикали тобто мономери, що мають вільні ненасичені зв'язки, у другій – іони.

Залежно від способу утворення вільних радикалів (в реакції синтезу поліетилену, наприклад, це – $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), полімеризація може бути термічною, фотохімічною, радіаційною, хімічно ініційованою. Остання найпоширеніша і відбувається під впливом хімічних сполук – *ініціаторів*. До таких сполук, кількість яких при полімеризації зазвичай становить 0,1-1% від маси мономерів, належать, наприклад, перекиси, гідроперекиси різних речовин, азо- і діазосполуки. Ці сполуки легко розпадаються із утворенням вільних радикалів.

При іонній полімеризації застосовують спеціальні каталізатори, що сприяють утворенню активних центрів у вигляді катіонів або аніонів.

На практиці використовують полімеризацію в газовій фазі, блоці, розчині, емульсії або суспензії. Полімеризації у газовій фазі піддаються газоподібні мономери, наприклад, етилен. Реакція проводиться під високим тиском у присутності ініціаторів. Полімеризацію в блоці проводять у масі мономеру не використовуючи розчинники, а полімер утворюється у вигляді твердого блоку або розплаву. Полімеризація в розчині може проводитись при використанні розчинників, які розчиняють як мономер, так і полімер або розчиняють лише мономер. У першому випадку полімер утворюється у вигляді розчину, у другому випадку осад і відфільтровується.

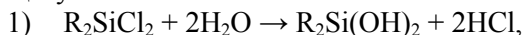
Емульсійна та суспензійна полімеризація є найбільш поширеним способами одержання полімерів. Мономер диспергують у воді з добавкою ініціаторів та емульгаторів.

Полімеризація – один із основних методів синтезу полімерів. З її допомогою одержують полімери, що мають широке застосування для отримання будівельних виробів – поліетилену, полістиролу, полівінілхлориду, поліакрилатів та ін.

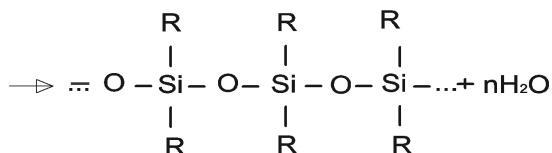
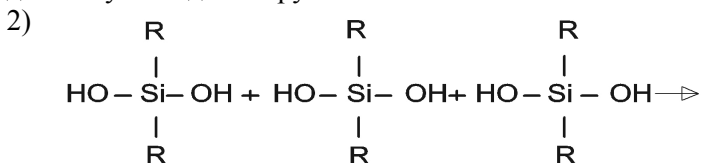
Поліконденсацією називається процес утворення полімеру, що супроводжується одночасним виділенням будь-якої низькомолекулярної речовини (води, аміаку, галогідоводню та ін). При реакції поліконденсації на відміну від полімеризації

склад вихідного мономеру не відповідатиме складу елементарної ланки полімеру.

Наприклад, при отриманні кремнійорганічних полімерів (поліорганосилоксанів) вихідні речовини – алкілхлорсилани R_nSiCl_m піддаються гідролізу, а продукти гідролізу – поліконденсації. Нижче наводиться одна з можливих схем процесу:



де R – вуглеводнева група атомів



Поліконденсація може здійснюватися в розплаві, розчині, емульсії, суспензії, твердій фазі як у присутності, так і без каталізаторів. Найбільш поширені перші два способи поліконденсації. Поліконденсацією в розплаві одержують полімери з температурою плавлення до 300° С (поліефіри, поліаміди та ін.). Поліконденсацію в розчині застосовують, коли вихідні компоненти і полімер, що утворюється, нестійкі при температурі плавлення. Як правило, продукти поліконденсації (поліконденсати) мають меншу молекулярну масу, порівняно з продуктами полімеризації.

З поліконденсаційних полімерів для отримання будівельних виробів застосовують в основному феноло- та аміноальдегідні, поліефірні, фуранові, епоксидні та кремнійорганічні полімери.

13.2. Основні види синтетичних полімерів

Слово *полімер* походить від грецького слова *polimeres* – складений із багатьох частин. Молекула полімеру складається з великої кількості атомних угруповань, які мають однакову будову та з'єднані між собою ковалентними зв'язками. Такі угруповання називаються *елементарними ланками* чи *структурними одиницями*.

Величина ступеня полімеризації може змінюватися у широких межах – від кількох одиниць до 5000...10000 і навіть більше. Полімери з високим ступенем полімеризації називаються *високополімерами*, з низьким – *олігомерами*.

Залежно від рівня полімеризації з одного й того ж мономеру можна отримати речовини з різними властивостями. Так поліетилен з коротким ланцюжком ($n=20$) є рідиною, що має змащувальні властивості. Поліетилен з довжиною ланцюжка в 1500...2000 ланок є твердим, гнучким пластичним матеріалом, з якого можна виготовляти плівку, еластичні труби тощо. Поліетилен з довжиною ланцюжка в 5000...6000 ланок теж твердий, але жорсткіший матеріал.

В.В.Коршак та Е.І.Барг запропонували класифікувати пластичні маси залежно від хімічної природи та способу отримання полімерів на чотири класи:

Клас А. На основі високомолекулярних сполук, отриманих ланцюговою полімеризацією: поліетилен високого та низького тиску, поліпропілен, полістирол, полівінілхлорид, поліізобутилен, вініпласт та ін.

Клас Б. На основі полімерів, отриманих поліконденсацією та ступінчастою полімеризацією: феноласти з різними наповнювачами (преспорошки, текстоліти, склотекстоліти та ін), аміноласти, ефіроласти, поліаміди, епоксидласти, композиції на основі кремнійорганічних смол та ін.

Клас В. На основі хімічно модифікованих природних полімерів: похідні целюлози (целулоїд, етролі), галаліт, каучук та ін.

Клас Г. На основі природних бітумів та дьогтю, отриманих шляхом деструктивної чи простої перегонки таких органічних речовин як нафта, кам'яне вугілля.

Полімери класів А та Б є основними у виробництві пластмас, класу В – мають обмежене застосування для цієї мети, класу Г – для виробництва пластмас важливого значення не мають.

Залежно від поведінки при нагріванні розрізняють термопластичні та термореактивні полімери.

Термопластичні полімери (термопласти) мають лінійну або розгалужену будову молекул і здатні оборотно змінюватися при багаторазовому нагріванні та охолодженні – розм'якшуватися і тверднути, набувати пластичності і повертатися в жорсткий стан, плавитися і тверднути без зміни основних властивостей. До них належать полімери класів А, В, Г і деякі полімери класу Б (наприклад: новолачні фенолоформальдегідні).

Термореактивні полімери (реактопласти) мають просторову структуру макромолекули. При нагріванні і навіть при нормальних температурах “на холоді” такі полімери переходять у неплавкий і нерозчинний стан. До них належить більшість полімерів класу Б.

До основних полімерів класу А, що використовуються у виробництві будівельних матеріалів, належать: поліетилен, поліпропілен, поліізобутилен, полістирол, полівінілхлорид, полівінілацетат, поліакрилати та іденкумаронові полімери.

Поліетилен – полімер етилену $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, безбарвного газу, що одержують термічним розпадом вуглеводнів (часто суміші етану та пропану при температурі 800°C) або піролізом рідкої нафтової сировини.

Існує три методи полімеризації етилену: при високому, низькому та середньому тиску. Макромолекули нормальної лінійної будови утворюються при низькому тиску, при високому – вони мають менш регулярну будову, що впливає на ступінь кристалічності, густину, температуру плавлення, твердість та ін. Поліетилен отриманий при низькому та середньому тиску, відрізняється більшою густиною, міцністю, жорсткістю та

підвищеною теплостійкістю. Поліетилен високого тиску є м'якшим та еластичнішим матеріалом.

Метод полімеризації етилену при високому тиску (110...150 МПа) та підвищеній температурі (180...250° С) з використанням кисню як ініціатора процесу полімеризації є основним у виробництві поліетилену з низькою густиною ($\rho=910...939 \text{ кг/м}^3$) та молекулярною масою 10000...45000.

При тривалій дії статичних навантажень поліетилен деформується. Вироби з поліетилену, які тривалий час перебувають у напруженому стані, можуть розтріскуватися. Зі збільшенням молекулярної маси, зменшенням ступеня кристалічності та полідисперсності стійкість до розтріскування поліетилену зростає.

Залежно від властивостей та призначення поліетилен випускають різних марок. Показники основних фізико-механічних властивостей поліетилену високого, середнього та низького тиску наведені у табл.13.1.

З підвищенням густини поліетилену його температура плавлення збільшується. Вироби з поліетилену низької густини можуть експлуатуватися при температурах до 60° С, а з поліетилену високої густини – до 100° С. Поліетилен стає крихким лише при -70° С, тому вироби з нього можуть використовуватись у суворих кліматичних умовах. Для поліетиленових виробів характерні висока водостійкість, добрі діелектричні властивості. При кімнатній температурі поліетилен практично не розчиняється у жодному з органічних розчинників. При температурах вище 70...80° С він набухає та розчиняється в бензолі та хлорованих вуглеводнях. Поліетилену притаманні висока хімічна міцність та біологічна інертність. До недоліків поліетилену слід віднести низькі теплостійкість та твердість, горючість та слабку адгезію до мінеральних матеріалів, здатність до старіння. З метою захисту від старіння в поліетилен вводять наповнювачі та стабілізатори.

Таблиця 13.1

Фізико-механічні властивості поліетилену

Властивість	Поліетилен високого тиску (ПЕВТ)	Поліетилен низького (ПЕНТ) та середнього (ПЕСТ) тиску
Границя міцності, МПа: на розтяг при згині	9,8...16,7 11,8...16,7	21,6...32,4 19,6...39,2
Відносне видовження при розриві, %	500... 600	300... 800
Модуль пружності на розтяг, МПа	147... 245	540... 981
Модуль пружності на згин, МПа	118... 255	636... 735
Твердість за Брінелем, МПа	13,7...24,5	44,2...63,8
Кількість перегинів плівки на 180 град.	3000	1500... 2000
Температура плавлення, °С	105... 108	120... 130
Теплостійкість, °С	108... 115	120... 135
Питома теплоємність при 25 ⁰ С, кДж/кг·°С	1,9... 2,5	1,9... 2,4
Теплопровідність, Вт/м·К	0,29	0,42
Термічний коефіцієнт лінійного розширення в інтервалах 0...100 °С, 1/°С.	(2,2...5,5)·10 ⁻⁴	(1...6)·10 ⁻⁴
Температура крихкості, °С	-80...-120	-70...-150

Поліетилен низької густини (ПЕВТ) використовують для виготовлення гідроізоляційних плівок і плит, труб та арматури до них, профілів, болтів, бачків та ін. Поліетилен високої густини (ПЕНТ) та (ПЕСТ) використовують для виготовлення високоміцних виробів. Це профілі, блоки, листи, плівки, отримані методом роздування; технічні вироби, які виготовляють методами екструзії, видуванням або литтям під тиском.

Поліпропілен $[-CH_3CH-CH_2-]_n$ отримують полімеризацією газу пропілену $CH_3CH=CH_2$, що виділяється з продуктів крекінгу нафти або з інших нафтопродуктів.

Поліпропілен має більш високу теплостійкість, ніж поліетилен низької та високої густини. Термічний коефіцієнт лінійного розширення в інтервалі температур 30...120° С для нього нижчий, ніж для поліетилену високого тиску. Поліпропілен меншою мірою, ніж поліетилен розтріскується під дією агресивних середовищ. Одним з важливих недоліків цього полімеру є невисока морозостійкість (-30° С), у цьому відношенні він поступається поліетилену. З поліпропілену виготовляють труби, плівку, листи, вентиляційні решітки та санітарно-технічне обладнання.

Поліізобутилен $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-]_n$ являє собою продукт полімеризації ізобутилену $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ – газу, який отримують піролізом бутанбутиленових фракцій, що є побічними продуктами крекінгу нафти або шляхом дегідратації ізобутилового спирту, – еластичний каучукоподібний матеріал або рідина білого або світло-сірого кольору. На відміну від каучуків, поліізобутилен не здатний до реакції вулканізації ("зшивання" макромолекул), оскільки його молекулярні ланцюги є насиченими.

Поліізобутилен має низку цінних властивостей, він стійкий до агресивних середовищ і стійкий навіть до дії "царської горілки". За нормальної температури на нього не діють нижчі спирти, кетони, складні ефіри та інші полярні розчинники. Проте він порівняно легко розчиняється в нафтових ароматичних вуглеводнях та мінеральних оліях, набухає у жирах та рослинних оліях.

Позитивною особливістю поліізобутилену є його здатність сприймати різні наповнювачі у значній кількості – до 90%. Введення активних наповнювачів (сажа, графіт, тальк) збільшує міцність та жорсткість композицій, зменшує їхню текучість.

У будівництві поліізобутилен використовують для виготовлення рулонних та листових гідроізоляційних матеріалів, герметиків, клеїв, кислотостійких замазок, як матеріал для захисних покриттів шляхом розпилення. Використовують його також як антикорозійний матеріал при будівництві хімічних підприємств у вигляді футерувальних листів.

Полістирол $[-C_6H_5CH-CH_2-]_n$ є полімером стиролу $C_6H_5CH=CH_2$ – безбарвної рідини, нерозчинної у воді, яку одержують каталітичним дегідруванням етилбензолу.

За нормальної температури полістирол має вигляд твердого пружного тіла, при $80...90^\circ C$ починає виявляти еластичність.

Основним методом переробки є лиття під тиском при температурі $180...220^\circ C$. Використовуються також методи екструзії та пресування.

Основні будівельні матеріали з полістиролу та його сополімерів – це плитки та листи для облицювання стін, тепло-звукоізоляційні пінопласти, вентиляційні решітки, раковини, латексні фарби, емалі та інші вироби.

Полівінілхлорид $[-CH_2-CHCl-]_n$ – полімер вінілхлориду $CH_2=CHCl$, який отримують гідрохлоруванням ацетилену або піролізом дихлоретану. Властивості полівінілхлориду (табл.13.2) можна змінювати в широких межах шляхом введення різних добавок (пластифікаторів, наповнювачів та ін.), а також хімічної модифікації.

Таблиця 13.2

Основні властивості пресованого полівінілхлориду

Густина, $кг/м^3$	1380... 400
Температура розпаду, $^\circ C$	140... 70
Теплостійкість, $^\circ C$	50...70
Термостабільність при $165^\circ C$, хв.	37...60
Температура склування, $^\circ C$	+ 85
Питома теплоємність, Дж/ $кг^\circ C$	1,340...2,140
Коефіцієнт теплопровідності, $Вт/м^\circ C$	0,162
Коефіцієнт лінійного термічного розширення, $1/^\circ C$.	$7 \cdot 10^{-5}$
Водопоглинання за 24 години, %	0,4... 0,6
Границя міцності, МПа:	
при стиску	78...80
при розтягу	50...60
при згині	80... 120
Подовження при розриві, %	10...50
Твердість за Брінелем, МПа	150... 160
Ударна в'язкість, $кДж/м^2$	100... 175

У виробі полівінілхлорид переробляють вальцюванням, екструзією, литтям під тиском, пресуванням, промазним методом після попереднього перетворення в пасту.

Основними недоліками полівінілхлориду є невисока стійкість до впливу тепла та світла, різке зниження міцності з підвищенням температури, а також текучість під впливом тривалого навантаження. Температурна межа експлуатації полімеру встановлена до 60° С. Для розширення меж використання полімеру при його отриманні вводять термостабілізатори, для покращення пластичних та еластичних властивостей використовують пластифікатори, що підвищують морозостійкість.

У виробництві будівельних матеріалів полівінілхлорид використовують для виготовлення лінолеумів, плиток для підлоги, плінтусів, накладок для сходів, поручнів, труб, фітінгів, оздоблювальних та гідроізоляційних плівок, пінопластів, пустотних профілів, для отримання лаків та фарб, клеїв, килимових виробів. Хлоруванням полівінілхлориду в розчиннику виготовляють *перхлорвініл*, який легко розчиняється у багатьох органічних розчинниках, йому властива висока адгезія до металу. Перхлорвініл застосовується у виробництві лаків та фарб, а також синтетичних килимових матеріалів. Перхлорвінілові клеї використовують для склеювання виробів із полівінілхлориду.

Полівінілацетат $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3)-]_n$ – полімер вінілацетату, який одержують синтезом з ацетилену та оцтової кислоти.

У будівництві полівінілацетат використовують зазвичай у вигляді водної дисперсії. Як емульгатори застосовують мила, полівініловий спирт, метилцелюлозу.

Полівінілацетатна дисперсія використовується як в'язуче водоемульсійних фарб, полімерцементних та полімерних розчинів та бетонів. Завдяки високим адгезійним властивостям до більшості матеріалів полівінілацетат широко використовується для отримання клеїв та мастик, у виробництві миючих шпалер.

Поліакрилати – полімери похідних акрилової та метакрилової кислот: ефірів, амідів, нітрилів.

Найбільше застосування у будівництві отримав поліметилметакрилат (органічне скло) $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3-]_n$. Цінні властивості цього полімеру – висока прозорість, безбарвність, світло- та атмосферостійкість, легке забарвлення у різні кольори при введенні барвників. Поліметилметакрилат добре розчиняється в ацетоні, дихлоретані та деяких складних ефірах, не розчиняється у воді, спиртах, алифатичних вуглеводнях, стійкий до розведених кислот та лугів.

Поліметилметакрилат менш крихкий, ніж силікатне скло, він пропускає 91...92% променів видимої частини спектру, не менше 73% ультрафіолетових променів (віконне скло лише 0,6%) і більшу частину інфрачервоних променів, має хороші діелектричні властивості, стійкий до старіння у природних умовах.

Інденкумаронові полімери – це суміш продуктів полімеризації індену C_9H_8 та кумарону $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$ – безбарвних масляних рідин, які містяться у сирому бензолі, продуктах нафтопереробки та інших видах сировини. Оскільки за властивостями вони близькі та їх важко розділити, то полімер отримують зазвичай із їхньої суміші.

Показники механічних властивостей цих полімерів порівняно низькі: границя міцності на стиск – 2,0...2,5 МПа, на розтяг – 0,8...1,0 МПа.

Пластифіковані інденкумаронові полімери застосовують для виготовлення плиток підлоги (їх називають азбестосмоляними або азбестокумароновими). Поєднуючи полімери з синтетичними каучуками, виготовляють клеючі мастики для плиток і лінолеуму. Інденкумаронові смоли використовують також для виготовлення лаків, фарб, емалей. Для поліпшення клеючих властивостей інденкумаронові полімери модифікують полістиролом і поліефірами.

До основних полімерів класу Б, що використовуються у виробництві будівельних матеріалів, належать карбамідоформальдегідні, меламіноформальдегідні, фенолоальдегідні,

поліуретанові, поліефірні, епоксидні та кремнійорганічні полімери.

Карбамідоформальдегідні полімери – це продукти поліконденсації карбаміду $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ та формальдегіду CH_2O .

Карбамідоформальдегідні полімери виготовляють у вигляді водних розчинів та емульсій, а також у вигляді порошку. Вони безбарвні, їх відрізняє висока адгезія, особливо до деревини.

Карбамідоформальдегідні полімери тверднуть на холоді та при нагріванні. Прискорювачами холодного затвердіння є щавлева, фталева, фосфорна кислоти, кислі солі та ефіри. У виробництві деревностружкових плит використовують полімери гарячого тверднення. Під час пресування плити нагрівають до 100°C і вище. Як затверджувачі найчастіше використовують хлорид або сульфат амонію. Кількість затверджувача зазвичай становить 0,5...2% маси рідкого полімеру.

Карбамідоформальдегідні полімери важко спалахують, стійкі до ряду органічних розчинників, їх об'єднують висока теплостійкість та світлостійкість. За механічними властивостями, водо- та кислотостійкості карбамідоформальдегідні полімери поступаються фенолоформальдегідним, але вони дешевші. Полімери холодного тверднення менш міцні та водостійкі ніж гарячого.

Карбамідоформальдегідні полімери застосовують при виготовленні прес-матеріалів, шаруватих пластиків, покриттів, клеїв, деревностружкових плит і клеєних будівельних конструкцій.

Меламіноформальдегідні полімери – це продукти поліконденсації меламіну $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$ з формальдегідом CH_2O .

За технічними властивостями меламіноформальдегідні полімери перевершують карбамідоформальдегідні. Вони мають більшу твердість, міцність, теплостійкість, водо- та світлостійкість, не піддаються деструкції при нагріванні до 200°C , не токсичні, добре поєднуються з іншими полімерами. Суміші меламіноформальдегідних, фенолоформальдегідних та інших полімерів спільно з деревним шпоном, тканиною та папером

використовують для виготовлення облицювальних плит, склопластиків.

Модифіковані меламіноформальдегідні полімери широко використовують (у вигляді розчину в бутиловому спирті, толуолі та ін.) як лаки холодного та гарячого сушіння. У поєднанні з нітроцелюлозою їх широко використовують для отримання антикорозійних, еластичних нітролаків, стійких до високих температур, що надають виробам блиск і стійкість до кольору. Ними покривають меблі та різні столярні вироби.

Меламіноформальдегідні полімери застосовують для отримання водостійкого паперу, з них виготовляють клей, що використовується в деревообробній та фанерній промисловості.

Фенолоальдегідні полімери отримують реакцією поліконденсації фенолу C_6H_5OH з альдегідами (формальдегідом CH_2O , фурфуролом $C_5H_4O_2$, лігніном тощо).

При взаємодії фенолу з формальдегідом залежно від їхнього мольного співвідношення та характеру каталізатора утворюється два типи полімерів: термопластичні (новолачні) та термореактивні (резольні). Новолачні та резольні стани полімерів можуть бути оборотними.

Новолачні полімери – це тверді продукти від світло-до темно-коричневого кольору, густиною $1200...1220 \text{ кг/м}^3$ та температурою плавлення $100...120^0 \text{ C}$. Новолаки не твердіють при тривалому зберіганні та при нагріванні до 200^0 C . Для переведення їх у неплавкий стан вводять уротропін у кількості $10...15\%$. Новолачні полімери добре розчиняються в ацетоні, метиловому та етиловому спиртах, не розчиняються в ароматичних вуглеводнях. За тепло- та хімічною стійкістю, деякими іншими властивостями новолачні полімери близькі до резолів і можуть бути перетворені в них обробкою $30...40\%$ розчином формальдегіду, а також введенням затверджувача – уротропіну.

Новолачні фенолоформальдегідні полімери застосовують для отримання пінопластів, ізоляційних мастик, спиртових лаків та політур, а також як пресовані матеріали та суміші з наповнювачами для виготовлення різноманітних виробів.

Резольні полімери характеризуються більш високими показниками водо- та хімічної стійкості, ніж новолачні, їх застосовують у виробництві паперово- та деревношпунтових пластиків, фанери, текстоліту, склопластиків, сотових пластів, клеїв, лаків та інших виробів.

