УДК 691.3

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИКОРИСТАННЯ ДИСПЕРСНИХ РЕЧОВИН ПРИ ОТРИМАННІ БУДІВЕЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З ПОКРАЩЕНИМИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Д-ри техн. наук К.К. Пушкарьова, Л.Й. Дворкін, А.А. Плугін, канд. хім. наук О.С. Кагановський, О.В. Градобоєв, канд. техн. наук О.А. Плугін

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИСПЕРС-НЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИ-ЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТА-ЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Д-ра техн. наук Е.К. Пушкарева, Л.И. Дворкин, А.А. Плугин, канд. хим. наук А.С. Кагановский, О.В. Градобоев, канд. техн. наук Ал.А. Плугин

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF DISPERSED SUBSTANCES UPON OF BUILDING COMPOSITE MATERIALS WITH IMPROVED PERFORMANCE PROPERTIES

Dsc K.K. Pushkariova, Dsc L.I. Dvorkin, Dsc A.A. Plugin, Ph.D. O.S. Kaganovskiy, O.V. Gradoboev, Ph.D. O.A. Plugin

Розроблено нові принципи і технологічні аспекти використання дисперсних речовин, у тому числі техногенного походження, при отриманні будівельних композиційних матеріалів з покращеними експлуатаційними властивостями, зокрема: розроблено фізико-хімічні основи композиційної побудови малоклінкерних золо- та шлакоцементних в'яжучих систем,

які не поступаються за своїми властивостями портландцементам; розроблено принципи і технологічні аспекти виробництва екологічно безпечних конкурентоспроможних виробів на основі портландцементу і волокнистих матеріалів; запропоновані нові методики, що включають визначення електроповерхневих властивостей волокнистих матеріалів, пігментів і їх здатність утворювати електрогетерогенны контакти з продуктами гідратації цементу тощо.

Ключові слова: *дисперсні речовини, мікрокремнезем, зола-винесення, метакаолін, суперпластифікатори, синергетичний ефект*

Разработаны новые принципы и технологические аспекты использования дисперсных веществ, в том числе техногенного происхождения, при получении строительных композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, в частности: разработаны физико-химические основы композиционного построения малоклинкерних золо- и шлакоцементные вяжущих систем, не уступающих по своим свойствам портландцементам; разработаны принципы и технологические аспекты производства экологически безопасных конкурентоспособных изделий на основе портландцемента и волокнистых материалов; предложены новые методики, включающие определение электроповерхностных свойств волокнистых материалов, пигментов и их способность образовывать электрогетерогенные контакты с продуктами гидратации цемента и т.п.

Ключевые слова: *дисперсные вещества, микрокремнезем, зола-унос, метакаолин, суперпластификатры, синергетический эффект*

A new approach and technological aspects using of dispersed substances are developed, including technogenic origin (ash, slag, microsilica, etc.), in the preparation of composite building materials with enhanced operating properties, in particular:
- it found that during the fine grinding of binders with ash and slag in the presence of complex additives-activators which contain a new superplasticizers, intensifier of grinding, accelerators of hardening, achieved a substantial synergistic effect, providing enhancement of their activity;
- the physical and chemical bases of composite building of binding systems with ash, slag and cement with a small amount of clinker. These systems are not inferior by their properties to a portlandcement, and are provided by using of sulfate, siliceous additives and superplasticizers formation as a part of new substances mainly of solid solutions of hydrosulphoalumosilicate composition and low basis calcium hydrosilicates;
- the principles and technological aspects of the production of environmentally safe roofing competitive products based on portlandcement and fibrous materials were developed; there are proposed new methods which include determining of electrosurface properties of fibrous materials, pigments, and their ability to form electro-heterogeneous contacts with cement hydration products; there are also proposed the methods of increasing of service life including light fastness, biological stability of products due to their volume pigmentation, injection of nano-dispersed silver compounds and the like.

Keywords: disperse substances, microsilica, fly ash, metakaolin, superplasticizers, synergistic-effect.

Вступ

Одним з ефективних шляхів енерго- та ресурсозбереження при виготовленні БКМ та покращенні їх будівельно-технічних властивостей є введення дисперсних мінеральних наповнювачів, в якості яких доцільно застосовувати різноманітні матеріали техногенного походження (золи, шлаки, пил-винесення, відходи каменеподрібнення тощо).

Мета дослідження – розробити основи теорії впливу мінеральних наповнювачів на

структуру і синтез будівельно-технічних властивостей у прив'язці до найбільш характерних і поширених представників цієї групи матеріалів - цементних бетонів і розчинів [1].

Результати теоретичних та експериментальних дослыджень

Формування структури цементних будівельних композиційних матеріалів (БКМ) – це результат сумісного протікання гідрато- і структуроутворення в цементному тісті, бетонній та розчиновій суміші, послідовний перехід від коагуляційної структури до утворення просторового кристалічного каркасу [2]. Для підвищення міцності структури наповнених цементних БКМ на кінцевій стадії її формування необхідно досягнути оптимальної концентрації дисперсної фази, а за умови певної дисперсності частинок – також граничної упаковки і ущільнення системи. При замішуванні наповнених сумішей водою частинки наповнювача і цементу в просторовій структурній гратці фіксуються за допомогою коагуляційних контактів. Для структур глобулярного типу міцність контактів R залежить від ряду факторів:

$$R = \nu f(F_p; \varphi; S^2_{пит}), \quad (1)$$

де ν – постійна хімічної взаємодії;

F_p – результативна сила взаємодії між частинками;

φ – ступінь наповнення;

$S_{пит}$ – питома поверхня частинок, що беруть участь у взаємодії.

