

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
СТРОИТЕЛЬСТВА И АРХИТЕКТУРЫ

На правах рукописи

ОЛЬГИНСКИЙ Александр Георгиевич

ОЦЕНКА И РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЗОНЫ КОНТАКТА
ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С МИНЕРАЛАМИ ЗАПОЛНИТЕЛЯ

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и
изделия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Харьков – 1994



Диссертация является рукописью

Работа выполнена в Харьковском государственном автомобильно-дорожном техническом университете

Официальные оппоненты - Доктор технических наук, профессор
Рунова Раиса Федоровна

Доктор технических наук, профессор
Диденко Михаил Георгиевич

Доктор технических наук, профессор
Питак Николай Васильевич

Ведущая организация - Донецкий ПромстройНИИпроект

Защита состоится "29" июня 1994 г. в 14⁰⁰ часов
на заседании специализированного совета Д.068.33.01
при Харьковском государственном техническом университете
строительства и архитектуры по адресу 310002, г. Харьков,
ул. Сумская, 40.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ХГТУСА.

Автореферат разослан "27" мая 1994 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
доктор технических наук,
профессор В.И.Ш. И.А. Емельянова

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

А к т у а л ь н о с т ь р а б о т ы. Для решения экономических и социальных проблем Украина нуждается в создании мощной, современной строительной индустрии, способной выпускать долговечные цементные бетоны и конструкции с заданными свойствами.

Свойства цементных бетонов находятся в прямой зависимости от структуры и свойств заполнителя, цементного камня и капиллярно-порового пространства.

Значительный вклад в формирование свойств бетонов вносят особенности структуры зоны контакта (ЗК) между цементным камнем и заполнителем.

Формирование плотной ЗК затруднено из-за недостаточной физико-химической совместимости заполнителя и цементных гидратов, что усугубляется использованием некондиционных заполнителей или побочных продуктов взамен кондиционных каменных материалов. Ослабленная ЗК обеспечивает проникновение агрессивных сред внутрь бетонных конструкций с последующим снижением их инженерной надежности.

Получение долговечных цементных бетонов с заданными свойствами связано не только с решением проблемы использования местных некондиционных заполнителей, а что особенно важно, и при необходимом сокращении материало- и энергоёмкости изделий. В этой связи актуальным является получение ЗК с плотным сцеплением гидратов и заполнителя, обеспечивающей однородную, плотную структуру бетона.

Ц е л ь р а б о т ы. Оценка особенностей структуры и свойств зоны контакта цементного камня с минералами заполнителя определенной кристаллохимической природы, изучение влияния внешней среды на её изменения и разработка способов регулирования контактообразования физико-химической активацией заполнителей в бетонах.

Достижение поставленной цели связано с необходимостью решения следующих основных вопросов:

разработки представлений о заполнителе - "равноправном" элементе ЗК, минералы которого способны оказывать влияние на процессы контактообразования и подвергаться воздействию внешней среды;

установления зависимости гидратационного структурообразования в ЗК от кристаллохимических особенностей минералов заполнителя;

изучения физико-химических особенностей структурных изменений ЗК при воздействии природных и технических вод, повышенных

температур, пульсирующих нагрузок и климатических факторов;
установления особенностей вторичного минералообразования в
зоне контакта;

введения понятия "техногенного выветривания" минералов за-
полнителя с оценкой их термодинамической устойчивости;

применимости формулы Руае для оценки возможности эпитакси-
ального срастания цементных гидратов с главными минералами есте-
ственных и искусственных заполнителей;

теоретического обоснования и экспериментальной проверки спо-
собов физико-химической активации заполнителя;

технического обеспечения и практического осуществления регу-
лирования контактообразования в цементных материалах с некондици-
онными заполнителями.

На защиту выносятся результаты
полученные автором :

механизм контактообразования в цементных материалах на раз-
личных стадиях существования;

"критерий сопряженности" для количественной оценки потенци-
ального сопряжения заполнителей различного минерального состава с
гидратами вяжущего;

классификация минералов заполнителя и гидратов по критериям
сопряженности;

представления о техногенном выветривании и результаты расче-
тов термодинамической устойчивости минералов заполнителя;

модель и представления о механизме физико-химической актива-
ции минералов заполнителя;

способ интенсификации процессов контактообразования в цеме-
нтных материалах путем физико-химической активации заполнителя,
введения минеральных наполнителей и химических добавок;

полученные под руководством и при непосредственном участии
автора :

способы физико-химической активации заполнителя разбавленны-
ми растворами кислых и щелочных электролитов;

результаты экспериментальных исследований структуры и свой-
ств ЗК цементных материалов, полученных с использованием спосо-
бов регулируемого контактообразования;

результаты реализации способов интенсификации контактообра-
зования при использовании некондиционных заполнителей в цементных
бетонах.

Новизна работы заключается в следующем.

- Развита кристаллохимический подход для оценки свойств поверхности минералов заполнителя, изучения структуры ЗК в цементных бетонах при её формировании, в частности, в процессе регулируемого контактообразования, при развитии и разрушении под воздействием эксплуатационных факторов.

- Предложена классификация минералов заполнителя и цементных гидратов по "критерию сопряженности", являющемуся мерой способности к обводному срастанию.

- Представлен ряд устойчивости минералов заполнителя при техногенном выветривании на основании определения величины изобарно-изотермического потенциала.

- Построены модели изменения ЗК цементных материалов, вторичного минералообразования, контактообразования при различных способах активации заполнителя.

- Разработаны и исследованы способы регулируемого контактообразования в цементных материалах физико-химической активацией заполнителя разбавленными растворами кислот, щелочей и гидролизующихся солей на основе побочных продуктов промышленности.

Практическое значение исследований

- Предложены теоретические основы определения потенциальной способности заполнителей к срастанию с цементными гидратами, служащие мерой оценки их пригодности к использованию в качестве исходных каменных материалов ;

- разработаны способы физико-химической активации заполнителей разбавленными растворами электролитов ;

- расширена сырьевая база местных каменных материалов за счет использования некондиционных заполнителей, материалов горных оспей и продуктов переработки камня ;

- обеспечена экономия вакуумных, электроэнергий, источников тепла, сокращены транспортные расходы и трудозатраты ;

- созданы предпосылки для утилизации и рационального использования техногенных продуктов, а так же продуктов различных производств, для получения специальных растворов электролитов.

Методические разработки используются в учебном процессе при подготовке специалистов по специальности - 29.10 "Строительство автомобильных дорог и аэродромов".

Исследования являются составной частью работ, выполненных :

- на основании приказов Министерства путей сообщения о планах НИР за 1967...1980 гг.

- согласно целевой комплексной Программы РН.Ц.003 "Материаловедение", утвержденной Госпланом СССР № 3 от 28.01.81 г. и региональной программы "Бетон", утвержденной бюро Харьковского обкома КПУ № 835 от 22.12.80 г.;

- для решения проблемы 055.01.121, "Разработать и внедрить прогрессивные способы строительного обеспечения реконструкции и технического перевооружения промышленных предприятий сокращающие сроки ввода мощностей, стоимость строительно-монтажных работ за счет максимального использования конструкций эксплуатируемых зданий и сооружений", утвержденной Госстроем СССР 23.03.82 г. и 15.04.86 г.

Реализация результатов работы осуществлена: включением полученных результатов в нормативно-технические документы союзного, республиканского, отраслевого уровня; использованием местных каменных материалов и побочных продуктов в технологии сборного и монолитного бетона, железобетона (включая подготовительные работы по укладке железобетона и сооружению оснований для автомобильных дорог); совершенствованием технологии производства строительных материалов разнообразного состава и номенклатуры; разработкой рекомендаций по обеспечению долговечности эксплуатирующихся конструкций.

А п р о б а ц и я р а б о т ы. Основные положения работы доложены на Международных конгрессах, съездах, конференциях, симпозиумах и семинарах (3 ИБАУСИП, Веймар 1968; "СИЛИКОФ", Будапешт 1970; РИЛЕМ-ИИПАК, Прага 1969, 1973; Москва 1974, 1975; Одесса 1993), а также на Всесоюзных и республиканских конференциях, где обсуждались результаты комплексных исследований структуры и свойств ЗК и строительных материалов, структурные изменения при эксплуатационных воздействиях, вторичное минералообразование, способы регулирования контактообразования, проблемы расширения сырьевой базы каменных материалов, внедрения ресурсосберегающих технологий, а также совершенствования технологии строительных материалов.

П у б л и к а ц и и. Результаты исследований изложены в 84 работах, включающих 2 книги и 16 авторских свидетельств СССР.

О б ъ е м р а б о т ы. Диссертационная работа, состоящая из 7 разделов и общих выводов, изложена на 386 страницах, включающих 252 страницы машинописного текста, 37 таблиц, 44 рисунка, 4 приложения и список использованной литературы из 448 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Зона контакта (ЗК) представляет собой "микрообъем вблизи поверхности раздела цементный камень - заполнитель", включающий поверхностный слой заполнителя, прилегающий слой цементного камня и границу раздела между ними (Т.В.Любимова). В качестве самостоятельного структурного компонента ЗК участвует в формировании структуры бетона, определяя его свойства.

Опыт изучения ЗК свидетельствует о внимании к физическим процессам контактообразования (С.С.Гордон, И.И.Грушко, В.Ф.Иуравлев, В.Е.Корнилович) и физико-химическим процессам, в которых заполнители рассматривались в качестве "минеральной подложки различного состава" (П.И.Боженков, П.П.Будников, Ю.И.Бутт, Б.Н.Виноградов, В.Д.Глуховский, В.М.Колбасов, П.В.Кривенко, О.В.Кунцевич, З.И.Ларионова, Т.В.Любимова, О.П.Мчедлов-Петросян, Э.Р.Пинус, Р.Ф.Рунова, М.И.Сичев, Дж.Фарран, А.Г.Шпинова, С.Х.Ярлушкина). При этом отсутствовали систематические исследования влияния кристаллохимических свойств минералов заполнителя на специфику контактообразования гидратов с заполнителем (В.С.Бакутов, В.В.Ильхин, В.В.Тимаев), что усложняло управление этими процессами.

