

**В.Р. ИСРАЕЛЯН**

**ВУЛКАНОГЕННЫЕ  
ПОРИСТЫЕ  
ЗАПОЛНИТЕЛИ  
ДЛЯ БЕТОНОВ**

Особенности строения  
и поведения в бетонах

5518

Израелян В.Р.

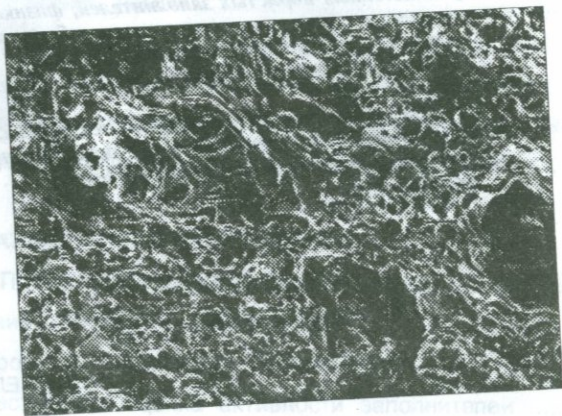
Вулканоогенные порис-  
тые заполнители для  
бетонов. Е., 1998.

134	9/4.		
95-	14.11.12		

В.Р. ИСРАЕЛЯН

# ВУЛКАНОГЕННЫЕ ПОРИСТЫЕ ЗАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ БЕТОНОВ

Особенности строения  
и поведения в бетонах



ЕРЕВАН  
1998



ИСРАЕЛЯН В.Р.

И 888

Вулканогенные пористые заполнители для бетонов: особенности строения и поведения в бетонах. /Ред. Г.А. Гаспарян/ - Ер. "Айастан", 1998.-120 стр.

*В книге обобщены результаты многолетних исследований в изучении особенностей строения вулканогенных пористых заполнителей, физико-химических процессов, протекающих в бетонах на их основе, а также роли строения, физико-химических, кристаллохимических свойств этих заполнителей.*

*Предназначена для строителей, технологов, силикатчиков, материаловедов, а также студентов строительного и химико-технологического факультетов.*

© ИСРАЕЛЯН В.Р., 1998

И  $\frac{2103000000}{701(01) - 98}$  98

ББК 38.33

ISBN 5-540-01682-3

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РОЛИ ЗАПОЛНИТЕЛЯ В БЕТОНЕ .....	7
ГЛАВА 2. СТРОЕНИЕ ВУЛКАНОГЕННЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ .....	21
2.1. Вулканогенные пористые заполнители и перлиты .....	21
2.1.1. Туфы, шлаки, пемзы .....	21
2.1.2. Перлиты .....	28
2.2. Пористость вулканогенных заполнителей и перлитов .....	34
2.3. Вода в вулканогенных породах и всучиваемость перлитов .....	41
2.4. Пористые заполнители из глинистых материалов .....	47
ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ .....	53
3.1. Строение стеклофазы заполнителей и природа их химической активности .....	53
3.2. Количественная оценка активности заполнителей .....	60
ГЛАВА 4. МИКРОСТРУКТУРА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ .....	69
4.1. Микроструктура цементного камня нормального и гидротермального твердения .....	69
4.2. Микроструктура цементного камня с ПАВ и активными минеральными добавками из вулканогенных пород .....	71

ГЛАВА 5. ФОРМИРОВАНИЕ КОНТАКТНОЙ ЗОНЫ БЕТОНА .....	75
5.1. Физико-механические показатели контактной зоны бетона .....	75
5.2. Структурно-текстурные особенности контактных зон .....	78
5.3. Продукты взаимодействия, образующиеся в контактной зоне .....	82
5.3.1. Взаимодействие щелочей цемента с активными вулканогенными заполнителями .....	83
ГЛАВА 6. ПОРИСТЫЕ ЗАПОЛНИТЕЛИ В БЕТОНАХ .....	87
6.1. Защитные свойства бетонов на вулканогенных заполнителях по отношению к стальной арматуре .....	90
6.2. Роль вулканического заполнителя в наборе прочности бетона .....	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	108
ЛИТЕРАТУРА .....	109

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Бетонные изделия и железобетонные конструкции, в качестве заполнителей которых используются природные и искусственные легкие материалы, широко внедрены в строительную практику. Одним из распространенных, не требующих энергозатрат, видов таких заполнителей являются вулканогенные пористые породы, имеющиеся на Дальнем Востоке, Камчатке, в Сибири, Средней Азии и других регионах страны.

Вулканогенные породы с малой и средней плотностью применяются в качестве пористого заполнителя в производстве легких бетонов как в естественном виде, так и после технологических переработок.

Необходимость резкого повышения объема строительства в республике ставит задачи, связанные с расширением сырьевой базы и увеличением добычи заполнителей. При этом, однако, возникает другая, не менее важная проблема - проблема сохранности экосистемы, утилизации отходов камнедобычи, которая изо дня в день становится все насущней для Армении.

Особенностью пористых заполнителей является их химическая активность, играющая существенную роль в процессах формирования свойств бетона.

В ряду особенностей пористых заполнителей, отличающих их от плотных, является их химическая активность, строение, которые играют существенную роль в процессах формирования свойств бетонов.

И несмотря на то, что все они объединены в единый класс природных пористых заполнителей вулканического происхождения, они отличаются друг от друга такими свойствами, как пористость, величина активности, фазово-минералогический состав, содержание воды и др.

Химизм процесса формирования структуры и фазово-минералогического состава бетонов; а также синтез прочности сцепления составляющих бетона во многом обусловлены петрогенетическими особенностями используемого заполнителя. Выявление физико-химических свойств вулканогенных пород и особенностей их поведения в бетоне позволяет полнее использовать их природные качества, повысить надежность и долговечность изделий из легкого бетона, одновременно рациональнее использовать сырьевые ресурсы.

В настоящей работе обобщены результаты изучения особенностей строения вулканогенных пористых пород и их влияния на процессы формирования структуры и фазово-минералогического состава бетонов, проведенные с целью эффективного использования их химических, физико-химических, кристаллохимических свойств для получения бетонов с заданными свойствами. Показана возможность существенного повышения надежности, долговечности строительных конструкций из легкого бетона путем их рационального и дифференцированного использования.

При постановке и решении задач большая помощь была оказана автору сотрудниками сектора физико-химических исследований НИИ Строительства и Архитектуры /АрмНИИСА/ Госстроя Армении - кандидат технических наук Л.Б. Багдасарян и кандидат химических наук З.А. Абуевой, которым автор выражает свою глубокую благодарность.

Автор выражает свою признательность П.А. Тер-Петросяну за оказанную помощь в издании монографии.

# ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РОЛИ ЗАПОЛНИТЕЛЯ В БЕТОНЕ

Бетон, по современным представлениям, является искусственным полиминеральным, многофазовым твердым телом, которое получается путем замоналичивания отдельных систем в единое целое. Замоналичивание обеспечивается сложными фазово-минералогическими превращениями его компонентов, и в этом процессе важное место принадлежит вяжущему.