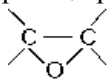
Поліуретанами називають продукти взаємодії діізоціанатів із спиртами. Ці полімери характеризуються високими показниками механічних властивостей: границя міцності на стиск 80...85 МПа, на розтяг 50...60 МПа, ударна в'язкість $5 \cdot 10^4$ Дж/м².

У виробництві будівельних матеріалів поліуретани використовують для виготовлення клеїв, антикорозійних лаків, ізоляційних плівок, герметиків, теплозвукоізоляційних пінопластів.

Полієфіри – полімери, які одержують взаємодією багатоосновних кислот з багатоатомними та ненасиченими спиртами. Замість деяких кислот використовують їх ангідриди. Залежно від спиртів утворюються насичені або ненасичені полієфіри. З насичених полієфірів у будівництві найбільш широке застосування отримали алкідні полімери, а з ненасичених – полієфірмалеїнати та полієфіракрилати.

Алкідні полімери отримують при взаємодії гліцерину та етиленгліколю з фталевим ангідридом. Алкідні полімери крихкі, мають обмежену розчинність. Їх модифікують каніфоллю, яка надає їм здатність поєднуватися з маслами та жирними кислотами та набувати підвищеної тепло- та атмосферостійкості. Алкідні полімери випускаються у вигляді розчинів і використовують у виробництві лінолеуму, лаків, емалей, клеїв.

Епоксидні полімери – це речовини, що утворюються при реакції різних органічних сполук, які містять епоксидну групу



з речовинами, які мають рухомий атом водню (фенолами, спиртами, амінами).

Незатверділі епоксидні полімери – це термопластичні токсичні продукти, тверді або у вигляді в'язких рідин, вони добре розчиняються в різних органічних розчинниках, сумісні з

карбамідо-, меламіно-, фенолоформальдегідними та поліефірними полімерами. Їм притаманні високі показники адгезійних властивостей.

Процес затвердіння епоксидних полімерів може відбуватися за нормальної або підвищеної температури. Для затвердіння при нормальній температурі застосовують зазвичай добавки амінів (поліетиленполіаміни, етилендіаміни, гексаметилендіаміни тощо), у кількості 5...10%. З підвищенням температури до 80...100⁰ С затвердіння амінами прискорюється. Амінофенольний затверджувач дає можливість перевести епоксидні полімери у твердий стан за 20 хв.

Для гарячого тверднення (150⁰ С) використовують, переважно, ангідриди дикарбонових кислот. Кількість затверджувача становить 30...40% маси полімеру. Властивості полімерів, затверділих за допомогою ангідридів, вище, ніж при введенні амінів.

Затверділі епоксидні полімери відрізняються від багатьох інших полімерів більш високою міцністю (границя міцності на стиск 100...130 МПа), водо- та хімічною стійкістю, адгезійною здатністю.

Для зниження крихкості епоксидних полімерів їх пластифікують, вводячи в смоли 15...20% дибутилфталата або інших пластифікаторів.

Епоксидні полімери застосовують для виготовлення лаків, клеїв, мастик, склопластиків, полімербетонів.

Кремнійорганічні полімери (поліорганосилоксани) отримують реакцією поліконденсації двох груп вихідних речовин: алкіл (арил) хлорсиланів та заміщених ефірів ортокремнієвої кислоти.

Цей вид полімерів представлений еластичними або твердими продуктами густиною 920...2000 кг/м³. Молекули поліорганосилоксанів мають спіралеподібну будову. Їм властива висока атмосферо-, водо- та теплостійкість. Матеріали, виготовлені з їхньої основи, стійкі при температурах до 350...500⁰ С.

Усі кремнійорганічні полімери мають невелику механічну міцність, але характеризуються морозостійкістю, високими

діелектричними властивостями, стійкістю до дії слабких кислот та лугів, органічних розчинників, олій. Кремнійорганічні полімери добре розчиняються у більшості органічних розчинників, сумісні з іншими полімерами. Їх використовують як гідрофобізатори, для отримання герметизуючих матеріалів, лаків, емалей, високотемпературних клеїв, а також пінопластів з високою термостійкістю.

13.3. Наповнення та модифікація полімерів

Наповнення полімерів дозволяє у широкому діапазоні змінювати їх технічні властивості. Введення наповнювачів дозволяє також здешевлювати пластмаси за рахунок істотного зменшення витрати полімерів. У наповнених пластмасах полімери служать в'язучими, вони розподіляються тонкими плівками, утворюючи оболонки з макромолекул, орієнтованих у силовому полі наповнювача. Орієнтовані плівки, товщина яких може становити лише одну або декілька макромолекул, мають більшу міцність ніж полімер в масі. Найбільший зміцнюючий ефект досягається коли наповнювач розподілений у масі полімеру на відстанях, співвимірних з розмірами макромолекул.

У табл.13.3 показано для прикладу зміцнюючу дію різних наповнювачів на фенопласти.

Значний вплив на міцність наповнених пластмас має адгезія полімеру до наповнювача.

Сили адгезії, зумовлені як міжмолекулярними, так і іонними та валентними зв'язками, можуть бути досить високими, теоретична міцність адгезійного зв'язку досягає 300 МПа. Наявність мікрodefектів на поверхні контакту суттєво послаблює адгезійну взаємодію.

Поверхня наповнювачів обмежує ріст мікротріщин, що виникають при усадці та навантаженні полімерів. При наближенні до поверхні наповнювача тріщина припиняє своє збільшення завдяки орієнтації макромолекул та покращенню умов релаксації напружень.

Таблиця 13. 3

Міцність фенопластів з різними наповнювачами

Вид фенопласту	Вид наповнювача	Вміст наповнювача, %	Середня границя міцності, МПа		Ударна в'язкість, кДж/м ²
			на розтяг	на згин	
Полімер без наповнювача	–	–	35	75	1,2
Фенопласт	Деревне борошно	41	40	80	4,6
Азборезольний прес-матеріал	Азбестове волокно	60	35	80	27
Гетинакс	Папір	46	75	150	20
Текстоліт	Тканина бавовняна	43	100	110	25
Склотекстоліт	Склотканина	70	280	180	100
СВАМ	Склошпон	74	300	190	120

Ефект посилення полімеру наповнювачем збільшується зі зниженням в'язкості розплаву. Вільна енергія змочування більша в олігомерах і мономерах, ніж високополімерах, що полегшує введення в них наповнювачів. При цьому, переводячи в тонкоплівковий стан мономери та олігомери, наповнювачі часто ініціюють реакції полімеризації або поліконденсації. Поганий контакт частинок наповнювачів з полімерами, що мають високу молекулярну масу, часто змушує обмежувати вміст наповнювачів до 10...20%.

Крім міцнісних властивостей, наповнювачі істотно змінюють твердість полімерних матеріалів, їх стійкість до стираючих зусиль, впливають на реологічні та термомеханічні властивості полімерних сумішей, зменшують усадку (рис.13.9). Перехід при наповненні рідкої фази в твердий аморфний стан

може супроводжуватися різким зменшенням об'єму та появою внутрішніх напружень. Напруження збільшуються з підвищенням поверхневої енергії наповнювача, різниці коефіцієнтів термічного розширення полімеру та наповнювача.

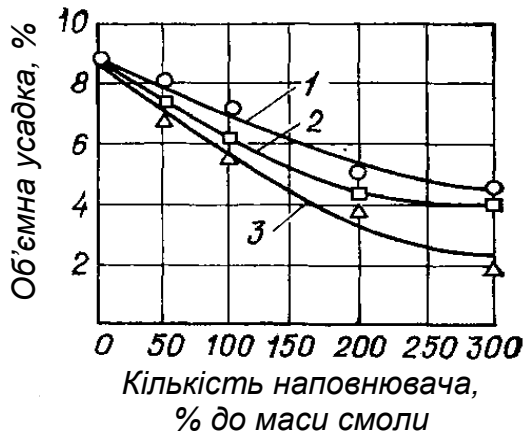


Рис.13.9. Залежність об'ємної усадки від кількості та виду наповнювача: 1 – кварц; 2 – графіт; 3 – андезит

На результати наповнення полімерів істотно впливає вологість наповнювача, який бажано піддавати сушінню або прожарюванню. Вода, що заміщується полімером на поверхні зерен, мігрує в масу полімеру, знижуючи його густину, збільшуючи газо- та паропроникність. Властивості полімерних матеріалів залежать від форми та розмірів зерен наповнювачів, їхньої питомої поверхні (рис.13.10) та мінерального складу. Наприклад, міцність, модуль пружності та видовження при розриві гум лінійно пов'язані зі зворотною величиною розміру частинок наповнювача.

Активність наповнювачів покращують обробкою їх ПАР. Наприклад, для посилення взаємодії полімеру з вапняковим наповнювачем його обробляють стеариновою кислотою, яка хімічно зв'язується поверхнею наповнювача, утворюючи активний адсорбційний шар стеарату кальцію.

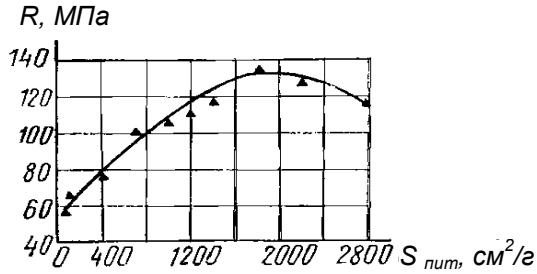


Рис.13.10. Залежність границі міцності епоксидних мастик від питомої поверхні наповнювача

Однією з ознак ефективності наповнювача є підвищення температури термічного розпаду полімеру. Так, при введенні крейди та азбесту в полівінілхлорид вона становить 25°C , каоліну та вапняку – 15 , тальку та бариту – 10°C .

Як наповнювачі застосовують порошкоподібні, волокнисті або листові мінеральні або органічні речовини. Найбільше застосування в технології полімерних будівельних матеріалів знаходять природні порошкоподібні наповнювачі - крейда, барит, каолін, тальк та ін. З органічних матеріалів широко застосовують як наповнювачі деревне борошно, тирсу.

З введенням *порошкоподібних* наповнювачів у вихідну сировинну масу для ряду полімерів збільшується ступінь полімеризації. Деякі порошки, такі як SiO_2 , Al_2O_3 змінюють швидкість і глибину затвердіння термореактивних полімерів, наприклад, фенолформальдегідних, кремнійорганічних, поліефірів.

Максимальні розміри частинок порошкоподібних наповнювачів не повинні перевищувати, як правило, $40\text{...}50$ мкм. При підвищенні дисперсності наповнювачів багато видів полімерних матеріалів збільшують свою міцність, пружність і твердість.

В якості *волокнистих* наповнювачів застосовують азбест, целюлозу, скловолокно, синтетичні волокна та ін. *Листовими* наповнювачами є папір, тканини, склошпон, деревний шпон та ін. Ці види наповнювачів мають армуючий ефект у полімерних матеріалах, підвищуючи їхню міцність на розтяг, покращуючи

тепло- та звукоізоляційні властивості, ударну міцність та ряд інших властивостей.

Міцність армованих пластиків визначається розташуванням волокон та модулем пружності полімерного в'язучого. Найбільш висока міцність досягається при застосуванні високоорієнтованих волокон, що характеризуються високою адгезією до полімеру.

До основних компонентів значної частини пластмас відносяться *пластифікатори*. Вони надають пластмасам еластичність, морозостійкість, підвищують опір ударним навантаженням, знижують усадочні деформації. Розсуваючи макромолекули полімеру, молекули пластифікатора послаблюють енергію міжмолекулярної дії. При підвищеному вмісті пластифікатора можливе зниження міцності полімеру (рис.13.11). При введенні пластифікатора у полімер з гнучкими макромолекулами зближуються температури склування і текучості, а зі збільшенням його вмісту полімер переходить в розчин. Пластифікатори можуть і не розчиняти полімер, а виконувати роль мастила, що підвищує рухомість структурних елементів. Як пластифікатори полімерів найбільш часто застосовують ефіри фталевої кислоти – фталати. Часто використовують рідкі низькомолекулярні каучуки, каніфоль, нафтові олії, жирні кислоти, воски та ін.

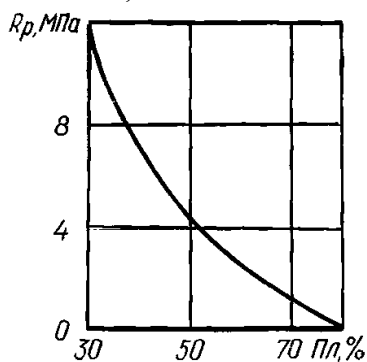


Рис.13.11. Залежність міцності полівінілхлориду на розтяг від вмісту в ньому дібутилфталату

Для збереження фізико-механічних властивостей пластмас протягом тривалого терміну служби до їх складу вводять *стабілізатори*. Стабілізатори також сприяють стійкості полімерних композицій до дії різних факторів при їх переробці та зберіганні. Механізм дії стабілізаторів полягає у зниженні швидкості деструктивних хімічних процесів, що відбуваються в полімері і призводять до його старіння під дією окислення молекулярним киснем, світла, що ініціює вплив різних домішок та ряду інших факторів. Для зниження швидкості окислення вводять *антиоксиданти* – дрібнодисперсні метали, оксиди перехідних металів та ін. Світлостабілізація полімерів досягається добавками, здатними пригнічувати реакції, в яких беруть участь вільні радикали, що утворюються в результаті дії світла. Кількість стабілізаторів, що вводяться у полімери в процесі їх виготовлення, не перевищує 2...3% за масою.

Для усунення ряду недоліків полімерів на стадії їх полімеризації або поліконденсації вводять добавки – модифікатори, наприклад, хлор, кислоти, рослинні олії, поліефіри, поліаміди та ін. Взаємодія основних та модифікуючих компонентів призводить до заміни одних функціональних груп полімеру іншими без зміни структури та довжини ланцюга або включення блоків одного полімеру в головний ланцюг іншого. Наприклад, введення бутилового спирту в реакційну масу при поліконденсації сечовиноформальдегідного полімеру надає йому розчинність в органічних розчинниках, що дуже важливо в технології карбамідних лаків і фарб.

Ефективними способами модифікації таких поширених полімерів як поліетилен, полістирол, полівінілхлорид є галогенізація, нітрація, сульфонування.

13.4. Види та властивості пластмас

Усе різноманіття пластмас, що застосовуються як будівельні матеріали, можна класифікувати залежно від призначення на ряд груп (табл.13.4). Пластмаси можна поділяти

також і за найбільш характерними властивостями, що визначаються полімерними в'язучими (табл.13.5).

Таблиця 13.4

Класифікація будівельних пластмас залежно від призначення

Група виробів за призначенням	Види матеріалів та виробів
Для покриття підлог	Лінолеуми полівінілхлоридний, алкідний, гумовий. Синтетичні ворсові матеріали. Плитка. Мастики. Погонажні профільні вироби
Оздоблювальні матеріали	Плитні та листові матеріали. Рулонні матеріали. Погонажні вироби. Лаки та емалі. Архітектурно-будівельні деталі
Конструкційні матеріали	Склопластики. Дерев'яні пластики. Склотекстоліт. Листовий вініпласт. Полімерні бетони
Покрівельні, гідроізоляційні та герметизуючі матеріали	Рулонні матеріали. Поліетиленові та полівінілхлоридні плівки. Органічне скло. Герметизуючі матеріали та вироби
Тепло-звукоізоляційні матеріали	Спінені матеріали (пінопласти на основі полістиролу, полівінілхлориду, поліуретанів, поропласти на основі фенол-та карбамідоформальдегідних полімерів). Сотопласти
Матеріали для трубопроводів. Санітарно-технічні вироби	Поліетиленові, полівінілхлоридні, поліпропіленові труби. Склопластикові труби, труби із органічного скла. Фітинги
Синтетичні клеї та мастики	Мастики та клеї для кріплення оздоблювальних матеріалів. Клеї для будівельних конструкцій

Властивості пластмас залежать від хімічного та речовинного складу, виду та структури полімерного в'язучого, ступеня наповнення та характеристики наповнювача, виду та вмісту регулюючих добавок, технології одержання.

Таблиця 13.5

Характерні властивості пластмас

Технічні властивості та призначення пластмас	Полімери
Загального призначення	Полівінілхлорид, поліпропілен, фенопласти, амінопласти
Високоміцні	Поліформальдегід, фенопласти, епоксидні та поліефірні склопластики, полікарбонат, поліуретан, поліаміди
Теплостійкі	Політетрафторетилен, поліпропілен, фенопласти, поліорганосилоксани
Що не згорають або самогасяться	Полівінілхлорид, модифікований поліетилен, політетрафторетилен, модифіковані поліефірні склопластики, фуранові пластмаси
Морозостійкі	Поліізобутилен, поліетилен, етилцелюлоза, поліорганосилоксани, полікарбонат, деякі види каучуків
Електроізоляційні	Поліетилен, полівінілхлорид, полістирол, поліорганосилоксани, фторопласти, епоксидні пластмаси
Прозорі	Поліметилметакрилат, полівінілбутераль, полістирол, ацетилцелюлоза, полікарбонат, поліефіракрилати, поліефірмалеїнати
Антикорозійні	Каучуки, поліізобутилен, епоксипласти, фуранові пластмаси, полівінілхлорид, інденкумаронові полімери

Густина пластмас коливається в діапазоні 15...2200 кг/м³. Найменшу густину мають пористі пластмаси. Пориста структура властива *поропластам*, вона представлена системою з'єднаних пор або порожнин, ніздрювата – *пінопластам*, вона включає замкнуті осередки, наповнені газом або сумішшю газів. Для отримання матеріалів з ніздрюватою або пористою

структурою суміш полімеру та газоутворювача пресують при підвищеній температурі і тиску з подальшим спінюванням (пресовий метод); видавлюють через щілину розм'якшений полімер, насичений під тиском газами (метод екструзії); використовують литво під тиском із спінюванням маси у формі; насичують полімер під тиском газами або легкокиплячою рідиною з подальшим спінюванням маси при зниженні тиску (автоклавний метод); спінюють і спікають полімерні гранули, насичені легкокиплячим газоутворювачем (безпресовий метод).

Для наповнених пластмас найбільший вплив на густину чинять наповнювачі, що складають, як правило, найбільш значну частину їх об'єму. Так деревностружкові плити мають густину 350...800 кг/м³, паперово-шаруваті пластики 1300...1400 кг/м³, полімербетони з важкими заповнювачами 2200 кг/м³ і більше.

Пластмаси зазвичай легші багатьох інших природних і штучних матеріалів. В середньому пластмаси в 2...3 рази легші за алюміній і в 5...8 разів легші за сталь.

Для пластмас характерна висока *питома міцність* або т.зв. коефіцієнт конструктивної якості, що вимірюється відношенням границі міцності матеріалу до його густини. Цей показник для щільних пластмас знаходиться в інтервалі 0,1...0,2 (при вимірі міцності в МПа і густини в кг/м³) тобто приблизно такий же як в алюмінієвих сплавах. У той же час для важкого бетону класу В15 цей показник складає приблизно $0,6 \cdot 10^{-2}$, легкого бетону $0,1 \cdot 10^{-1}$, деревини сосни $0,7 \cdot 10^{-1}$.

Багато пластмас мають високі значення як міцності на стиск, так і міцності на розтяг і згин. При цьому високі показники міцності на стиск більш властиві для пластмас з дисперсним наповнювачем. Наприклад, для фенопластів, амінопластів, епоксипластів границя міцності на стиск складає 120...160 МПа. Для пластмас з волокнистими і листовими наповнювачами міцність на розтяг і згині може бути вище за міцність на стиск (табл.13.6).

Таблиця 13.6

Основні фізико-механічні властивості склопластиків

Вид склопластику	Густина, кг/м ³	Границя міцності, МПа			Водопоглинання, %
		на розтяг	на стиск	на згин	
Полефірний листовий	1400	60	90	130	1,5
Конструкційний КАСТ-В	1850	230	35	240	0,8
Листовий скловолоконистий	1900...2000	450	400	700	0
В	1700...1900	80	100	120	0,2
С	1700...1900	500	200	250	0,2

Мірою опору матеріалів удару є *ударна в'язкість* – відношення енергії, витраченої на руйнування зразка до площі його поперечного перерізу. Для ряду пластмас опір удару характеризується можливою висотою падіння вантажу без руйнування матеріалу. Практично не піддаються ударному руйнуванню при звичайних температурах еластичні пластмаси і та гуми. З пластиків найбільш високу ударну в'язкість мають волокнисті та шаруваті матеріали. Так у склопластиків ударна в'язкість досягає до 150 кДж/м². Високу ударну в'язкість (до 100 кДж/м²) мають вініпласт і фторопласти, низьку (до 0,4 кДж/м²), - високопористі пластмаси (0,1...0,5 кДж/м²).

Твердість пластмас значно нижча, ніж у більшості металів і кам'яних матеріалів. Наприклад, твердість (по Брінеллю) одного з найбільш твердих пластиків – асботекстоліту становить всього 490 МПа, листового поліметилметакрилату – близько 200, а целюлозних матеріалів – 50. У сталі показник твердості може перевищувати 5000 МПа. Твердість пластичних мас не має прямої залежності від міцності, що характерно для металів і ряду інших матеріалів.

На відміну від інших матеріалів, при зниженій твердості полімерні будівельні матеріали мають низьку стиранисть, що особливо цінується при використанні їх для покриття підлог. Наприклад, стиранисть безосновного полівінілхлоридного

лінолеуму 0,035...0,05, мастичних підлог з полівінілацетатної емульсії 0,02...0,03, кумаронових плиток для підлог 0,08 г/см². Стираність найбільш твердих гірських порід 0,01...0,1 г/см².

При тривалій дії механічного напруження полімерні матеріали більшою мірою ніж багато інших схильні до необоротних деформацій – *повзучості*. Якщо для сталі модуль пружності складає 2...2,2, алюмінію 1...1,2, скла 0,47...0,82, граніту 0,24, то для ненаповнених пластмас він знаходиться в інтервалі 0,001...0,045, склопластиків 0,1...0,3 МПа (x10⁵). Величина модуля пружності залежить від характеру і тривалості навантаження, температури та відносної вологості повітря. Введення наповнювачів до складу полімерного матеріалу знижує його повзучість, а підвищення температури різко збільшує.

Підвищена повзучість обмежує застосування пластмас як конструкційних матеріалів. Окрім повзучості необхідно враховувати можливе набухання або усадку пластмас при зволоженні і висиханні, зменшення в об'ємі в результаті міграції пластифікаторів, розчинників та ін. Слід брати до уваги і зазвичай вищу ніж у металів, бетону, кераміки, мінливість властивостей пластмас.