Заполнители, являясь главными структурирующими компонентами бетона, выполняют роль "нестрого неметаллического скелета".

Отводя заполнителю роль главного структурирующего компонента бетона, нельзя оценить его влияние на структуру и свойства ЗК без учета кристаллохимического строения слагающих минералов.

1. Влияние кристаллохимических особенностей минералов заполнителя на способность к срастанию с цементными гидратами

Формирование свойств поверхности минеральных обломков при естественном разрушении, искусственном дроблении и химическом разложении (выветривании) происходит с разрывом наиболее слабых связей между атомными группировками.

В поверхностных зонах кварца разрывается только одна связь $Si - O$ с образованием одного неразделенного атома кислорода или свободной валентности у кремния. Приложение нагрузки вызывает разупорядочение кристаллической решетки и скопление аморфизированных продуктов, экранирующих вершины кремнекислородных тетраэдр-

ров (С.П.Иданов, А.В.Киселев, Г.С.Ходаков).

В калиевых, натриевых полевых шпатах и плагиоклазах наименее прочными являются связи $(\text{Na}, \text{K}) - \text{O}_{7(8,10)}$ и $\text{Ca} - \text{O}_8$, которые способны нарушаться в направлениях спайности с аморфизацией выходов аллюмо-, кремнекислородных тетраэдров.

У слюд легко нарушаются связи $\text{K} - \text{O}_{12}$ и $(\text{Mg}, \text{Fe}) - \text{O}, \text{OH}_6$. То же происходит со связями $(\text{Ca}, \text{Na}) - (\text{O}, \text{OH})_8$ и $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}) - \text{O}_6$ в амфиболах и пироксенах, которые обуславливают их способность раскалываться по плоскостям спайности.

Волластонит, псевдоволластонит, ранкинит и меллитит характеризуются наиболее слабой связью $\text{Ca} - \text{O}_{8(9)}$, а монтчеллит и мервинит еще и $\text{Mg} - \text{O}_6$. Фаялит, форстерит, оливин легко разрушаются по связям $(\text{Fe}, \text{Mg}) - \text{O}_6$. Неупорядоченное распределение атомов Al и Si обуславливает возникновение дефектов в структуре муллита, что повышает его реакционную способность.

У всех рассмотренных минералов наибольшие координационные значения атомов соответствуют наименее прочной химической связи (Н.В.Белов, А.С.Поваренных). Это относится и к карбонатам, у которых самой слабой является связь $\text{Ca}, (\text{Mg}, \text{Fe})$ с кислородом в шестерной координации.

Разрыв наименее прочных химических связей, обуславливает природу адсорбционных, хемосорбционных и каталитических свойств минеральной поверхности заполнителя.

Обобщая имеющиеся (Р.Айлер, М.Т.Брык, А.В.Киселев, В.Ф.Киселев, В.В.Манк, Ф.Д.Овчаренко, В.И.Тарасевич) и полученные нами данные, следует выделять несколько механизмов связи воды и ионов растворенных веществ с поверхностью минеральных образований - посредством донорно-акцепторного взаимодействия с ненасыщенными атомами решетки, за счет обменных катионов, а также через водородные связи с OH-группами или ранее адсорбированными веществами.

Адсорбция катиона представляется ионным обменом протона гидроксильной группы на катион. При этом катион компенсирует отрицательный заряд аниона, образующегося при расщеплении связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ ионами гидроксила. Однозарядные катионы адсорбируются за счет ионного обмена возможно с дополнительным образованием ковалентных связей.

На минеральной поверхности ионы адсорбата выступают в качестве источников образования зародышей новых минеральных фаз, участвующих в формировании структуры ЗК. Свойства ЗК будут определяться различными путями зародышеобразования, степенью срастания

гидратных фаз с минеральной поверхностью заполнителя (подложки).

Ориентированное срастание новообразований с кристаллической подложкой (эпитаксия) может происходить в направлении продолжения кристаллической решетки подложки в соответствии с минимальной мефазной поверхностной энергией и оценивается индексом возможности срастания Δ (А.С.Палатник, П.И.Папиров), согласно формулы Руайе, учитывающей параметры кристаллических решеток сопрягающихся минеральных фаз.

Исследования (В.С.Бакиштов, Ю.М.Бутт, В.В.Ильхин, В.М.Колбасов, В.В.Тимаев) подтвердили возможность оценки степени срастания главных гидратных фаз цементных систем с кальцитом и кварцем величиной Δ до 15%. Причем, срастание происходит путем наложения плоских сеток идентичных по форме с близкими размерами.

Справедливо предположить, что величиной Δ до 15 % можно оценивать совершенство сростка "минерал заполнителя - гидрат".

Учитывая, что минералы поверхностных зон заполнителя и гидраты, зарождающиеся на их поверхности, имеют бесконечное множество взаимных ориентировок, по суммарной и средней интенсивности взаимодействия гидратов с минералами заполнителя устанавливалась величина потенциального взаимодействия их кристаллических решеток. Такая система реализована в среде "Си плюс" на ИБМ совместимой модели.

Найдена сумма в баллах потенциальных взаимодействий порообразующих минералов различных заполнителей с различными цементными гидратами (S) за определенное количество взаимодействий (n) и сумма потенциальных взаимодействий цементных гидратов и минералов заполнителя S^1 .

Отношением S/n , названным "критерием сопряженности" ($KС$), предложено определять степень сопряженности минералов заполнителей с гидратами, а S^1/n - гидратов с минералами заполнителя.

По "критериям сопряженности" выделено 4 класса - высокоактивных, активных, среднеактивных и слабоактивных минералов заполнителя. Выделенные классы объединяют близкие в кристаллохимическом отношении минералы.

Располагая минеральным составом заполнителя и величинами $KС$, можно оценить потенциальную способность заполнителя образовывать прочные сростки с цементными гидратами, что позволяет прогнозировать формирование плотной ЗК и осуществлять подбор заполнителей.

Наряду со способностью минералов заполнителя образовывать прочные сростки с гидратами, необходимо учитывать также их спосо-

бность разрушаться под действием щелочных и кислых сред. В щелочных средах при гидратации вяжущих, такие минералы заполнителя, как силикаты магнезия, альбит, ранкинит находятся в состоянии термодинамического равновесия, а различные модификации кремнезема, кислые плагиоклазы, высокоосновные силикаты Ca, Mg, и стеклофаза могут подвергаться растворению (выщелачиванию). Скорость процесса разрушения алумосиликатов в щелочной среде при $pH > 9,5$ возрастает за счет образования отрицательно заряженных соединений Al^{3+} и Si^{4+} и повышения концентрации OH^- -ионов в растворе (Л.А.Матвеева).

Вода, диссоциирующая на H_3O^+ (гидроксоний ион), H^+ , OH^- и присутствующие в ней катионы являются основными миграционными агентами выветривания. Причем диссоциация воды, связанной с минеральной поверхностью, возрастает на 5...6 порядков (А.М.Блох).

Гидроксоний ионы замещают крупные катионы в алумосиликатах, а присутствие H^+ иона при понижении pH среды оказывает катализирующее действие. Наиболее активный ион H^+ внедряется в электронные оболочки атомов со свободной электронной парой. Так, за счет протонизации слоистых силикатов снижается устойчивость алумо-, кремнекислородных слоев к действию выветривания. Гидролизующее действие протонов на обращенные наружу дефектные вершины алумокислородных тетраэдров начинается сразу же после отрыва крупных катионов, а присутствие комплексообразующих веществ, увеличивает их вынос в 10...50 раз (Л.А.Матвеева, Ф.В.Чухров).

О направленности процессов природного выветривания (карбонатизации с гидратацией) минералов заполнителя судили на основании термодинамических расчетов по составам (В.И.Бабушкин, О.П.Мчедлов-Петросян), используя программу расчета функции $\Delta G = f(t)$ при 253...373 K (-20...100° C). Был получен ряд активности главных пороодообразующих минералов заполнителя по отношению к процессам природного выветривания в порядке убывания: антофиллит - тремолит - альбит - микроклин - диопсид - энстатит - хлоритоид - мусковит - анортит.

Надо полагать, что при воздействии на бетон эксплуатационных агрессивных сред минералы заполнителя в поверхностных зонах, бетонных конструкций и в ЗК с дефектами структуры будут подвержены процессам техногенного выветривания. Правомерность таких посылок может быть доказана на модели производственного процесса только при условии идентичности состава, структурно-текстурных особенностей и свойств возникших минеральных образований.

Небольшая продолжительность процессов техногенного выветри-

вания по сравнению с геологическими процессами компенсируется интенсивностью и многообразием воздействий, создаваемых эксплуатационными условиями. Доказательством может служить, например, скоротечное разрушение лабрадора при электролизе (Е.Г.Кукровский).

Термодинамические расчеты вероятности техногенного выветривания минералов заполнителя, выполнены для условий комплексного воздействия на них ионов H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , а в отдельных случаях и щелочных ионов, что в большей степени отражает реальные условия воздействия агрессивных водных сред.

В порядке снижения предпочтительности реакций техногенного выветривания минералы заполнителя располагаются в ряд: микроклаи - мусковит - флогопит - энстатит - (тремолит - альбит - хлоритонд) - ранкит - антофиллит - анортит - перитит - диоксид - геленит - океранит - волластонит.

В условиях действия кислых агрессивных сред при пониженных и нормальных температурах наименее устойчивыми являются щелочные полевые шпаты, листовые силикаты, энстатит и тремолит. Расчеты показали, что минералы заполнителя, как и цементные гидраты (В.А.Чернявский) обладают различной устойчивостью в агрессивных средах в зависимости от кристаллохимических и термодинамических характеристик.

Проявление кристаллохимических особенностей минералов заполнителя отмечалось при исследовании структурообразования модельных систем "клинкерный минерал - минерал наполнитель - вода" и "портландцемент - минерал наполнитель - вода".