Заполнители, составляющие 80-90% объема бетона, во многом определяют его прочностные и другие строительно-технические и эксплуатационные свойства. Основными классификационными характеристиками материалов, используемых в качестве заполнителя, по которому бетоны делятся на тяжелые и легкие, является их плотность, прочность, объемная масса.

В качестве тяжелого заполнителя используются, в основном, массивные интрузивные, метаморфические породы такие, как граниты, диориты, гнейсы и др., а из осадочных - известняки, доломиты и пр.

Отличительной особенностью этих заполнителей является их инертность, т.е. способность оставаться неизменными в процессе твердения бетонной смеси.

К другой группе заполнителей относятся легкие естественные и искусственные пористые материалы. Благодаря своей малой плотности они уменьшают плотность бетона, улучшают его теплотехнические и другие физикотехнические свойства. Из искусственных пористых материалов наиболее широкое применение в качестве заполнителей бетона получили керамзиты, аглопориты, шлаковые пемзы, вспученные перлиты и др. Все эти материалы получают после термообработки сырья - глины, трепелов, сланцев, зол ТЭС, перлитов. Температура обжига, в среднем, колеблется в пределах 950-1250°C.

Другой вид пористых материалов, используемых также в качестве заполнителей бетона, - это, не требующие энергозатрат, экономически более выгодные вулканогенные породы, представленные различными пемзами, шлаками, туфами и другими вулканитами.

Вулканогенные пористые породы, используемые в качестве заполнителя бетона, в основном, являются продуктами молодого и новейшего, а местами и современного /Камчатская область/ вулканизма.

Производство бетонов на природных пористых заполнителях в стране стало развиваться начиная с 30-х годов нашего столетия, благодаря исследованиям А.А. Аракеяна, Г.А. Бужевича, М.З. Симонова, В.М. Худавердяна и других. Бетоны на природных пористых заполнителях используются в самых различных областях строительства. С развитием железобетона вулканические породы стали применяться в качестве заполнителя бето-

на и в армированных конструкциях. Широкое применение нашел легкий бетон в гидротехническом, а в последнее время - и в транспортном строительстве.

Исследования бетонов на природных пористых заполнителях показали, что, по сравнению с бетонами на плотных заполнителях, легкие бетоны, обладают лучшими теплозащитными свойствами. Их использование снижает массу конструкций и сооружений при довольно высокой несущей способности и долговечности /9, 74, 117/.

Эти и ряд других преимуществ легких бетонов на природных пористых заполнителях обусловили использование их в различных областях строительства и расширение ассортимента изделий из этих бетонов.

Разнообразные по своему составу, физико-механическим и декоративным свойствам продукты вулканического происхождения находят широкое применение в строительстве с древнейших времен. В Армении дохристианского периода в строительстве использовались огромные базальтовые квадраты /античный храм в Гарни, I в./, в храмах же христианского периода, начиная с начала IV в. обнаруживаются трехслойные туфовые кладки. В них наружные каменные слои связываются между собой известковым раствором с туфовым, или пемзовым песком в качестве заполнителя.

Заполнители вулканического происхождения определенным образом участвуют в создании прочности искусственного конгломерата, каким является бетон. Кроме улучшения связи пористых заполнителей с вяжущими, что обусловлено физическими и физико-механическими процессами, здесь имеет место и химическое взаимодействие с вяжущим. Этим можно объяснить долговечность многих древних армянских памятников архитектуры, сохранившихся до нашего времени. Вот что пишет по этому поводу архитектор-археолог Т. Тораманян /126/:

"По видимому, спустя некоторое время после знакомства с известковым раствором, началось применение туфого камня, как наиболее удобного материала для создания прочного массива с известковым раствором.

По моему мнению, если б в древности совместно с известковым раствором не применяли исключительно туфовые камни, может быть, мы в Армении не нашли бы столько уцелевших или полууцелевших древних построек.

Редкие примеры построек из базальта на известковом растворе сравнительно лучше сохранились, но они не так монолитны, как постройки из туфовых камней,...В течение всей нашей эры всегда было принято возводить стены из туфа на известковом растворе, ибо, как замечено нашими предками, туф является единственным камнем, который прочно соединяется и составляет монолитный массив с известковым раствором".

Исследования древних растворов показало, что прочность растворов на песках из вулканических пород выше прочности растворов на кварцевом песке и это объясняется химическим взаимодействием туфого песка с известью /11/.

Физико-химическое исследование растворов каменной кладки древних сооружений IV-VIII в.в. выявило наличие вокруг зерен заполнителя "реакционного слоя", отличного по микротвердости и от заполнителя, и от вяжущего. Образовавшийся в течение длительного времени "реакционный слой" часто по прочности превосходил или занимал среднее положение между вяжущим и заполнителем /106/.

Изучение сцепления кладочных камней из пород вулканического происхождения со строительным раствором также приводит к мысли, что, наряду с физико-механическими и структурными особенностями камня, важное значение имеют и их химические свойства. Адсорбционные силы, сопровождаемые химическими процессами, возникающие в контактной зоне, являются основными факторами, обеспечивающими сцепление раствора с камнем /120/.

В исследованных нами строительных растворах некоторых памятников Армении пески для растворов были представлены разновидностями вулканических пород - туфами, пемзами и др. В редких случаях; наряду с песками этих пород, встречается и кварцевый речной песок. Изучая эти растворы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии в режиме дифракции, были обнаружены новообразования - гидросиликаты, представленные фюсагитом, окенитом, ксонолитом, минералами группы тоберморита. В растворе памятника IVв. /Иринд/ стеклофаза пемзового песка, использованного в этом памятнике, почти полностью прореагировала с гидроксидом кальция. Непрореагированными остались лишь кристаллические включения породы.

Реакции, протекающие в известковых растворах между вулканическим стеклом и гидратной известью, с точки зрения химизма, являются моделью процесса, протекающего в бетоне между природным пористым заполнителем и продуктом гидратации цемента - гидроксидом кальция.

Химическая активность заполнителя является одним из факторов, определяющих его сцепление с цементным камнем, а степень прочности сцепления цементного камня с заполнителем в значительной степени определяет прочность, долговечность и многие физико-технические и эксплуатационные свойства бетона /32, 51, 52, 72/.

Исследование химической активности заполнителей вулканического происхождения, т.е. способности их взаимодействовать с известью, имеет исключительно важное значение для познания особенностей процессов, происходящих в бетонах на этих заполнителях.

Однако исследования в этом направлении недостаточны: известны работы по исследованию активности вулканических пород как минеральных добавок к цементам /4, 19, 20, 21, 49, 62/.

Химическая активность некоторых вулканических пород месторождений Армении - перлита, обсидиана и шлака исследовались по их способности вступать в химическое взаимодействие со щелочами цемента и катионно-му обмену в известковых растворах /45/.

До настоящего времени вопросу определения активности, т.е. количественной оценки способности заполнителей, в частности, вулканического происхождения, вступать во взаимодействие с гидроксидом кальция, не уделялось должного внимания /2, 3, 4, 68/.

Для количественного определения активности заполнителей существует методика, предложенная НИИЖБ /112/, и методика определения гидравлической активности пористых песков по ГОСТ 9558-77.