Міцність наповненої цементної системи – результат синтезу процесів хімічної, фізико-хімічної, фізико-механічної взаємодії, в яких наповнювач приймає найактивнішу участь [3].

Характеризуючись високою питомою поверхнею, наповнювачі, поряд з прямою хімічною взаємодією, впливають на фізико-хімічні процеси на поверхні поділу фаз. Під час утворення конденсаційно-кристалізаційної структури відбувається формування епітаксіальних контактів між новоутвореннями і зернами наповнювача.

У відповідності з вченням Гіббса-Фольмера, енергія утворення зародків кристалів значно зменшується при наявності центрів кристалізації, якими можуть служити частинки наповнювача. Вірогідність довільного утворення зародків кристалів b_k може бути виражена рівнянням :

$$b_k = e^{\frac{-\Delta W}{KT}}, \quad (2)$$

в якому

$$\Delta W = -\frac{3}{4}\pi r^3 (Q\Delta T / T) + 4\pi r^3 \sigma_{т.р}, \quad (3)$$

де ΔW – зміна вільної поверхневої енергії між твердою і рідкою фазами;

r – радіус частинок, що беруть участь у формуванні кристалу;

K – стала Больцмана;

T – температура;

Q – прихована теплота кристалізації;

ΔT – різниця температур при переохолодженні;

$\sigma_{т.р.}$ – поверхневий натяг на межі «кристал-рідка фаза»;

t – час.

Крім того, зменшуючи ΔW за рахунок енергії поверхневого розділу, наповнювач суттєво прискорює кристалізацію новоутворень. З рівняння (3) випливає, що в умовах тепловологої обробки цементні системи, що містять активні наповнювачі, дають більший ефект, ніж при твердінні в нормальних умовах [1; 4].

Поряд з конструктивним, можливий і деструктивний вплив наповнювача [5]. У випадку, якщо параметри наповнення виходять за межі оптимуму, у всьому об’ємі цементного каменю, або на окремих його ділянках, виникають напруження розтягу:

$$\Delta R_m = 0{,}5\alpha\Delta h R_m / (\varepsilon_m L), \quad (4)$$

де α – ступінь гідратації в’яжучої речовини;

Δh – товщина шару з декількох молекул, що розташовані між кристалами і беруть участь у добудові кристалу,

R_m – міцність вільного кристалу;

ε_m – відносна деформація;

L – розмір кристалу.

Таким чином, при надлишку високодисперсного наповнювача виникають ділянки самонапруження, що при зростанні кристалів може призвести до утворення тріщин та інших порушень однорідності мікроструктури [6].

На макрорівні наповнювач повинен забезпечити максимальну адгезійну міцність між цементним тістом і заповнювачем, максимальну когезійну міцність цементної матриці. При цьому ступінь наповнення повинен бути таким, щоб на початковій стадії формування структури були забезпечені задані реологічні параметри суміші [1; 7].

Міцність контактної зони $R_к$ є основним структурним показником, який визначає міцність БКМ. Основним параметром, що характеризує $R_к$, прийнято вважати товщину прошарку цементного каменю $\delta_{ц.к.}$, формування якого під впливом енергетичних полів поверхні і хіміко-мінералогічного складу наповнювача протікає інакше, ніж в об'ємі. Оптимальна товщина $\delta_{ц.к.}$ визначається за умови забезпечення максимальної об'ємної концентрації каркасу з частинок наповнювача при одночасному виконанні вимог до реологічних властивостей і міцності. Зменшення міжзернових відстаней в розчинах на кварцовому піску за рахунок введення дисперсного наповнювача з 210 до 30 мкм дозволяє у 1,5…2 рази збільшити міцність цементного каменю [2; 8].

Суттєве посилення структуруючої ролі мінеральних наповнювачів БКМ досягається при їх активації. Під активацією наповнювачів розуміють сукупність технологічних прийомів, спрямованих на підвищення їх активності. Активність наповнювачів характеризується їх здатністю як до хімічного, так і фізико-хімічного впливу на процеси формування штучного каменю. Хімічна активність наповнювачів у більшості випадків пов'язана з їх пуцолановою природою й достатньо добре вивчена. Значно менше вивчена здатність наповнювачів брати участь у фізико-хімічних та фізико-механічних процесах організації структури цементного каменю, розчинів та бетонів.

До основних досліджених способів активації наповнювачів відносяться подрібнення (*механічний спосіб*) і модифікування поверхні частинок мінеральними або органічними добавками (*хімічний спосіб*). Перспективним можна вважати комбінацію обох способів (*механохімічний спосіб*).

Аналіз механізмів контактних взаємодій в наповнених цементних системах дозволяє намітити шляхи активації наповнювачів з метою посилення їх адгезії до зв'язуючої речовини та підвищення структуроутворюючої ролі. При виборі наповнювачів та визначенні шляхів їх активації бажано прагнути до утворення хімічно нерівноважних систем з високою адгезійною міцністю [2; 9].