2. Формирование структуры зоны контакта в цементных бетонах

Микронаполнитель оказывает дополнительное влияние на структуру и свойства цементных систем (П.П.Будников, И.Г.Граниковский, В.М.Колбасов, О.П.Мечдлов-Петросян, Ф.А.Овчаренко, В.И.Солома-тов), при этом естественно ожидать и большей степени проявлений кристаллохимических свойств минералов заполнителя.

Для исследования минерально-фазового состава и структурных особенностей модельных цементных систем с минералами наполнителями, процессов контактообразования и состояния структуры при эксплуатационных воздействиях использовались методы химического анализа, рН-метрии, химической адсорбции, иммерсионного, рентгеновского, дифференциально-термического и термокинетического анализов, ИК-спектроскопии, электронной микродифракции и рентгеновского ми-

крезондирования, методы электронной, растровой и оптической микроскопии, микротвердости, изотермической сушки и люминесцентной дефектоскопии.

В системах "клинкерный минерал - минерал-наполнитель - вода" и "портландцемент - минерал-наполнитель - вода" значительно углубляется гидролиз клинкерных минералов. Ширина гелевых слоев возрастает в 1,5...3, а при использовании высокодисперсных глинистых минералов - в 4...5 раз. Развитая поверхность наполнителя существенно влияет на характер кристаллизации новообразований, проявляются дальнедействующие силы (Г.И. Дистлер), действуя аналогично "отвлекающим затравкам" (В.Б. Ратинов, А.Е. Шейкин).

Возрастает интенсивность процессов накопления гидратов в цементном камне с минеральным наполнителем, судя по заметно возросшим скоростям на термокинетических кривых, хотя тип закономерностей (II) не изменяется (А.В. Умеров-Маршак).

Структурообразующая роль наполнителей заключается в сокращении индукционного периода структурообразования гидратированного цемента при введении 5...10 % мономинерального наполнителя с S_1 - 2200 см²/г. Уменьшение удельной поверхности минеральных наполнителей до S_3 = 22 см²/г снижает степень гидратации вяжущего, сокращается кристалличность гидратов и их количество.

В цементах средней алкиминатности после 28 сут гидратации преобладают низкоосновные ГСК, которые образуются в виде пленочных форм типа CSH (I), прежде всего у поверхности минералов наполнителя - S_4 .

Электронномикроскопические исследования подтверждают образование мелкочешуйчатых агрегатов с более высокой удельной поверхностью, что согласуется с результатами анализа термограмм сушки, которые свидетельствуют, что удельная поверхность цементного камня в этом возрасте увеличивается до 20 %.

Электроннограммы подтверждают образование преимущественно гидросиликатов с a = 5,56 Å, близких к 11 Å - тобермориту, гидроалюминатов кальция с a = 5,65 Å и редко портландита с a = 3,59 Å.

При введении наполнителя основность гидросиликатов в суточном возрасте составляет $C/S > 1,5$, а в более поздние сроки она существенно снижается, чем способствует высвобождению ионов Al и Si способных выполнять структурирующую роль в системе $CaO-SiO_2-H_2O$.

В цементных системах с поставщиками алюминокислородных тетраэдров типа микроклина и каолинита в возрасте 1 сут на ИК-спектрах наблюдаются четкие полосы при 735 и 800 см⁻¹, а в 28 сут -

1380 и 1415 см^{-1} , указывающие на дополнительное образование гидроалюминатов кальция.

В смесях гидратированного высокоалюминатного цемента с кальцитом, начиная с 1 сут возраста образуются гидрокарбоалюминаты кальция (поглощения при 600, 855, 3625, 3690 см^{-1}), подтвержденные оптическими константами.

Практически для всех составов с наполнителем в суточном возрасте характерно закономерное увеличение величины поглощения с максимумом 3420 см^{-1} , что соответствует количеству сорбированной воды около 70 %, а к 28 сут этот показатель снижается вдвое, причём, в составах с микроклином и каолинитом происходит почти полное обезвоживание.

Молекулы воды в поле действия поверхности высокодисперсных гидратов принимают состояние ориентированных микродиполей с высоким энергетическим моментом (М.М.Сичев). Полярные молекулы воды участвуют в формировании дисперсной структуры цементного камня. В этом проявляется воздействие поверхности минеральных наполнителей на структуру жидкой фазы (И.Г.Гранковский), за счет энергетической ненасыщенности (М.И.Стрелков), наибольшей у микроклина и глинистых минералов.

Через жидкую фазу с растворенными продуктами гидролиза формируются контакты между дисперсными частицами и наполнителем. Частицы наполнителя — центры кристаллизации гидратов обуславливают развитие осмотического давления (В.И.Бабушкин). Создаются благоприятные условия для контактообразования вследствие обжатия заполнителя.

Введение в межзерновое пространство определенного количества минерального наполнителя приводит к слиянию зон контакта, о чем свидетельствует оценка микротвердости цементного камня в ЗК при различном расстоянии между зёрнами крупного заполнителя.

В меньшей степени проявляется влияние кристаллохимических особенностей "нереакционноспособных" минералов на структурообразование ЗК с крупным заполнителем. Однако, характер процессов гидратации, особенности гидратов и структура прилегающего цементного камня остаются чувствительными к различным отклонениям в составе поверхности минералов (полевых шпатов, амфиболов, пироксенов, слюд), вызванных различной степенью выветрелости минералов (дисперсностью, адсорбционной способностью).

Микротвердость цементного камня, оцененная по t-критерию, свидетельствует об увеличении значений у верхней поверхности за-

полнителя по сравнению с нижней. Это указывает на целесообразность определения микротвердости цементного камня по боковым участкам зерен заполнителя.

За счет взаимодействия гидратов с "реакционноспособным" заполнителем (халцедон, трасс, базальт, карбонаты кальция) степень гидратации вяжущего возрастает в 1,5...3 раза, исчезает граница раздела с цементным камнем, увеличивается ширина ЗК. Зерна заполнителя корродированы в поверхностных участках. Наблюдаются аномальные изменения оптических характеристик в поверхностных участках халцедона, вулканического стекла, арагонита (реже кальцита в мраморе) и кварца.

Зона контакта пористой керамики и керамзита с цементным камнем, местами разрыхлена вследствие перекристаллизации гидратов. На 10...30 % возрастает степень гидратации вяжущего. Гидраты проникают в полости поверхности заполнителя на десятки микрон. Суммарный показатель преломления гидратов повышается до 1,560 за счет участия оксидов железа в процессах гидратации. У границы с пористой керамикой образуются карбонаты железа.

Установлена возможность повышения сцепления цементного камня с пористой керамикой путем введения химических добавок (потава) и глинистого наполнителя. Возрастает степень гидратации вяжущего, образуется вторичный кальцит и гидрокарбоалюминаты кальция. Комплексный физико-химический анализ подтверждает уменьшение содержания щелочных полевых шпатов и глинистых минералов по которым развивается вторичный кальцит и кварц, а также тонкодисперсные налеты калий-кальциевых цеолитов.

Контактообразование с древесным заполнителем протекает при тормозящем действии гемицеллюлозы на силикатные составляющие вяжущего, хотя происходит интенсификация процессов гидратации алюминатных фаз и гипса. Однако, установлено положительное влияние добавок сахаров < 0,06 %, обеспечивающее уплотнение структуры ЗК.

Четко прослеживается влияние кристаллохимических особенностей минералов заполнителя на структурообразование и свойства ЗК в бетонах, проявляющееся в большей степени при увеличении удельной поверхности минералов или использовании "реакционноспособных".

3. Структурные изменения зоны контакта при эксплуатационных воздействиях

Изменения структуры ЗК при эксплуатационных воздействиях ис-

следовались в бетонах трех видов изделий - подземных сооружений, железобетонных шпал, конструкций предприятий черной металлургии.

Анализ структуры цементных бетонов конструкций подземных сооружений, подвергавшихся циклическому воздействию грунтовых вод в течение 500 циклов установил определенные тенденции независимо от алиминатности вяжущих - повышается степень гидратации вяжущих, достигая 10...7 % за каждые 50 циклов до накопления 25...30 % дефектных участков, а в дальнейшем затухает; содержание кристаллического гидроксида кальция, пор и трещин после некоторого плавного повышения интенсивно снижается до минимума, предшествующего разрушению; продукты коррозии типа этtringита, гидрооксихлоридов, гидрохлор-, гидрокарбоаллиминатов кальция, занимающие значительное место в начале процесса агрессивного воздействия постепенно вытесняются гипсом и кальцитом. Степень нарушения ЗК изменяется практически синхронно содержанию пор и трещин. Отмечены некоторые различия в структурных особенностях ЗК в зависимости от алиминатности вяжущего в начале циклических воздействий и на стадии предшествующей разрушению.

Продолжительное дренирование хлоридно-сульфатных грунтовых вод способствует увеличению степени гидратации вяжущего в бетонах дренажных труб. В результате вторичной гидратации, структура уплотняется за счет зарастания пор вторичным кальцитом, деструктивные процессы затухают и свойства бетона не ухудшаются.

Более сложными эксплуатационными воздействиями подвергаются специальные бетонные конструкции - железобетонные шпалы, на которые помимо динамических нагрузок действуют климатические факторы, минерализованные грунтовые воды, высокая грузонапряженность, электрические поля и действия агрессивных веществ перевозимых грузов.

Несмотря на различие в структуре бетона шпал, вызванных исходными материалами и многообразием эксплуатационных воздействий, в характере процессов деструкции отмечены общие тенденции типичные для каждого из трех различных в эксплуатационном отношении участков шпал - торце, подрельсовом сечении и середине.

Изменения структурных особенностей зоны контакта протекают в виде "соперничества" процессов структурообразования (при вторичной гидратации) и деструкции. Первое типично для подрельсовых сечений, второе - доминирует в торце, а среднее сечение шпал подвержено обоим процессам.

Структура различных сечений бетона шпал при эксплуатационных

воздействиях претерпевает неоднозначные изменения в зависимости от скорости структурообразования, отражающие стадийность состояния материала.

Первая стадия является логическим завершением процесса твердения, когда влияние эксплуатационных факторов сказывается незначительно. Продолжающаяся гидратация способствует некоторому пополнению системы продуктами гидролиза, уплотняющими структуру и повышающими микротвердость в ЗК и прочность бетона.