Обе эти методики основываются фактически на методе определения активности минеральных добавок к портландцементу по поглощению извести из известкового раствора, с той лишь разницей, что с целью ускорения процесса применяется термообработка. Однако при этом не учитывается свойство известковых растворов снижать концентрацию при повышении температуры и химическая активность самой стеклянной посуды, в которой проводят опыт. А это, в свою очередь, неминуемо приводит к значительным погрешностям.

Необходимость количественной оценки способности заполнителя связывать гидроксид кальция продиктована факторами, усиливающими пуццоланизующий эффект, - неизбежное наличие пылевидной фракции и гидро-термальная обработка /необходимый технологический прием в индустриальном производстве бетонных и железобетонных изделий/. В результате взаимодействия вулканогенного заполнителя с известью получают новообразования, от качества и количества которых зависят многие свойства бетонов.

Идентификация минералов, образующихся в результате взаимодействия активных составляющих пород с гидратированным цементом в бетонах, связана с определенными трудностями. Эти трудности обусловлены полиминеральностью цемента и многофазовостью заполнителей вулканического происхождения. Кроме того, продукты взаимодействия подобны цементным гидратным новообразованиям и выделить их из общей гетерогенной массы практически невозможно.

Поэтому с целью определения продуктов взаимодействия моделировалась одна из химически активных систем бетона - система заполнитель-известь. Но даже в этой модели идентификация новообразований не перестает быть сложной в силу их полиминеральности, небольшого количества и недостаточной закристаллизованности.

Для получения максимального количества новообразований в системе заполнитель-известь исследования проводились на тонкомолотых порошках вулканических пород. Это уподобляет модели известково-пуццолановым вяжущим, интерес к процессам твердения которых был вызван уже с 20-х годов нашего столетия, когда темпы производства портландцемента отставали от растущих потребностей и было необходимо увеличить производство пуццоланового цемента. основное внимание в этих работах уделялось твердению и физико-механическим свойствам вяжущих, хотя пуццоланы при этом не перестают оставаться объектом изучения /147, 160, 168/.

Процессы химического и физико-химического взаимодействия подробно изучались на итальянских и частично французских пуццоланах.

Ф.М. Ли /92/ для объяснения особенности пуццолан связываться с известью приводит две теории: обмена оснований и прямого связывания. В литературе часто высказывалась мысль, что природные пуццоланы являются цеолитными соединениями, способными к обмену оснований. Проведенное Рио /165/ исследование смесей пуццолан из Сегнии с портландцементом, хранившихся в воде при 40°C, показало, что одна треть всех щелочей выделилась через восемь дней, а через год 85%. Ф.М.Ли /155/ кипячением рейнского трасса в насыщенной известковой воде в течение часа выделил до 50% щелочей.

Дж. Мальквиори /96/ считает, что кремнезем и глинозем более восприимчивы к воздействию извести в случае, когда их структурные связи в исходном материале слабы и неустойчивы, как в вулканических стеклах или в случае цеолитной структуры, возникшей в результате изменения вулканического стекла. Результаты его исследований показали, что гидроксид кальция скорее действует на цеолитные структуры, входящие в состав исследуемых им вулканических туфов /шабазит, гершелит, филлипсит/, чем на пуццоланы, которые полностью состоят из стекловидной массы. Причем, действие гидроксида кальция на цеолитизированный материал осуществляется не только обменом оснований со щелочами, но и разрушением цеолитной структуры, в результате чего кремнезем и глинозем могут соединяться с гидроксидом кальция, образуя соединения обладающие вяжущими свойствами.

У. Коста и Ф. Массачца /85/ связывают способность взаимодействия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с различными видами итальянских пуццолан с содержанием кремнезема и глинозема в активных фазах и с удельной поверхностью.

Изучением продуктов взаимодействия итальянских пуццолан занимались Р.Турричани, Дж.Мальквиори, В.Чирли, Д.Шиппа и другие.

Р.Турричани /127/ считает, что из любых пуццолан, содержащих активный кремнезем, при взаимодействии с известью могут образоваться гидросиликаты группы тоберморита, которые характеризуются переменным значением соотношений  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 - /0,8-1,5/$ . Несмотря на большую амплитуду колебаний отношения  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  такие свойства гидросиликатов, как плотность и коэффициент преломления практически постоянны. Считается, что ход реакции итальянских вулканических пуццолан с известью в какой-то мере аналогичен процессам гидратации синтетических тройных систем  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

При изучении взаимодействия пуццолан из Баколи с известью в суспензиях или методом выщелачивания Р. Турричани обнаружил образование гидросиликатов кальция тоберморитового ряда и гидроалюмината кальция типа  $\text{C}_4\text{AH}_x$ . Если отношение воды к пуццолане было низким, то наблюдалось образование  $\text{C}_2\text{ASH}_8$ .

В растворах, приготовленных из смеси пуццолан Сегнии и извести

/1,0:0,15 по массе/, пуццолана была измельчена до прохождения через сито N 008, и твердевших при комнатной температуре наблюдалось образование  $C_4AH_x$  и гидросиликата кальция. В растворах, твердевших при  $40^\circ C$ , наблюдалось образование  $C_3AH_6$ , но ни в одном из растворов не был обнаружен  $C_2ASH_8$ .

Образование  $C_2ASH_8$  наблюдает также Р.Дрон /146/, который, однако, считает несовместимым сосуществование гидрогеленита с  $Ca(OH)_2$ .

Р. Турричани /127/ образование  $C_2ASH_8$  в суспензиях с низким отношением воды к пуццолане объясняет понижением концентрации извести и высокой щелочностью, вызванной выделением щелочей в небольшом объеме жидкости.

Дж. Мальквиори /96/, обобщая результаты исследований и данные других авторов, приходит к выводу, что при взаимодействии активных составляющих вулканических пуццолан с известью образуются гидросиликаты тоберморитового ряда и гидроалюминаты, вероятнее всего, состава  $C_4AH_{13}$ . Возможность образования  $C_2ASH_8$  вызывает у него сомнение.

Физико-химическими методами подробно изучены продукты взаимодействия извести с пуццолановыми материалами: Р.Серсале и Дж.Орсини /116/, А.Челани и др. /131/, Х.Швите и др. /133/.

Следует отметить, что итальянские пуццоланы отличаются от армянских химическим и фазово-минералогическим составом, в частности, наличием цеолитов и содержанием стеклофазы, что объясняется особенностями их генезиса.

Продукты взаимодействия извести с активными составляющими вулканогенных заполнителей Армении и распространенных в стране их аналогов изучены мало.

Если прочность бетонов на плотных неактивных заполнителях определяется прочностью на отрыв склеиваемых поверхностей - адгезия и прочностью вяжущего - когезия, то в бетонах на активных заполнителях, помимо этих двух факторов, существенную роль играет и специфический вид адгезии за счет химического взаимодействия заполнителя с вяжущим /120/.

Физико-механические свойства компонентов бетона не являются стабильными, а меняются при взаимодействии друг с другом. Так, например, цементное тесто, соприкасаясь с зернами пористого заполнителя, настолько изменяет свойства последнего за счет явления кольматации, что прочность бетона может превосходить прочность его заполнителя. Слой цементного камня на заполнителе рассматривается как своего рода обойма, упрочняющая в бетоне зерна заполнителя. В свою очередь заполнитель оказывает вакуумирующее действие на цементное тесто, повышая цементно-водное отношение, плотность и соответственно прочность /117/.