Для досягнення високої адгезійної міцності важливо забезпечити необхідне змочування наповнювача зв'язуючою речовиною. Ефективним шляхом зменшення міжфазної поверхневої енергії і покращення змочення є обробка наповнювачів поверхнево-активною речовиною (ПАР). Зменшення міжфазної поверхневої енергії при створенні адсорбційно-активного середовища визначається рівнянням:

$$\Delta W_{т.р} = KT\int_0^c n_s(c)\,d\ln c, \qquad (5)$$

де $\Delta W_{т.р}$ – різниця міжфазної поверхневої енергії без ПАР і в присутності ПАР з концентрацією с;

n_s – адсорбція, яка визначається числом молекул ПАР, які адсорбувалися на 1 $см^2$ поверхні поділу фаз;

К – постійна Больцмана;

Т – абсолютна температура, ^{0}К.

При виборі ПАР потрібно враховувати хімічну природу як наповнювача, так і зв'язуючої речовини. Зокрема, якщо наповнючами служать солі лужноземельних металів (карбонати, силікати і алюмінати кальцію і магнію), для цементних та інших систем з гідрофільною в'яжучою речовиною доцільно застосування аніоноактивні ПАР. Необхідною умовою ефективності ПАР є їх здатність до хемосорбційної взаємодії з поверхнею частинок наповнювача. В загальному випадку для мінеральних наповнювачів кислотного характеру найбільш ефективними є ПАР катіоноактивного типу, а основного – аніонактивні. Вплив адсорбційно-активного середовища росте з підвищенням дисперсності наповнювача і його концентрації, що пов'язано зі збільшенням міжфазної поверхні і, відповідно, із надлишковою поверхневою енергією.

Одним із шляхів активації наповнювачів є створення оптимального мікрорельєфу їх поверхні. Збільшення шорсткості наповнювача не тільки сприяє механічному зчепленню з в'яжучою речовиною, але і підвищує площу поверхні контакту. Збільшення адгезійної міцності в цьому випадку проходить і за рахунок покращення умов змочування. Відповідно відношенню Вентцеля-Дерягіна кут змочування на реальній твердій поверхні θ' залежить від коефіцієнта шорсткості, k – відношення дійсної площі поверхні до уявної:

$$\cos\theta' = k\cos\theta, \quad (6)$$

Змочувальна рідина розтікається по твердій поверхні за умови:

$$k\cos\theta > 1. \quad (7)$$

Форма частинок і рельєф їх поверхні залежить від типу помольних агрегатів і природи мінералів. Так, при грубому подрібненні піску у вібромлині крупні зерна виходять округленими, а дрібні – більш кутастими. При подрібненні у кульовому млині до розміру частинок 0,15…0,6 мм переважають круглі зерна.

Поряд зі шляхами активації адгезійної взаємодії наповнювачів із в'яжучими речовинами, безсумнівний інтерес представляють і способи активації наповнювачів з метою інтенсифікації епітаксіальної кристалізації в'яжучої речовини. Відзначено, наприклад, стосовно до цементних систем, що наповнювачі є значно кращими підкладками для утворення зародків гідратних новоутворень, ніж частинки вихідного цементу. Двомірні зародки гідратів міцно фіксуються на поверхні наповнювача та інтенсифікують нарощування структури цементного каменю у напрямку, перпендикулярному поверхні частинок наповнювача.

При виборі способу активації наповнювачів необхідно враховувати поряд з ефектом підвищення їх активності, технологічність та енергоємність процесу обробки порошкоподібного компонента, можливу продуктивність агрегатів, керованість і стабільність параметрів, що досягаються [2; 10].

Роль найбільш активних наповнювачів можуть виконувати ультрадисперсні порошки, наприклад, *мікрокремнезем* (МК), що вловлюється при виробництві феросплавів. Ефективність МК як активного наповнювача бетонів підтверджена роботами як зарубіжних, так і вітчизняних дослідників. Ці роботи виконані, як правило, для бетонів з відносно високими витратами цементу. Велика питома поверхня (до 2000 м^2/кг) у поєднанні з аморфізованою структурою частинок кремнезему, наявністю таких домішок, як карбід кремнію, обумовлюють високу реакційну здатність цих ультрадисперсних матеріалів порівняно з іншими наповнювачами цементних систем.

Вміст МК в бетонах рекомендується у кількості 20...50 кг/м^3. Більший вміст МК призводить до різкого збільшення водопотреби бетонних сумішей, необхідності підвищення кількості

суперпластифікаторів, зниження тріщиностійкості бетонів.

Замінником мікрокремнезему може бути *високоактивний метакаолін*. В якості одного зі способів активації мінеральних наповнювачів і, зокрема, золи-винесення можна розглядати суміщення їх з такими високоактивними ультрадисперними продуктами як мікрокремнеземи і метакаолін [3].

Щорічно в світі утворюється близько 370 млн тонн золошлакових відходів, в тому числі в Україні – 10 млн тонн і ще у відвалах знаходиться – 50 млн т. Вирішення екологічних та економічних проблем України, пов'язаних з використанням відходів енергетики у будівництві, потребує розробки ефективних технологій їх переробки, що включають не тільки методи їх зв'язування різноманітними видами в'яжучих речовин, але й активацію інертної складової відходів, щоб забезпечити максимальний ступінь їх утилізації та створити передумови для отримання якісних будівельних матеріалів. Активація золошлакових відходів направлена на отримання високонаповнених золомістких в'яжущих систем та бетонів на їх основі [11; 12].

Ефективні способи введення значної кількості золошлакових відходів до складу різних видів будівельних матеріалів, в том числі бетонних сумішей, можуть бути реалізовані шляхом використання сучасних технологій отримання в'яжучих низької водопотреби, тонкомелених цементів (ТМЦ) та інтенсивної технології роздільного приготування складових бетонної суміші (ІРТ). Вибір технології утилізації зазначених відходів повинен здійснюватись з урахуванням економічного, екологічного та технічного факторів [2; 3].