На второй стадии (условного равновесия) затухают процессы структурообразования, развивается деструкция, вызванная старением гелеобразных и скрытокристаллических гидратов. В результате вторичной гидратации клинкерных реликтов значительно возрастает степень использования вяжущего. Локальное повышение pH жидкой фазы вызывает коррозию поверхности зерен заполнителя. Несмотря на частичное повышение сцепления компонентов контактной зоны, вследствие интенсивной закристаллизации гидратов структура разрыхляется, микротвердость снижается.

Третья стадия интенсивного разрушения характеризуется наибольшей степенью гидратации вяжущего и максимальным количеством свободного гидроксида кальция, который легко карбонатируется, в определенных условиях переходя в гипс.

Наиболее разнообразным и жестким эксплуатационным воздействиям подвержены бетоны из конструкций предприятий черной металлургии. Несмотря на различия в составе вяжущего и заполнителя, начальной плотности бетона, а также различных комбинациях эксплуатационных воздействий, прослеживается стадийность в изменениях структуры ЗК и коррозионных превращениях цементных гидратов.

Зона контакта цементного камня с заполнителем на первой стадии характеризуется относительно плотным сцеплением цементных гидратов с минералами заполнителя. Клинкерные реликты распределены равномерно в связующей массе, представленной гидросиликатным гелем со скрытокристаллическими гидроалюминатами. Закристаллизованность гидратов возможна в околпоровых участках.

Вторая стадия "закристаллизации" типична для большинства цементобетонных конструкций, эксплуатировавшихся при воздействии воздушных сред. Происходит старение гелевых форм гидратов по ветвящимся зонам ослабления структуры, соединяющим ЗК соседних зерен заполнителя. Происходит закристаллизация гидратов, укрупнение капилляров и пор геля.

Далее процессы изменения структуры ЗК могут протекать в двух

направлениях. Первое направление начинается стадией "фрагментации", за счет образования сети микротрещин, приуроченных к закристаллизованным участкам бетона, которые соединяют ЗК, поры и трещины. Следующая стадия "зарастания" проявляется в постепенном заполнении контактных трещин и пор ЗК вторичными минеральными образованиями - гидратами, продуктами коррозии. После стадии "закристаллизации" изменения структуры ЗК может развиваться в направлении взаимодействия вторичных цементных гидратов с минералами заполнителя в результате локального повышения или понижения рН жидкой фазы. Завершается это направление стадией "перерождения", когда полностью исчезает граница между компонентами зоны контакта вследствие взаимодействия цементных гидратов с заполнителем.

Воздействие на бетонные конструкции металлургических предприятий жидких и воздушных сред сложного анионно-катионного состава при значительных температурных колебаниях приводит к развитию процессов вторичного минералообразования в ЗК.

Прослеживается определенная аналогия между процессами, протекающими в ЗК и явлениями метасоматоза горных пород, связанных с перемещением химических компонентов водными растворами и замещением одних минеральных образований другими (Г.Л.Поспелов). В таких условиях поверхность заполнителя участвует в процессах адсорбции, служит поставщиком ионов или оказывает каталитическое воздействие (К.И.Лукашев).

Образование вторичных минералов приурочено к трем функциональным зонам: "деструктивной", "конденсационной" и "обменной", работа которых обусловлена физико-химическими условиями воздействия агрессивных сред.

"Деструктивная зона", подверженная структурным и фазовым изменениям, представлена определенным объемом цементного камня на поверхности бетона, переходящим в трещины или поры. "Конденсационная зона", является поверхностью минералов заполнителя. "Обменная зона", расположенная между "деструктивной" и "конденсационной" зонами, представляет собой трещину, стенки которой подвержены глубоким структурно-фазовым преобразованиям. Эта зона обеспечивает связь внутренних участков бетона (включая ЗК) с внешней средой и служит для отвода продуктов разложения минеральных фаз гидратов и заполнителя.

К этим зонам приурочено и формирование четырех групп минеральных образований: I-ая группа объединяет гидраты, образующиеся в процессе вторичной гидратации реликтов вяжущего преимущественно

гидросиликаты различной основности; во II-ую группу входят продукты коррозии, образовавшиеся при взаимодействии цементных гидратов с агрессивными средами (гипс, эттрингит, кальцит, гель кремневой кислоты); III-ая - представлена новообразованиями, возникшими при воздействии агрессивных сред на минералы заполнителя (цеолиты, хризоколла, ярозит, кокимбит) и IV-ая группа объединяет продукты конденсации (кристаллизации) различных веществ из агрессивных сред (тенардит, масканьит, галит).

Проведенные исследования позволяют заключить, что компоненты ЗК обладают потенциальной способностью к срастанию, которая проявляется в зависимости от физико-химических особенностей структурообразования и реализуется при определенных условиях.

4. Физико-химические предпосылки регулирования контактообразования

Характер сцепления гидратов вяжущего с заполнителем является наиболее важным показателем структурного состояния бетона, определяющим его прочность и долговечность.

Существующие способы повышения сцепления элементов ЗК можно разделить на десять групп: I - использование реакционноспособных заполнителей, а также дробленого клинкера (Б.Н.Виноградов, Ж.Г.Гасан, В.Д.Глуховский, С.М.Ицкович, О.В.Кунцевич, Р.Ф.Рунова, С.А.Фаталиев); II - обработка заполнителей клеевыми составами или насыщение ими пористых (слабых) заполнителей с последующим опудриванием дисперсными минеральными веществами (Р.Д.Азелицкая, Ю.М.Баженов, А.И.Дон, М.П.Ким, Ю.Е.Корнилович, Мотоки Хидэо, Сонода Такэхико); III - предварительная обработка заполнителей поверхностно-активными веществами (М.Н.Долгополов, А.А.Кучеренко, А.Д.Матюшин, М.А.Фрул); IV - промывка заполнителя водой (Г.М.Васильева, Л.А.Кайсер, Б.И.Курденков, М.Л.Нисевич); V - механическая обработка заполнителя (К.А.Адамчик, К.Бернхард); VI - рациональный подбор состава бетона, а также специальное перемешивание и уплотнение бетонной смеси (И.Н.Ахвердов, Б.В.Гусев, А.Д.Деминов, В.Г.Зазимко); VII - повышение сцепления за счет уплотнения структуры бетона специальными добавками, вводимыми с водой затворения (И.М.Грушко, О.П.Мчедлов-Петросян, В.Б.Ратинов); VIII - введение добавок непосредственно в зону контакта путем предварительного насыщения пористых заполнителей специальными веществами (Г.Ф.Разумова, В.Б.Ратинов); IX - разные подходы при обработке заполнителя

различными кислотами и другими электролитами, включая смачивание разбавленными растворами электролитов (У.А. Аяпов, Л.Н. Бабкин, А.И. Бириков, О.П. Мchedлов-Петросян, Арк.Н. Плугин, В.В. Тимаев, Х.Эдвард); X-различные нетрадиционные способы активизации заполнителей (У.А. Аяпов, В.И. Бабушкин, В.М. Баженов, Д.А. Угинчус); Основным недостатком этих способов является их технологическая небезупречность.

Суммарный знак и величина заряда гидратов цементного камня в ЗК, определяемые статистическим распределением электрических зарядов поверхности клинкерных реликтов и гидратов, зависят от минерального состава вяжущего, химического состава жидкой фазы, условий и продолжительности гидратации. Образование положительно-го заряда происходит на самых ранних стадиях гидратации, когда формируется коагуляционная структура. В дальнейшем доля различных гидросиликатов возрастает и заряд цементного камня изменяется на отрицательный (В.И. Бабушкин, Е.И. Ведь, А.С. Ковчак, И.И. Курбатова, А.А. Старосельский, Х.Ф.В. Тейлор, А.Е. Шейкин).

Электрические свойства главных минералов заполнителя более разнообразны, поскольку определяются электрической природой поверхности заполнителя, хотя существует мнение, что кроме кальция большинство из них имеют отрицательно заряженную поверхность (Т.С. Берлин, Л.В. Гурвич, Н.Н. Круглицкий, В.А. Спирин, В.И. Тарасевич). Однако, выветрелые слюдосодержащие, преимущественно метаморфические, а так же магматические (с повышенной основностью) или сланцеватые породы богатые слюдами, амфиболами и пироксенами имеют положительный знак заряда поверхности (Л.А. Матвеева, Я.М. Нэссин).

Теория устойчивости дисперсных суспензий и золь - ДЛФО применимая к условиям контактообразования в цементных системах с минеральным заполнителем доказывает, что поверхности, сложенные указанными минералами будут испытывать взаимное электростатическое отталкивание.

Повышения адгезии гидратов цементного камня к заполнителю можно достигнуть изменением заряда поверхности заполнителя или гидратов. Химические добавки, вводимые с водой затворения, в основном способны регулировать структурообразование в цементном камне, практически не обеспечивая адгезии гидратов к заполнителю.

Регулирование процесса контактообразования возможно путем направленного введения добавок в зону контакта предварительным смачиванием заполнителей растворами электролитов.

В предлагаемых нами способах крупный или мелкий заполнитель перед смешиванием с вяжущим обрабатывается разбавленными растворами кислых или щелочных электролитов и их смесей на основе реактивов или побочных продуктов с концентрациями соответствующими порогу коагуляции. Такой подход позволяет воздействовать непосредственно на процессы контактообразования.

Поверхность заполнителя как правило покрыта "пылевато-глинистыми" примесями, представленными поверхностными минеральными комплексами (ПМК), состоящими из железисто-, карбонатно-, или гумусированного глинистого вещества с различными типами микроструктур, содержащими меагрегатные, щелевые поры. Представляется, что при активации заполнителя растворами электролитов, определяющая роль принадлежит процессам адсорбции ПМК, которая протекает в относительно крупных меагрегатных микропорах и субмикропорах глинистых пакетов. Адсорбтом являются молекулы воды и разноименно заряженные ионы электролитов.