В связи с этим особое значение приобретает контактная зона-область прилегания цементного камня к заполнителю, отличающаяся по своим свойствам от цементного камня в объеме, и в значительной степени определяющая прочность сцепления этих двух составляющих бетона /51/.

Свойства заполнителя, такие, как форма поверхности, пористость, размер зерен, химическая природа и активность влияют на свойства и структуру контактного слоя. Все эти факторы оказывают влияние на механическую адгезию цементного теста, определяют физико-химические процессы, протекающие в граничном слое, определяют фазовый состав и структуру гидратных новообразований /166/.

На адгезию цементного камня с заполнителем большое влияние оказывает минералогический состав и тонкость помола цемента, способного создавать однородную коллоидную структуру цементного клея. Со временем на это накладываются и поверхностные реакции между гидратированным цементом и "веществом склеиваемых тел". Химические связи усиливают сцепление Ван-дер-Ваальсовыми силами, создавая специфический вид адгезии /84/.

Установлено, что в зависимости от реакционной способности заполнителей, обусловленной их фазовым составом, структурно-текстурными характеристиками, термодинамическим потенциалом и др., характер протекания физико-химических процессов твердения бетона изменяется. Реакционно-активные заполнители повышают степень гидратации цемента, влияют на условия кристаллизации новообразований, изменяют микроструктуру контактной зоны /53, 60, 71, 72, 83/. В случае же нереакционноспособных плотных заполнителей, контактирующих с цементным камнем, прочность контактной зоны и ее адгезия определяется структурообразованием продуктов гидратации цемента /129/.

Механизм адгезии гидратированного цемента практически изучен слабо и является одной из основных задач в области вяжущих веществ. Существует мнение, что адгезия обеспечивается наличием полярных групп. Действительно, активными продуктами цементного камня являются кристаллогидраты или соединения, содержащие функциональные полярные группы. Практически все применяемые вяжущие материалы - силикатные, алюминатные; гипсовые - содержат полярные группы - кристаллизационную воду /121/.

Некоторое воздействие на процессы гидратации клинкерных минералов оказывают и минералы заполнителя. Так, заполнитель-известняк, благодаря своей адсорбционной активности, повышает растворение клинкерных минералов; при сульфатсодержащих заполнителях в контактной зоне образуется гидросульфатоалюминат кальция и т.д. /22, 37/.

В зависимости от степени кристаллохимического подобия заполнителя и цементного камня контактная зона приобретает определенную толщину, а в некоторых случаях граница раздела едва различима /98/. Кроме того, заполнитель оказывает направляющее действие на кристаллизацию и переплетение между собой структурообразующих минералов /25, 98, 99/.

Изучению контактной зоны цементного камня с активными вулканогенными заполнителями посвящено сравнительно небольшое количество работ и, в основном, в них рассматривается влияние заполнителя на адгезион-

ные свойства цементного камня.

Существующие представления о свойствах контактных слоев носят характер гипотез, причем, часто противоречивых. Одни исследователи считают, что прочность контактных слоев на границе с пористым заполнителем ниже прочности цементного камня в объеме /109/. Другие считают, что на границе с пористым заполнителем, благодаря его вакуумирующему действию на вяжущее, контактные слои имеют более низкое, чем в объеме водоцементное отношение и соответственно более высокую прочность /28, 117/.

В этих работах, в основном, рассматриваются физико-механические аспекты уплотнения контактной зоны, адсорбционные и капиллярные силы взаимодействия заполнителя с цементным камнем /12/.

С позиций физико-химического и чисто химического взаимодействия изучена контактная зона на границе известково-пористого заполнителя и цементного камня /29, 32/. Здесь, кроме физико-химических процессов образования контактного слоя вокруг ракушечника, имеют место и химические реакции между алюмосодержащими минералами цемента и карбонатом кальция. В результате этого образуется гидрокарбоалюминат, который срастается с поверхностным слоем заполнителя, то же наблюдается в порах и капиллярах. Высокая прочность бетонов с заполнителями из известняка объясняется сродством и микроструктурной близостью цементного камня и известняка, что приводит к их плотному срастанию /150/.

Изучение контактной зоны посредством сканирующего электронного микроскопа показало сходство характера связи в системе цемент-известковый заполнитель и цемент-цемент. С течением времени поверхность зерен заполнителя подвергается прогрессирующему травлению, что особенно характерно для известняка /25, 29/. Причем, химическая связь между заполнителем и цементным камнем достигается и при применении известкового заполнителя с гладкой поверхностью. при шероховатой поверхности превалирует механическое сцепление /136/. Сканирующим электронным микроскопом исследовалась также кристаллизационная структура, возникающая при твердении  $C_3S$  в контакте с поверхностью кварца. отмечено, что непосредственно на поверхности кварца дисперсность новообразований выше, кроме того, наблюдаются многообразие форм и размеров кристаллов и кристаллических сростков /94/.

Структура и фазовый состав контактной зоны на границе с плотными породами - гранитом, кварцем и отдельными минералами - калиевым полевым шпатом - микроклином, железистой слюдой - биотитом, исследовались методами рентгеновского анализа, световой и электронной микроскопии; определялась также и микротвердость контактной зоны. Установлено, что на ранних стадиях твердения величина адгезии заполнителя пропорциональна их поверхностной энергии. Характер срастания минералов заполнителя с продуктами гидратации, определяющий структуру и микротвердость контактных слоев, зависит от кристаллохимической природы запол-

нителей /86, 88, 89, 139/.

Исследования посредством микрозондирования контактного слоя на границе цементного теста и заполнителей /известняк и кварцит/ обнаружили зависимость состава и толщины контактной зоны только от отношения В/Ц и гидротермальной обработки /144, 145/. Изменение толщины и состава контактного слоя в процессе гидратации цемента и влияние их на адгезионные свойства этого слоя исследовалось на гладкой поверхности кристаллического материала /149/.

Рентгеновский анализ показал, что контактная зона имеет многослойную структуру, состоящую из гидросиликатов кальция, гидроксида кальция и этtringита. вблизи зерен заполнителя /что обнаруживается многими исследователями/ увеличивается концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и этtringита, тогда как содержание алита уменьшается по сравнению с удаленными от заполнителя слоями /142, 164/. Все эти исследования проводились на плотных породах со слабо выраженной активностью.

Детально изучена контактная зона на границе с различными искусственными заполнителями: керамзитом, аглопоритом, гянджапоритом, зол электростанций и др. /7, 31, 33, 37, 51, 52/. Эти работы позволили установить, что свойства контактной зоны определяются как заполнителем, так и условиями твердения. Здесь, аналогично бетонам на природных пористых заполнителях, поверхность сцепления уплотняется за счет образования гидросиликатов и гидроалюминатов кальция путем взаимодействия с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  твердеющего цемента и активных кремнезема и глинозема, присутствующих в заполнителе. Эти минералы способствуют дополнительному цементированию заполнителей /105/. Морфологические и фазовые особенности поверхностного слоя и соответственно прочность сцепления зависят от времени выдержки бетона в различных условиях твердения /нормальное, автоклавное, пропарка/ /5, 124/.