Якщо пластмаси в процесі експлуатації піддаються розтягуючим навантаженням, показником їх *деформативності* служить величина відносного видовження. Відносне видовження поліетиленової, поліізобутіленової та полівінілхлоридної плівок перевищує відповідно 300, 200 і 150%, безрулонних покрівельних покриттів на основі бутилкаучуків – 100%, пороізолу – 20%.

Залежно від комплексу в'язкопружних властивостей пластмаси розділяють на жорсткі, напівжорсткі, м'які і еластичні.

Жорсткі пластмаси мають модуль пружності вище 1000 МПа. Для них характерні крихке руйнування, незначне подовження при розриві. Прикладами жорстких пластмас служать фенопласти, амінопласти, гліфталеві матеріали.

Напівжорсткі пластмаси мають модуль пружності більше 400 МПа, характеризуються порівняно високим

відносним видовженням при розриві. Залишкові деформації оборотні і повністю зникають при нагріванні пластмас. Прикладами служать поліпропілен, поліаміди.

М'які пластмаси мають модуль пружності 20...100 МПа, характеризуються високим відносним видовженням при розриві. Залишкові деформації оборотні і повільно зникають при нормальній температурі. До м'яких пластмас належать полівінілацетат, поліетилен.

Еластичні пластмаси – м'які, гнучкі матеріали, що мають модуль пружності менше 20 МПа, характеризуються великими деформаціями при розтягу, причому всі деформації оборотні. До цих матеріалів належать каучуки, поліізобутилен.

Властивості пластмас по відношенню до води залежать від особливостей їх пористої структури, виду і вмісту наповнювача, ступеня гідрофільності. Пористість полімерних матеріалів коливається від десятих долей відсотка (полімерні плівки, поліметилметакрилат, вініпласт та ін.) до 95% (ніздрюваті (комірчасті) пластмаси).

Більшість полімерних матеріалів негігроскопічна. Виключенням є деревностружкові та деревноволокнисті плити й інші матеріали, до складу яких входять переважно високогідрофільні наповнювачі. Високу *гігроскопічність* можуть мати і деякі ненаповнені пористі матеріали, наприклад, поропласт на основі карбамідоформальдегідної смоли – міпора. За добу її гігроскопічність складає близько 15%, за 28 діб – 85%.

Значне поглинання води для полімерних так само як і інших матеріалів супроводжується збільшенням їх густини і теплопровідності, зниженням міцності, розбуханням. Так, розбухання деревностружкових плит при їх витримці у воді 24 год. досягає 15...30%. Деяке зменшення *водопоглинання* виробів і підвищення їх водостійкості досягаються при введенні в масу гідрофобізаторів, наприклад, парафінової емульсії. Для щільних, гідрофобних пластмас водопоглинання зазвичай складає 0,1...0,5%, введення вже невеликої кількості гідрофільних наповнювачів збільшує водопоглинання до 0,6...0,5%. Наприклад, введення в полівінілхлоридну лінолеумну пасту 20...30% тальку збільшує його водопоглинання за 24 год.

до 1%. Для деревностружкових плит водопоглинання складає 30...90%.

Водонепроникність пластмас характеризують трьома способами: 1) кількістю води, що пройшла протягом 1 год. через 1 м² площі матеріалу, що випробовується, при заданому постійному тиску; 2) тривалістю витримки зразка під тиском без появи ознак фільтрації; 3) максимально можливим тиском води, при якому забезпечується непроникність матеріалу.

Зокрема водонепроникність поліетиленових плівок характеризують максимально допустимим коефіцієнтом водонепроникності – $4 \cdot 10^{-7}$ л/см²годПа. Для рулонного гідроізоляційного матеріалу на основі поліізобутилену (ГМП) водонепроникність визначають часом витримки зразків під тиском 0,6 МПа. Він має бути не менше 3 діб. Водонепроникність бітумно-полімерних мастик має бути не менше 1...0,8 МПа протягом 24 год.

При використанні матеріалів для влаштування пароізоляції будівельних конструкцій, герметизації стиків між панелями враховується їх паро- та газопроникність, тобто кількість пари або газу, яка проходить через 1 год. крізь випробовуваний зразок товщиною 1 м площею 1 м² при різниці тиску на протилежних поверхнях 1 Па. Проникність неполярних полімерних матеріалів щільної структури для пари полярних рідин дуже невелика, пари ж неполярних речовин проходять крізь них набагато легше.

При експлуатації полімерні матеріали схильні в тій чи іншій мірі до теплових впливів. *Теплостійкість* пластмас характеризують температурою, при якій починається їх плавлення або деструкція, що супроводжується різким зниженням міцності. Для пластмас на основі термопластичних полімерів теплостійкість нижча ніж на основі термореактивних. Для перших вона зазвичай не перевищує 150⁰ С, для других може досягати 250⁰, а для пластмас на основі кремнійорганічних полімерів 400⁰ С. Істотно впливають на теплостійкість вид і вміст наповнювачів, стабілізатори та інші добавки. При використанні пластмас важливо враховувати поряд з теплостійкістю граничну температуру, при якій можлива

тривала експлуатація матеріалу. Поряд з максимальною важлива і мінімально допустима температура експлуатації пластмаси, нижче за яку недопустимо зростає її крихкість. Нижче наведений інтервал температур експлуатації деяких будівельних пластмас ($^{\circ}\text{C}$):

листовий вініпласт...	- 10...+60
пінополістирол...	- 60...+70
поліпропілен...	- 15...+100
герніт...	- 40...+70
поліізобутиленова плівка...	- 50...+100
матеріали з політетрафторетилену...	- 269...+260
поліорганосилоксани...	- 60...+400

Швидкість термічної деструкції полімерних матеріалів при деяких допущеннях можна виразити рівнянням Ареніуса:

$$K = ae^{-E/RT}, \quad (13.4)$$

де K – постійна швидкості реакції, c^{-1} ;

a – коефіцієнт, залежний від частоти коливань молекул в тепловому процесі, c^{-1} ;

E – енергія активації або середня надлишкова енергія молекул Дж/моль;

R – універсальна газова стала, Дж/град·моль;

T – температура, $^{\circ}\text{K}$.

Поряд з термічною деструкцією полімерів зниженню експлуатаційної стійкості пластмас при нагріванні сприяють напруження, що виникають в результаті високих значень *температурного коефіцієнта лінійного розширення* цих матеріалів у поєднанні з їх малою *теплопровідністю*. Температурний коефіцієнт лінійного розширення $\alpha \cdot 10^{-6}$: для сталі – 9·12; поліетиленових пластмас – 160...230; полівінілхлоридних – 80...90; фенолальдегідних – 10...30.

Більшість полімерних матеріалів є хорошими діелектриками, що дозволяє їх широко використовувати для ізоляції електричних дротів і кабелів, виготовлення електроапаратури та спеціального устаткування. Поряд з полімерними діелектриками відомі також напівпровідникові і електропровідні полімерні матеріали. До діелектриків належать

полімери, молекули яких не містять груп, що легко диссоціюються на іони, і сполучених подвійних зв'язків уздовж макроланцюга. *Електропровідність* цих полімерів при кімнатній температурі не перевищує 10^{-8} ом $^{-1}$ ·м. Для полімерних напівпровідників електропровідність 10^{-8} ... 10^{-1} ом $^{-1}$ ·м. Для них характерна наявність сполучених подвійних зв'язків або комплексів з перенесенням заряду. Електропровідні полімерні матеріали зазвичай є композиціями полімер-провідний наповнювач.

Високі діелектричні властивості більшості полімерних матеріалів сприяють накопиченню електричних зарядів, що виникають під дією сил тертя та інших чинників на їх поверхні. Акумуляція статичної електрики на поверхні пластмас погіршує їх санітарно-гігієнічні властивості, підвищує пожежну небезпеку в приміщеннях, де концентруються пари легкозаймистих рідин. Для зниження статичної електризації полімерні матеріали обробляють поверхнево-активними речовинами - антистатиками, які різко підвищують поверхневу електропровідність полімерів. При широких коливаннях значень відносної вологості можна застосовувати як поверхневу обробку матеріалів антистатиками, так і введення їх в процесі отримання полімерів. Широко використовують способи надання полімерам антистатичних властивостей шляхом підбору їх композицій з сажею, пластифікаторами та іншими провідними матеріалами.

Випробування на ступінь *пожежонебезпеки* полімерних як і інших будівельних матеріалів проводять у "вогневій трубі", де зразки підпалюють та фіксують тривалість їх самостійного горіння і тління. До спалимих відносять матеріали, що самостійно горять протягом 1 хвилини з втратою маси більше 20%, неспалимих – матеріали які, не горять при нагріванні до 750° С і мають втрати маси після випробування менше 10%. Більшість полімерних матеріалів є спалимими. До важкоспалимих належать матеріали, які важко спалахують в зоні вогню, проте припиняють горіти і тліти після винесення з неї (полівінілхлоридні, карбамідоформальдегідні матеріали, полімербетони). Неспалимими полімерними матеріалами є фторопласти, матеріали з перхлорвінілу.

Поряд з мінеральними наповнювачами спалимість пластмас істотно знижують добавки антипіренів.

Більшість полімерних матеріалів характеризуються високою *хімічною стійкістю*, що дозволяє їх використовувати для протикорозійного захисту будівельних конструкцій, виготовлення труб, ємкостей для зберігання хімічно агресивних речовин. З термопластичних полімерних матеріалів, що застосовуються для захисних покриттів, використовують полівінілацетатні латекси, інденкумаронові, бутадієнстиролові полімери, хлоркаучук, поліетилен, полівінілхлорид та ін., з термореактивних – алкідні, фенолформальдегідні, епоксидні матеріали, поліуретани. Найбільш високу хімічну стійкість мають фторопласти.

Більшість пластмас стійки не лише до дії хімічних реагентів, але і до дії грибків, бактерій, комах і гризунів, тобто біостійкі. *Біологічно стійкими* є пластмаси, що складаються з деревного наповнювача (деревностружкові та деревноволокнисті плити), деякі високопористі пластмаси (міпора), вироби з поліетилену. При підвищеній вологості і температурі елементи будівель з використанням деревностружкових і деревноволокнистих плит, а також міпори можуть псуватися грибками та бактеріями. Труби, плівки та інші вироби з поліетилену пошкоджуються гризунами. Біостійкість пластмас покращують добавками антисептиків. У поліетиленові вироби для запобігання від пошкодження гризунами додають кам'яновугільний пек і деякі інші речовини.

При використанні пластмас для підлоги, внутрішнього облицювання стін важливо враховувати їх санітарно-гігієнічні властивості. Ряд пластмас, особливо на основі фенолформальдегідних, поліефірних, епоксидних полімерів, при неповному завершенні процесів поліконденсації або полімеризації, вмісті токсичних пластифікаторів, затверджувачів, розчинників можуть виділяти речовини, шкідливі для здоров'я людей і тварин. Статична електрика, що накопичується на пластмасах може мати стимулюючий вплив на мікрофлору.

Під впливом тепла, світла, кисню повітря в пластмасах тою чи іншою мірою відбувається зміна експлуатаційних властивостей – *старіння*. Процес старіння прискорюється під дією механічних навантажень. Старіння пластмас різко сповільнюється при введенні добавок-стабілізаторів.

13.5. Синтетичні клеї та мастики

До окремого класу полімерних матеріалів належать синтетичні клеї та мастики, які використовуються у в'язко рідкому стані. Синтетичні клеї в будівництві застосовують для з'єднання конструкційних матеріалів і окремих деталей збірних виробів (балки, віконні блоки, стінові та покрівельні панелі, щитові двері та ін.). Їх застосовують також при обробці будівель сучасними декоративно-оздолювальними матеріалами, для монтажу і ремонту санітарно-технічних систем та ін. Мастики відрізняються від клеїв підвищеною в'язкістю та значним вмістом наповнювачів. Залежно від сфери застосування мастик у будівництві їх поділяють на клеючі, гідроізоляційні, герметизуючі, шпаклювальні та футерувальні.

Склеювання матеріалів основане на *адгезії* – здібності до прилипання двох різнорідних рідких або твердих тіл в результаті міжмолекулярної взаємодії. При контакті двох тіл виникають молекулярні сили трьох видів: дисперсійні, індукційні та електростатичні. Дисперсійні сили є результатом взаємної поляризації молекул за рахунок безперервного руху електронів; індукційні виникають в результаті утворення наведених диполів, а електростатичні є результатом взаємодії полярних молекул. Особливим видом електростатичного зв'язку є водневий зв'язок, що встановлюється воднем між двома електронегативними атомами. Енергія водневого зв'язку зазвичай більша енергії інших видів зв'язків, що виникають при міжмолекулярній взаємодії, але менша енергії хімічних валентних зв'язків.

Окрім адсорбційної теорії, що розглядає утворення зв'язку між клеючою речовиною (адгезивом) і матеріалом, що склеюється (субстратом), як результат дії міжмолекулярних сил,

запропоновані також електрична (Б.В. Дерягин, Н.А. Кротова) і дифузійна (С.А.Воюцький) теорії адгезії. У основі першої лежать уявлення про подвійний електричний шар, що утворюється при тісному контакті двох поверхонь, другої – дифузії ланцюгових молекул або їх ділянок.

Для пояснення адгезії полімерів до металів запропонована хімічна теорія, основана на утворенні між адгезивом і субстратом хімічних зв'язків. Жодна з теорій окремо не може пояснити все різноманіття явищ, що виникають при склеюванні і їх раціонально розглядати в комплексі. Сили адгезії виявляються лише при максимальному зближенні двох тіл. Необхідною умовою склеювання є також здатність клею добре змочувати тверді поверхні. Повнота змочування залежить від в'язкості клею, тиску, що прикладається, і стану поверхні.

Поряд з адгезією склеювання двох тіл характеризується *когезією*, що визначає міцність самого клейового прошарку. Хімічна та фізична природа явищ адгезії і когезії однакова. Адгезійні і когезійні властивості високомолекулярних з'єднань пояснюються їх структурою, хімічним складом і молекулярною масою (рис.13.12...13.15).

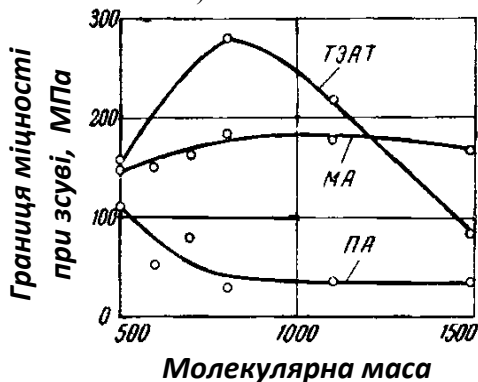


Рис.13.12. Вплив молекулярної маси на клеючі властивості епоксидних полімерів, отриманих з різними каталізаторами

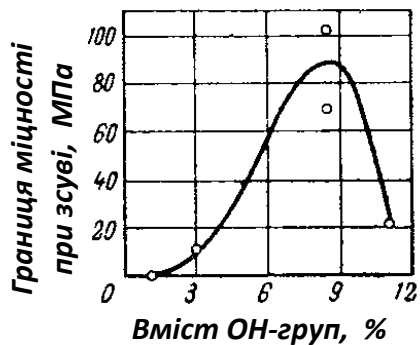


Рис.13.13. Вплив вмісту гідроксильних груп в полієфірі на основі фталевої кислоти, етилгліколю і пентаеритриту на клеючу здатність поліуретанів

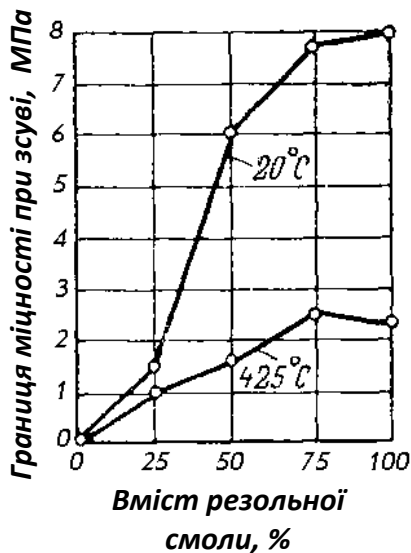


Рис.13.14. Вплив вмісту резольної смоли на клеючі властивості системи новолак-резол

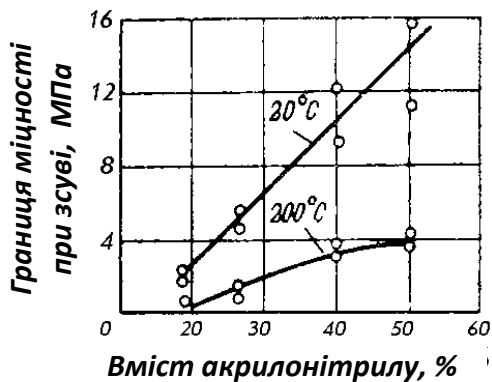


Рис.13.15. Вплив вмісту акрилонітрилу в бутадієн-акрилонітрильному каучуку на клеючі властивості феноло-каучукового сополімеру

Встановлено, зокрема, що позитивний вплив на клеючі властивості полімерів має наявність функціональних груп з високими значеннями енергії когезії (табл. 13.7).

Таблиця 13.7

Енергія когезії різних органічних груп

Група	Енергія когезії кДж/моль	Група	Енергія когезії кДж/моль	Група	Енергія когезії кДж/моль
- CH ₂ -	4,16	- CHO	19,74	- OH	30,45
= CH ₂	7,48	- COOCH ₃	23,52	- COOH	37,66
- Cl	14,28	- COOC ₂ H ₅	26,17	- CONH ₂	55,44
- NH ₂	14,83	- NO ₂	30,24	- CONH	68,04
> CO	17,93				

Істотний вплив на міцність склеювання має товщина клейового прошарку (рис.13.16).



Рис.13.16. Залежність міцності склеювання сталі поліметилметакрилатом від товщини клейової плівки

Хороші клеючі властивості мають феноло-епоксидні і сечовино-формальдегідні полімери, карбоксилівмісні еластомери та інші сполуки, що містять функціональні групи з високими значеннями енергії когезії.

Полімери з високою молекулярною масою малорозчинні, мають дуже високу температуру плавлення і, володіючи хорошою когезією, не мають, як правило, задовільних адгезійних властивостей. Для кожного класу полімерів є деякі оптимальні значення ступеня полімеризації (або поліконденсації), при яких спостерігаються кращі адгезійні властивості поряд з досить високою когезійною міцністю. Наприклад, кращі клеючі властивості для епоксидних полімерів встановлені при молекулярній масі 600...1100, полівінілацетату 5000...17000, поліаміду 12500...25000.

Істотний вплив на процес склеювання і вибір клею має природа матеріалів, що склеюються. У більшості випадків діє відоме емпіричне правило – полярні матеріали вимагають застосування полярних клеїв і навпаки.

Синтетичні клеї класифікують за здатністю склеювати ті або інші матеріали, сприймати навантаження, способу затвердіння, стійкості до дії температури і води. Найбільш прийнятною є класифікація клеїв за хімічною природою і властивостями полімерних в'язучих. В основі цієї класифікації лежить поділ синтетичних клеїв за хімічною природою і

властивостями полімерних в'язучих. Синтетичні клеї поділяють на три групи:

1. На основі термопластичних полімерів.
2. На основі термореактивних полімерів.
3. На основі еластомерів – каучукоподібних полімерів.

З термопластичних полімерів для отримання клеїв знайшли застосування поліаміди, полівінілацетат, перхлорвініл, поліакрилати, поліізобутилен. Клейові сполуки на основі термопластичних полімерів характеризуються порівняно невисокою теплостійкістю, повзучістю під навантаженням і використовуються в основному для несилкових з'єднань неметалічних матеріалів.

З термореактивних полімерів для синтетичних клеїв найбільшого поширення набули епоксидні, фенолоформальдегідні, поліефірні, поліуретанові, кремнійорганічні і фурилові смоли. Ряд клеїв на основі термореактивних полімерів утворює міцні і теплостійкі з'єднання, які можна застосовувати в силових конструкціях як з металів, так і неметалевих матеріалів. Клеючі властивості термореактивних полімерів істотно залежать від виду та вмісту затверджувачів (рис.13.17, 13.18)

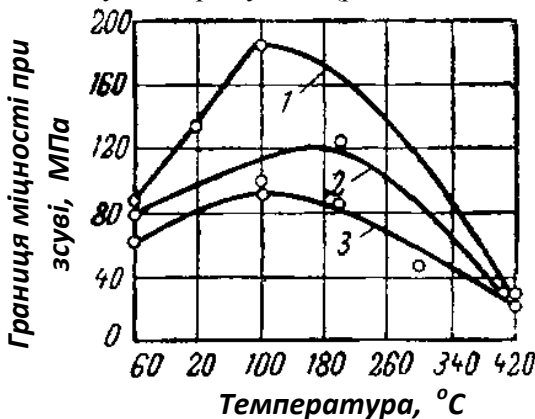


Рис.13.17. Клеючі властивості резолу і новолачних смол, затверджених формальдегідом і гексаметилентетраміном: 1 – новолачна смола, затверджена формальдегідом; 2 – новолачна смола, затверджена гексаметилентетраміном; 3 – резол

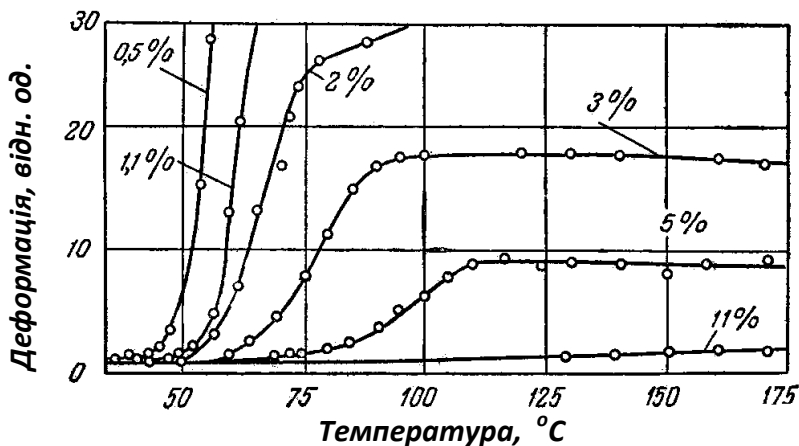


Рис.13.18. Вплив вмісту уретопіну на затвердіння феноло-формальдегідних олігомерів

Склад і властивості деяких характерних клеїв на основі термопластичних і термореактивних полімерів наведений в табл.13.8.

Окрім основного компонента – синтетичного полімеру – до складу клеїв можуть вводитися наповнювачі у вигляді тонкодисперсних або волокнистих мінеральних і органічних речовин. Наповнювачі вступають в контакт з функціональними групами полімерів, що адсорбуються на їх поверхні і створюють найтонші оболонки з впорядкованою структурою макромолекул. Введення наповнювачів дозволяє компенсувати внутрішні напруження в клейових прошарках, зменшити їх усадку, регулювати в'язкість, електро- і теплопровідність і зменшити вартість клеїв. З природних мінеральних наповнювачів найчастіше застосовують формувальні кварцові піски і крейду. Ефективними штучними наповнювачами є алюмінієва пудра і портландцемент. Як наповнювачі застосовують також тонкомелене кам'яне вугілля, деревне борошно та ін.