Сопровождающее адсорбцию воды набухание адсорбента (С.Грег К.Синг), приводит к вскрытию всех сужений, способных адсорбировать достаточно крупные ионы. Именно крупные, многовалентные ионы, обладающие наибольшей электрической активностью, способны замещать потенциалопределяющие ионы первого прочно закрепленного адсорбционного слоя вплоть до его перезарядки. Ничтожное количество трех- и четырех валентных ионов уменьшает толщину диффузного слоя и величину дзета-потенциала с изменением его знака (И.И.Жуков).

Адсорбция в данном случае сопровождается катионным обменом, формированием ДЭС и изменении поверхностного заряда активированного заполнителя. В катионном обмене с ПМК участвуют, помимо катионов электролита и малые по размеру протоны H^+ .

Учитывая, что большинство минералов заполнителя представлено алюмосиликатами, (включая глинистое вещество ПМК) следует иметь ввиду, что находящийся на их поверхности обменный ион алюминия с водой образует комплексы, способные проявлять каталитическую активность и обуславливать появление дополнительных порций подвижного иона водорода (К.Г.Миессеров). Создаются условия для интенсификации коагуляционного и кристаллизационного структурообразования, распространяющегося от поверхности заполнителя к периферии. Возникают адгезионные и хемосорбционные контакты с отрицательно заряженными гидратами. В свою очередь анионы будут насыщать внешние слои ДЭС и принимать участие в формировании

сложных комплексов с гидратами. Высвобожденные при катионном обмене ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} могут интенсифицировать процессы гидратации вяжущих с локальным повышением рН жидкой фазы и связыванием этих катионов в дополнительные порции гидратов наряду с ионами гидролизующихся электролитов.

Предложенный механизм подчеркивает принципиальные различия между процессами, протекающими у минеральной поверхности заполнителя при его предварительной обработке разбавленными растворами электролитов и процессами структурообразования при введении химических добавок с водой затворения.

В первом случае, активацию заполнителя разбавленными растворами следует рассматривать как направленное введение химических реагентов непосредственно в ЗК.

Аналогичные процессы будут происходить в зонах, граничащих с пылеватыми частичками. За счет интенсификации процессов структурообразования в ЗК с заполнителем и микрозаполнителем, повышения адгезии гидратов к поверхности минеральных включений произойдет слияние зон контакта рядом расположенных зерен заполнителя и уплотнение структуры цементных материалов в целом.

Химические добавки, введенные с водой затворения, интенсифицируют вначале коагуляционное, а далее кристаллизационное агрегирование гидратных фаз, оказывая второстепенное действие на структуру ЗК.

Совершенно очевидно, что физико-химическая активация заполнителя совместно с введением минеральных наполнителей и химических добавок, создает благоприятные условия для процессов контактообразования и формирования наиболее однородной и плотной структуры цементных бетонов.

5. Технологический регламент активации заполнителя

Выбор электролитов-модификаторов следует осуществлять с учетом минерального состава и природы примесей заполнителя.

Активацию заполнителя растворами щелочей и солей целесообразно применять при наличии пылевато-глинистых в ЛМК. При железистых примесях (пленках) на заполнителе наибольший эффект достигается при кислотной активации заполнителя, хуже всего при солевой. На заполнителе с налетами гумуса эффективна щелочная активация. Полученные результаты свидетельствуют об избирательном характере модификации заполнителя покрытого различными примесями.

При выборе электролитов необходимо руководствоваться такими практическими соображениями, как их доступность, стоимость, особенности хранения, безопасность в обращении и удобство в работе.

Проверка влияния вида кислоты с разными константами диссоциации на эффективность активации заполнителя показала несущественные различия. Прирост прочности во всех случаях составлял 25...40 %.

Дефицитные и дорогие реактивы (с $\text{pH} < 4$) эффективно заменялись отработанными растворами травления радиотехнических печатных плат или растворами из гальванических цехов черной и цветной металлургии, отходами химической промышленности в виде железного купороса или сульфопродуктами от нейтрализации кислых гидродов. Активацию заполнителей, включающих мелкие фракции, например, отработанные формовочные смеси проводили раствором полиоксидиленовых эфиров алкинолов с дополнительным введением отхода производства диоксида титана в виде водного сульфата железа.

Управление процессами контактообразования, повышение плотности и эксплуатационных свойств бетона достигалось использованием доломитсодержащих отходов нерудной промышленности совместно с отходами производства дивинила. Повышение сцепления цементного камня с заполнителем и трещиностойкости бетона обеспечивалось применением кубовых остатков производства аскорбиновой кислоты.

Для активации заполнителей (пористых или плотных, покрытых налетами глин), помимо растворов слабых кислот или смеси щелочей и гидролизующихся солей сильного основания и слабой кислоты, использовали заменители в виде щелочных побочных продуктов.

Эффективность физико-химической активации заполнителей зависит от концентрации раствора электролита и его количества. Концентрация обрабатывающего раствора зависит от жесткости водопроводной воды и минерального состава заполнителя. Количество обрабатывающего раствора, зависящее от естественной влажности заполнителя, определяется исходя из удельной поверхности щебня и песка с учетом количества пылевато-глинистых примесей, находящихся на их поверхности.

Определение необходимой концентрации обрабатывающего раствора целесообразно проводить по методике измерения скорости седиментации суспензии в зависимости от величин pH дисперсионной среды. Фиксируется концентрация электролитов, при которой нарушается устойчивость суспензий в результате четкой коагуляции дисперсной фазы. Это сопровождается увеличением $\text{pH} > 2$ (при исполь-

зовании электролитов на основе кислот) или $pH > 3$ в (случае применения солей слабого основания и сильной кислоты). Для щелочных электролитов подбирают концентрации, при которых достигается максимальная устойчивость суспензии.

6. Свойства зоны контакта в бетонах с активированным заполнителем

Эффективность активации заполнителей в бетонах оценивали по увеличению прочностных характеристик.

Максимальная адгезионная прочность сцепления при испытании на разрыв цементного камня с гранитными вкладышами в возрасте 28 сут достигнута после их активации растворами сильных кислот с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ г. моль/л. Прирост прочности по сравнению с составами на сухих вкладышах или смоченных дистиллированной водой изменяется в пределах 25...185 %. Это свидетельствует об эффективности активации заполнителя. Поскольку гранитные вкладыши характеризуются одинаковой шероховатостью, то физическим сцеплением гидратов с поверхностью заполнителя можно пренебречь.

Наибольший прирост прочности при сжатии был достигнут после использования растворов с концентрацией 10^{-4} г. моль/л, а прочности при изгибе - с концентрацией 10^{-3} г. моль/л. Как и в примере использования гранитных вкладышей оптимальные концентрации не соответствуют изoeлектрическим точкам, а являются несколько меньшими.

Прирост прочности во времени для бетонов нормального твердения на активированном заполнителе по сравнению с контрольными составами значительно выше, чем у пропаренных.

Следствием активации заполнителя является интенсификация процессов гидратации вяжущих на контакте с заполнителем, что подтверждает вывод о направленном действии электролита в ЗК, участвующим в активации заполнителя и о процессах ионного обмена между минеральной поверхностью заполнителя и прилегающими гидратами.

Химический состав активирующих растворов вносит определенный вклад в процессы контактообразования и состав образующихся гидратов. Например, щелочные растворы кроме повышения содержания $CSH(I)$ в зоне контакта цементных материалов, активируют участие полевых шпатов и глинистых минералов в процессах контактообразования. На зернах заполнителя, содержащих эти минералы образуются вторичные карбонаты кальция и кварц, а также тонкодисперсные налеты с $N = 1.552$, отнесенные к томсониту с рентгеновскими отраже-

ниями 4.65; 3.55; 2.84; 2.67 Å. Подобные результаты были получены В.Д. Глуховским и П.В. Кривенко, отмечавшими образования водных алюмосиликатов типа цеолитов, способных повышать сцепление в ЗК. Этим объясняется уплотнение структуры зоны контакта с активированным заполнителем, покрытым ПМК.

Влияние анионного состава растворов солей проявляется в образовании комплексных соединений с гидратами, хотя строгая идентификация их в системах на основе клинкерного вяжущего затруднена из-за эффекта разбавления. Установлено образование гидрохлоралюмината кальция на ранних стадиях при использовании хлорсодержащих электролитов. Механизм описанных процессов гидратации четко прослеживается по изменению интенсивности индивидуальных линий портландита, гидроалюмината и гидрохлоралюмината кальция.

При активации заполнителя растворами нитро- и сульфосодержащих солей образуются соответственно гидронитроалюминаты кальция ($d = 8.65...8.72; 4.34; 3.05 \text{ Å}$) и этtringит ($d = 9.78...9.81; 5.60; 3.84...3.86 \text{ Å}$), причем наиболее активно при использовании высокоалюминатных цементов. Отмечая некоторое увеличение доли гидроалюминатов и гидроферритов в ЗК, логично связывать это с появлением дополнительных количеств катионов Al^{3+} и Fe^{3+} из соответствующих обрабатываемых растворов солей.

Уплотнение гидросиликатных образований связано с проникновением ионов хлора в межслоевое пространство гидросиликатного геля с частичным замещением иона OH (И.Рио, Н.Синг) или участием Cl^- в образовании кремнекислородных тетраэдров (В.В. Илехин).

Анионы SO_4^{2-} , благодаря аналогичному расположению атомов кислорода в кремнекислородных тетраэдрах, способны образовывать аномальные гидросиликаты кальция. Внедрение сульфат-ионов в гидросиликатный гель изменяет его состав и морфологию на всех стадиях образования путем замещения двух ионов OH тетраэдрической цепью SO.

Возможно изоморфное замещение ионов кальция катионами Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и щелочных металлов, что подчеркивает способность кремнекислородных радикалов в гидросиликатах "приспосабливаться" к размеру катиона (Н.В. Белов) с повышением своей плотности.

Активация заполнителя щелочными электролитами сопровождается замещением Ca^{2+} в гидросиликатных октаэдрах ионами Na^+ и K^+ , что изменяет координацию катиона с уменьшением основности гидросиликатных фаз (Х.Мори, Т.Судо).