Исследование влияния на минералогический состав и структуру бетона заполнителей на кристаллических интрузивных породах, обладающих стабильным составом и структурой со слабо выраженной реакционной способностью, и заполнителей из обломочных пород, а также искусственных заполнителей показало, что пористые природные и искусственные заполнители обладают свободной энергией и характеризуются повышенной реакционной способностью. Они могут реагировать с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с образованием низкоосновных гидросиликатов типа  $\text{CSH}(\text{B})$  /68, 70, 71, 72, 114, 159/.

В контактной зоне могут происходить и деструктивные процессы в результате взаимодействия щелочей цемента с заполнителем. Этой проблеме посвящено большое количество работ /92, 108, 11, 170 и др./ Эти процессы, а следовательно, и прочность сцепления цементного камня с заполнителем, зависят от генетического типа, минералогического состава и микроструктуры заполнителя. Особенно характерны такие деструктивные явления для заполнителей, имеющих в своем составе тонкодисперсные включения цеолитовых минералов, стекла, опала, халцедона. Замечено, что

наличие активного кремнезема в щелочесодержащих цементно-песчаных образцах значительно снижает их прочность /108, 111/.

Щелочи в бетоне могут увеличиваться и за счет некоторых щелочесодержащих пород заполнителя /130/. Повышенное количество щелочей в бетоне приводит к размягчению поверхности заполнителя и образованию на ней менее прочных щелочных силикатов. Увеличиваясь в объеме, эти новообразования вызывают дополнительные внутренние напряжения, что приводит к растрескиванию бетона. Подобные явления наблюдались в щелочной среде бетона с заполнителем из вспученного перлита. Деструктивные процессы особенно велики при высокопористом перлитовом песке с очень тонкими перегородками между порами - примерно 3-5мкм. Эти перегородки из активной стеклофазы гидролизуются, превращаясь в легко деформируемые гелевидные новообразования /32/.

Расширение бетона, вызываемое взаимодействием щелочей цемента с заполнителем, эффективно предупреждается введением активных минеральных добавок вулканического происхождения /92/. Механизм этого явления не совсем ясен, но есть мнение, что уменьшение расширения бетона при введении вулканических добавок связано с их способностью поглощать натрий и калий из раствора. В результате этого продукты реакции и распределяются равномерно по всему объему и не вызывают локальных расширений и деформаций. Благодаря этим свойствам многие портландцементы, в которых используются активные минеральные добавки вулканического происхождения, предупреждают вредные реакции между щелочами цемента и заполнителем; эту же функцию в бетоне на вулканических породах выполняет пылевидная фракция заполнителя.

Довольно подробно изучено влияние широкой гаммы заполнителей, как естественных, так и искусственных, на свойства бетонов, твердевших в различных условиях. Приводятся особенности деформирования и свойств контактной зоны, образующейся в результате химического взаимодействия с гидратированным цементом различных типов заполнителей /32/.

Однако недостаточно изучена непосредственно контактная зона на границе с заполнителем вулканического происхождения, особенно таковых месторождений Армении. Эта зона, в силу химической активности вулканических пород, играет существенную роль в синтезе прочности бетона.

Как уже отмечалось выше, процессы, протекающие в контактной зоне между гидратированным цементом и заполнителем вулканического происхождения, довольно сложны и трудно поддаются исследованию. Препарирование образцов может приводить к нарушению структуры и изменению фазово-минералогического состава контактной зоны. Трудно получить также такое обнажение контактной зоны, которое обеспечит достаточное количество материала для физико-химического исследования. Поэтому только комплексное исследование с применением различных методов анализа позволяет подойти к решению этой сложной задачи.

Индустриальное строительство требует большого количества бетонных и

железобетонных изделий заводского, промышленного изготовления. Осуществление этих задач стало возможным ускорением процессов твердения бетонов путем повышения температуры.

Естественно возникла необходимость изучения влияния температуры на процессы твердения бетона. исходя из характера конечного продукта - бетона, который практически является искусственным конгломератом, подход к изучению этих явлений должен быть такой же, как в классической минералогии и петрографии. А в классической минералогии и петрографии и считается, что для образования кристаллов и срастания этих кристаллических минералов в породе, решающими факторами являются химическая среда, температурный режим, продолжительность процесса, а также дисперсность кристаллических зародышей и их распределение в среде. Накоплен довольно большой материал, относящийся к влиянию температуры на степень гидратации во времени /30, 59, 72, 73, 100 и др./, где основное внимание уделено фазовым и минералогическим превращениям, происходящим при гидратации в условиях повышенных температур. Авторы этих работ заключили, что скорость гидратации увеличивается с повышением температуры /60-80°C/ на ранних стадиях твердения.

Дж. Таплин и Г. Вербек /167, 169/, Н.Людвиг и С.Пенс /157/ обнаружили, что при более высоких температурах /выше 80°C/ наблюдается уменьшение степени гидратации на поздних стадиях по сравнению с достигнутой при твердении в условиях комнатной температуры. Другие авторы - И. Олдер, Дж. Гебауэр /162/ - при твердении цементного теста с В/Ц=0,30 при температуре 20 и 80°C падение прочности не наблюдали.

В.Рихартц /110/, изучая гидратацию цемента в электронном микроскопе, установил, что понижение температуры твердения повышает конечную прочность цементного камня. Это он объясняет морфологией продуктов твердения, в частности, волокнистой структурой гидросиликатов кальция. Повышение температуры твердения приводит к ускорению процесса, однако, волокна становятся более короткими, создается спонтанное образование зародышей кристаллизации в единице объема. Он приходит к выводу, что прочность цементного камня в значительной степени определяется морфологией, количеством, однородностью распределения и ориентацией волокнистых гидратных новообразований.

Ш.Либенко и др. /156/ исследовали влияние различных условий твердения на прочность и пористость цементного камня с различным В/Ц. Оказалось, что условия твердения не изменяют прочностных показателей при В/Ц= 0,25, а при В/Ц=0,40 отмечается значительное снижение прочности цементного камня, подвергшегося автоклавной обработке и пропариванию. Авторы снижение прочности объясняют, в основном, изменениями фазового состава цементного камня.

Исследованию фазовых превращений при температурах порядка 100°C и атмосферном давлении посвящены работы Дж.Л. Калоусека с соавторами /151/, А.Эткена и Ч.В.Тейлора /140/; где методами физико-химического

анализа показано, что основные продукты гидратации представляют собой тоберморитовый гель в модифицированном виде и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . В этом случае имеются отличия от реакций при комнатной температуре - реакции протекают быстрее. При 100-150°C большая часть трехкальциевого алюмината реагируют в течение трех суток, хотя  $\beta\text{C}_2\text{S}$  не вступает полностью в реакцию даже в течение последнего периода времени. Если образуются чистые гидратированные алюминатные, ферритные или сульфоалюминатные фазы, то они снова быстро разлагаются. Очевидно, ионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  переходят в гель. Дж. Л. Калоусек и др. /151/ с сотрудниками приходит к выводу, что во всем интервале температур от 25 до 100°C сначала образуется эттрингит, который впоследствии замещается твердым раствором  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ,  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Последний, в свою очередь, исчезает, причем ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  переходят в гель. Тоберморитовый гель образуется в цеметном тесте при температуре 100°C и отличается от тоберморита, возникающего в тесте из  $\text{C}_3\text{S}$  при комнатной температуре. Кроме того, вероятно, он характеризуется более высоким соотношением C/S и содержит также  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Имеются данные о том, что, наряду с тоберморитовым гелем, образуется небольшое количество кристаллических гидросиликатов кальция. Определенное количество трехкальциевого силиката образовалось при 50-75°C, тогда как по данным Дж.Л. Калоусека и Пребуса /152/ при 50-120°C появляется гиллебрандит.