Таблиця 13.8

Склад і властивості деяких синтетичних клеїв

Клей	Склад, % за масою	Технічна характеристика
Полівінілхлоридний	Полівінілхлорид - 10 Метиленхлорид - 61,5 Циклогексанон - 13,5 Каолін - 15	Границя міцності на зсув через 3 діб - 0,44...0,5 МПа
Латексний	Латекс СКС-65ГП-92 Сульфат натрію - 3 Каолін - 15	Границя міцності на відрив через добу 0,2...0,34 МПа, через 10 діб - 0,55 МПа
Клей "Бустилат-Н"	Карбоксиметилцелюлоза - 2,3 Латекс СКС-50 або СКС-65ГП- 15,7 Крейда - 13...18 Сіль - 4,9 Вода - 100	Границя міцності на зсув через 3 діб - 0,15...0,3 МПа
Клей АДМК	Акрилова дисперсія- 20 Карбоксиметилцелюлоза - 10 Розчин каніфолі в ксилолі - 10 Розчин соди - 10 Каолін - 50	Границя міцності на відрив через 24год. – не менше 0,15 МПа
Клей К-17	Карбамідоформаль - дегідна смола - 82 Деревне борошно - 5 10%-вий розчин щавелевої кислоти - 13	Границя міцності на відрив через 10 діб – не менше 0,5 МПа

До складу клейових композицій при необхідності вводять також розчинники, пластифікатори, затверджувачі, вулканізуючі агенти, інгібітори і стабілізатори. Як розчинники клеїв зазвичай застосовують ацетон, етиловий спирт, метиленхлорид, дихлоретан, уайт-спірит і інші органічні речовини. Оскільки наявність розчинника призводить до

пороутворення при твердненні, зниження міцності і герметичності клейового прошарку, його вміст в клейових складах приймається мінімально можливим.

При значному вмісті наповнювачів і підвищеній в'язкості клейові композиції відносять до *мастик*. Якщо витрата клеїв складає 0,1...0,4 кг/м², то витрата клеючих мастик складає 1...1,5 кг/м². Залежно від температури при вживанні мастики ділять на гарячі та холодні.

Із клеючих мастик набули поширення мастики на основі інденкумаронових, епоксидних, поліефірних, фурилових і інших полімерів. Застосовують також мастики на основі бітумно-полімерних в'язких.

Для закриття стиків будівельних конструкцій, плит дорожніх і аеродромних покриттів, труб, ущільнення швів резервуарів і інших споруд застосовують *герметизуючі мастики*. Якість герметизуючих мастик (герметиків) залежить від їх адгезійної здатності, проникності, стійкості до агресивних чинників довкілля, відносного подовження. Мاستичні герметики випускають трьох видів: нетверднучі, холодного і гарячого затвердіння. З нетверднучих герметиків поширені мастики на основі поліізобутилену. У рідко-еластичну фазу мастик входить поліізобутилен, регенована гума, мінеральне мастило, в тверду – тонкомелене кам'яне вугілля та інші наповнювачі. З герметизуючих мастик холодного тверднення поширені мастики на основі тіоколов (полісульфідних каучуків). Їх поставляють зазвичай у вигляді окремих складових частин – герметизуючої та вулканізуючої паст і прискорювача. Після змішування компонентів в необхідній пропорції мастики вулканізуються і перетворюються на гумоподібний матеріал. До мастик гарячого тверднення належать бутилкаучукові, силіконові, епоксидні, бітумно-полімерні мастики.

Для кращого заповнення щілин і збереження теплозахисних властивостей огорож поряд із звичайними застосовують герметики, що спінюються і розширюються.

Шпаклювальні мастики застосовують для вирівнювання і усунення дефектів (тріщин, раковин, пор) у поверхнях конструкційних матеріалів, призначених для обробки. Мастики

цього виду, окрім необхідних адгезійних властивостей, повинні володіти здатністю добре заповнювати щілини, не давати усадку при твердненні, утворювати рівну тверду поверхню, що володіє необхідним зчепленням з матеріалами подальшої обробки. Кращим полімерним вяжучим для шпаклювальних мастик є епоксидні смоли. Підвищеною теплостійкістю (до 180°C) у порівнянні з епоксидними володіють поліуретанові мастики. Для вирівнювання бетонних і дерев'яних поверхонь під фарбування застосовують перхлорвінілові, гліфталеві та інші мастики.

Для захисту хімічних ємностей, апаратів, трубопроводів, стін і підлог в умовах дії агресивних середовищ застосовують *антикорозійні* та *футерувальні* мастики. Склад таких мастик вибирається з урахуванням конкретних умов роботи об'єкту, що захищається, особливостей агресивного середовища.

13.6. Полімерні бетони

До полімерних належать бетони, вяжучими в яких служать синтетичні полімери. Полімерні бетони (полімербетони) входять в т.з. групу П-бетонів – бетонів з добавками полімерів або на їх основі. Окрім них, до цієї групи входять полімерцементні і полімерсилікатні бетони, а також бетонополімери. За своїми властивостями полімерні бетони займають проміжне місце – між пластмасами і цементними бетонами. Так само як і цементні полімербетони класифікують за густиною, особливостями структури і призначенням (рис.13.19). Крім того, полімербетони класифікують за видом в'язучих. Дана група матеріалів характеризується високим вмістом мінеральних наповнювачів і заповнювачів, як в'язуче застосовують в основному термореактивні полімери – карбамідні, фенольні, поліефірні, фуранові, поліуретанові, епоксидні. Значно менше застосовують термопластичні полімери – інденкумаронові, метилакрилатні, перхлорвінілові. Найбільше застосування знаходять фуранові, поліефірні та карбамідні смоли.

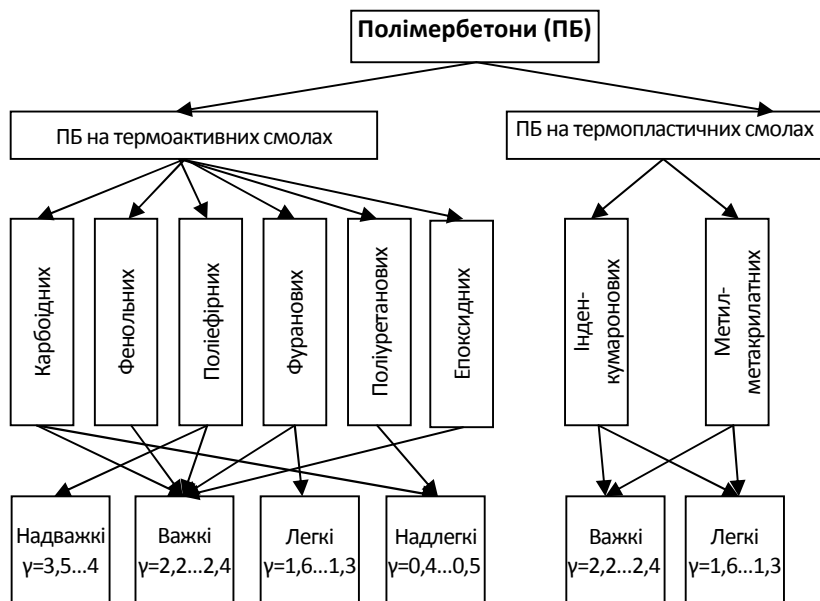


Рис. 13.19. Класифікація полімербетонів

Тверднення полімербетонів на основі термореактивних смол відбувається при звичайній температурі, а інколи з підігрівом і, як правило, при введенні затверджувачів.

До фуранових смол належать продукти конденсації фурфуролу і фурфурилового спирту з фенолами та кетоном. Фуранові смоли вигідно відрізняються від інших значно меншою вартістю.

Як в'язуче для полімербетонів поширення набув *фурфуроловий мономер* (ФА) – рідина з температурою кипіння 160...240⁰ С, нерозчинна у воді, але розчинна в кетонах, складних ефірах та ін. Затвердіння мономера ФА та фуранових смол (ФАМ, 2ФА, 4ФА, та ін.) відбувається у присутності сульфокислот, сульфохлоридів та ін.

Обов'язковою вимогою до заповнювачів на основі фуранових смол є їх тривала стійкість в кислому середовищі, враховуючи присутність у полімербетоні кислого

затверджувача. Використання заповнювачів, що реагують з кислотами (вапняки, доломіти, азбест та ін.), недопустимо. Для полімербетонів на поліефірних і епоксидних смолах основність заповнювача не має вирішального значення.

Істотний вплив на властивості полімербетонів мають поряд із заповнювачами дисперсні мінеральні наповнювачі. Наповнювачі здатні до порівняно інтенсивної адсорбційної та адгезійної взаємодії з синтетичними полімерами, що відкриває можливості регулювання властивостей полімербетонів. Так, введення вуглецевмісних наповнювачів (до 5%) в композиції на основі мономера ФА істотно підвищує їх водо- та морозостійкість.

Такі наповнювачі як андезит, кварцове борошно та ін. взаємодіють з функціональними групами поліефірних смол, утворюючи ковалентні або водневі зв'язки, і сприяють підвищенню міцності. Для утворення хімічних зв'язків на границі розділу фаз полімер-наповнювач використовують адсорбційне модифікування тобто зміну молекулярних властивостей поверхні наповнювачів введенням ПАР.

Для кожного виду синтетичного полімеру існує певна міра наповнення і величина питомої поверхні наповнювача, що забезпечують максимальну міцність матеріалу.

Як крупний заповнювач до складу полімербетонів вводять щебінь, гранулометричний склад якого підбирається виходячи з умов щільного пакування, розмірів і форми виробів і конструкцій. Поширені склади полімербетонів на основі мономера ФА наведені в табл. 13.9.

Розрахунки складів полімербетонів можна виконувати, представивши їх як двокомпонентну систему: наповнена полімерна мастика-крупний заповнювач.

Витрата мінімально необхідної кількості полімерного в'язучого для мастики за В.В.Патуровим можна знайти за формулою:

$$P_m = \frac{S_n m_n \rho_n \delta}{100}, \quad (13.5)$$

де P_m – витрата полімерного в'язучого для мастики, кг;

S_n – питома поверхня наповнювача, м²/кг;
 m_n – маса наповнювача, кг;
 ρ_n – густина в'язучого, кг/дм³;
 δ – товщина плівки в'язучого ($\delta \approx 15 \cdot 10^{-7}$ м).

Таблиця 13.9

Склади полімербетонів на смолах ФА та ФАМ
(за даними В.В.Патуроєва)

Складові	Склад, % за масою				
	1	2	3	4	5
Щебінь:					
гранітний	51	-	-	-	-
кварцовий	-	52	-	-	-
андезитовий	-	-	50	-	-
аглопоритовий	-	-	-	-	38
з кислототривкої кераміки	-	-	-	35	-
Пісок:					
кварцовий	25,5	-	-	-	-
графітовий	-	-	-	30,4	28,3
Борошно:					
кварцове	11	-	-	-	-
андезитове	-	33,6	35,6	-	-
графітове	-	-	-	13	15
Мономер ФА або його модифікації	10,6	12	12	18	15,5
Бензосульфокислота (БСК)	2	2,4	24	3,6	3,2

Співвідношення в'язуче: наповнювач складає 1:1,5...1:2. Мастики з такою кількістю наповнювачів мають максимальну жорсткість та міцність.

За даними різних дослідників міцність полімербетонів на стиск на фуранових поліефірних і епоксидних смолах коливається в інтервалі 50...125, на згин 15...40 і розтяг 8...16 МПа. Застосовують два способи тверднення полімербетонів: "на холоді", тобто при звичайних температурах і при підігріві до 40...80⁰ С. У першому випадку матеріал досягає необхідної міцності через декілька днів, в іншому вже через декілька годин після укладання. У інтервалі температур до 100⁰ границя

міцності і модуль пружності зменшуються пропорційно підвищенню температури. Для полімербетонів на мономері ФА зі збільшенням температури від 20 до 100⁰ С міцність і модуль пружності знижуються на 40%. При подальшому збільшенні температури міцність і модуль пружності зменшуються інтенсивніше. Істотний вплив на міцність мають вміст заверднувача та умови затвердіння полімерного в'язучого, тривалість тверднення (рис.13.20, 13.21).

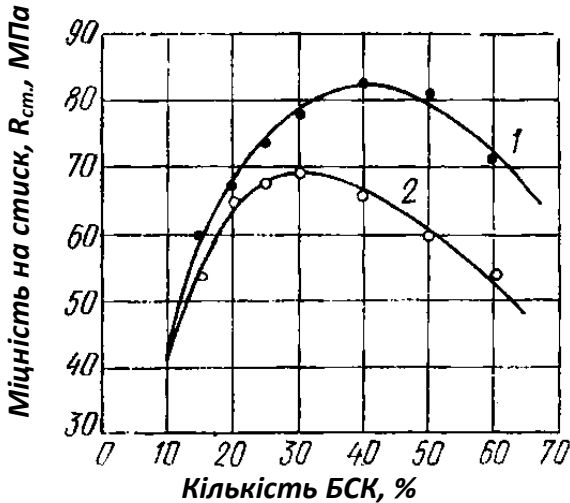


Рис.13.20. Вплив кількості бензосульфоокислоти (БСК) на міцність полімер бетону на основі ФАМ:

1 – у стабільних умовах температурної вологості; 2 – після витримки протягом 28 діб у морській воді

Велика різниця в значеннях коефіцієнта температурного розширення полімеру і мінеральних компонентів (у 5...10 разів) призводить до виникнення значних місцевих напружень на границі розділу фаз при зміні температури. Максимальна температура експлуатації виробів і конструкцій з полімербетону 150...180⁰ С.

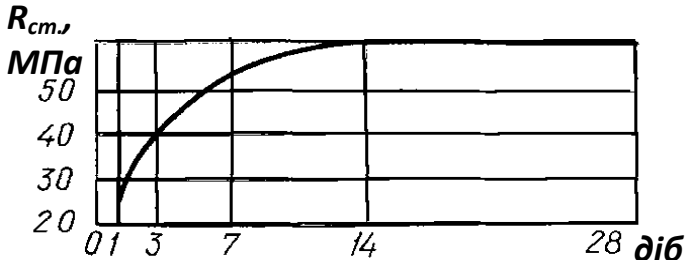


Рис.13.21. Залежність границі міцності на стиск епоксидного полімербетону від часу зберігання (температура 20° С)

Полімербетони у порівнянні з бетонами на неорганічних в'язучих мають вищу усадку, повзучість (рис.13.22), чутливість до температурних перепадів, а також нижчі значення модуля пружності. Лінійна усадка фуранових полімербетонів досягає до 1 мм/м, практично припиняючись через 6...7діб при твердненні в нормальних умовах і через 1...2 діб при прогріванні. У полімербетонах на поліефірних смолах усадка приблизно така ж, як і при вживанні мономера ФА, а на епоксидних близька до усадки звичайних цементних бетонів.

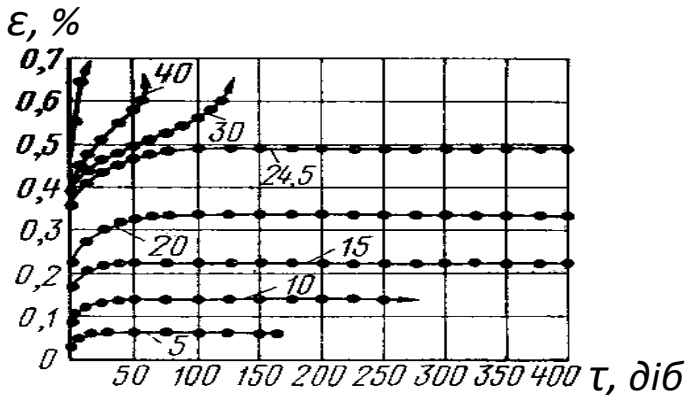


Рис.13.22. Крива повзучості при стиску зразків-призм з полімербетону на ФАМ. Цифри на кривих – навантаження, МПа

Повзучість полімербетонів за нормальної температури починає виявлятися під навантаженням, величина якого складає

40...50% від руйнівного, а при 60...90⁰ С – під навантаженням у 4 рази меншим.

При застосуванні полімербетонів необхідно враховувати підвищене *тепловиділення*, що має місце при твердненні термореактивних смол. Збільшення витрати в'язучого до 12...14% у багатьох випадках призводить до появи тріщин.

Ненаповнений полімер на основі мономера ФА має недостатню водо- і морозостійкість. Введення наповнювачів і особливо графітового істотно покращує ці властивості. Коефіцієнти водо- і морозостійкості полімербетонів оптимальних складів досягають до 0,85...0,90 відповідно після перебування у воді 1 місяць і через 100 циклів заморожування і відтавання. Практично повністю водостійкими і високоморозостійкими є композиції на основі епоксидних смол.

Позитивними особливостями полімерних бетонів є їх висока *зносостійкість* і *ударна міцність*. Опір стиранню полімербетонів залежно від виду полімерних в'язучих змінюється від 0,001 до 0,04 г/см². За даними І.М.Елшина і В.Б.Резника опір стиранню полімербетонів на мономері ФА і кварцових заповнювачах в 2...5 разів, а на гранітних заповнювачах у 20...25 раз вище, ніж для цементного бетону. Ударна міцність полімербетонів у 5...10 разів вища, ніж у цементних.

Однією з важливих особливостей полімерних бетонів є висока *хімічна стійкість*. Коефіцієнт стійкості в кислотах цих матеріалів досягає 0,8 і вище після 12-місячного випробування. З підвищенням концентрації кислот коефіцієнт стійкості полімербетонів, як правило, підвищується, що можна пояснити зменшенням кількості води в розчинах і відповідно зниженням ефекту адсорбційного зниження міцності.

Полімербетони поєднують високу хімічну стійкість з міцністю і довговічністю, що відкриває можливість використання їх як конструкційного матеріалу при дії хімічно агресивних середовищ. Висока густина цього матеріалу у поєднанні з хорошим зчепленням його із сталеву арматурою дозволяє виготовляти сталеполімербетонні конструкції широкою номенклатури.

Найбільший економічний ефект досягається при використанні несучих хімічно стійких сталеполімербетонних конструкцій на промислових підприємствах з агресивним впливом різних технологічних середовищ.

Є позитивний досвід застосування полімербетонів для зносостійких облицювань гідротехнічних споруд. Цементні бетони без захисних облицювань з чавуну, сталі, граніту та ін. погано протистоять дії донних наносів. Полімербетонні покриття добре зберігаються в надзвичайно важких умовах експлуатації зносо- та кавітаційно-стійких захисних облицювань.

Полімербетони успішно використовують для виготовлення шахтних стволів, кільцевих колекторів підземних споруд, хімічно стійких і дренажних труб, траверс ЛЕП, контактних опор з високим електроопором. Розширюється виробництво виробів зі штучного оздоблювального каменю із застосуванням поліефірних смол і декоративної кам'яної крихти.

14. ДЕРЕВИНА І МАТЕРІАЛИ НА ЇЇ ОСНОВІ

Під *деревиною* розуміють звільнену від кори тканину волокон стовбура дерева.

У будівництві деревину широко застосовують у вигляді пиломатеріалів, фанери, столярних виробів, клеєних конструкцій, збірних дерев'яних будинків, виробів з відходів деревообробки та лісопиляння.

Матеріали з деревини відрізняє від інших ряд позитивних особливостей: порівняно висока механічна міцність при невеликій середній густині, здатність легко оброблятися, пружність, низька теплопровідність, значна стійкість до попереминого заморожування і відтавання і деяким іншим агресивним впливам.

До факторів, які обмежують застосування матеріалів з деревини в будівництві, відносяться гігроскопічність, здатність у змінно-вологих умовах до загнивання, короблення, розбухання та розтріскування, неоднорідність фізико-механічних властивостей у різних напрямках (анізотропність), згоряння. Притаманні деревині недоліки значною мірою усуваються шляхом її модифікування полімерними речовинами, антисептиками, антипіренами.

Для виробництва будівельних матеріалів і конструкцій застосовують як хвойні, так і листяні породи. За масштабами застосування в будівництві хвойні породи розміщуються в наступний ряд (за спаданням): сосна, ялина, модрина, ялиця, кедр. Найкращі фізико-механічні властивості (табл. 14.1) має модрина, деревина якої цінується завдяки високій щільності, міцності та стійкості проти загнивання.

З листяних порід для відповідальних конструкцій на повітрі та під водою, для паркету, столярних виробів широко застосовується деревина дуба.

З кожним роком все більш важливою стає проблема дбайливого використання лісових багатств – джерела не тільки будівельної деревини, але і найрізноманітніших хімічних та інших продуктів, а також як одного з головних природних факторів.

З розвитком виробництва сучасних будівельних матеріалів застосування деревини обмежується лише дійсно раціональною областю, де її техніко-економічні переваги стають відчутними.

Все більшого значення набуває проблема утилізації відходів заготівлі та переробки деревини, виробництва різноманітних матеріалів на їх основі.

14.1. Будова деревини

Склад та структура. Деревина характеризується шаруватоволокнистою будовою і складається з клітин (рис.14.1, 14.2), які мають різну форму, величину та призначення. Так, 90-95% деревини хвойних порід складають трахеїди – спрямовані вздовж стовбура пустотілі клітини довжиною 2...5 мм і шириною 30...70 мм, що проводять за життя дерева воду та розчини від кореня до крони. Оболонку клітин утворюють переважно клітковина або целюлоза ($C_6H_{10}O_5$) – головний компонент несучого кістяка дерева. До складу клітинних стінок і міжклітинної речовини входять також полісахариди - лігнін та геміцелюлоза – складні органічні сполуки, за складом близькі до целюлози.

Зазвичай деревина включає 40...50% целюлози, 20...30% лігніну і 15...30% геміцелюлози, 1...3% припадає на супутні компоненти (смоли, масла, дубильні речовини та ін.) .

Елементарний середній хімічний склад деревини практично однаковий для всіх порід: 49,5% вуглецю, 44,08% кисню, 0,12% азоту та 6,3% водню. Мінеральні речовини, що дають при згорянні деревини золу, становлять 0,2...1,7%.

Деревина є головною та найбільш ємною за масою частиною стовбура (рис.14.3). Крім неї, приблизно в центрі стовбура знаходиться серцевинна трубка, що має зазвичай діаметр 2...5 мм. Це найбільш слабка частина стовбура, що легко піддається загниванню.

Деревина зовні покрита *корою*, що захищає дерево від атмосферних та зовнішніх механічних дій. Кора включає два шари: зовнішній – *корку*, що виконує захисну функцію і

внутрішній – луб, що бере активну участь у русі поживних речовин у дереві.