Кількість золошлакових відходів, що використовується у складі в'яжучої речовини та бетонної суміші, може бути збільшена за рахунок її активації механічним, хімічним, термічним та комплексним (гідро-механічним, механохімічним, електромеханохімічним) способами. Вибір способу активації залежить від хіміко-мінералогичного складу золи, способу її отримання, а також від складу в'яжучої системи, до якої цю золу додають. Активація золи сприяє практичної реалізації досить популярної концепції «HVFA», або «High Volume Fly Ash Concrete» («Високонаповнений бетон на основі золи-винесення»). Ця концепція передбачає широке впровадження цементів, у складі яких вміст золи перевищує 30…40%, що відповідає ідеям Концепції сталого розвитку та Кіотському протоколу. Такий підхід дозволяє по-іншому оцінити роль золи у цементній системі, розглядаючи золу не як «допоміжний», а як «базовий» сировинний компонент [1–4].

Встановлено, що для хімічної активації кислої золи як з технологічної, так і з економічної точок зору, найбільш придатним є лужноземельно-сульфатний метод, причому при такій активації додатково потрібно використовувати пуцоланову та пластифікуючу добавки. Введення пуцоланової добавки необхідно для формування довговічного штучного каменю шляхом попередження та запобігання протіканню процесів утворення вторинного етрингіту або таумаситу. Додаткове використання пластифікуючої добавки (враховуючи відносно велику кількість використаної золи у складі в'яжучої системи) необхідно як для регулювання реологічних властивостей отриманих бетонних сумішей, так і кінетики набору міцності бетону на ранніх етапах твердіння [2; 3].

Вибір пластифікуючої добавки здійснюється з урахуванням хімічного складу як базової в'яжучої речовини, так і мінеральних добавок, введених додатково. Так, при використанні сульфатної або лужноземельносульфатної активації золи краще застосовувати сульфатмісткі пластифікуючі добавки, наприклад, добавки суперпластифікаторів із группи нафталін-формальдегідів.

З урахуванням вищенаведеної інформації були розроблені фізико-хімічні основи отримання золонаповнених в'яжучих систем на основі кислої золи, що передбачали одночасне введення сульфатної, пуцоланової та пластифікуючої добавок. В'яжучі композиції були підібрані так, щоб кількість портландцемента не перевищувала 20 мас. %. Як сульфатний компонент було використано нерозчинний ангідрит, а як пуцоланову добавку – мікрокремнезем або метакаолін [3].

За допомогою фізико-хімічних методів досліджень встановлено, що новоутворення модифікованих в'яжучих композицій на ранніх етапах гідратації представлені переважно етрингітом та низькоосновними гідросилікатами кальцію. Кінетика набору міцності на пізніх етапах твердіння стабілізується за рахунок синтезу у складі продуктів гідратації термодинамічно стабільних сполук, представлених низькоосновними гідросилікатами кальцію, модифікованими гідросилікатами кальцію типу епістільбіту та гідрогранатами.

Слід відмітити позитивний вплив мікрокремнезему на експлуатаційні властивості отриманого штучного каменю, але при цьому мають місце деякі технологічні труднощі, пов'язані з введенням цієї добавки до бетонних сумішей та підвищенням собівартості композицій. Для усунення цих недоліків видається доцільним у якості кремнеземистої добавки на заміну мікрокремнезему використовувати метакаолін, який має достатньо високу пуцоланову активність і є більш технологічним та менш дефіцитним продуктом на сучасному будівельному ринку.

Результати дослідження поверхні сколу штучного каменю за допомогою електронної мікроскопії свідчать про залежність форми утворених кристалів етрингіту від наявності у складі в'яжучої речовини кремнеземистої добавки та її виду (рис.1). При модифікації золоцементних композицій сульфатом кальцію на ранніх етапах твердіння утворюються короткі кристали етрингіту, середня довжина яких складає 5 μm (рис. 1, а–в). В разі модифікації золоцементних композицій сульфатними та кремнеземистими добавками одночасно середня довжина утворених кристалів етрингіту значно зростає і досягає 20…30 мкм (рис.1, г–з).

На базі запропонованих золоцементних в'яжучих речовин із підвищеним вмістом золи (до 65%) запроектовано склад бетонних сумішей, що забезпечують отримання бетонів класу В40, пористість яких не перевищує 4%, а водопоглинання становить до 5%. Вивчено довговічність розроблених складів бетонів шляхом дослідження їхньої кінетики набору міцності, зносо-, морозо-, атмосферо- та корозійної стійкості. Встановлено, що введення високодисперсної кремнеземистої добавки (у кількості 8%) до складу золоцементно-сульфатних систем забезпечує більш рівномірний набір міцності бетонів на всіх етапах твердіння.

Вивчено корозійну стійкість бетонів на основі золоцементних систем, модифікованих сульфатом кальцію, мікрокремнеземом або метакаоліном, у агресивних середовищах, представлених розчинами сульфату натрію та магнію. Отримані значення коефіцієнтів корозійної стійкості $Кс_{1,2}$= 1,22...2,29 перевищують показники корозійної стійкості $Кс_{1,2}$= 0,78...1,22 (для сульфатостійких портландцементів) та $Кс_{1,2}$= 0,91...1,4 (для шлаколужних в'яжучих речовин).