В результате замещения OH- групп анионами Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} в

кристаллической решетке гексагональных гидроалюминатов кальция образуются соответствующие твердые растворы, способные терять межслоевую воду с выделением гидрохлор-, гидросульфо-, гидрокарбоалюминатов кальция и $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (М. Робертс). А ионы Cl^- содействуют связыванию сульфатов из разрушающегося этtringита с образованием двух модификаций алюмокальциевых хлоргидратов (Х. Швите, У. Лидвиг, Дж. Альбек). При замене иона Al^{3+} крупным ионом Fe^{3+} в их структуре происходит увеличение параметров кристаллической решетки, приводящее к уплотнению гидратных образований.

Присутствие хлоридов способствует образованию фаз типа $3\text{CaO} \cdot (\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot (\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{NaOH}$, а возможно и более сложной соли $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (В. Л. Чернявский). Внешняя среда вызывает превращение этtringита в более сложные комплексные соединения близкие к таумаситу - $\text{Ca}_3\text{H}_2\text{SiO}_4(\text{CO}_3) \cdot (\text{SO}_4) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ или вудфордиту - $\text{Ca}_{12}\text{Al}_3(\text{SO}_4, \text{SiO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH})_{24} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (М. Костов, В. Лукас).

Профили изменения концентрации основных элементов Ca, Si, Al, Cl, полученные с помощью рентгеновского микрозондирования позволяют судить о кристаллохимических преобразованиях гидратных фаз в цементном камне на контакте с активированным заполнителем и в его поверхностных зонах.

Соотношение Ca:Si в цементном камне колеблется в достаточно широких пределах от 3:1 до 8:1 за счет гидратов в разной степени обогащенных CaO. С одной стороны это могут быть гидраты типа CSH (II) или гиллебрандита с Ca:Si = 3:1...3:2 до гидросиликатов сильно обогащенных гидроксидом кальция, способным выделяться в ЗК (М. М. Бутт, В. В. Тимашев). Средние значения в ЗК Ca:Si = 5:1.

Следствием активации поверхности кварца является замещение Si^{4+} на Al^{3+} в кремнекислородных тетраэдрах на глубину до 20 мкм. Можно говорить о некотором увеличении, по сравнению с контрольными системами, концентрации Al в цементном камне на глубину до 30 мкм от поверхности кварца за счет повышения доли гидроалюминатов и гидрохлоралюминатов кальция в этих зонах.

Концентрация Ca и Si при переходе границы гидратов с активированным кварцем изменяется очень плавно за счет высокой диффузии ионов Ca в кристаллическую решетку кварца на глубину свыше 25 мкм с параллельной обратной миграцией ионов Si в прилегающие слои цементного камня более чем на 20 мкм. В ЗК происходит формирование промежуточной зоны, аналогичной эпитаксиальным сросткам портлан-

дита с кварцем (В.С.Бакшут, В.В.Илихин, В.В.Тимаев). Изоморфное замещение второго порядка тетраэдров SiO_4 кварца тетраэдрическими группами (OH^-) высокоосновных гидросиликатов и портландита, обеспечивает когерентный переход кристаллических решеток гидратных фаз и кварца в ЗК (В.Д.Чистяков).

Отмечается более плотное сцепление гидратов с минералами заполнителя (кварц, калиевые полевые шпаты, кислые плагиоклазы), за счет эпитаксиального срастания, отсутствия микротрещин на границе. Уплотняется структура бетона при возросшем количестве скритокристаллических и мелкочешуйчатых преимущественно низкоосновных гидросиликатов, как следствие повышения степени гидратации вакуумного. В дальнейшем эти показатели не ухудшаются.

После активации заполнителя ширина ЗК с высокими значениями микротвердости возрастает в 2,5...3 раза. Упрочнение ЗК способствует перекрыванию зон контакта соседних зерен заполнителя и повышению прочности бетонов. В результате активации нивелируются различия в значениях микротвердости участков ЗК над и под зернами заполнителя. Уплотняется ЗК и структура бетона.

Водопоглощение бетонов на заполнителях активированных растворами кислот, солей и щелочей снижается в среднем на 20 %. Качественная характеристика поровой структуры свидетельствует об уменьшении доли крупных пор и повышении однородности поровой структуры бетонов. Сокращается средний размер преобладающих пор (200...50 мкм), уменьшается доля крупных пор > 150 мкм и увеличивается содержание замкнутых пор < 25 мкм. Усадочные деформации также уменьшаются до 70 %, повышается коррозионная стойкость бетона. Статистическая оценка по критерию Стьюдента коррозионной стойкости бетона показала, что в результате комплексной подготовки бетонной смеси, независимо от вида заполнителя формируются бетоны более устойчивые к сульфатной агрессии. Коррозионная стойкость соответствует 100 циклам агрессивного воздействия при сохранении не менее 50 % начальной прочности при сжатии. Морозостойкость бетонов на активированном заполнителе независимо от вида твердения возрастает на две ступени.

7. Технология физико-химической активации заполнителя и результаты внедрения

Выбор технологии приготовления растворов электролитов и активации заполнителя варьируется исходя из характеристик заполни-

телей и технологических возможностей производства. Изменяется последовательность смешения исходных компонентов бетонной смеси. После смачивания смеси (или отдельно крупного и мелкого заполнителя) активирующим (рабочим) раствором электролита производятся : перемешивание - выдержка - добавление цемента и далее воды затворения (или воды с химическими добавками). Выдержка обработанного заполнителя до смешивания с цементом заменена длительным перемешиванием заполнителя.

С учетом принятых заводских технологий и выбранных способов активации могут реализовываться следующие варианты приготовления рабочих растворов и активации заполнителей :

1. Крупный и мелкий заполнители (раздельно или в смеси) смачиваются рабочим раствором, после чего подаются в бетоносмеситель где осуществляется перемешивание с вяжущим и водой затворения.

2. Смачивание заполнителей осуществляется непосредственно в бетоносмесителе, а далее вводятся остальные компоненты.

3. Активирующий раствор готовится на основе всей воды затворения, часть которой используется для смачивания заполнителя. Дальнейший процесс осуществляют по первому или второму варианту.

По первому варианту, подготовка рабочего раствора электролита производится в отделении или цехе химдобавок. Готовится рабочий раствор из концентрированных электролитов двойным разбавлением и подается в расходный бункер. Движущаяся лента транспортера с предварительно отдозированными заполнителями проходит под разбрызгивающим устройством типа дождевальных установок. На заполнитель поступает заранее установленное количество обрабатывающего раствора. Причем, смачивание заполнителя происходит синхронно со скоростью движения ленты транспортера, а следовательно, с определенным количеством заполнителя, проходящим под разбрызгивателем. Смоченный перед бункером-накопителем заполнитель поступает на рассекатель и перемешивается.

Исследования структурных особенностей и физико-механических свойств бетонов на крупном и мелком заполнителях, активированных растворами HCl (pH 3.3) и наполнителе одинакового минерального состава из гранита, известняка, кристаллического сланца и песка с введением пластификатора ЛСТ показали значительную эффективность такой комплексной подготовки бетонной смеси. Установлено, что активация заполнителя сглаживает отрицательный эффект некоторого замедления гидратации при индивидуальном использовании ЛСТ. Повышается степень гидратации вяжущего, снижается содер-

жание кристаллического портландита. Наблюдается образование переходных граничных слоев ЗК, для которых характерно повышение микротвердости почти вдвое, что обуславливает уплотнение структуры бетонов в целом.

Отмеченное влияние наполнителя с различными кристаллохимическими особенностями на процессы структурообразования гидратированных цементов подчеркивает важность решения вопроса о допустимых и оптимальных количествах наполнителя различного, нередко полиминерального состава, которое проявляется в изменениях прочностных показателей бетонов. Наиболее приемлема в качестве наполнителя карбонатная пыль с оптимумом в пределах 30% и допустимом количестве около 50 % от массы цемента. Установлено, что для минерального наполнителя, полученного при переработке кварцита, полевошпатовых пород, кристаллических сланцев с преобладанием амфиболов и кварца, оптимальное количество 8...15 %. Для наполнителя из глинистого песчаника и керамики оптимум находится в пределах 5...10 %, из кварцевого стекла и стеклоситалла - 5...7 %, а из зол, шлаков и керамзита - 10...17 %.

Показано, что даже при замене 10...15% цемента золой уноса достигается уплотнение микроструктуры за счет дополнительного образования гелеобразных продуктов и скрытокристаллических гидратов. Повышается микротвердость цементного камня вблизи частичек золы, возрастает прочность бетона.

Внедрение физико-химической активации некондиционных песков и щебня с содержанием пылевато-глинистых примесей, железистых пленок и налетов гумуса до 15 % расширило местную сырьевую базу крупных и мелких заполнителей. В результате уплотнения ЗК и структуры бетона, повышения прочностных характеристик до 45 %, достигалось снижение расхода вяжущих на 5...20 % (без снижения прочностных характеристик) или экономия энергоресурсов.

Разработанные рекомендации использованы при проектировании технологических линий и цехов, а также внедрены на стадии рабочих чертежей на объектах КТБ Мосоргстройматериалы и Уральского комбината строительных материалов.

На ряде предприятий сборного железобетона усовершенствованы 33 технологические линии, позволившие по оптимальным технологическим режимам выпускать бетонные изделия широкой номенклатуры.

Разработаны рекомендации по использованию скальных вскрышных пород малорудных железистых кварцитов и кристаллических сланцев в качестве местных каменных материалов для получения долговечных

бетонов.

Данные о структурных особенностях, минеральном составе и наличии вредных минеральных примесей в заполнителе способствовали широкому использованию в дорожном строительстве разнообразных местных каменных материалов (выветрелых гранитов, железистых кварцитов, кристаллических сланцев, меломергельных пород) при подготовительных работах, предшествующих укладке монолитного и элементов сборного железобетона. Кроме того, разработаны мероприятия по утилизации различных побочных продуктов промышленности (различные шлаки, золы, реактопласты, пористая керамика), в качестве мелкого и крупного заполнителя, а в дорожном строительстве в качестве основного структурирующего каменного материала при укреплении грунтов цементом (фосфогипсом) в дорожных основаниях.