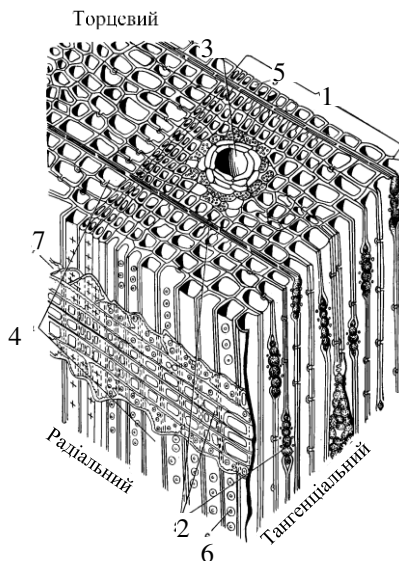


Рис. 14.1. Схема мікроскопічної будови деревини сосни (за В.Є. Вихровим): 1 – річний шар; 2 – серцевинні промені; 3 – вертикальний смоляний хід; 4 – ранні трахеїди; 5 – пізні трахеїди; 6 – облямована пора; 7 – променева трахеїда; 8 – багаторядний промінь із горизонтальним смоляним ходом

На межі між лубом і деревиною знаходиться тонкий шар клітин, здатних до поділу та зростання – *камбій*. Камбій викликає приріст маси деревини та кори.

Деревиною залежно від особливостей макроструктури ділять на три групи – ядрову, спілодеревну та заболонну. Деревиною *ядрових порід* (сосна, кедр, модрина, дуб, ясен, тополя тощо) має більш темне забарвлення центральної частини - ядра і світлішу периферійну частину – заболоні. У ранньому віці деревиною всіх порід складається лише із заболоні. *Ядро* утворюється, наприклад, у сосни віком 30...35 років, у дуба 8...12 років. Воно складається з відмерлих клітин, просочених і закупорених відкладеннями смоли, вуглекислого кальцію,

дубильних та інших речовин. Ядро має підвищену щільність і стійкість проти загнивання.

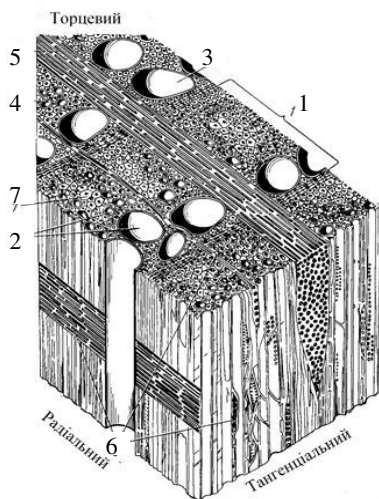


Рис. 14.2. Схема мікроскопічної будови деревини дуба (за В.Є. Вихровим): 1 – річний шар; 2 – судини; 3 – велика судина ранньої зони; 4 – дрібна судина пізньої зони; 5 – широкий серцевинний промінь; 6 – вузькі серцевинні промені; 7 – лібриформ (деревні волокна)

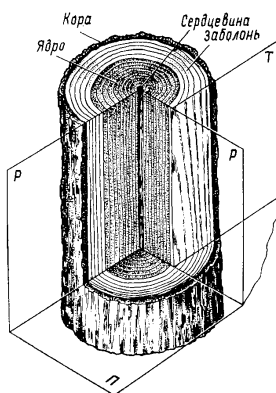


Рис. 14.3. Основні частини стовбура і головні розрізи: П – поперечний; Р – радіальний; Т – тангенціальний

Якщо центральна частина деревини має однаковий колір з периферійною і відрізняється тільки меншою вологістю, вона називається не ядром, а *спілою деревиною*. У групу *спілодеревних порід* входять ялина, ялиця, бук, липа, осика та ін. Спіла деревина, так само як і ядро, є більш щільною частиною стовбура і не бере участі в сокопровідній мережі.

Заболонь складається з молодших клітин і призначена для руху вологи з розчиненими в ній мінеральними речовинами. З віком заболонь поступово перетворюється на ядро чи спілу деревину. При однаковій вологості *заболонна деревина* за багатьма механічними властивостями наближається до ядрової. Стійкість її проти загнивання менша, але вона легше просочується антисептичними речовинами. До заболонних лісових порід, які практично мають однакову по забарвленню і вологості деревину як у центрі, так і на периферії, відносяться кедр, вільха, граб та ін.

Деревина складається з окремих *річних шарів*, які розрізняються неозброєним оком у багатьох породах і особливо хвойних. На поперечному розрізі стовбура ці шари мають вигляд концентричних кілець, що оточують серцевину. Річні шари включають дві частини - ранню та пізню деревину. Рання деревина утворюється навесні, вона світліша і м'якша ніж пізня, що утворюється тільки в кінці літа. Особливо сильно відчувається ця відмінність у хвойних порід.

Склад пізньої деревини значною мірою визначає фізико-механічні властивості деревини в цілому. У пізній деревині хвойних порід зосереджені *смоляні ходи*. Смола, що їх заповнює, зменшує водопоглинання деревини, збільшує стійкість її до загнивання. Для всіх порід деревини характерна наявність *променів* – ліній, які радіально розходяться до кори безпосередньо від серцевини або на деякому віддаленні від неї. Вони служать для проведення водних розчинів поживних речовин у горизонтальному напрямку. Деревина легко розколюється по серцевим променям і дає тріщини при усиханні, оскільки клітини, що входять до них, пов'язані між собою порівняно слабо.

У деревині листяних порід, крім серцевинних променів, ослабленими елементами структури є *судини* – трубчасті утворення клітин діаметром 0,1...0,4 мм і довжиною зазвичай до 10 см, спрямовані вздовж стовбура.

Вади деревини. До вад деревини відносять дефекти її будови, порушення цілісності, пошкодження та хвороби, тобто недоліки, які знижують якість лісоматеріалів (рис. 14.4, 14.5). Згідно з діючою класифікацією всі вади деревини діляться на групи: сучки, грибні пошкодження та гнилі, хімічні забарвлення, пошкодження комахами, деформації, тріщини, дефекти форми стовбура, рани, ненормальні відкладення та ін.

Основним сортовизначальним пороком деревини є *сучкуватість*. Негативний вплив сучків полягає у погіршенні механічних властивостей деревини внаслідок порушення однорідності та викривлення волокон. Сучки заважають також обробці деревини, а в деяких випадках супроводжуються внутрішньою гниллю. У характеристиці сучкуватості деревини вказується вид сучків (форма, ступінь заростання, стан деревини), їх розміри та число.

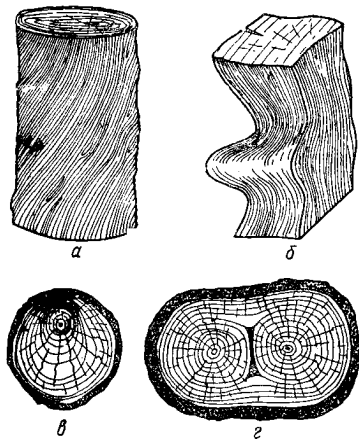


Рис. 14.4. Вади будови деревини:
а – нахил волокон; б – завількуватість;
в – крень; г – подвійна серцевина

Гниття деревини позначається в поступовій зміні її цвіту, зменшенні середньої щільності та міцності.

Гнилі викликаються розвитком у деревині найпростіших рослинних організмів-грибів. Гриби, які вражають деревину, не містять хлорофіл і не можуть самі синтезувати органічні речовини. Внаслідок цього вони змушені харчуватися готовими органічними сполуками, які гриби беруть з живих або відмерлих рослин.

Розвиток грибів у деревині відбувається лише за певної вологості (зазвичай 25...70%) і температурі повітря в середньому від 5 до 25° С. У воді загнивання немає, оскільки припиняється доступ кисню, який необхідний для життєдіяльності грибів. Розвиток грибів припиняється також за нормальної температури нижче 0° С і вище 40...45° С. Хімізм гниття деревини полягає в її розкладанні з виділенням вільного вуглекислого газу і води.

Розрізняють деструктивну та корозійну гниль. Першу породжують гриби, які руйнують клітковину померлої деревини, причиною другої є лісові гриби, що паразитують на живій деревині і харчуються, головним чином, лігніном.

Деструктивна гниль характеризується призматичним розтріскуванням і потемнінням деревини, а корозійна супроводжується розшаруванням дерева по річних кільцям з забарвленням його в бурі та коричневі кольори.

Поряд із дереворуйнівними є група деревофарбуючих грибів, які надають деревині різноманітних забарвлень і майже не погіршують її фізико-механічних властивостей.

Різновидом забарвлень деревини є *пліснява*, яка зустрічається на сирій заболоні всіх порід і викликається в основному плодоношеннями.

Ушкодження деревини комахами зветься *червоточинами*. Головну масу комах-шкідників деревини складають різні види жуків (короїди, дубоїди, точильники та ін.).

У морях деревину вражають деякі молюски або ракообразні (морський шашень, морський рачок, мокриця та ін.).

За ступенем пошкодження деревини встановлюють різновид червоточин (поверхнева – до 3 мм, неглибока – до

5 мм, глибока (трухлява) – більше 5 мм) і підраховують кількість отворів.

Деформації та розтріскування – група вад, що є наслідком зміни форми або порушення щільності деревини. Вони виникають під дією значного внутрішнього напруження, яке утворюється в процесі росту дерев, при різкій зміні температур, нерівномірному видаленні вологи.

Тріщини (рис. 14.5) розрізняють метикові, відлупні та морозні, що утворюються в молодому дереві та тріщини висихання, які виникають у зрубаній деревині. Метикові тріщини мають радіальний напрям і спостерігаються тільки на торцях, оскільки починаються від серцевини і не доходять до кори. Відлупні тріщини також є внутрішніми, але вони йдуть по річних шарах перпендикулярно до радіусу.

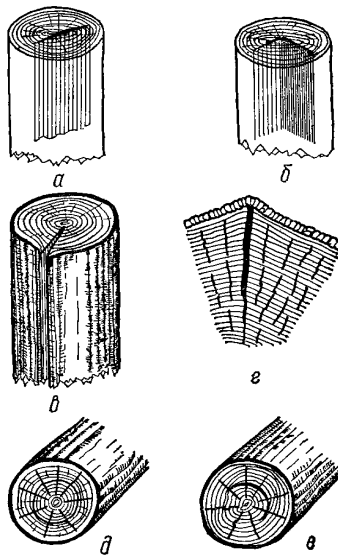


Рис. 14.5. Типи тріщин:

а, б – метикова проста і складна; в, г – морозна відкрита і закрита;
д, е – відлупна кільцева і часткова

На відміну від метика і відлупу, морозні тріщини і тріщини висихання являють собою зовнішні поздовжні розриви, які розповсюджуються від бічної поверхні вглиб матеріалу в радіальних напрямках.

На механічні властивості деревини впливають число, характер і розміри тріщин, а також їх напрям по відношенню до діючих сил. Так, при згині найбільш негативний вплив надають тріщини нейтральної зони в площині, перпендикулярній згинальному зусиллю. Найменше впливають тріщини, розташовані в площині, що збігається з напрямом зусилля.

До пороків форми стовбура відносять *біжистість*, *закомелістість*, *нарости* і *кривизна*, а до пороків будови деревини – *нахил волокон*, *свілюватість*, *завиток*, *крень* та ін. Ці пороки можуть призвести до збільшення витрат сировини при розпилюванні деревини, зниженні міцності.

14.2. Фізико-механічні властивості деревини

На фізичні та механічні властивості, а також придатність деревини до використання впливає її вологість. Для свіжозрубаних дерев вологість коливається від 30 (дуб) до 45% (ялина). Повітряно-суха деревина, яка тривалий час лежала на повітрі має вологість 15...20%.

Розрізняють гігроскопічну та вільну вологу в деревині. Гігроскопічна волога просочує оболонки клітин та утримується фізико-хімічним зв'язком. Максимальна кількість гігроскопічної вологи, яка може бути поглинена деревиною при її витримуванні на повітрі, насиченому водними парами, носить назву точки насичення клітинних оболонок або *границі гігроскопічності*. Максимальну вологість клітинних стінок свіжозрубанної деревини або зволоженої шляхом витримування у воді називають *границею насичення*. При температурі 15...20° С вологість деревини, що відповідає границям насичення та гігроскопічності, практично однакова і в середньому для всіх порід деревини дорівнює 30% (рис. 14.6).

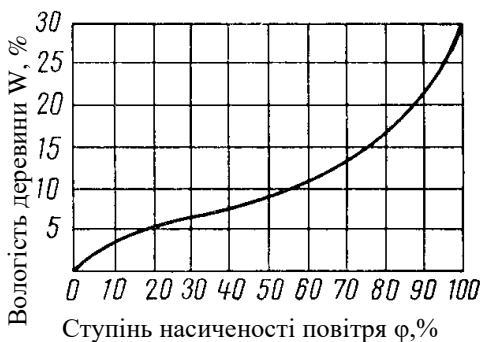


Рис. 14.6. Ізотерма сорбції деревини при кімнатній температурі

На відміну від гігроскопічної, вільна вода заповнює канали судин і міжклітинний простір і утримується фізико-механічними силами. Видалення вільної води вимагає менших енергетичних витрат, тому її вплив на властивості деревини значно менший. При висиханні спочатку видаляється вільна вода, а потім гігроскопічна. Процес висихання деревини припиняється при досягненні нею рівноважної вологості, тобто вологості навколишнього повітря. Значення рівноважної вологості можна знаходити за спеціальними діаграмами (рис. 14.7).

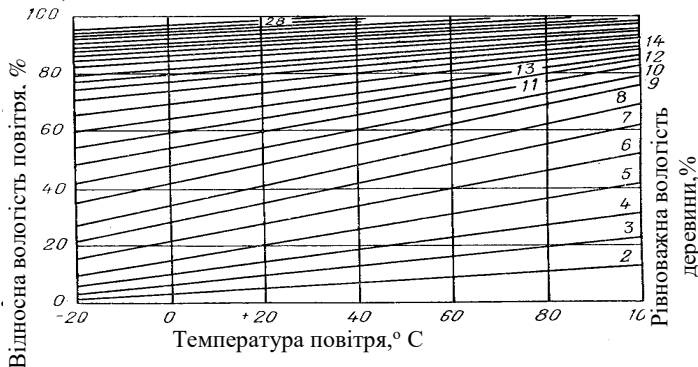


Рис. 14.7. Діаграма залежності вологості деревини від температури та відносної вологості повітря

При видаленні з деревини зв'язаної (гігроскопічної) вологи відбувається усушка, тобто скорочення розмірів лісоматеріалів. Навпаки, при зволоженні деревини стінки клітин потовщуються, що викликає набухання (рис. 14.8). Вологісні деформації найбільш істотні поперек волокон. Так, повна лінійна усушка деревини в тангенціальному напрямку становить 6...10%, а вздовж волокон - всього 0,1...0,63%. Значення усушки і набухання зростають також із збільшенням середньої густини деревини.

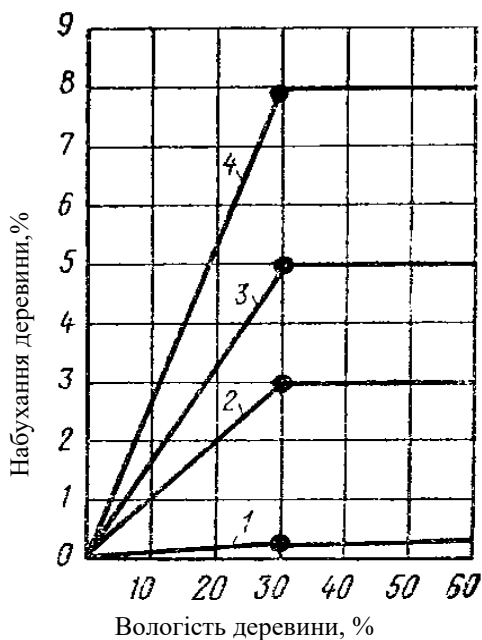


Рис. 14.8. Лінійні об'ємні деформації набухання деревини:
 1 – вздовж волокон; 2 – у радіальному напрямку;
 3 – у тангенціальному напрямку; 4 – об'ємні

Вологісні деформації можуть бути розраховані за допомогою коефіцієнтів усушки K_u і набухання K_n , що характеризують відповідні деформації при зниженні або збільшенні вмісту пов'язаної вологи в деревині на 1%.

Співвідношення між K_y та K_n визначається за формулою:

$$K_y = \frac{100K_n}{100 + 30K_n} . \quad (14.1)$$

Коефіцієнти об'ємної усушки деяких поширених порід деревини та інші їх фізико-механічні властивості наведені в табл. 14.1.

Таблиця 14.1

Фізико-механічні властивості деревини

Породи деревини	Середня густина, кг/м ³	Коефіцієнт об'ємної усушки	Границя міцності вздовж волокон, МПа, при			
			стиску	розтягу	статичному згині	радіально-му розшаруванні
Хвойні:						
модрина	660	0,52	64	125	111	9,9
сосна звичайна	550	0,44	48	104	86	7,5
ялина	445	0,43	45	103	79	6,9
ялиця сибірська	375	0,39	39	67	68	6,4
кедр сибірський	440	0,42	38	78	62	6,2
Листяні:						
дуб	690	0,43	57	123	108	10,2
береза	630	0,54	55	168	110	9,3
бук	670	0,47	55	123	108	11,6
липа	495	0,49	45	121	88	8,6
вільха	520	0,43	44	101	80	8,1
осика	495	0,41	42	125	78	6,3
тополя	440	0,42	39	88	62	6,1
ясень	690	0,48	52	140	182	12,2

При висиханні, внаслідок нерівномірності розподілу вологості по перерізу деревини та її анізотропності, у ній з'являються внутрішні напруження. Розвиток цих напружень може викликати розтріскування і викривлення лісоматеріалів. Для запобігання цих дефектів особливе значення має режим сушіння деревини. Сушка – одна з найбільш відповідальних та трудомістких операцій у технології деревообробки. Для столярних виробів вологість має перевищувати 8..10%, а зовнішніх конструкцій – 15...18%.

При розрахунку процесів сушіння деревини необхідно знати її теплові властивості, зокрема теплопровідність яка особливо впоперек волокон тісно пов'язана з її густиною (рис. 14.9). Дерев'яний брус товщиною 15 см еквівалентний по теплопровідності кам'яній стіні завтовшки 2,5 цегли.

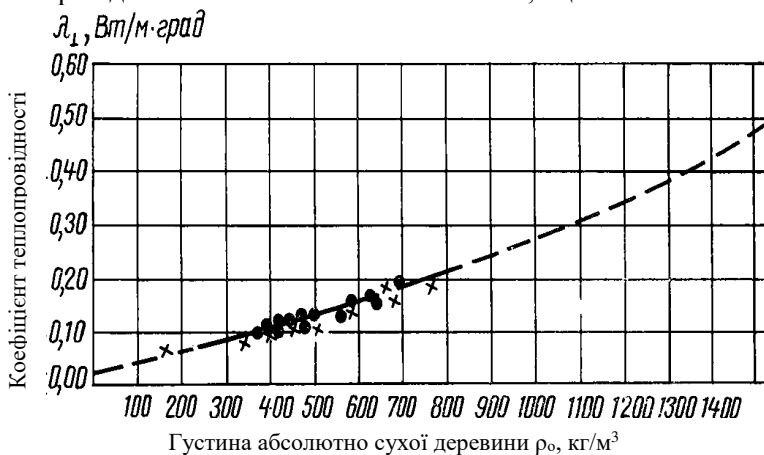


Рис. 14.9. Залежність теплопровідності деревини поперек волокон від густини в абсолютно сухому стані

Коефіцієнт лінійного розширення деревини вздовж волокон складає всього $(3...5) \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$, тобто в 3...10 разів менше, ніж для металу, бетону та скла, завдяки чому в дерев'яних будівлях і спорудах можна не влаштовувати температурних швів У поперечному напрямку волокон зміна лінійних розмірів у 7...10 разів більше, ніж у поздовжньому.

Суха деревина має дуже малу *електропровідність*, приблизно таку ж, як і хороші електроізоляційні матеріали. Однак з підвищенням вологості електропровідність її зростає. При вологості, яка відповідає границі насичення, вона в десятки мільйонів разів більша за електропровідність сухого матеріалу.

Густина деревини визначається сукупністю речовин, що утворюють оболонки клітин. Оскільки ці речовини мають практично однаковий склад для всіх порід, густина деревини в абсолютно щільному стані коливається у вузьких межах – від 149 до 1,56 г/см³ і дорівнює в середньому 1,53 г/см³.

Середня густина деревини залежить від вологості та пористості породи. Значення середньої щільності вказується при стандартній 12% вологості ($\rho_{0(12)}$). У діапазоні від нульової до 30%-ної вологості застосовують формулу перерахунку:

$$\rho_{0(12)} = \rho_0(w) [1 + 0,01(1 - Ky)(12 - W)], \quad (14.2)$$

де Ky – коефіцієнт об'ємної усушки; W – вологість.

При вологості деревини більше 30% для перерахунку середньої густини можна використовувати формулу:

$$\rho_{0(12)} = \frac{A\rho_{0(w)}}{1 + 0,01W}, \quad (14.3)$$

де $A=1,222$ для берези, бука, модрини, білої акації; 1,203 – для інших порід.

По середній густині деревини всі породи умовно ділять на три групи: легкі ($\rho_0 < 550$ кг/м³), середні ($\rho_0 = 550 \dots 750$ кг/м³) та важкі ($\rho_0 > 750$ кг/м³).

Показники механічних властивостей деревини, як і фізичні властивості, залежать від вологості, причому впливає, переважно, лише зв'язана вода, що у клітинних стінках. Збільшення вмісту зв'язаної води різко зменшує показники всіх механічних властивостей (рис. 14.10). *Міцність деревини* в залежності від зміни вологості можна розрахувати за формулою:

$$R_w = \frac{R_{12}}{1 + \alpha(W - 12)}, \quad (14.4)$$

де R_w і R_{12} – границя міцності деревини відповідно при вологості W і 12%;

α – коефіцієнт зниження міцності деревини при зростанні її вологості на 1% (для границі міцності при стисканні вздовж волокон та статичного згину $\alpha = 0,04$; при розтягуванні вздовж волокон $\alpha = 0,01$).

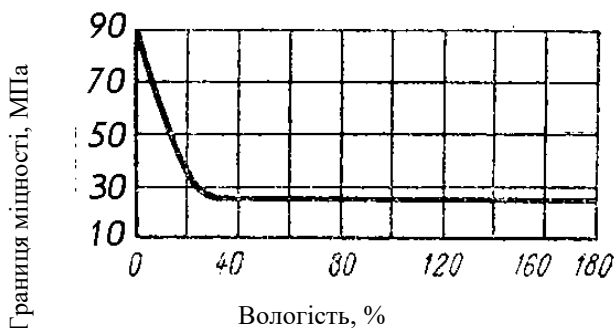


Рис. 14.10. Вплив вологості деревини на міцність при стиску вздовж волокон

Внаслідок структурних особливостей механічні властивості деревини залежать також від кута між напрямком діючого зусилля і напрямком волокон.