Використання сульфатно-кремнеземистих добавок для активації золомістких цементів дозволяє отримати в'яжучі системи, що відповідають вимогам до цементів європейського класу CEM I 42,5 (EN 197-1) при більш високих показниках корозійної стійкості, в тому числі сульфатостійкості, стійкості до развитку внутрішньої корозії та дифузії хлоридів, що є особливо важливим при використанні бетонних конструкцій у морській воді.

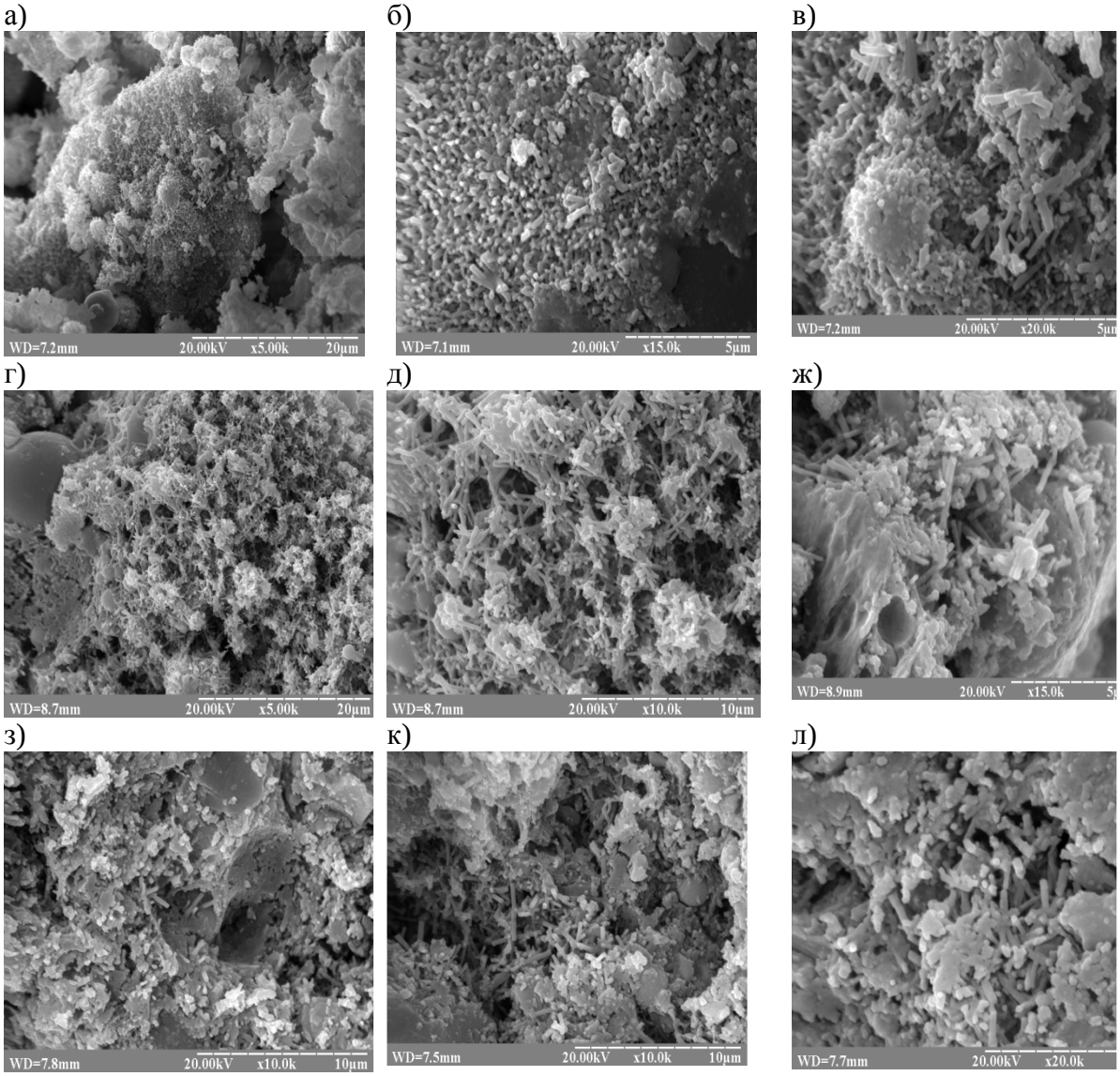

Рис. 1. Фотографії поверхні сколу штучного каменю на основі золоцементної композиції, модифікованої сульфатом кальцію (а-в), а також додатково мікрокремнеземом (г-ж) або метакаоліном (з-л)

Розроблені склади золомістких бетонів доцільно впроваджувати при спорудженні об’єктів спеціального призначення, в тому числі у дорожньому та гідротехнічному будівництві. Використання запропонованих технічних рішень дозволяє знизити витрати портландцементу (на 80%), зберегти природні ресурси, скороти витрати палива та енергії (до 60%) та ефективно вирішувати проблеми охорони навколишнього середовища [1–4].