В результате этих исследований авторы заключают, что основные свойства пропаренного материала похожи на свойства материала, полученного при твердении в обычных условиях. Влияние пропаривания сказывается, в основном, на скорости реакций гидратации.

Изменению фазового состава, степени гидратации и зависимости структуры от режима посвящена работа Дж.Олдера /162, 163/, где исследованы процессы гидратации при температурах 25, 50, 75 и 100°C при нормальном давлении. Показано, что в начальный период прочность цементного камня превышает прочность затвердевшего цементного камня в нормальных условиях, которая во времени претерпевает спад. Автор это явление приписывает развитию дефектов микроструктуры. Кроме того, показано, что повышение прочности почти линейно менется с изменением количества химически связанной воды. Проведенные исследования на чистом  $\text{C}_3\text{S}$  показали, что повышение температуры гидратации приводит к уменьшению отношения в них  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ . Составы гидросиликатов, образующихся при 25, 50, 75 и 100°C отвечают соответственно формулам  $\text{C}_{1.88} \cdot \text{S} \cdot \text{H}_{1.52}$ ;  $\text{C}_{1.96} \cdot \text{S} \cdot \text{H}_{1.46}$ ;  $\text{C}_{2.02} \cdot \text{S} \cdot \text{H}_{1.20}$ ;  $\text{C}_{2.04} \cdot \text{S} \cdot \text{H}_{0.48}$ .

По сравнению с гидросиликатами, образующимися при гидратации в обычных температурных условиях, содержится большое количество ионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Эти данные совпадают с данными, полученными Дж.Л. Калоусеком и Тейлором.

Кроме того, получены данные относительно зависимости удельной по-

верхности продуктов гидратации от условий твердения. По этим данным при гидротермальной гидратации удельная поверхность уменьшается, т.е. образуется цементный камень с более грубой структурой. Следовательно, изменяется также и пористая структура. В цементном камне, твердевшем при 250°C, размер большей части пор находится в пределах 1...3нм. В цементном камне, подвергнувшись гидротермальной обработке при 100°C, размеры пор имеют большой диапазон. Максимальное содержание пор приходится на размер примерно 2,0нм, второй максимум соответствует порам порядка 5,0нм. Повышение температуры гидратации приводит к уменьшению доли мелких и увеличению доли более крупных пор.

Зависимость свойств портландцементного камня от температуры твердения отмечают А.В. Волженский и др. /35/, Л. Г. Шпынова /137/. По их данным количество связанной воды при полной гидратации цемента уменьшается с повышением температуры твердения. Прочность затвердевшего цемента решающим образом зависит от дисперсности новообразований. Даже при повышенных значениях объемной концентрации новообразований прочность может оказаться ниже в случае пониженной их дисперсности. При повышенных температурах твердения цемента возникают новообразования более крупные и лучше закристаллизованные с повышенной плотностью, но пониженными вяжущими свойствами.

В другой работе /161/ установлено, что при одинаковой степени гидратации цемента бетоны характеризуются различными физико-химическими свойствами. Такое различие автор объясняет характером морфологии продуктов гидратации, влияющих на плотность бетонов и на сцепление продуктов гидратации цемента с заполнителем. На основании данных электронномикроскопического анализа, определения удельной поверхности и фиксации степени гидратации установлена связь между температурой гидратации и морфологией гидратов.

Во всех перечисленных работах авторы придерживаются мнения, что твердение бетона при повышенной температуре /по сравнению с твердением при комнатной температуре/ снижает его конечную прочность. Случаи, когда потери прочности не наблюдались, редки /141, 149/. Однако, как утверждает Г.Идорн /73/, в определенных условиях при пропаривании можно достигнуть увеличения прочности более, чем на 50%.

Д.Угинчус и Ю.Либенко /128/ показали, что повышение влажности среды твердения и период подъема температуры благотворно сказывается на физико-механических характеристиках цементного камня. Влияние остальных параметров менее значимо. На основании результатов проделанных исследований сделан вывод о том, что для обеспечения необходимой плотности и прочности цементных материалов при пропаривании необходимо, в первую очередь, обеспечить регулирующую, близкую к равновесному состоянию, влажность среды.

Как видно из приведенного краткого обзора литературы, однозначного мнения относительно влияния термообработки на конечные свойства бето-

на не существует. Привлекает внимание тот факт, что основные работы проведены на синтетических мономинералах и композициях. Естественно, промышленный портландцемент ощутимо отличается по своему фазовому составу, промежуточным продуктам гидратации от цемента, составленного из синтетических мономинералов. Это отличие решительно влияет на химию среды, играющей важную роль в процессе гидратации и образования гидратов.

Неоднозначность полученных результатов может быть объяснена также множеством факторов, таких, как дисперсность, химический состав исходных материалов. Очевидно, для каждого типа цемента необходимы исследования, где будут уточнены указанные факторы.

В формировании структуры бетона, помимо микроморфологии цементного камня, решающим является формирование контактной зоны, где немаловажную роль играет характер заполнителя. Исследования, в основном, проведены на кварцевом или карбонатном заполнителе, которые как минералогически, так и структурно отличаются от заполнителей вулканического происхождения.

Становится очевидным, что многие вопросы, касающиеся влияния вулканогенного заполнителя на процессы формирования структуры и фазово-минералогического состава бетона, недостаточно изучены.

Остаются недостаточно изученными вопросы физико-химических, кристаллохимических превращений, происходящих в твердеющем бетоне на природных пористых заполнителях. Недостаточны данные о проявлении химической активности пористых природных заполнителей и роль химического взаимодействия заполнителя и цементного камня в наборе прочности бетона, и в особенности долговечности железобетонных конструкций. До настоящего времени нет методики определения химической активности заполнителя. Существующие методики определения химической активности заполнителей не дают достоверных результатов, что делает невозможным классификацию заполнителей по этому показателю. Имеющиеся в литературе данные о роли стеклофазы породы в процессах взаимодействия с цементным камнем противоречивы.

Эффективное и дифференцированное использование вулканогенных пористых пород в качестве заполнителей бетона в зависимости от принятой технологии и назначения изделий возможно лишь при наличии полных физико-химических характеристик материала, тесно связанных с их петрогенезисом.

Наличие этих данных позволит рациональнее использовать природные ресурсы, расширить сырьевую базу, утилизировать отходы камнедобывающей промышленности.