Найбільш важливою і характерною механічною властивістю деревини є міцність при стисканні вздовж волокон. Вона є визначальною для паль, ферм, колон, стояків та інших дерев'яних конструкцій.

При дії стискаючих зусиль упоперек волокон у більшості випадків не вдається виявити руйнування, тому обмежуються визначенням границі пропорційності, яку приймають за умовну границю міцності (рис. 14.11). Умовна границя міцності на стиск упоперек волокон в середньому для всіх порід приблизно в 10 разів менша за границю міцності на стиск уздовж волокон.

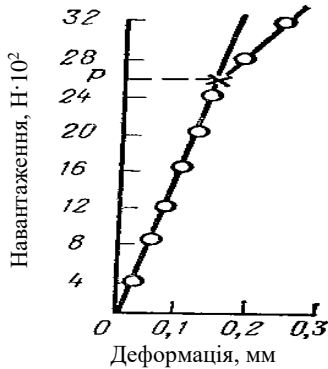


Рис. 14.11. Діаграма стиску деревини поперек волокон:
 Р – навантаження, що відповідає умовній границі міцності

Міцність деревини на стиск упоперек волокон має практичне значення в місцях врубок або з'єднань дерев'яних деталей з металевими, для залізничних шпал та ін.

Границя міцності деревини при розтягуванні вздовж волокон у 2 і більше разів вище, ніж при стиску (табл. 14.1). Для сосни та ялинки, наприклад, вона дорівнює в середньому близько 100 МПа. При розтягуванні поперек волокон границя міцності в 10-40 разів менша. При цьому міцність у радіальній площині у всіх порід вища, ніж при розтягуванні в тангенційній площині. Це викликано тим, що в останньому випадку відбувається розрив слабких серцевинних променів, тоді як у радіальній площині він іде ранньою і щільною пізньою зоною. Опір розтягуванню особливо сильно знижується за наявності сучків та косослоя.

Деревина в конструкціях і виробках рідко працює на розтяг. Це зумовлено труднощами запобігання руйнації деталей у місцях закріплення. Показники міцності деревини на розтяг поперек волокон враховуються для запобігання її розтріскування при інтенсивних режимах сушіння.

Деревина широко застосовується для конструкцій, які працюють на поперечний згин; у міжповерхових перекриттях, у мостових фермах, естакадах тощо. Міцність деревини при поперечному статичному згині є середньою між міцністю при

розтягу і стиску вздовж волокон. В середньому для різних порід вона може бути прийнята приблизно 90 МПа.

Для розрахунку дерев'яних конструкцій у деяких випадках важлива міцність деревини при зсуві та крученні. Найбільш поширеним видом випробувань на зсув є сколювання вздовж волокон, опір якому становить приблизно 0,15 границі міцності при стисканні. Міцність при крученні для основних порід майже в 1,5 разів вища за міцність при сколюванні.

При обробці різальними інструментами та при стираючих впливах важлива *твердість деревини*. Ця властивість визначається на зразках-кубах методом вдавлювання. Найбільша твердість (50-90 МПа) властива ясеню, буку, в'язу, модрині.

Для деревини, особливо під час роботи у вологих умовах, характерна *повзучість*, що призводить до помітних деформацій конструкцій при тривалому навантаженні.

Деревина при роботі в сухих приміщеннях, на відкритому повітрі, а також у підземних та підводних спорудах в умовах, що виключають утворення грибів, характеризується високою *стійкістю*. Механічні властивості деревини змінюються значно після перебування у річковій воді лише протягом кількох сотень років. Морська вода вже через порівняно короткий термін помітно погіршує властивості деревини.

При дії кислот і лугів механічні властивості деревини погіршуються зі збільшенням їх концентрації. Корозійна стійкість листяних порід нижча, ніж хвойних.

Для однієї і тієї ж породи стійкість деревини залежить від її густини. Стійкість збільшується з віком дерева, при пересуванні від заболоні до ядра і від нижньої частини стовбура до верхньої. Захист деревини від загнивання здійснюється в основному хімічною обробкою антисептиками, а від займання за допомогою антипіренів.

Спрямована зміна властивостей деревини досягається її *модифікацією* за рахунок пресування після попереднього пропарювання або нагрівання, а також обробкою синтетичними полімерами. Модифікована деревина має в кілька разів більшу

міцність, твердість, ударну в'язкість, знижену гігроскопічність і водопоглинання.

Антисептики – це токсичні речовини, що надають деревині стійкість до грибів, комах і морських деревочків.

Залежно від хімічних та фізичних властивостей антисептики можна розділити на три групи: масла та речовини, розчинні в маслах; речовини, що розчиняються в органічних розчинниках; розчинні у воді. У першу групу антисептиків входять, головним чином, кам'яновугільні і сланцеві просочувальні масла; у другу – розчинні в органічних розчинниках пентахлорфенол і нафтонат міді. Основними представниками третьої групи є фтористий натрій, хлористий цинк та ін.

Речовини, що збільшують вогнестійкість деревини називають *антипіренами*.

Захисна дія антипіренів може бути обумовлена виділенням при нагріванні кристалізаційної води у вигляді пари або інших негорючих газів, які відтісняють повітря від поверхні деревини і розбавляють горючі гази (сірчаноокислий і фосфорноокислий амоній, галун). Багато антипіренів (наприклад, бура, борна кислота, силікат натрію, хлористий цинк) плавляться при нагріванні і утворюють щільну захисну плівку, що покриває поверхню деревини і заважає доступу кисню. Такі антипірени як гідроксид калію, деякі клеї, сприяють при високій температурі створенню піноподібного теплоізоляційного шару.

На практиці застосовують зазвичай суміші різних антипіренів. Просочена вогнезахисними сумішами деревина при дії полум'я тліє, але не горить. Після видалення вогню тління припиняється. Деревину від загоряння можуть захистити різноманітні фарби.

14.3. Матеріали на основі деревини

Лісо- та пиломатеріали. До лісоматеріалів відносять матеріали, одержувані шляхом механічної обробки переважно стовбура дерева. Стовбур зрубаного дерева, у якого відокремлені коріння та суки, у практиці лісозаготівель

називають *деревним хлистом*. Хлисті та їх обрізки залежно від розмірів та наявності вад відносять до двох категорій: ділової та низькоякісної (дров'яної) деревини. У будівництві знаходить застосування переважно ділова деревина. Значну частину низькоякісної деревини переробляють на лісоматеріали для технологічних цілей.

За способом механічної обробки всі лісоматеріали ділять на шість класів:

1. Круглі, одержувані поперечним розподілом хлиста на відрізки з перерізом круглої форми;

2. Пиляні, одержувані поздовжнім і наступним поперечним пилянням деревини;

3. Лушені, одержувані різанням деревини по спіралі (луценням);

4. Стругані, одержувані різанням деревини ножами, що формують плоску поверхню розділу;

5. Колоті, одержувані поділом деревини вздовж волокон клиноподібним інструментом;

6. Подрібнені, одержувані спеціальною переробкою деревини за допомогою рубальних машин, стружкових верстатів, розмольних пристроїв та ін.

Різновиди лісоматеріалів певного призначення перших п'яти класів прийнято називати *сортаментами*.

Круглі лісоматеріали являють собою відрізки стовбурів дерев з обрубаним суччям і обпиляними торцями. Відрізки стволів діаметром понад 12 см вважають колодами, від 8 до 11 см – підтоварником, від 3 до 7 см – жердинами.

Колоди призначені для використання як у круглому вигляді, так і як сировина для вироблення пиломатеріалів.

Довжина лісоматеріалів залежить від їх призначення і коливається в широких межах від 0,5 до 17 м. Найбільш поширені лісоматеріали з довжиною 4...6,5 м.

Лісоматеріали поділяють на сорти залежно, в основному, від різних пороків і технологічного браку. Для виробництва більшості видів пиломатеріалів можуть бути використані круглі нескорені лісоматеріали як хвойних, так і листяних порід. Деякі

види пиломатеріалів, призначених для спеціальних цілей, виготовляються тільки з хвойних сортamentів.

Хвойні лісоматеріали першого сорту призначені для одержання високоякісної пилопродукції, останнього (4-го сорту) – в основному для вироблення короткомірної пилопродукції та для хімічної переробки. Основними сортovизначальними вадами у хвойних лісоматеріалів є сучки, на другому місці знаходиться гниль, далі – механічні пошкодження, які є технологічним браком. Для листяних порід додатковою сортovизначальною вагою є кривизна, крім того враховуються специфічні вади – побуріння, хибне ядро та ін.

При розкрії колод отримують пиломатеріали різного виду та розмірів (рис. 14.12). Їх застосовують для отримання заготовок будівельних деталей або використовують у цілому вигляді. За формою та розмірами поперечного перерізу пиломатеріали ділять на *дошки* – для яких ширина вдвічі більша за товщину, *бруски* – ширина менша за подвійну товщину і *бруси* – ширина і товщина більше 100 мм. За кількістю пропиляних сторін бруси можуть бути дво-, трьох-і чотириконтними. По товщині пиломатеріали хвойних порід поділяються на тонкі – до 32 мм включно і товсті – 40 мм і більше, по характеру обробки - на обрізні, обпиляні з чотирьох сторін і необрізні, обпиляні лише з двох сторін. Пиломатеріали листяних порід вважають товстими при товщині від 35 мм і більше.

Довжина хвойних пиломатеріалів встановлена 1...6,5 м, листяних 0,5...6,5 м.

За якістю деревини пиломатеріали хвойних порід поділяють на п'ять сортів, листяних – на три. Сорт пиломатеріалів визначають за наявності вад деревини, а також точності розпилування, чистоті обробки та ступеня короблення. Пиломатеріали з вологістю менше 25% зберігають у закритих приміщеннях або під навісом, а більше 25% – у штабелях.

Клеєна деревина. Клеєна деревина відноситься до найбільш ефективних будівельних матеріалів. Вона може бути шаруватою – зі шпону (фанера, деревинношаруваті пластики),

масивної – з кускових відходів лісопиляння і деревообробки і комбінованої.

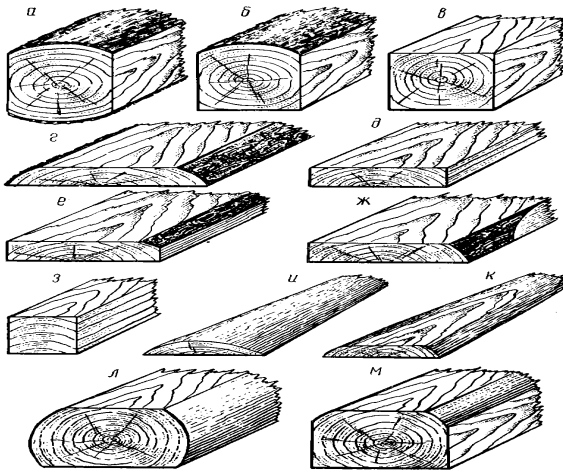


Рис. 14.12. Види пилопродукції:

- а – двокантний брус; б – трикантний брус; в – чотирікантний брус;
- г – необрізна дошка; д – чистообрізна дошка; е – обрізна дошка з тупим обзолем; ж – дошка обрізна з гострим обзолем; з – брусок;
- и – обапіл горбильний; к – обапіл дощатий; л – шпала необрізна;
- м – шпала обрізна

Фанера є листовим матеріалом, отриманим склеюванням трьох і більше шарів шпону. Найчастіше виготовляють фанеру з листів шпону із взаємно перпендикулярним розміщенням волокон. Випускають також фанеру з направленням волокон шпону в сусідніх шарах під кутом 30, 45 і 60°. Після сушіння і нанесення клею пакети шпону склеюють зазвичай гарячим пресуванням на гідравлічних пресах. Залежно від якості деревини та обробки шпону фанера виготовляється п'яти сортів.

Розрізняють фанеру підвищеної водостійкості, склеєну на фенолформальдегідних клеях, середньої водостійкості – на карбамідних та альбуміно-казеїнових клеях та обмеженої водостійкості – на білкових клеях.

Листи фанери мають звичайно товщину від 3 до 30 мм.

Поряд із звичайною виготовляють декоративну фанеру, облицьовану плівковим покриттям або струганим шпоном з цінних порід дерева (дуба, груші і т.п.) з красивою текстурою. Високу конструктивну міцність має бакелізована фанера, отримана з березового шпону, просоченого фенолформальдегідними смолами. Для підвищення міцності та жорсткості фанеру армують також металічними сітками або облицьовують тонким шаром металу.

Деревношарові пластики виготовляють із лущеного шпону, просоченого і склеєного резольним фенолформальдегідним полімером. Відрізняються від фанери більшою густиною ($1,25...1,33 \text{ г/см}^3$) і мають високі механічні властивості: границя міцності при розтягуванні вздовж волокон зовнішніх шарів - $140...260 \text{ МПа}$, при згині $150...280 \text{ МПа}$, питома ударна в'язкість $3...8 \text{ МПа}$. Ці пластики стійкі до дії мастил, розчинників, миючих засобів.

Клеєні вироби з кускових відходів деревини класифікують за видом клею, характеру обробки та конструктивним особливостям. Міцність склеювання залежить від пористості, співвідношення ранньої та пізньої деревини, вологості, кута нахилу деревини. Встановлено, що міцність склеювання лінійно пов'язана з пористістю, вона зростає в міру збільшення вмісту целюлози.

Для склеювання по довжині коротких дощок і відрізків обрізають їх торці, вирізують зубчасті шипи, просочують їх клеєм і укладають в прес, де витримують до повного затвердіння клею, протягом $6...18$ год. По товщині (ширині) кускові відходи склеюють протягом декількох хвилин в напівавтоматичних пристроях з прогріванням клейових з'єднань.

Перевагами клеєної деревини є її низька середня густина, підвищена водостійкість, можливість отримання з маломірного матеріалу виробів складної форми або великих конструктивних елементів. У клеєних конструкціях послаблюється вплив анізотропії деревини, вони характеризуються гниlostійкістю і низькою займистістю, не схильні до усихання і короблення. Клеєні дерев'яні конструкції за термінами і трудовитратами при зведенні будівель, а також стійкості при впливі агресивних

середовищ часто з успіхом конкурують зі сталевими і залізобетонними конструкціями. Їх застосування ефективно при зведенні сільськогосподарських підприємств, виставкових і торгових павільйонів, спортивних комплексів та споруд збірного типу.

Клеєні дерев'яні конструкції, як і залізобетонні, можна випускати попередньо напруженими, армуючи їх сталевими стрижнями. У армованих клеєних конструкцій у вигляді суцільних або порожнистих балок несуча здатність майже в 2 рази вища, ніж у цільнодерев'яних.

Матеріали на основі подрібненої деревини. Подрібнена деревина утворюється як безпосередньо при лісопилянні і деревообробці (тирса, стружка), так і після спеціальної переробки кускових відходів і неділової деревини (дробленка, стружка, волокниста маса). Будівельні матеріали з подрібненої деревини можна розділити на дві групи:

1. Без застосування спеціальних в'язучих речовин та з невеликою їх добавкою;
2. Із застосуванням органічних або мінеральних в'язучих речовин.

У матеріалах першої групи частинки деревини зв'язуються в результаті зближення та переплетення волокон, їх когезійної здатності та дії фізико-хімічних зв'язків, що виникають при п'езометричній обробці деревної маси.

Деревно-волокнисті плити – шаруватий матеріал, що утворюється з деревоволокнистої маси з подальшою тепловою обробкою. Плити можна також отримати з волокон луб'яних рослин або з іншої волокнистої сировини, що має достатню міцність і гнучкість. Залежно від призначення виготовляють тверді та м'які плити. За міцністю та видом лицьової поверхні тверді плити поділяють на марки: Т – тверді плити з необробленої лицьової поверхнею; Т-С – з лицьовим шаром з тонкодисперсної деревної маси; Т-П – з підфарбованим лицьовим шаром; СТ – надтверді (підвищеної міцності); СТ-С – підвищеної міцності з лицьовим шаром з тонкодисперсної маси.

М'які плити в залежності від густини поділяють на марки: М-1, М-2, М-3.

Довжина плит становить 1220...3660, ширина 610...2140, товщина 8...16 мм.

Тверді плити призначені для обробки внутрішніх поверхонь будівель, з них виготовляють щитові двері та інші елементи будинку, м'які – для утеплення конструкцій, що захищають, і звукоізоляції перегородок.

Фізико-механічні властивості деревно-волокнистих плит наведені в табл. 14.2.

Таблиця 14.2

Фізико-механічні властивості деревно-волокнистих плит

Показники	Група					
	А			В		
	Норма для плит марок					
	СТ, СТ-С	Т, Т-П, Т-С		М-1	М-2	М-3
Густина, кг/м ³	950... 1100	850.. 1000	800.. 950	200.. 400	200.. 300	100... 200
Границя міцності при згині, МПа:						
середній рівень	50	40	35	2,0	1,2	0,5
нижня границя	47	38	33	1,8	1,1	0,4
Набухання по товщині, %, за 24 год.						
Верхня границя	13	20	23	-	-	-
Вологість, %, на межі:						
нижній	3	5	5	-	-	-
верхній	7	10	10	12	12	12
Водопоглинання за 2 год., %, верхня границя	-	-	-	34	34	34
Водопоглинання лицьовою поверхнею за 24 год., %	6	9	11	-	-	-

Оздоблювальні плити облицьовують синтетичними полімерами з прокладкою текстурним папером. Випускають їх також з матовою поверхнею або забарвленими водоемульсійними полівінілацетатними фарбами. Плити, забарвлені емалями, мають глясову поверхню, підвищену водостійкість.

Недоліками деревно-волокнистих плит є підвище водопоглинання та гігроскопічність, особливо при збільшенні пористості, легка займистість та уражуваність грибами. Для зменшення гігроскопічності плит і пов'язаних з нею розбухання, короблення і загнивання волокнисту масу обробляють емульсіями гідрофобізуючих речовин, наприклад каніфоллю, парафіном або церезином. Емульгаторами служать олеїнова кислота, синтетичні жирні кислоти, талове масло, ЛСТ та інші ПАР.

Біостійкість плит зростає при додаванні у вихідну масу антисептиків неорганічного або органічного походження (фториду натрію, хлориду цинку, фенолу, креозолу та ін). Вогнестійкість деревноволокнистих плит збільшують просоченням антипіренами (бурою, сульфатом і фосфатом амонію та ін.). Для підвищення температуростійкості до складу волокнистої маси додають мінеральні речовини (азбест, гіпс та ін).

Деревно-волокнисті плити виготовляють мокрим та сухим способами.

При мокрому способі деревина після оброблення і отримання волокна завантажується в басейни, де вона переміщується з водою до утворення гідромаси, що має після згущення концентрацію 2,5...3%. Для покращення властивостей виробів гідромаса обробляється емульсіями хімічних речовин. При отриманні надтвердих плит масу для підвищення механічної міцності, термостійкості і водостійкості вводиться до 5% термореактивних полімерів. Після проклеювання хімікатами маса розбавляється водою до концентрації близько 1% і направляється у відливні машини, де вода фільтрується, а волокна утворюють шар повстяного килима, що віджимається потім пресуванням. Килим розрізають на окремі полотна, що

спрямовуються на сушіння для отримання м'яких ізоляційних плит або на гаряче пресування для отримання твердих і надтвердих плит.

Основний недолік мокрого способу – це споживання великої кількості води для приготування пульпи і необхідність очистки відпрацьованої води від токсичних речовин.

При сухому способі волокниста маса після розмелювання висушується гарячим повітрям, а потім з неї в повітряному середовищі формується килим. Полотна з вологістю 5...8% надходять на гаряче пресування.

Різновидами деревних пластиків є *лігновуглеводні* і *п'єзотермопластики*, що виробляються з тирси або іншої рослинної сировини високотемпературної обробкою прес-маси без введення спеціальних в'язучих речовин. Під впливом обробки при підвищеній температурі (160...180° С) і тиску (1,5...5 МПа) відбуваються частковий гідроліз полісахаридів деревини та утворення органічних кислот, які є каталізаторами, що сприяють деструкції лігновуглеводного комплексу. Хімічно активні продукти, що утворилися (лігнін і вуглеводи) взаємодіють між собою при пресуванні. В результаті утворюється щільніший і міцніший матеріал, ніж деревина.

Фізико-механічні показники лігновуглеводних пластиків наведені у табл. 14.3.

Таблиця 14.3

Фізико-механічні властивості лігновуглеводних пластиків

Деревина	Вихідна вологість опилок, %	Тиск при пресування, МПа	Температура плит пресу, °С	Середня густина, кг/м ³	Границя міцності при стагічному згині, МПа	Водопоглинання, %	Набухання, %
Модрина	13	5	170	1370	28,5	12,1	15,3
Сосна	12,5	2,5	170	1270	25...30	10...12	12,1
Береза	18	5	160	1340	26,5	6,8	16

Лігновуглеводні деревне пластики отримують при обробці деревини хвойних та листяних порід. Поряд з тирсою, верстатною стружкою, дроблянкою, для отримання пластику можуть бути використані кора в суміші з деревиною і деякі сільськогосподарські відходи.

Істотними недоліками виробництва лігновуглеводних пластиків є необхідність потужного пресового обладнання та тривалий цикл пресування.

П'езотермопластики можуть виготовлятися з тирси двома способами: без попередньої обробки вихідної сировини або її гідротермальною обробкою.

Виготовляють ізоляційні, напівтверді, тверді та надтверді п'езотермопластики. При середній густині $700...1100 \text{ кг/м}^3$ п'езометричні пластики, виготовлені з березової тирси, мають границю міцності при статичному згині $8...11 \text{ МПа}$. При підвищенні середньої густини до $1350...1430 \text{ кг/м}^3$ границя міцності при згині досягає $25...40 \text{ МПа}$. Високі фізико-механічні властивості п'езотермопластиків дозволяють застосовувати їх для підлоги, дверей, а також як оздоблювальний матеріал.

З матеріалів, одержуваних гарячим пресуванням на основі подрібненої деревини і полімерних в'язучих, найбільш поширені *деревно-стружкові плити*. Перевагами цього матеріалу є однорідність його фізико-механічних властивостей, невеликі лінійні зміни при змінній вологості, можливість високої механізації та автоматизації виробництва.