Для покращення властивостей будівельних композиційних матеріалів широко застосовують їх дисперсне армування різними волокнами – скляними, базальтовими, хризотиловими, поліефірними, поліпропіленовою або сталевою фіброю і т.п. За їх допомогою підвищують міцність матеріалів та виробів на згин та розтяг, збільшують їх тріщиностійкість та зносостійкість, знижують усадку, сприяючи підвищенню

непроникності. Дисперсне армування мають такі композиційні матеріали, як фібробетони, у т.ч. торкрети, штукатурки, шпаклівки, наливні підлоги із сухих будівельних сумішей, азбестоцемент та аналогічні йому матеріали для покрівельних і огороджувальних виробів, труб тощо. Різними авторами досліджені і застосовані при розробці складів дисперсноармованих композиційних матеріалів емпіричні залежності їх властивостей від виду та вмісту волокон, їх довжини та діаметру, фізико-механічних властивостей тощо. Проте особливості взаємодії цементного каменю з поверхнею волокон на основі уявлень колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем, у т.ч. з урахуванням їх електроповерхневих властивостей, крім окремих даних про електрокінетичні потенціали не досліджувались. Отже, можливості удосконалення і створення нових композиційних матеріалів на основі мінеральних в'яжучих речовин і волокон не були вичерпаними.

Авторами згідно з розробленими новими положеннями колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем досліджено електроповерхневі властивості найбільш розповсюджених волокон, встановлено вид і поверхневу концентрацію активних центрів − потенціалвизначальних іонів, знаки і величини електроповерхневих зарядів, величини абсолютних і рівноважних електроповерхневих потенціалів, оцінено здатність до утворення електрогетерогенних контактів ЕГК з продуктами гідратації портландцементу і розроблено схеми таких контактів (рис.2).

На рис.3 наведені електронно-мікроскопічні знімки композицій із портландцементу і скловолокна, які підтверджують таку схему контактів. На знімках рис.3 *а*, *б* видно, що скловолокно діаметром близько 10 мкм з негативним поверхневим зарядом обросло гексагональними пластинчастими кристалами розміром до 5 мкм, характерними для портландиту з позитивним поверхневим зарядом.

а) *б)*

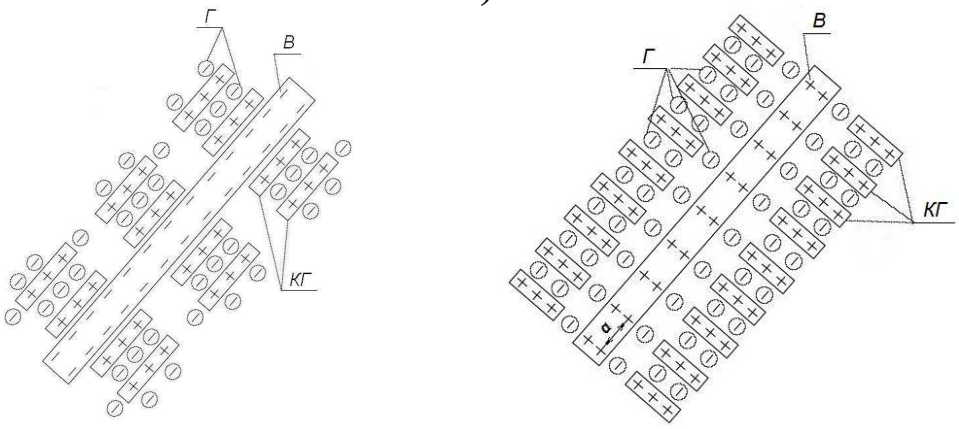

Рис.2. Схеми зони контакту продуктів гідратації цементу з волокном: *а* − з негативним поверхневим зарядом − скловолокна (рис.5.5.2); *б* − з позитивним поверхневим зарядом − невивітреного хризотилу

Між кристалами є дрібні частинки і агрегати гідросилікатного гелю, що мають негативний поверхневий заряд. Морфологія продуктів гідратації цементного каменю з добавками (рис.3, *в*, *г*) відрізняється від немодифікованої композиції: кристалогідрати мають менший розмір (до 2…3 мкм), а також гексагональну форму, характерну для портландиту і гідромоносульфоалюмінату кальцію, або кубічну, характерну для гідроалюмінатів

кальцію (всі мають позитивний поверхневий заряд).