На основе натурных обследований строительных конструкций действующих предприятий и данных об изменениях структуры зоны контакта, наличии продуктов коррозии и вторичного минералообразования разработаны рекомендации, обеспечивающие повышение долговечности бетона в конструкциях.

Реализация результатов проведенной работы произведена на следующих основных объектах и сооружениях: Краматорский комбинат панельного домостроения, Белгородавтодор, Сумской облдорстрой, ПО "Днепроэнергостройпром", Дзержинский КПП Минэнерго СССР (Московская обл.), ВНИИВОДГЕО, Харьковский и Донецкий ПромстройНИИ-проект, ПО Сумжелезобетон, СУ 921 треста Дондорстрой (на автодороге "Москва-Симферополь"), Харьковский ДСК-1, УПТК Сумского облдорстроя (Лебедин), система водоснабжения ПУВКХ (Комсомольск Полтавской обл.), КТБ Мосоргстройматериалы (Москва), предприятия сборного железобетона Главмоспромстройматериалы (Москва), Латвийский НИИ строительства Госстроя Латв.ССР, комбинат строительных материалов (Челябинск), завод ЖБИ ПО Харьковагрозостройиндустрия, цех N 2 з-да Криворожсталь, металлургический комбинат (Коммунарск), з-д Стройдеталь треста Днепроспецстрой.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Развити представления о заполнителе (минеральном включении), как равноценном с цементными гидратами компоненте контактной зоны, ответственным за процессы контактообразования в бетонах при их получении и преобразованиях структуры в эксплуатационных

средах. Впервые уделено внимание влиянию кристаллохимических особенностей и структуры минералов, слагающих заполнитель природного и техногенного происхождения.

2. Подчеркнута общность процессов контактообразования с участием минералов наполнителей, пылевато-глинистых примесей и заполнителей, степень воздействия которых зависит от их дисперсности при аналогичном минеральном составе. Установлены локальные изменения структуры цементных гидратов на контакте с минералами заполнителя в зависимости от их кристаллохимических особенностей, кристаллографической ориентировки и удельной поверхности.

3. Выполнен анализ степени прочности химической связи атомов в разных координационных группах, основанный на представлениях о кристаллической структуре минералов. Дана физико-химическая интерпретация природы поверхности заполнителя и её способности к процессам адсорбции (хемосорбции). Сделан вывод о зависимости адсорбционной способности минералов от их кристаллохимической природы.

4. Теоретически рассмотрена возможность эпитаксиального срастания (сопряжения) цементных гидратов с поверхностью минералов заполнителя. Введено понятие "критерий сопряженности", который использован для классификации минералов заполнителя и гидратов по способности формировать плотную зону контакта. На примере оценки потенциальной способности горных пород к срастанию с цементными гидратами показана возможность прогнозирования процессов контактообразования в материалах на основе неорганических вяжущих с заполнителем различного генезиса, включая побочные продукты.

5. Расчетами установлена возможность кристаллохимических преобразований минералов заполнителя под воздействием внешней среды. На основе оценки изобарно-изотермического потенциала установлены ряды активности главных породообразующих минералов заполнителя по отношению к процессам природного и техногенного выветривания в интервале температур 253...373 К (-20...100°C). Отмечена целесообразность использования горных пород типа базальтов, диабазов или шлаков окерманит (геленит)-воластонитового состава в качестве заполнителя для бетонов, подверженных действию кислых сред.

6. Для физико-химических исследований изменения структуры контактной зоны разработан метод люминесцентной дефектоскопии, предложены приемы подготовки препаратов и проведения петрографических, ИК- спектроскопических, рентгеновских исследований зоны

контакта. Создана установка для измерения потенциала протекания при определении -потенциала поверхности минеральных включений.

7. Выделена стадийность в изменении структуры бетонов, подверженных влиянию климатических, гидрохимических факторов и пульсирующих нагрузок, циклическому воздействию агрессивных сред и повышенных температур. Предложена схема механизмов этих изменений, которые развиваются от исходной стадии к стадии "закристаллизации", а далее по двум направлениям: "фрагментации" и "зарастания" или "взаимодействия" и "перерождения".

8. Установлено, что под действием химических агентов внешней среды параллельно развиваются процессы поздней гидратации клинкерных реликтов с дополнительным выделением гидратных фаз, образование продуктов коррозии и вторичным минералообразованием за счет взаимодействия агрессивных ионов внешней среды с гидратами и минералами заполнителя.

9. Предложен механизм физико-химической активации заполнителя, основанный на непосредственном введении химических добавок в зону контакта. Вследствие предварительной обработки заполнителя разбавленными растворами электролитов происходит усиление процессов адсорбции, ионного обмена, изменения поверхностного заряда заполнителя. Возникают адгезионно-хемосорбционные контакты с гидратами, уплотняющие структуру зоны контакта.

10. Разработаны способы физико-химической активации заполнителя разбавленными растворами кислых и щелочных электролитов, включая побочные продукты промышленности, которые выбираются в зависимости от состава примесей к заполнителю. Установлено значительное повышение эффективности активации в сочетании с введением минеральных наполнителей и химических добавок. Показано, что активация заполнителей с примесями приводит к приросту прочностных показателей бетонов до 70%, сокращению сообщающейся макропористости и как следствие - уменьшению проницаемости до 1.7 раза, повышению морозостойкости в 1.5 раза и коррозионной стойкости до 25%.

11. Отмечено улучшение структурных характеристик зоны контакта за счет интенсификации гидратации силикатных фаз вяжущего и увеличения количества низкоосновных гидросиликатов кальция, уплотненных OH-группами и модифицированных катионами электролитов. Установлено повышение диффузии ионов Ca^{2+} и Al^{3+} в поверхностные участки минералов заполнителя, с замещением ионов Si^{4+} , мигрирующего в прилегающие слои гидратов. Это обеспечивает когерентный переход кристаллических решеток гидратов и минералов заполнителя.

Наличие анионов электролитов способствует образованию в ЗК модифицированных гидратов типа гидросульфид-, гидроксид-, гидрекарбо-, гидронитроалюминатов кальция.

12. Внедрение в производство результатов работы позволило ; расширить сырьевую базу за счет использования нетрадиционных природных и искусственных материалов различных производств в технологии сборного, монолитного бетона и железобетона (включая подготовительные работы по укладке железобетона) ; совершенствовать заводскую технологию изготовления изделий из бетона и других строительных материалов на основе неорганических вяжущих с улучшенными показателями контактообразования ; повысить долговечность эксплуатирующихся железобетонных конструкций промышленных предприятий.

Результаты работы реализованы при выпуске 1076.6 тыс.м³ бетонных изделий и около 454 тыс.м² бетонных покрытий.

Материалы, составляющие содержание диссертации, опубликованы в следующих основных работах.

1. Ольгинский А.Г. Петрографический метод оценки качества заполнителей бетона железобетонных спал.Тр./ХИИТ.-М.:Транспорт, 1968, вып. 101.-с. 26-31.
2. Mtschedlow-Petrosian O.P., Olginiski A.G. Der Einfluss der Zuschlagstoffart auf den Wasseranspruch von Zementmortel./3 Jbansil-Weimar, 1968, Tagungsbericht, sekt. 3.-s. 281-286.
3. Мчедлов-Петросян О.П., Ольгинский А.Г., Чернявский В.Л. Исследование гидратации цемента с высокодисперсным мономинеральным наполнителем.-Журн. прикл. химии, 1969, т. 42, № 1. - с. 196-199.
4. Ольгинский А.Г. Влияние удельной поверхности мономинеральных наполнителей на структурообразование цементных микробетонов: Т./ХИИТ-М.:Транспорт, 1969, вып. 109.- с. 45-50.
5. Некоторые особенности агрессивной среды и сульфатная коррозия цементного бетона в условиях химических цехов металлургического предприятия./О.П. Мчедлов-Петросян, А.Г.Ольгинский, М.Н. Усков, В.Л. Чернявский. -Известия Вузов. Хим. и химич. технолог., 1970, т.13, вып. 5.-с. 694-697.
6. Некоторые особенности деградации железобетонных спал в пути./ А.А.Старосельский, А.Г.Ольгинский, П.А. Мельниченко и др.-Труды ХИИТ, 1971, вып.135.-с.9-14.
7. Мчедлов-Петросян О.П., Ольгинский А.Г. Особенности минера-

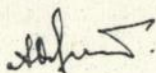
- лообразования кристаллогидратов в присутствии мономинеральных тонкодисперсных наполнителей:Сб./Экспериментальное исследование минералообразования.-М.:Наука, 1971.-с. 262-268.
8. Ольгинский А.Г. Влияние примесей заполнителя на формирование структурных особенностей цементных бетонов:Тр./ХИИТ-М.:Транспорт, 1971, вып.122.-с.20-23.
9. Mtschedlow-Petrosian O.P., Olginski A.G., Volke K. Infrarotspektroskopische Untersuchung der Hydratation von Zement mit Mineralien als Zuschlagstoff.-Silikattechnik, 1971, 5. -s. 154-156.
10. О петрографическом методе контроля деструкции тяжелых бетонов при их коррозии./О.П.Мchedлов-Петросян, П.А.Мельниченко, А.Г.Ольгинский и др.-Сб./Строительные материалы, детали и изделия.-Киев:Будивельник, 1972, вып. 16.-с. 131-136.
11. А.С. 329191 (СССР), Люминесцентная паста для дефектоскопии пористых материалов./Л.Я.Малкес, А.Г.Ольгинский, Б.М.Красовицкий и др.-Опубл. в Б.И., 1972, N 7.
12. О влиянии кислой сульфатсодержащей среды и повышенной температуры на физико-химические свойства цементных материалов./О.П.Мchedлов-Петросян, В.А.Курячая, А.Г.Ольгинский, В.Л.Чернявский.- Известия Вузов. Хим. и химич. технолог., 1972, т. 15, вып.4.- с. 588-591.
13. Über den Einfluß saurer sulfathaltiger Medien und erhöhter Temperaturen auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Zementmaterialien/O.P.Mtschedlow-Petrosian, W.A.Kurjatschaja, A.G.Olginski und W.L.Tschernjawski.-Silikattechnik 23, 1972, Heft 3.- p. 93-95.
14. Аргунова Л.Н., Ольгинский А.Г. Исследование свойств цементного камня в зависимости от межзернового пространства заполнителя в бетоне: Сб./Вопросы теории и технологии железобетона.-Харьков, 1972.-с.134-135.
15. Коррозионное разрушение цементного бетона на горнообогатительных предприятиях с флотационным методом обогащения руд./О.П.Мchedлов-Петросян, В.Ю.Дубницкий, В.А.Курячая, А.Г.Ольгинский, В.Л.Чернявский.- Известия Вузов. Хим. и химич. технолог., 1973, т.16, вып.1.-с.96-100.
16. Люминесцентная дефектоскопия неорганических строительных материалов./Л.Я.Малкес, О.П.Мchedлов-Петросян, А.Г.Ольгинский и др.-Дефектоскопия, 1973, N 1.-с.121-124.
17. Чернявский В.Л., Ольгинский А.Г., Соцкова С.Д. О характере