Промисловість випускає плоскі та екструзійні плити. У перших частинки розташовані паралельно, у других – перпендикулярно до площини плити, що досягається пресуванням методом екструзії. При застосуванні фенолформальдегідних та меламіноформальдегідних смол з добавками гідрофобних речовин одержують плити підвищеної водостійкості, сечовино-формальдегідних – середньої водостійкості. Деревно-стружкові плити різноманітні по конструкції (одношарові суцільні та з внутрішніми каналами, тришарові та багатошарові), густині (легкі: $\rho_0 \leq 500$, середні $\rho_0 = 500...650 \text{ кг/м}^3$ і важкі $\rho_0 = 660...700 \text{ кг/м}^3$), виду обробки

(необлицьовані і облицьовані папером, лушеним або струганим шпоном).

Технологічний процес виробництва плит складається з наступних процесів: сортування, окорювання, зволоження, розкрою деревини на заготовки, переробки її в спеціальну стружку, сушіння і проклеювання стружки в'язучим, формування стружкового килима, пресування та додаткової обробки плит.

Витрата в'язучої речовини залежить від типу плит, призначення шару та породи деревини. Застосування листяних порід підвищує витрату полімерного в'язучого на 10...20%. Для влаштування зовнішнього шару 3-шарових плит витрата полімеру становить 12...14, внутрішнього – 8...10%. В одношарових плитах вона становить 10...20, екструзійних – 5...8%. Спеціальні властивості плит регулюються введенням добавок в стружкову масу: для підвищення біостійкості вводять антисептики, вогнестійкості – антипірени, водостійкості – гідрофобізатори.

Область застосування деревно-стружкових плит дуже різноманітна. Як конструкційно-оздоблювальний матеріал їх застосовують при влаштуванні підлог, стель, стін, перегородок, дверей, вбудованих меблів і т.д.

Деревно-тирсові плити виготовляють із суміші тирси, полімеру, гідрофобізатора та антисептика. Вони можуть бути одно-і багатошаровими, суцільними та комірчастими. Середня щільність суцільних деревно-тирсових плит становить 800 кг/м³, пористих – 500, границя міцності досягає 20 МПа. Водопоглинання таких плит за 24 год близько 10%, лінійне набухання по товщині – 12, довжині та ширині – 0,5%. Товщина деревно-тирсових плит повинна бути не менше 19...24 мм. Плити застосовують для підлог та оздоблення.

Арболіт та фіброліт. Головними представниками групи матеріалів на основі подрібненої деревини та мінеральних в'язучих є арболіт, фіброліт, тирсобетони.

Арболіт – це легкий бетон на заповнювачах рослинного походження, попередньо оброблених розчином мінералізатора. Він застосовується в промисловому, цивільному та

сільськогосподарському будівництві у вигляді панелей та блоків для зведення стін та перегородок, плит перекриттів та покриттів будівель, теплоізоляційних та звукоізоляційних плит. Арболітові конструкції експлуатують при відносній вологості повітря приміщень не більше 60%, при більшій вологості необхідний пристрій пароізоляційного шару. Не допускаються впливу на арболіт агресивних середовищ та систематичні дії температур понад 50°C і нижче -10°C . Зовнішня поверхня конструкцій з арболіту, що стикається з атмосферною вологою, незалежно від режиму вологості експлуатації повинна мати фактурний шар.

Залежно від середньої густини у висушеному до постійної маси стані арболіт поділяється на теплоізоляційний (з середньою густиною до 500 кг/м^3) та конструкційний ($500\text{...}850\text{ кг/м}^3$) (табл. 14.4).

Теплопровідність арболіту залежить від середньої густини та виду заповнювача. Для арболіту на подрібненій деревині із середньою густиною $400\text{...}850\text{ кг/м}^3$ теплопровідність становить $0,08\text{...}0,17\text{ Вт/(м}\cdot^{\circ}\text{C)}$, на подрібнених стеблах бавовнику та рисової соломи, костриці льону та конопель – $0,07\text{...}0,12\text{ Вт/(м}\cdot^{\circ}\text{C)}$.

Границя міцності арболіту залежить від його вологості, особливо в діапазоні від 0 до 25%. Максимальну міцність цей матеріал набуває при вологості 16...17%. Деформація при короткочасному навантаженні у арболіту приблизно в 8...10 разів більше, ніж у легких бетонів на мінеральних пористих заповнювачах. Однак перевагою цього матеріалу є легка віддача поглинутої води, тобто. швидке висихання.

Морозостійкість арболітових виробів призначається залежно від режиму їх експлуатації та кліматичних умов району будівництва; у всіх випадках вона приймається не менше ніж F25.

Арболітова суміш через властиві їй пружні властивості не підпорядковується загальним закономірностям, властивим бетонним сумішам на інших видах заповнювачів. При ущільненні суміші звичайна вібрація малоефективна, а пресування призводить до того, що після зняття навантаження

відбувається розпресування суміші та порушення ущільненої структури.

Таблиця 14.4

Фізико-механічні властивості арболіту

Вид арболіту	Клас за міцністю при стиску	Марка міцності при осьовому стиску	Середня густина, кг/м ³ , арболіту на			
			подрібненій деревині	костріці льону або подрібнених стеблах бавовнику	костріці коноплі	подрібненій рисовій соломі
Теплоізоляційний	V0,35	M5	400... 500	400... 450	-	500
	V0,75	M10	450... 500	450... 500	400... 450	-
	V1,0	M15	500	500	450..500	-
Конструкційний	V1,5	-	500... 650	550... 650	500	600... 700
	V2,0	M25	500... 700	600... 700	550... 650	-
	V2,5	M35	600... 750	700... 800	600... 700	-
	V3,5	M50	700..850	-	-	-

Ці особливості арболітової суміші пояснюються властивостями деревного заповнювача – легкого, пружного, пористого матеріалу, що енергійно поглинає вологу в процесі приготування суміші, в результаті чого суміш малорухлива навіть при великих витратах води. Тому практично доводиться підтримувати високі значення В/Ц, у діапазоні 1,1...1,3, а в разі отримання теплоізоляційного арболіту ще вище.

До механізованих способів ущільнення арболіту відносяться вібрисильовий прокат, віброштампування, вібрування з привантаженням.

Завершальним етапом технологічного процесу є теплова обробка виробів до набору відпускнуї міцності.

Кращі результати досягаються при низькотемпературній обробці на м'яких режимах, аналогічним для деревини при її сушінні – температурі 50...60⁰ С і відносній вологості повітря 70...80%. При такому режимі арболіт набуває розпалубної міцності через 18...20 год. Вона не перевищує 25...40% марочної, а вологість залишається в межах 30...35%. Для подальшого набору міцності та зниження вологості до відпускнух величин матеріал додатково витримують на закритому складі.

Арболіт має кращі теплотехнічні характеристики, ніж керамзитобетон, що дозволяє зводити стіни меншої товщини. У деяких спорудах заміна традиційних матеріалів арболітом дозволяє знизити масу будівлі у 1,3...1,5 рази. При еквівалентній товщині стіни за умовами теплопередачі маса 1 м² огорожі з арболіту в 7...8 разів нижче, ніж з цегли та в 2...3 рази нижче, ніж з керамзитобетону.

Фібrolіт як заповнювач і одночасно армуючий компонент містить деревну шерсть, яка являє собою стружку довжиною 200...500 мм, шириною 4...7 мм і товщиною 0,25...0,5 мм. Деревну шерсть отримують з неділової деревини хвойних, рідше листяних порід на спеціальних верстатах. Фібrolіт із середньою густиною до 400 кг/м³ застосовують для теплової ізоляції. Теплоізоляційний фібrolіт має теплопровідність 0,09...0,12 Вт/(м⁰ С). При середній густині 400 кг/м³ і більше фібrolітові плити, будучи теплоізоляційними матеріалами, одночасно можуть використовуватися і для зведення стін, перегородок і перекриттів. Теплопровідність конструкційно-теплоізоляційного фібrolіту 0,12...0,15 Вт/(м⁰С).

Фібrolіт відрізняється високим звукопоглинанням, обумовленою сполученим характером пор, а зчепленням зі штукатурним шаром і бетоном. Негативними властивостями фібrolіту є значна повітропроникність, велике водопоглинання, низька водостійкість, схильність у вологому стані до ураження грибком.

Для фіброліту, поряд із середньою густиною, вологістю і теплопровідністю, нормується границя міцності при згині, який в залежності від щільності та середньої товщини плит становить 0,4...2 МПа.

При однаковому термічному опорі конструкцій витрата цементу при застосуванні фібролітових теплоізоляційних плит скорочується приблизно в 2,5 рази порівняно з конструкціями, де утеплювачем є плити з пористого бетону.

Перспективним матеріалом для домобудівництва є *цементно-стружкові плити*, що виготовляються зі спеціальних деревних стружок і портландцементу. Ці плити пресують при підвищеному тиску. При густині 400...1200 кг/м³ вони мають високу міцність, атмосферостійкість, не займаються, не руйнуються термітами і дереворуйнівними грибами, добре склеюються з деревиною, пластмасами і металами, легко обробляються, опоряджуються фарбами. Їх застосовують як зовнішній обшивки панелей житлових будинків, для влаштування підлог, виготовлення дверей, а також як опалубку для бетону.

Тирсобетони – це матеріали на основі мінеральних в'язучих та органічних заповнювачів (деревної тирси). До них відносяться кsilоліт, кsilобетон та деякі інші матеріали, близькі за складом та технологією отримання.

Тирсобетони при середній густині 300...700 кг/м³ та міцності на стиск 0,4...3 МПа застосовують як теплоізоляційні матеріали, а при густині 700...1200 кг/м³ та міцності на стиск до 10 МПа – як конструкційно-теплоізоляційні.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ахвердов И.Н. Теоретические основы бетоноведения. Мн.: Вища школа, 1991. 188 с.
2. Арзамасов В.Б., Волчков А.Н., Головин В.А. Материаловедение и технология конструкционных материалов. М.: «Академия», 2009. 448 с.
3. Баженов Ю.М., Алимов Л.А., Воронин В.В., Магдеев У.Х. Технология бетона, строительных изделий и конструкций. М.: Изд-во АСВ, 2004. 256 с.
4. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. М.: Стройиздат, 1998. 768с.
5. Большаков В. І. Прикладне матеріалознавство: Підручник / В. І. Большаков, О. Ю. Береза, В. І. Харченко. – Дніпропетровськ: РВА „Дніпро VAL”, 2000. 290 с.
6. Большаков В.И., Дворкин Л.И. Строительное материаловедение. Днепропетровск: РВА "Дніпро-VAL", 2004. 677 с.
7. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1980. 472 с.
8. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Огарков Б.Л. Численные методы решения строительно-технологических задач на ЭВМ. К: Вища школа, 1980. 303 с.
9. Вознесенский В.А., Выровой В.М., Керш В.Я. и др. Современные методы оптимизации композиционных материалов. К.: Будівельник, 1983. 144 с.
10. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.Д. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1979. 476 с.
11. Воробьев В. А., Андрианов Р. А. Технология полимеров. М: Высшая школа, 1980. 303 с.
12. Гершберг О.А. Технология бетонных и железобетонных изделий. М.: Стройиздат, 1971. 359 с.
13. Глуховский В.Д., Кривенко П.В., Румына Г.В. Производство бетонов и конструкций на основе шлакощелочных вяжущих. К.: Наук. думка, 1984. 300с.

14. Горчаков Г.И., Орентлихер Л.П., Савин Л.И. и др. Состав, структура и свойства цементных бетонов. М.: Стройиздат, 1976. 145 с.
15. Гоц В. І., Павлюк В. В., Шилюк П. С. Бетони і будівельні розчини. Київ: Основа, 2016. 567 с.
16. Грушко И.М., Ильин А.Г., Чихладзе Э.Д. Повышение прочности и выносливости бетона. Харьков: Вища школа, 1986. 149 с.
17. Гусев Б.В. Бетон и железобетон. Справочник. М.: Стройиздат, 1998. 250 с.
18. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л. Основи бетонознавства. К.: Основа, 2007, 613 с.
19. Дворкин Л.И. Бетонovedение. В 2-х т. М.: Инфра-Инженерия, 2021. 692 с.
20. Дворкін Л.Й. Будівельні в'язучі матеріали. Київ: "Кондор", 2019. 628 с.
21. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л. Бетони і будівельні розчини. Київ, "Основа", 2008. 613 с.
22. Дворкін Л.Й. Будівельне матеріалознавство. Рівне: НУВГП, 2016, 448 с.
23. Дворкін Л.Й. Бетони спеціального призначення. Київ: "Кондор", 2017, 352 с.
24. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительное материаловедение. М.: Инфра-Инженерия, 2013, 832 с.
25. Дворкін Л.Й. Будівельне матеріалознавство. Construction materials. Київ: "Кондор", 2017, 642 с.
26. Дворкін Л.Й. Ефективні золівмісні цементи, бетони і розчини. Київ: "Каравела", 2022, 420 с.
27. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Расчетное прогнозирование свойств и проектирование составов бетона. М.: "Инфра-Инженерия", 2017, 386 с.
28. Дворкін Л.Й. Проектування складів бетонів (Методи, приклади, вправи). Київ: "Кондор", 2017, 386 с.
29. Дворкін Л.Й., Гоц В.І., Дворкін О.Л. Випробування бетонів і розчинів. Проектування їх складів. Київ: "Основа", 2014, 304 с.

30. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Пушкарьова К.К. Використання техногенних продуктів у будівництві. Рівне, НУВГП, 2009, 339 с.
31. Дворкін Л.Й. Експериментально-статистичне моделювання при проектуванні складів бетону. Київ: "Кондор", 2020. – 228 с.
32. Дворкін Л.Й., Житковський В.В., Бордюженко О.М. Бетони нового покоління. Рівне, НУВГП, 2021. 316 с.
33. Дворкін Л.Й., Житковський В.В., Макаренко Р.М. Високоміцні бетони. Київ: "Каравела", 2022. 218 с.
34. Дворкін Л.Й. Міцність бетону. Київ: "Кондор", 2021. 312 с.
35. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Проектирование составов бетона с заданными свойствами. Ровно, РГТУ, 1999. 202 с.
36. Десов А.Е. Вибрированный бетон. М.: Машгиз, 1956. 229 с.
37. Добавки в бетон: Справочное пособие: Пер. англ. /Под ред. В.С.Рамачандрана. М.: Стройиздат, 1988. 570 с.
38. Добролюбов Г. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Прогнозирование долговечности бетона с добавками. М.: Стройиздат, 1983. 212 с.
39. Кривенко П.В., Рунова Р.Ф., Саницкий М.А., Руденко И. И. Щелочные цементы. К.: Основа, 2015. 448 с.
40. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Барановский В.Б. та ін. Будівельне матеріалознавство. К.: Основа, 2004. 704 с.
41. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К. Долговечность шлакощелочного бетона. К.: Будівельник, 1993. 224 с.
42. Кузнецова Т. В., Кудряшов И. В., Тимашев В. В., Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
43. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. М.: Стройиздат, 1988. 304 с.
44. Невилль А.М. Свойства бетона. М.: Стройиздат, 1972. 344 с.
45. Пашенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. Вяжучі матеріали. К.: Вища школа, 1995. 416 с.
46. Плагин А.Н., Плагин А.А., Калинин О.А. Теория прочности, разрушения и долговечности бетона, железобетона им конструкций из них. Киев: Наукова думка, 2012. 286 с.
47. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне. М.: Стройиздат, 1986. 278 с.

48. Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве. – М.: Стройиздат, 1977. 218 с.
49. Ребиндер Л.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. 255 с.
50. Рунова Р.Ф., Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Носовський Ю.Л. В'язучі речовини. К.: Основа, 2012. 448 с.
51. Рунова Р.Ф., Носовський Ю.Л. Технологія модифікованих будівельних розчинів. К.: КНУБА, 2007. 256 с.
52. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение. М.: Высш.шк. 2002. 701 с.
53. Саницький М.А., Позняк О.Р., Марущак У.Д. Енергозберігаючі технології в будівництві. Львів: Львівська політехніка, 2012. 240 с.
54. Саницький М.А., Соболев Х.С., Марків Т.Е. Модифіковані композиційні цементи. Львів: Львівська політехніка, 2010. 132 с.
55. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир, 1996. 560 с.
56. Толмачев С. Н., Беличенко Е.А. Применение углеродных коллоидных наночастиц в мелкозернистых цементных бетонах. Харьков : ХНАДУ, 2014. 152 с.
57. Ушеров-Маршак А.В., Гергичны З., Малолепши Я. Шлакопортландцемент и бетон. Харьков, «Колорит», 2004, 159 с.
58. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона. Харьков, «Факт», 2002. 177 с.
59. Цилосани З.Н. Усадка и ползучесть бетона. – Тбилиси: Мицниербера, 1979. 228 с.
60. Шейн В.И. Физико-химические основы оптимизации технологии бетона. М.: Стройиздат, 1977. 271 с.
61. Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. М.: Стройиздат, 1979. 344 с.
62. Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона. К.: Оранта, 2004. 301 с.
63. Dvorkin L. The main properties of cement concrete. Palmarium Academic Publishing, 2019. 232 p.
64. Dvorkin L., Dvorkin O., Basics of concrete science. Amazon,(Kindle edition) 382 p.,2011/(e-book).

65. Dvorkin L., Dvorkin O., Ribakov Y. Construction materials Based on Industrial Waste Products. Nova science publishers, 2016, hh.242.
66. L. Dvorkin, V. Bolshakov. Structure and Properties of Building Materials. Trans Tech Publication ine, Zurich, 2016, p. 220.
67. Dvorkin L., Lushnikova N. Sustainability of gypsum products as Construction Materials. Elseiver, Amsterdam, 2016.
68. Dvorkin L., Dvorkin O., Ribakov Y. Mathematical Experiments Planning in Concrete Technology. Nova Science Publishers , New York, USA, 2012. p. 172.
69. Dvorkin L., Dvorkin O., Ribakov Y. Multi-Parametric Concrete Compositions Design. Nova Science Publishers, New York, USA, 2013, p. 223.
70. Dvorkin L, Nwoubani S., Dvorkin O. Construction Materials. Nova Science Publishers, New York, USA, 2010.– 409 p.
71. Dvorkin L., Zhitkovsky V., Lushnikova N., Ribakov Y. Metakaolin and Fly Ash as Mineral Admixtures for Concrete. CRC Press Taylor and French group, London, New York, 2021. p. 240.
72. Dvorkin L., Zhitkovsky V., Marchyk V., Stepasuk U. Improving Concrete and Mortar Using Modified Ash and Slag Cement. CRC Press, London, 2020, 194 p.
73. L. Dvorkin, V. Zhitkovsky, Y. Ribakov. Concrete and montar production using stone sifting. CRC Press Taylor and Francis Group London, New York, 2018, p 159.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

А

авантюринове скло – 202
авіалі – 638
адгезія – 729
адіабатичні калориметри – 448
адсорбційне модифікування структури – 299
адсорбція – 26
азбест – 594
азотування – 631
активні (гідравлічні) мінеральні добавки – 242, 247
активні цикли – 319
активність – 229, 655
аліт – 274
алкідні полімери – 711
алохроматичне забарвлення – 125
алюмінієві сплави – 636
алюмінієво-магнієві (амг) сплави – 637
алюмінієво-марганцеві (амц) сплави – 637
алюмоферитна фаза – 275
алюмініювання – 631
аморфні матеріали – 7
амфіболи – 92
ангідрит – 93, 113, 218, 219
андезити – 105
анізотропія – 13
анортит – 259
антикорозійні мастики – 738
антиоксиданти – 718
антипірени – 763

антисептики – 763
арболіт – 481, 773
арматурний прокат – 600, 621
армобітеп – 686
асфальтени – 645
асфальтенові кислоти – 645
асфальтове в'язуче – 665
асфальтовий бетон – 665
атактична структура – 691
атомний (іонний) радіус – 11
атомні кристалічні ґратки – 14
аустеніт – 608

Б

базальна структура – 395
базальна цементация – 43
базальти – 106
базальто-фосфатні цементи – 258
барит – 93
безклінкерні шлакові в'язучі – 514
безосновні рулонні матеріали – 687
безперервне армування – 580
безпокривні матеріали – 684
беліт – 274
бентонітові глини – 564
бетони – 248
бетони крупнористої структури – 470
біжистість – 754
білий чавун – 635
білі чавуни – 633

біологічно стійкі пластмаси – 728
біопшкодження – 468
біотит – 91
біоцидні розчини – 559
бітумні в'язучі – 644
бітумні емульсійні пасти – 663
бітумні емульсії – 662
бішофіти – 532
бішофітовий брус (екобрус) – 532
ближній порядок – 170
блиск – 84
боксити – 324
борогіпс – 220
борування – 631
брекчії – 111
бризол – 687
бронза – 640
бруси – 765
бруски – 765
будівельний гіпс – 524
будівельні розчини – 540

В

вакансії – 602
вакуум-пресування – 363
вапно – 228, 543
вапно-пушонка – 230
вапняки – 112
вапнякові туфи – 113
вапняне молоко – 239
вапняне тісто – 230, 239
вапняний розпад – 260
вапняно-білітові в'язучі – 248

вапняно-зольні в'язучі – 247
вапняно-кремнеземисті в'язучі автоклавного тверднення – 248
вапняно-пуцоланові в'язучі речовини – 246
вапняно-шлакові в'язучі – 247
вермікуліт – 91
верхня умовна границя мікротріщин – 375
вивержені гірські породи – 94
вилиті породи – 95
високовипалювані гіпсові в'язучі – 216
високоглиноземистий цемент I (вгц I) – 322
високоглиноземистий цемент II (вгц II) – 322
високоглиноземистий цемент III (вгц III) – 322
високоеластичний стан – 694
висококремнеземисті ситали – 205
високолеговані сталі – 619
високоміцний (модифікований) чавун – 634
високоміцні сплави – 639
високополімери – 701
витривалість – 376
вібровакуумування – 363
віброповзучість – 428
вібропресування – 362
вібропротяжна технологія – 362
віброштамбування – 362
відпал – 180, 628

відпускання – 627
вогнестійкість бетону – 452
вогнетривкість – 164
вода змочування – 350
водневий зв'язок – 16
водні силікати – 82
водонепроникний розширний цемент (врс) – 330
водонепроникність – 481
водонепроникність бетону – 454
водопоглинання виробів – 724
водопотреба заповнювачів – 353
водопотреба цементу – 302
водопроникність – 523
водопроникність пластмас – 725
водостійкі змішані гіпсові в'язучі речовини – 217
водостійкість – 506
водоутримуюча здатність – 303, 544
вологемність – 133
волокнистий гіпс (селеніт) – 218
волокнисті наповнювачі – 716
вольфрамати – 82
втомна міцність – 377
втомне руйнування арматури – 576
вторинна пористість – 123
вуглекисла корозія – 463
вуглецева сталь – 612
вуглецевий еквівалент – 623

вуглець – 608
вулканічні туфи – 107
в'язучі автоклавного тверднення – 214
в'язучі гідратаційного тверднення – 214
в'язкість бітумів – 649
в'язкість – 340
в'язкотекучий стан – 694