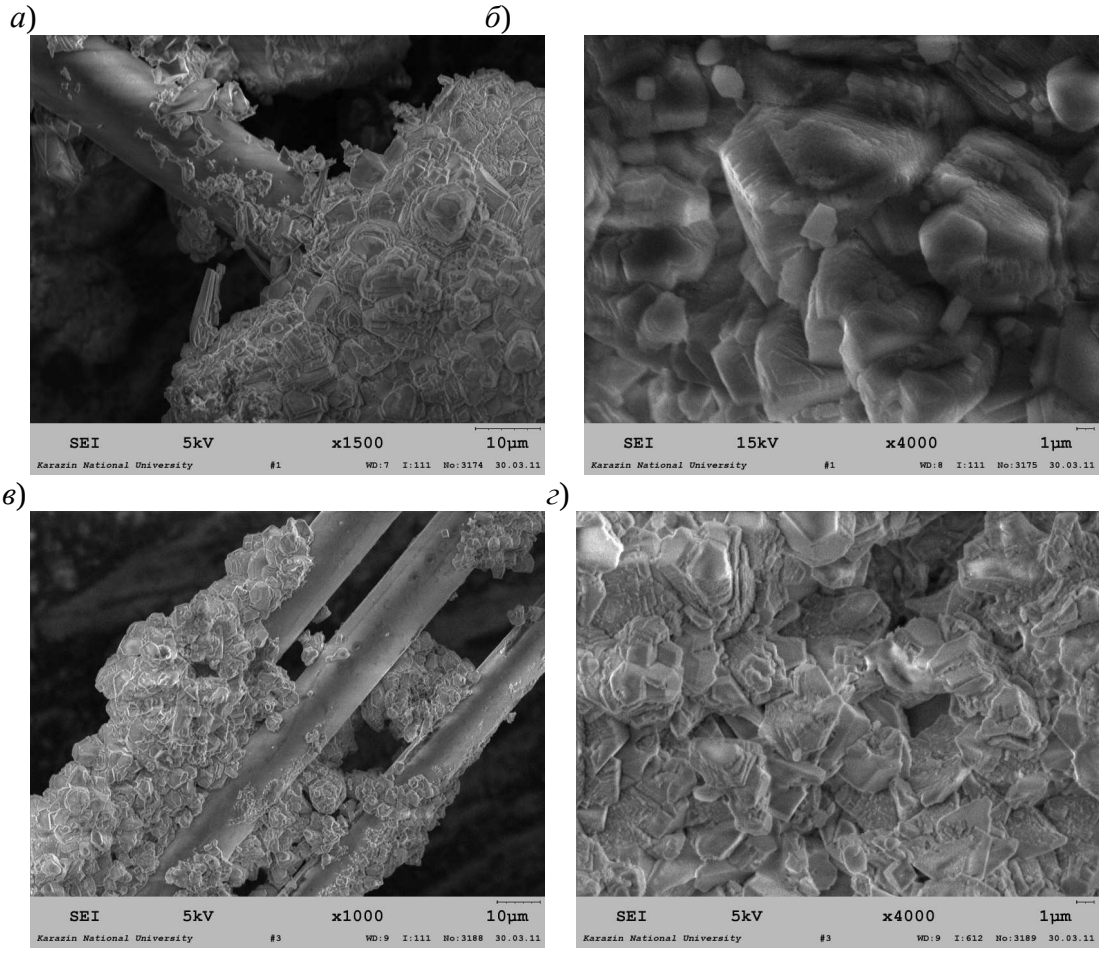

Рис.3. Фотознімки поверхні сколу каменю на основі композиції із портландцементу і скловолокна: а, б – без добавок; в, г – з добавкою дисперсного кальциту, нітрату і хлориду кальцію

Згідно результатам проведених досліджень, збільшення вмісту як волокон, так і добавки дисперсного кальциту, обумовлює підвищення міцності. Отже, встановлено, що у середовищі цементного каменю скловолокно має негативний поверхневий заряд і є підкладкою для кристалізації продуктів гідратації з позитивним поверхневим зарядом – портландиту, гідроалюмінатів, гідросульфоалюмінатів кальцію, а при введенні добавок кальциту і хлоридів – гідрокарбоалюмінатов, гідрохлоралюмінатов кальцію, утворюючи з ними ЕГК. Це забезпечує крім армування безпосередньо скловолокном своєрідне додаткове ізотропне мікроармування цементного каменю просторовою структурою, насиченою ЕГК між кристалогідратами і гідросілікатним гелем, навіть при розчиненні скловолокна в лужному середовищі цементного каменю.

Встановлено також, що спільне використання кальциту і скловолокна забезпечує збільшення міцності композиції при стиску на 38 % , при згині – на 76 % , марки за водонепроникністю – від W4 до W10.

Проведено дослідження ефективності та екологічності використання хризотилу (як армувального компонента) порівняно з іншими природними і штучними волокнами. На основі аналізу кристалохімічної будови хризотилу і даних про електрокінетичні потенціали його різновидів встановлено, що

для невивітреного хризотилу (найкращого для виробництва хризотил-цементу) позитивний потенціал визначається «бруситовим» шаром, а для вивітреного – переважно кремнійкисневим. Зібрано базу даних щодо оцінки властивостей хризотилу, наявного на світовому ринку (російських, казахських, китайських, канадських, бразильських, південноафриканських родовищ), а також штучних мінеральних і органічних волокон – його замінників.

Підтверджено, що альтернативи хризотилу в сегменті виробництва бюджетних покрівельних та огороджувальних виробів не існує у зв'язку з високою вартістю всіх штучних волокон, а розгорнута у світі антиазбестова кампанія є переважно складовою конкурентної боротьби. Екологічно небезпечним є тільки заборонений амфіболовий азбест, волокна якого дійсно дуже повільно виводяться із людського організму, завдаючи йому шкоди.

Висновки

Таким чином, розроблено нові принципи і технологічні аспекти використання дисперсних речовин, у тому числі техногенного походження (золи, шлаку, мікрокремнезему тощо), при отриманні будівельних композиційних матеріалів з покращеними експлуатаційними властивостями. Зокрема, встановлено, що під час тонкого помелу золо- і шлаковмісних в'яжучих, при введенні комплексних добавок активаторів, що містять нові суперпластифікатори, інтенсифікатори помелу, прискорювачі твердіння, досягається суттєвий синергетичний ефект, який забезпечує підвищення їх активності.

Розроблено фізико-хімічні основи композиційної побудови малоклінкерних золо- та шлакоцементних в'яжучих систем, які не поступаються за своїми властивостями портландцементам і забезпечують за рахунок використання сульфатних і кремнеземистих добавок та суперпластифікаторів формування у складі новоутворень переважно твердих розчинів гідросульфоалюмосилікатного складу та низькоосновних гідросилікатів кальцію.