- коррозионных процессов в цементных бетонах на объектах коксохимического производства.-Сб./Долговечн. строит. конструк. пром. объектов.-М.:Стройиздат, 1973.-с. 86-92.
18. Мchedlov-Петросян О.П., Ольгинский А.Г., Фольке К. ИК-спектры продуктов гидратации в системе "портландцемент-минерал заполнителя-вода".-Известия Вузов. Строит. и арх., 1973, 16, N 8.- с.50-55.
 19. Сравнение статистическими методами результатов измерения микротвердости цементного камня в зоне контакта с минералами заполнителя./Мchedlov-Петросян О.П., Ольгинский А.Г., Дубницкий В.В. и др. -Известия Вузов. Строит. и арх., 1973, 2.-с. 71-75.
 20. Korrosion von Zementmaterialien in flüssigen, sulfathaltigen Medien / O.P. Mtschedlow-Petrossian, U.A. Kyrjatschaja, A.G. Olginiski, W.L. Tschernjanski.- Baustoffind., 1973, B.6. -s. 15-18.
 21. Porównanie oceny stanu standardowej zaprawy cementowej, używanej za pomocą kilku fizyko-chemicznych metod analizy. / O.P.Mtschedlow-Petrosjan, W.J.Dubnicki, A.G.Olginski, W.L.Czerniawski.- Cement Wap.Cips, 1973, Nr.6.-s. 177-179.
 22. Воздействие минерализованных грунтовых вод на структуру бетонов дренажных труб./В.А.Курячая, А.Г.Ольгинский, Д.А.Чгинчус и др.-Сб. ВНИИВОДГЕО//Технолог. структ. и свойства гидротехнического бетона для водохозяйств. строительства.- М., 1973.-с. 58-66.
 23. Некоторые особенности коррозии цементных материалов в жидких сульфатосодержащих средах./О.П.Мchedlov-Петросян, В.А.Курячая, А.Г. Ольгинский, В.Л.Чернявский.-Известия Вузов. Хим. и химич. технолог. 1974, т. 17, вып.9.-с. 1375-1378.
 24. Ольгинский А.Г., Мchedlov-Петросян О.П., Волков Е.И. Способ определения степени гидратации вяжущего в зоне контакта с заполнителем.-Известия Вузов. Строит. и арх., 1974, N 10.- с.58-61.
 25. Повышение сцепления в зимней безобогревной кладке из глиняного кирпича./О.П.Мchedlov-Петросян, А.Г.Ольгинский, В.А.Спирин и др.-Известия Вузов. Строит. и арх., 1974, N 12.-с. 103-108.
 26. Ольгинский А.Г., Курячая В.А. О влиянии минерального состава гранитного заполнителя на особенности контакта с цементным камнем:Сб./Снижение материалоемкости и повышение долговеч-

- ности строительных изделий.-Киев:Будивельник, 1974.-с.8-12.
29. Даценко В.М., Ольгинский А.Г., Гринева И.Р. Физико-химические возможности использования отходов деревообрабатывающей промышленности для получения цементных бетонов:Сб./Сниж. материалоемк. и повышение долговеч. стр. издел.-Киев:Будивельник, 1974.-с. 8-12.
28. О вторичном минералообразовании в цементных материалах в процессе коррозии. / О.П. Мchedлов-Петросян, В.А. Курачая, А.Г.Ольгинский, В.Л.Чернявский. -В кн.:Эксперимент в области технического минералообразования.-М.:Наука, 1975.-с.128-133.
29. Статистическое изучение влияния агрессивных грунтовых вод на изменения свойств цементного бетона./О.П.Мchedлов-Петросян, В.М.Дубницкий, А.Г.Ольгинский, В.Л.Чернявский. -Известия Вузов. Строит.и арх., 1975, N 6.-с. 46-50.
30. Юркул М.А., Ольгинский А.Г. Влияние обработки крупного заполнителя растворами поверхностно-активных веществ на прочность бетона при сжатии и растяжении.:Сб. /Строительство в районах Восточной Сибири и Крайнего Севера, N 34.-Красноярск, 1975.-с. 149-156.
31. Старосельский А.А., Ольгинский А.Г., Спирин В.А. Электрокинетические свойства цементного камня.-Труды Местного Международного конгресса по химии цемента, 1976, т.11, кн.2.-с.192-194.
32. Ольгинский А.Г. Деструкция контактной зоны цементных бетонов.-В кн./ VIII Всесоюзная конф. по бетону и железобетону. Повышен. эффектив. и качества бет. и железобетона.-Харьков, 1977.-с. 19-21.
33. Ольгинский А.Г., Чернявский В.Л. О вторичной гидратации цементных минералов.-В кн./X Всесоюзн. совещание по экспериментальной и технич. минералогии и петрографии. Киев:Наукова думка, 1978.-с. 169-170.
34. А.С. 675029 (СССР). Способ приготовления строительного раствора/А.Г.Ольгинский, Ю.А.Спирин, О.П.Мchedлов-Петросян и др.-Опубл. в Б.И., 1979, N 27.
35. А.С. 833819 (СССР). Способ активации заполнителя для бетона./А.Г.Ольгинский, Ю.А.Спирин, Арт.Н.Плугин и др.-Опубл. в Б.И., 1981, N 20.
36. А.С. 1047872 (СССР). Способ активации заполнителя для бетона./А.Г.Ольгинский, И.М.Грушко, Ю.А.Спирин и др.-Опубл. в Б.И., 1983, N 38.

337. А.С. 1100265 (СССР). Способ приготовления бетонной смеси. /А.Г.Ольгинский, И.М.Грушко, Г.А.Стефанович и др.-Опубл. в: Б.И., 1984, N 24.
338. А.С. 1186598 (СССР). Способ приготовления бетонных и растворных смесей. /А.Г.Ольгинский, И.М.Грушко, Г.А.Стефанович и др.-Опубл. в: Б.И., 1985, N 39.
339. Ольгинский А.Г., Мельник В.М., Стефанович Г.А. Активация некондиционных заполнителей для дорожного цементобетона. Сб. /Повышение эффективности строительства и эксплуатации автомобильных дорог.-Харьков, 1985.-с. 172-173.
440. Грушко И.М., Ольгинский А.Г., Мельник В.М. Активация заполнителей цементного бетона.-Бетон и железобетон, 1986, N7.-29с.
441. А.С. 1217826 (СССР). Способ приготовления бетонной смеси. /А.Г.Ольгинский, И.М.Грушко, В.А.Спирин и др.-Опубл. в: Б.И., 1986, N 10.
442. Рекомендации по приготовлению активированных цементов, добавок и заполнителей к бетону. /И.М.Грушко, А.Г.Ольгинский, В.А.Спирин и др.-М.:НИИИБ Госстроя СССР, 1986.-36 с.
443. А.С. 1291570 (СССР). Способ приготовления растворных смесей. /А.Г.Ольгинский, В.М.Мельник, Р.А.Сатарина.-Опубл. в: Б.И., 1987, N 7.
444. А.С. 1308594 (СССР). Способ приготовления бетонной смеси. /И.М.Грушко, А.Г.Ольгинский, И.Г.Кондратьева, В.М.Мельник и др.-Опубл. в: Б.И., 1987, N 17.
445. А.С. 1550848 (СССР). Бетонная смесь. /И.М.Грушко, А.Г.Ольгинский, И.В.Паус и др., 1988.
446. Грушко И.М., Ольгинский А.Г., Мельник В.М. Повышение эффективности цементных материалов путем комплексного воздействия на их компоненты. Сб. /Ресурсосбережение в проектировании и изготовлении бетонных и железобетонных конструкций.-Харьков, 1988.-с. 47-49.
447. Ольгинский А.Г. Процессы гидратации портландцемента с минеральной пылью различного состава.-Известия Вузов. Строит. и арх., 1991, N 2.-с. 50-53.
448. Использование золы ТЭС в строительстве. /И.С.Карпенко, А.Г.Ольгинский, И.М.Грушко. -Донецк: Редакцион.-издат.отдел Донецкого обл. упр. по печати, 1991.-212 с.
449. Дубницкий В.Д., Ольгинский А.Г., Чернявский В.Л. Система оценки сопряженности кристаллических решеток.-Сб./Экспериментально-статистическое моделирование в компьютерном мате-

- риаловедении.//Тез. докл. международн. семинара, 12-14 мая 1993г., Одесса.-Киев:Общество "Знание" Украины, 1993.-с.4-5.
50. Дубницкий В.Ю., Ольгинский А.Г., Чернявский В.Л. Экспертная система (ЭС) для решения задач термодинамики.-Сб./Экспериментально-статистическое моделирование в компьютерном материаловедении.//Тез. докл. международного семинара, 12-14 мая 1993 г., Одесса.-Киев: Общество "Знание" Украины, 1993.-с. 3-4.



Подписано к печати 24.05.94г. Формат 60x84, 1/16 бумага для
множительных аппаратов, печать офсетная, ротاپринт ХОУС,
зак. 905. тир. 100 экз. 310002 г. Харьков ул. Маршала
Бажанова 28.

457824

AB 30.333

AB 30.333