## ГЛАВА 2. СТРОЕНИЕ ВУЛКАНОГЕННЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

В качестве заполнителей бетона используется множество различных материалов как в естественном, так и в переработанном виде. Они разнообразны по происхождению, технологии переработки и свойствам.

Искусственные пористые заполнители получаются путем термической обработки различных силикатных материалов; используются также отходы промышленности.

Природные пористые заполнители представляют собой различные горные породы, используемые в естественном виде, и могут быть как осадочного, так и вулканического происхождения.

Нами рассматриваются природные пористые заполнители, имеющие вулканическое происхождение. К ним относятся различные пемзы, туфы, шлаки. Перлиты, которые также являются породами вулканического происхождения, используются после соответствующей термообработки, т.е. относятся к искусственно получаемым заполнителям.

Детальное изучение перлитов и пород, относящихся к этой петрогенетической группе - литоидных пемз и обсидианов, обусловлено тем, что все они в том или ином виде используются или могут быть использованы как заполнители бетона.

Так, например, литоидные пемзы широко используются в сыром виде, а обсидианы обладают свойством вспучиваться при термообработке и имеют довольно высокий коэффициент вспучивания.

Информация о температуре, давлении, химизме, глубине залегания магматического очага, условиях извержения и пр. необходима для выявления и использования физико-химических, кристаллохимических и прочих свойств вулканогенных заполнителей.

Основные исследования проведены на породах месторождений Армении, где сосредоточены практически все разновидности вулканогенных пористых пород. Для сравнения были изучены также пемзы Ильинского месторождения Камчатской области.

Исследованы также искусственные заполнители, получаемые из глинистых материалов: керамзиты, аглопориты.

### 2.1 Вулканогенные пористые заполнители и перлиты

#### 2.1.1. Туфы, шлаки, пемзы

Широкое распространение многочисленных эффузивных пород на территории Армянского нагорья, в частности, на территории Армении свиде-

тельствует об активной вулканической деятельности в этом регионе в недавнем прошлом -неоген-четвертичном периоде.

Продукты вулканизма представлены мощными базальтовыми потоками, туфовыми напластованиями, шлаковыми и пемзовыми конусами, лавовыми потоками и другими, характерными для вулканитов, геологическими телами. Морфология тел и распространение продуктов от центров извержения зависят от типа вулкана, состава излившейся лавы и других генетических и геохимических особенностей извержения.

Потоки и покровы базальтов, андезитов, андезито-базальтов на территории Армении распространены на большие расстояния от центров извержения. Они образуют плато, заполняют каньоны, создавая иногда столбчатые выделения.

Базальты относятся к основным породам и являются эффузивными аналогами глубинных габбро. Они характеризуются серовато-черным цветом, однородностью, высокой твердостью и плотностью, хотя встречаются и пористые, ноздреватые разновидности. В Армении насчитывается несколько десятков месторождений базальтов, которые подробно описаны в /41/.

Другой, имеющий большое распространение и покрывающий значительные территории, продукт - это вулканические туфы и туфолавы. По признакам формирования текстуры и структуры, физико-механических свойств они разделены на три группы -пирокластические туфы или имгбриты, фельзитовые туфы и туфолавы или собственно туфы. Что касается генезиса туфов, то есть несколько мнений и однозначного ответа пока не существует. По мнению ряда исследователей они являются продуктами подводного вулканизма, по мнению других авторов - они имеют лавовый характер и т.д.

Туфы Армении очень разнообразны по своей окраске, пористости, содержанию литокластов и т.д. По этим признакам они подразделяются на несколько типов и подтипов /16, 41, 134, 135/. В подавляющем большинстве туфы имеют дацитовый состав. Содержание кремнезема в них колеблется в пределах 58-65%.

Пемзы, имеющие большое распространение в Армении, также связаны с интенсивным вулканизмом четвертичного периода. Они представляют собой рыхлые продукты вулканических извержений /насыщенные эманациями продукты выбрасывались с умеренной силой, образуя обломочный, очень пористый материал/.

Пемзы являются дифференциатами дацитовых и липарит-дацитовых или щелочно-дацитовых лав. Содержание кремнезема в них колеблется от 55 до 73%. Отличительной чертой этих пемз является малая средняя плотность- 300-900кг/м<sup>3</sup>. Структура этих пород очень разнообразна- крупнозернистая, ячеистая, ноздреватая, пузырчатая, тонковолокнистая и т.д. В Армении известно несколько крупных месторождений пемзы. Крупные месторождения англогичных пемз имеются также на Камчатке.

Месторождения вулканических шлаков связаны с центрами извержений и представлены многочисленными конусами. Этот продукт вулканической деятельности пузырчатый, губчато-пемзовый, легкий, чаще бывает в виде округлых обломков различных размеров. Иногда встречаются шлаковые вулканические бомбы на больших расстояниях от центров извержения, довольно внушительных размеров. Структура шлаков порфиристая, ее создают вкрапленники плагиоклаза, биотита и обломки разложившихся пироксенов. Количество кремнезема колеблется в пределах 50-65%. Средняя плотность, в зависимости от пористости, колеблется - для легких, пористых разновидностей от 500 до 700, а для более плотных - от 1000 до 1600 кг/м<sup>3</sup>. По характеру пор вулканические шлаки отличаются от других пород. Пory, в основном, округлой формы, они создают сотобразную вакуолярно-ячеистую структуру и размеры их достигают нескольких миллиметров.

Месторождения вулканических пород кислого, липаритового, липарит-дицитового состава, представленные пемзами, перлитами и обсидианами, расположены преимущественно в районах развитого молодого вулканизма и генетически связаны с массивами кислых эффузивных и экструзивных пород. Они приурочены к крупным куполовидным вулканическим сооружениям, расположенным в западной, центральной и юго-восточной частях республики. Подробные геологические, петрографо-минералогические исследования этих вулканов проведены С.Г. Карапетяном /80/.

Представители группы пород липаритового состава - обсидианы, перлиты и литоидные пемзы - являются практически рентгеноаморфными стеклами с ничтожным содержанием кристаллических образований и содержат различное количество воды. Они обладают свойством вспучиваться при нагревании, что и обусловило их широкое применение во многих отраслях промышленности.

Последнее же, в свою очередь привело к тому, что на сегодняшний день они являются наиболее изученными, особенно перлиты. Однако есть еще много спорных вопросов, относящихся как к их генезису, так и содержанию воды, форме вхождения воды в стекло, образованию и природе фазовых неоднородностей и т.д. Что же касается их поведения в бетонах в качестве легкого заполнителя как в природном, так и во вспученном виде, то такого рода исследования проведены в ограниченном количестве /32, 33, 129/.

Материалы этой группы представляют фактически всю широкую гамму используемых природных заполнителей. Отличаются они друг от друга как по своим физико-механическим свойствам, которые изучены довольно подробно, так и по химическим и физико-техническим свойствам, обусловленным их петрогенезисом.

Необходимость проведения физико-химических исследований пород, используемых в качестве заполнителей, вызвана недостаточной их изученностью с точки зрения поведения их в бетонах и роли в процессах формирования структуры и фазового минералогического состава бетонов, ко-

которые обуславливают физико-технические и эксплуатационные свойства бетонов и изделий из них.