Розроблено принципи і технологічні аспекти виробництва екологічно безпечних конкурентоспроможних покрівельних виробів на основі портландцементу і волокнистих матеріалів; запропоновані нові методики, що включають визначення електроповерхневих властивостей волокнистих матеріалів, пігментів і їх здатність утворювати ЕГК з продуктами гідратації цементу; запропоновані способи гарантування довговічності, у т.ч. світлостійкості, біостійкості виробів за рахунок їх об'ємної пігментації, введення нанодисперсних сполук срібла тощо.

Список використаних джерел

1. Дворкин, Л.И. Эффективные цементно-зольные бетоны / Л.И.Дворкин, О.Л.Дворкин, Л.И.Корнейчук. – Ровно, 1998. – 196 с.

2. Дворкин, Л.И. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Л.И.Дворкин, В.И.Соломатов, В.Н.Выровой, С.М.Чудновский. – Київ: Будівельник, 1991. – 136 с.

3. Кривенко, П.В. Цементы и бетоны на основе топливных зол и шлаков: Монография / П.В.Кривенко, Е.К.Пушкарева, В.И.Гоц, Г.О.Ковальчук. – Киев: ИПК Экспресс-Полиграф, 2012. – 258 с.

4. Сергеев, А.М. Использование в строительстве отходов энергетической промышленности. – Київ: Будівельник, 1984. – 120 с.

5. Элинзон, М.П. Топливосодержащие отходы промышленности в производстве строительных материалов / М.П.Элинзон, С.Г.Васильков. –Москва: Стройиздат, 1982. – 221 с.

6. Бабачев, Г.Н. Золы и шлаки в производстве строительных материалов / Пер. с

болг. Л.Шаринова. - Київ: Будівельник, 1997. – 136 с.

7. Саницький, М.А. Модифіковані композиційні цементи / М.А.Саницький, Х.С.Соболь, Т.Є.Марків. – Львів: НУ «Львівська політехніка», 2010. – 130 с.

8. Рекомендации по применению в бетонах золы, шлака и золошлаковой смеси тепловых электростанций. – Москва: Стройиздат, 1986. – 81 с.

9. Aimiri Xu Hydration and properties of fly ash concrete / Aimiri Xu, Shondeep L. Sarkar // Division of Building Materials, Chalmers University of Technology S-412 96 Goteborg, Sweden, Department of Civil Engineering, Quebec, Canada J1K2R1. – P.174–185.

10. Brandstetr, J. Composition and properties of solid residues of coal combustion / J.Brandstetr, Z.Simek // Proc. of the First Intern. Conf. «Alkaline Cements and Concretes». – 1994. – V.2. – P. 559–585.

11. Thomas, M.D.A. The Use of fly ash in concrete: a question of classification // Proc. Intern. Symposium of Ash Utilisation. – Lexington, Kentucky, 1997. – P.333–342.

12. Manz, O.E. Worldwide production of coal ash and utilization in concrete and other products. – Fuel, 1997. – Vol.76. – P.691-696.

Пушкарьова Катерина Костянтинівна, д.т.н., проф., зав. кафедри будівельних матеріалів, Київський національний університет будівництва і архітектури; Тел.(066)153 80 53, E-mail: sribm_pushkarova@mail.ru

Дворкін Леонід Йосипович д.т.н., проф.., зав. кафедри технології будівельних виробів і матеріалознавства, Національний університет водного господарства та природокористування. Тел.: (0362) 400-520. E-mail: dvorkin.leonid@gmail.com

Плугін Андрій Аркадійович, д.т.н., проф., зав. кафедри будівельних матеріалів, конструкцій та споруд, Український державний університет залізничного транспорту (УкрДУЗТ); Тел.: (057) 771 46 91. E-mail: plugin_aa@kart.edu.ua

Кагановський Олександр Семенович, к.х.н., ген. директор ТОВ «АС Капітал Менеджмент», м. Харків; Тел.(057) 760 45 51; E-mail: Kotelevets@acmgroup.org

Градобоєв Олег Володимирович, ген. директор ТОВ «Балаклійський шиферний завод»; Тел. (057) 749 16 50; E-mail: info@bsk.com.ua

Плугін Олексій Андрійович, к.т.н., доц., кафедрf будівельних матеріалів, конструкцій та споруд, УкрДУЗТ; Тел.: (057) 730 10 68, E-mail: plugin07@rambler.ru

Pushkarova Katerina K., DSc, Prof, Head of Building Materials Dept, Kiiv National University of Construction and Architecture, Тел.(+38 066) 153 80 53, E-mail: sribm_pushkarova@mail.ru

Dvorkin Leonid Iosifovich DSc, Professor, Head of Technology of Building Elements and Material Science department, National University of Water Management and Nature Resources Use Tel.: (0362) 400-520. E-mail: dvorkin.leonid@gmail.com

Plugin Andrii A., DSc, Professor, Head of Building Materials, Constructions and Structures Department, Ukrainian State University of Railway Transport (UkrSURT); Tel.: (+38 057) 771 46 91. E-mail: plugin_aa@kart.edu.ua

Kaganovskii Oleksander S., PhD, General Director of Limited Liability Company «AS Capital Management»; Tel.(+38 057) 760 45 51; E-mail: Kotelevets@acmgroup.org

Gradoboiev Oleg V., General Director of Limited Liability Company «Balaklia Slate Factory »; Тел. (057) 749 16 50; E-mail: info@bsk.com.ua

Pluhin Oleksii A., PhD, Docent, Building Materials, Constructions and Structures Dept, UkrSURT; Tel.: (+38 057) 730 10 68, E-mail: plugin07@rambler.ru

Стаття прийнята 25.05.2015 р