Г

габро – 102
газобетони – 486
газوماгнетит – 533
газоповітряні агресивні середовища – 458
галогенні стекла – 175
галоїди – 82
гарячі асфальтобетонні суміші – 665
гарячі мастики – 682
гарячоламкість – 612
гашене (гідратне або пушонка і вапняне тісто) вапно – 228
гексагональна решітка – 602
гелеві пори – 39
геленит – 259
гелі – 30
герметизуючі мастики – 737
гетероланцюгові полімери – 692
гігроскопічність – 724
гідралічна (хімічна) активність – 261
гідралічні в'язучі – 214
гідратація – 60

гідратна схема – 499
гідратне вапно – 230
гідратне тверднення – 244
гідроалюмінати кальцію – 287
гідрогелі – 292
гідрогранати – 289
гідроізол – 685
гідроізоляційні мастики – 683
гідроізоляційні розчини – 555
гідрокарбоалюмінати кальцію – 364
гідролізний гіпс – 220
гідроксиди – 82
гідросилікати кальцію – 286
гідросилікатне тверднення – 243
гідрослюди – 91, 130
гідросульфоалюмінати – 288
гідрофілізуючі ПАР – 297
гідрофобізуючі ПАР – 297
гіпотези гідравлічного тиску – 318
гіпотези невпорядкованої сітки – 173
гіпс – 92, 113, 218
гіпсова корозія – 466
гіпсовий камінь – 113, 218
гіпсові бетони – 524
гіпсоглиноземистий розширний цемент – 331
гіпсоцементнопуцоланові в'язучі – 226, 525
гіпсоцементношлакові в'язучі – 226, 525
гірські породи – 79
глибинні породи – 95, 99
глини – 128
глинисті (тонкоуламкові) породи – 109
глиногіпси – 219
глиноземистий цемент – 322
глиноземний модуль – 281
гломеробластична структура – 278
гнейси – 115
гнилі – 752
гнучка арматура – 572
гомоланцюгові полімери – 692
гомогенні хімічні реакції – 48
граніця витривалості бетону – 375
граніця вогнестійкості – 452
граніця втоми – 377
граніця гіроскопічності – 754
граніця мікроруйнувань – 374
граніця міцності на стиск – 490
граніця насичення – 754
граніця тривалого опору бетону – 379
гранічна розтяжність – 418
гранічне напруження зсуву – 303, 339
граніти – 99
гранулометричний склад – 133
графіт – 608
груба кераміка – 127
грудкове негашене вапно – 228

гудрокам – 661
гумобітум – 657
густина – 179, 301, 720, 759

Д

дальній порядок – 170
двокальцієвий силікат – 259, 274
декоративні розчини – 552
деревина – 746
деревний хлист – 764
деревно-волокнисті плити – 768
деревно-стружкові плити – 772
деревно-тирсові плити – 773
деревношарові пластики – 767
детерміновані моделі – 68
деформативність – 723
деформації під навантаженням – 479
деформації усадки або розширення (набрякання) – 308, 428
дзета-потенціал – 29
дигідрат – 218
динамічна міцність – 378
динамічний модуль – 416
диопсид – 259
дисклинації – 602
дислокації – 20, 158, 602
дисоціація вуглекислого кальцію – 231
дифузійна металізація – 631
діабази – 105
діаграми стану – 51

діатоміти – 113
діелектрична проникність – 208
діорити – 101
доевтектичний чавун – 611
доевтектоїдна сталь – 610
доломіт – 94, 112, 113, 248
доменна піч – 632
доменні гранульовані шлаки – 259
дошки – 765
дрібнозернисті бетони – 514
друга параметрична точка – 414
дуктильність – 651
дюралуміній – 638
дьюгтебетони – 680

Е

евтектика – 52
евтектичний склад – 52
евтектичний чавун – 611
евтектоїдна сталь – 610
екарбіт – 685
екзотермія – 309
еластичні пластмаси – 724
еластобіт – 687
еластомери – 695
електрокінетичний потенціал – 29
електроннографічний аналіз – 23
електроосмос – 28
електроплавильний спосіб – 614
електропровідність – 189, 727

електропровідність деревини – 759
електротермічний спосіб – 580
електротермообробка – 402
електрофорез – 28
електрохімічна корозія – 641
електрохімічний метод – 643
елементарні комірки – 8
емульсії – 35
енергія активації – 49
енергозберігаючі технології – 408
епоксидні полімери – 711
етрингіт – 288
ефект "самозаліковування" – 379
ефект Тіндалля – 25
ефективна в'язкість – 304
ефіри крохмалю – 563
ефіри целюлози – 563

Ж

жароміцні сплави – 639
жаростійкість – 319
жорстка арматура – 572
жорсткі пластмаси – 723

З

заболонь – 750
заболонна деревина – 750
загартовуваність – 626
загартування металів – 625
загартування скла – 184
заевтектичні чавуни – 611
закомелістість – 754
залишковий дьоготь – 658

залістий розпад – 260
залісто-магнезіальні силікати – 92
залізо – 608
залізобетонні конструкції:
збірні – 572
збірно-монолітні – 572
залізовуглецеві сплави – 600
заповнювачі – 678
зварюваність – 575, 623
звукопоглинаючі легкі розчини – 558
зернисто-кристалічна структура – 97
злам – 88
зносостійкість полімербетонів – 744
золоситали – 206
зона об'ємної кристалізації – 607
зона стовпчастих кристалів – 607
зона транскристалізації – 607
зона заморожених кристалів – 607
зсувостійкість – 673
зцементовані уламкові породи – 110

І

ідіохроматичне забарвлення – 125
ізол – 687
ізоморфізм – 19, 81
ізотактична структура – 693
ізотермічний калориметр – 447

інгібітори – 643
інденкумаронові полімери – 708
ін'єкційні розчини – 557
ініціатори – 699
іоніти – 27
іонний зв'язок – 13
іонний обмін – 185
іоногенні ПАР – 297
іризація – 104
істинний розчин – 59

К

калориметричний аналіз – 310
кальцит – 93
камбій – 748
каменеподібні розчини – 553
кам'яне лиття – 209
каолініт – 129, 283
капілярна вода – 351
капілярний потенціал – 40
капілярні пори – 40, 317
карбамідоформальдегідні полімери – 709
карбени – 645
карбоїди – 645
карбонати – 82, 93
карбонатне тверднення – 242
карбонізаційна усадка – 438
каустичний магнезит – 248
кварц – 90
кварцити – 117
кераміко-технологічні властивості – 131
керамічні матеріали – 127

килимно-мозаїчна плитка – 202
кипілочна схема – 499
киплячі вуглецеві сталі (кп) – 615
кислотна корозія – 463
кислотостійкі розчини – 558
кислотостійкість – 166
кислототривкий кварцовий кремнефтористий цемент – 255
киснево-конвертерний спосіб – 614
кінетична теорія міцності – 369
кінець тужавлення – 305
клас міцності – 312
клас цементу – 270
кластери – 24, 39
клеєна деревина – 765
клінкер – 273
коагуляційна структура – 29, 60, 293
коагуляційний механізм – 215
коагуляція – 26
коалесценція – 36
ковалентний зв'язок – 14
ковкий чавун – 635
ковочні сплави – 639
когезія – 730
коефіцієнт:
 відбиття – 191
 динамічного зміцнення – 378
 лінійного розширення – 758
 насичення – 281

поперечної деформації μ
(коефіцієнт Пуассона) – 308
пропускання – 191
Пуассона – 152, 184, 410,
417
розм'якшення – 529
сейсмостійкості – 377
шорсткості – 393
якості піску – 545
фільтрації – 320
фільтрації бетону – 454
змочування – 350
якості – 260
колір – 83, 192
колоди – 764
колоїдна теорія – 292
колоїдні розчини – 59
колоїдні системи – 24
компенсаційний фактор – 445
композиційні гіпсові в'язучі
– 226
конвертерний спосіб – 614
конгломерат – 38, 111
конденсаційно-
кристалізаційна структура –
33, 294
контактна структура – 43
контактно-конденсаційний
механізм тверднення – 215
контракція – 430
конформація – 696
координаційне число – 11
кора – 747
корозія – 641
корозія I виду – 461
корозія II виду – 463
корозія III виду – 465

корка – 747
корундові бетони – 534
кратність піни – 487
крейда – 115
крекінгові бітуми – 647
кремнекисневий тетраедр –
80
кремнійорганічні полімери –
712
крень – 754
кривизна – 754
криогенні сталі – 624
кристали периклазу – 237
кристалізаційна теорія – 224,
292
кристалізація – 63
кристаліти – 64, 173, 601
кристалітна гіпотеза – 172
кристалічна структура – 97
кристалічні матеріали – 7
кристобаліт – 90, 139
критичні значення в/ц – 354
"критична міцність" – 401
крихкість – 86, 182, 670
крупнопористий бетон – 482
ксилоліт – 530
ксилолітоволоконисті
(скломагнезитові) плити –
532

Л

лабрадорити – 103
лазерний нагрів – 627
латунь – 640
легкі бетони – 470
легкоукладальність – 543, 345
легована сталь – 612

леговані чавуни – 635
легуючі елементи – 613
ледебурит – 609
листові наповнювачі – 716
лігновуглеводні пластики –
771
ліквідус – 610
лінійне армування – 580
лінійні дефекти – 20
луб – 748
лугостійкість – 165
лугостійкість бетону – 466
луго-сульфатна активізація –
264
лужна активізація – 263

М

м'який пек – 660
магналії – 637
магнезит – 94
магнезити – 112, 113
магнезіальні в'язучі – 248
магнезіальна корозія – 463,
464
магнезіальний розпад – 260
магнезіальні бетони – 534
магнієві сплави – 640
магнійамонійфосфатні
цементи – 258
майоліка – 128
макрокапіляри – 40, 317
макромолекулярна теорія –
646
макроструктура – 335
марблінт – 202
марганцевий розпад – 260
марка – 312

марка асфальтобетону – 667
марка бетону за
водонепроникністю – 455
марка цементу – 270
мармури – 118
мармуроподібний гіпс
(алебастр) – 218
мартенівський спосіб – 614
мартенсит – 624
масла – 645
мастики – 737
математичні моделі – 68
мезоструктура – 335
меламіноформальдегідні
полімери – 709
мелілити – 259
мервинит – 259
мергелі – 115
метасилікати – 82
метакаолін – 139, 283
металеві кристали – 16
металеві покриття – 642
металеві труби – 621
метаморфічні гірські породи
– 97
метод "спливаючої кульки" –
343
механічний спосіб – 580
миттєвий модуль пружності –
340
мікрокапіляри – 40, 317
мікроклін – 90
мікронаповнювачі – 302
мікроструктура – 277, 335
мікроструктура бетону – 364
мінерали – 79
мінералізатори – 284

мінеральний наповнювач – 677
мінеральні добавки – 299
мінеральні солі – 563
міра повзучості – 421
міцела – 32
міцелярна теорія – 645
міцнісні властивості асфальтобетону – 670
міцнісні характеристики – 575
міцність – 152, 502, 518
міцність гіпсових бетонів – 525
міцність деревини – 759
міцність зчеплення (адгезія) – 387
міцність розчинів – 544
модель – 67
модифікатори I роду – 605
модифікатори II роду – 605
модифікування – 605
модуль деформації – 411
модуль основності – 228
модуль пружності – 152, 183, 208, 308, 410, 411, 505, 522, 675
модуль тріщиноутворення – 433
модуль Юнга – 152, 411
молекулярні кристалічні ґратки – 16
монадобластична структура – 278
моноалюмінат кальцію – 323
монолітні бетони – 572
монтморилоніт – 129

морозостійкість – 507, 522, 545
морозостійкість бетону – 440
морозостійкість легких бетонів – 480
морозостійкість цементного каменю – 317
мурувальні розчини – 546
мусковіт – 91
м'який пек – 658
м'які пластмаси – 724
м'які сталі – 575

Н

найбільший тиск води – 454
напівжорсткі пластмаси – 723
напівспокійні вуглецеві сталі (нс) – 615
наплавлений руберойд – 685
наповнювачі – 38, 300
нарости – 754
"натяг на бетон" – 579
"натяг на упори" – 579
нафтові бітуми – 646
нахил волокон – 754
негашене (грудкове і мелене) вапно – 228
неіоногенні ПАР – 297
неметалеві неорганічні покриття – 642
неорганічні речовини – 214
неповне загартування – 626
нерегулярні полімери – 689
нерозчинний ангідрит – 222
нефелометрія – 25

низьковипалювані гіпсові
в'язучі – 216
низьколеговані сталі – 619
ніздрюваті бетони – 470
новолачні полімери – 710
нормалізація – 629
нормальна густина – 302
нормально тужавіючий
цемент – 273

О

об'єднана колоїдно-хімічна
теорія – 292
об'ємно-центрована кубічна
решітка – 601
окерманит – 259
оксиди – 82
оксисульфати – 250
оксихлориди – 250
олівін – 92
олівіни – 92
олігомери – 701
оолітова структура – 99
опока – 114
опоряджувальні розчини –
550
органічні речовини – 214
органогенна корозія – 467
органогенні вапняки – 114
органогенні карбонатні
породи – 114
ортогнейси – 116
ортоклаз – 90
ортосилікати – 82
осадка нормального конусу –
345
осадові гірські породи – 94

основні рулонні матеріали –
684
острівні силікати – 80

П

парагнейси – 116
парафіни – 645
пасиватори – 643
пасти – 35
пенетрація – 650
пептизація – 31
перхлорвініл – 707
первинна пористість – 123
пергамін – 685
периклаз – 249
перліт – 608
перша параметрична точка –
413
петрографія – 79
петроситали – 206
п'єзотермопластики – 771
пиловаті (дрібноуламкові)
породи – 109
питома міцність – 723
піни – 37
піномагнезит – 533
пінобетони – 486
пінопласти – 720
піроксени – 92
піщаники – 110
плагіоклази – 90
планування експерименту –
70
пластики – 695
пластифікатори – 296, 717
пластична або первинна
усадка бетону – 431

пластичні маси – 688
пластичність – 86, 134, 575, 670
пліснява – 752
поверхнєве загартування – 627
поверхневий натяг – 171, 172
поверхнево-активні речовини (ПАР) – 26, 563
повзучість – 158, 419, 505, 723, 762
повзучість легкого бетону – 479
повзучість полімербетонів – 743
повільнотужавіючий цемент – 273
повітряні в'язучі – 214
повне загартування – 626
пожежонебезпека – 727
показник відбиття – 84
покривні матеріали – 684
покрівельні мастики – 683
поліакрилати – 708
полівінілацетат – 707
полівінілхлорид – 706
поліетилен – 702
поліефіри – 711
поліізобутилен – 705
поліконденсаційний механізм – 215
поліконденсація – 62, 699
полімер – 703
полімерсилікатні бетони – 537
полімерцементні розчини – 555
полімербітумні композиції – 661
полімердьогтеві композиції – 661
полімеризація – 61, 698
полімерні матеріали – 688
поліморфізм (алотропія) – 605
поліпропілен – 704
полістирол – 706
поліуретани – 711
полічастотне вібрування – 361
половинчастий чавун – 635
польові шпати – 89
пори – 39
пори гелю – 317
поризована структура – 470
поризований легкий бетон – 485
пористі матеріали – 127
пористість – 41
поріг холодноламкості – 623
порова структура – 43
породи:
 механічного (уламкового) походження – 96, 108
 хімічного походження – 96, 112
 органогенного походження – 96, 97, 113
поропласти – 720
порошки – 34
порошкоподібні наповнювачі – 716
портландит – 238
портландцемент – 269

порфіри – 104
порфірова структура – 45, 99
потенціал поля ваги – 40
початок тужавлення – 304
правило "приведеного ц/в" – 478
правило сталості
водопотреби – 352
правило фаз Гіббса – 50
природні бітуми – 648
прозорий (гіпсовий) шпат – 218
прозорість – 84
прокатні вироби – 600
проміжна фаза – 275
проникність цементного каменю – 320
протекторний захист – 643
пружна складова деформації бетону – 409
псевдохроматичне (хибне) забарвлення – 125
пуцолани – 247

Р

радіаційна стійкість – 469
регулярні полімери – 689
редисперговані полімерні порошки – 563
редисперговані сополімерні порошки – 564
резольні полімери – 711
релаксація – 576, 674
рентгенівські методи – 22
рівномірність зміни об'єму – 307
рідке скло – 252

річні шари деревини – 750
робоча арматура – 573
рогова обманка – 92
розрахункові методи – 444
розчинення – 58
розчини для захисту від іонізуючих випромінювань – 558
розчини для звичайних штукатурок – 551
розчини для підлог – 556
розчинний ангідрит – 222
розширення – 186
руберойд – 685

С

самородні елементи – 82
свілюватість – 754
середня густина деревини – 759
середня густина легких бетонів – 472
середньолеговані сталі – 619
сигран – 202
силікальцит – 509
силікати:
каркасні – 80
кільцеві – 80
ланцюжкові – 80
острівні – 80
стрічкові – 80
шаруваті – 80
силікатна цегла – 248
силікатний модуль – 281
силікатний розпад – 260
силікатний цемент – 258
силікатні бетони – 498

силікатні розплави – 169
силікатні стекла – 175
силіціювання – 631
силовий вібропрокат – 362
“сирі дьогті” – 658
ситали – 66, 203
ситали сподуменового типу – 204
ситали кордієритового типу – 205
сієніти – 101
сірі чавуни – 633
сірчанобітумні в’язучі – 656
склад бетону – 335
складений дьоготь – 658
склокремнезит – 202
склоподібний стан – 172, 694
склоруберойд – 686
склувата структура – 99
сланці – 116
слюди – 91
смальта – 203
смоли – 645
смоляні ходи – 750
солідус – 610
сольова корозія – 466
сорбіт – 624
сортаменти – 764
сортова сталь – 621
спайність – 86
спектроскопічні методи – 23
спеціальні розчини – 555
спікання – 138
спіла деревина – 750
спілодеревні породи – 750
спокійні вуглецеві сталі – 615
спосіб Б.Г. Скрамтаєва – 346
спосіб Вебе – 346
спосіб термосу – 401
стабілізатори – 718
сталі – 600
сталі "північного" виконання – 624
сталь звичайної якості – 615
"старіння" бітумів – 652
старіння пластмас – 729
статистичні теорії – 368
стерорегулярність – 689
стійкість – 762
стійкість піни – 488
стохастичні моделі – 69
структура – 7
структура аморфних матеріалів – 21
структура гірської породи – 97
структурна в’язкість – 340
структурна теорія міцності бетону – 370
структурні елементи – 7
структурні моделі – 67
структурні одиниці – 701
ступінь гідратації цементу – 294
ступінь полімеризації – 691
субстанціальні моделі – 67
судини деревини – 751
сульфатна активізація – 263
сульфатна корозія – 465
сульфоалюмінатна корозія – 465
суперпластифікатори – 296
суспензії – 35
сучкуватість – 751

сушка деревини – 758
сферолітна структура – 693

Т

талькофосфатні матеріали – 258
тампонажні розчини – 557
тверді розчини – 18, 605
тверді розчини віднімання – 606
тверді розчини впровадження – 606
тверді розчини заміщення – 606
тверді середовища – 460
тверді сталі – 575
твердість – 85, 156, 181
твердість деревини – 762
твердість пластмас – 722
текстура – 99
температура крихкості – 653, 694
температура розм'якшення – 652
температура склування – 694
температура спалаху бітумів – 653
температура текучості – 694
температурний коефіцієнт лінійного розширення – 726
температуропровідність – 163
теплове розширення – 208
тепловиділення – 291
тепловологісна обробка – 404
теплоємність – 159, 185
теплозахисні штукатурки – 558

теплопровідність – 161, 186, 726
теплопровідність легких бетонів – 479
теплостійкість – 670
теплостійкість пластмас – 725
теразитові штукатурки – 552
теракота – 128
терацові розчини – 556
термічна стійкість – 187
термічна тріщиностійкість – 446
термічна усадка – 439
термічне розширення – 160, 186
термодинамічний метод – 47
термомеханічна обробка – 629
термопластичні полімери – 702
терморективні полімери – 702
термосні калориметри – 446
термостійкість – 164
технічне залізо – 610
технічний віскозиметр – 346
тиксотропія – 32, 239, 303
тирсобетони – 777
титанові сплави – 640
титанування – 631
тоберморитоподібний гель – 290
толь – 685
тонка кераміка – 127
тонкість помелу цементу – 301
топохімічний процес – 60

точкові дефекти – 18
травертин – 113
травлення – 184
траси – 107
трепели – 113
тридиміт – 90
трикальцієвий алюмінат –
274
трикальцієвий силікат – 274
триплексування – 185
тріщини – 45, 367, 753
троостит – 624
тужавлення цементного тіста
– 304

У

ударна в'язкість – 722
ударна міцність
полімербетонів – 744
уламкова структура – 99
ультрамікропори – 39
умовна деформативність –
418
усадочні деформації – 136,
479

Ф

фанера – 766
фарфор – 128
фаянс – 128
фенолоальдегідні полімери –
710
феноменологічні теорії – 368
ферит – 608
феросплави – 635
фіброліт – 776

фізико-хімічна активація –
679
фізичне моделювання – 67
флокени – 613
флюїди – 320
фонони – 160
фосфати – 82
фосфатні цементи – 255
фосфогіпс – 220
фторогіпс – 220
функціональні моделі – 67
фурфуроловий мономер – 739
футерувальні мастики – 738

Х

халькогенідні стекла – 175
характеристика повзучості –
421
хіміко-термічна обробка –
629
хімічна кінетика – 48
хімічна корозія металів – 641
хімічна стійкість – 728
хімічна стійкість
полімербетонів – 744
хімічні добавки – 296
холодні мастики – 682
холодні асфальтобетонні
суміші – 665
холодноламкість – 576
хризотил-азбест – 594
хромування – 631

Ц

цементация – 630

цементи
загальнобудівельного
призначення – 270
цементи спеціального
призначення – 270
цементит – 608
цементно-стружкові плити –
777
цеоліти – 517
цинкофосфатний цемент –
258
цинкування – 631
цирконійфосфатні бетони –
534
ціанування – 631

Ч

чавуни – 600
червоточини – 752
чотирикальцієвий
алюмоферит – 274
“чорний щебінь” – 663

Ш

шамотфосфатні бетони – 534
швидкотужавіючий цемент –
273
шлакове лиття – 209
шлакове скло – 262

шлакові бетони – 512
шлаколузні цементы – 267
шлакопемзобетон – 514
шлакоситали – 205
шпаклювальні мастики – 737
шпінелі – 139
шунгізитові сланці – 117

Щ

щільність дислокацій – 603

Я

ядро – 748
ядрові породи – 748
 α -напівгідрат – 221
 β -напівгідрат – 221
 ξ -потенціал – 298