Проведенные химические, петрографо-минералогические, термогравиметрические и рентгенофазовые исследования пемз, туфов, шлаков, перлиов и обсидианов и в качестве представителя тяжелого заполнителя- базальта, позволяют группировать эти породы как по химическому составу, так и по содержанию кристаллической фазы.

По данным химического анализа /табл. 2.1./, пемзы и туфы можно отнести к дацитовому составу, где содержание кремнезема колеблется от 62,5 до 66,2%. По п.п.п. выделяется туф Арктического месторождения, где содержание кристаллической фазы наибольшее. Шлак Кармрашенского месторождения и базальт относятся к эффузивам основного и среднего составов.

Таблица 2.1

Химический состав вулканогенных пород, используемых в качестве заполнителей бетона

NN	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	MnO	R <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	п.п.п.	Сумма	
пп	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	65,60	15,32	0,60	2,97	-	1,95	0,25	-	10,03	сл.	-	-	3,13	99,85	
2	63,39	17,41	0,70	3,00	-	2,41	0,17	-	9,22	сл.	-	-	3,60	99,90	
3	62,65	16,28	0,81	3,71	-	3,83	1,33	-	8,41	0,04	-	-	2,72	99,78	
4	66,20	12,82	0,82	7,02	-	3,00	1,52	-	6,10	0,18	-	-	2,03	99,69	
5	62,50	17,02	-	5,82	-	4,32	1,28	-	7,30	0,15	-	-	1,61	99,76	
6	63,95	15,56	1,00	4,47	-	3,56	1,38	-	9,46	0,30	-	-	0,07	99,75	
7	55,18	15,73	1,20	7,60	-	6,37	3,02	-	6,81	-	-	-	3,67	99,58	
8	50,23	16,01	1,40	10,06	-	8,71	5,92	-	4,57	0,58	-	-	2,02	99,50	
9	71,15	14,64	0,13	1,46	-	1,46	0,28	0,23	7,22	0,15	-	0,38	3,70	100,8	
10	72,06	14,24	0,13	1,36	-	1,31	0,24	0,07	7,27	сл.	-	1,00	2,30	99,97	
11	72,70	13,28	0,01	0,60	0,44	0,43	0,22	0,02	8,18	0,06	0,02	2,15	1,40	99,51	
12	73,70	13,70	0,15	1,20	0,62	1,37	0,20	0,08	7,70	0,01	0,03	0,30	0,02	99,77	
13	74,90	13,60	0,07	0,94	0,74	0,90	0,30	0,10	7,90	0,08	-	0,08	0,40	100,01	
14	70,82	14,58	-	2,43	-	3,20	0,29	-	5,71	-	-	0,11	2,86	-	
15	71,50	13,71	-	2,57	-	2,80	0,36	сл.	6,30	-	-	0,17	1,07	-	

1) пемза ириндская, 2) пемза анийская, 3) туф джрвезжий, 4) туф ахтанакский, 5) туф ахавнатунский, 6) туф арктический, 7) шлак кармрашенский, 8) базальт, 9) пемза литоидная, 10) перлит джрабержский, 11) перлит арагацкий, 12) обсидиан джраберский, 13) обсидиан арагацкий, 14,15) пемза Ильинского месторождения Камчатской области

Образцы литоидных пемз, перлитов и обсидианов, взятые из различных месторождений республики, представляют различные генетические типы. Несмотря на то, что они отличаются своими текстурно-структурными проявлениями, окраской и прочими свойствами, относятся к липаритовому составу, где отличие в химическом составе выражается в содержании

и кремнезема. Количество кремнезема растет в ряду литоидная пемза-перлит-обсидиан. С возрастанием количества кремнезема уменьшается показатель п.п.п. и содержание суммарной воды.

Если в литоидной пемзе при содержании кремнезема 71,15% количество воды и прочих летучих составляет 4,08%, то у обсидианов того же месторождения эти соотношения выглядят так: 73,70% кремнезема на 0,33% воды. Однако, у обсидианов этот показатель может меняться в зависимости от разновидности по текстуре, окраске, глубине залегания и прочих факторов. Несмотря на это, показатель п.п.п. в обсидианах редко доходит до 1%. Такое наблюдается лишь у перламутровых разновидностей, залегающих в граничных зонах, обогащенных летучими и обладающих очень развитой сетью микропор. Эти разновидности хорошо вспучиваются при относительно низких температурах /приблизительно 1000°C/ и их можно отнести к переходной фазе от обсидиана к перлиту. Перлиты же по этим показателям занимают промежуточное положение между обсидианом и литоидной пемзой.

Надо отметить также у всех разновидностей пород постоянство соотношения щелочей -  $K_2O/Na_2O$ . В основном, везде преобладает  $K_2O$ . По насыщенности кремнекислотой и содержанию щелочей эти породы по К.Г. Шириняну /135/, в основном, попадают в семейство нормальных риолитов, и лишь небольшая часть - в семейство натриевых и калиевых риолитов.

Приведенный в табл. 2.1 средний химический состав относится к породе в целом, однако, судя по незначительному содержанию кристаллической фазы в пемзах, перлитах, обсидианах можно быть уверенным, что стеклофаза этих пород имеет тот же химический состав, тем более, что немногочисленные кристаллические включения в этих породах представлены лишь кварцем и магнетитом.

Туфы Джрвежского и Ахтанакского месторождений относятся к ереванскому типу. Цвет их меняется от кирпично-красного до черного. Структура -



Рис. 2.1. Микрофотографии шлифов туфов и базальта, ув. 60х, Николи II а) туф джрвежский, б) туф ахтанакский.

литокластическая. В этих породах содержание кристаллической составляющей значительно и достигает 20-30%. Кристаллическая фаза представлена плагиоклазом, светло-зеленым пироксеном и рудным минералом. Литокласты представлены основными эффузивами. Стекло породы пузырчатое с флуктуационными обособлениями /рис. 2.1/. В туфе Ахтанакского месторождения в иммерсионных препаратах также обнаруживаются роговая обманка и кальцит.

На значительное количество кристаллических включений в ахтанакском

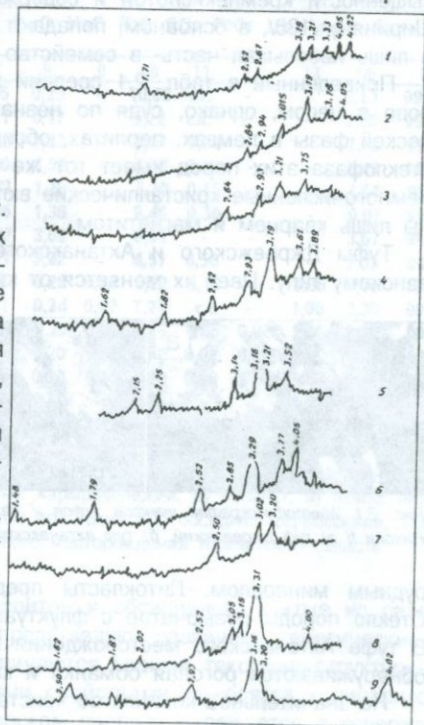


Рис. 2.1. в) туф ахавнатунский, г) туф арктический, д) базальт

туфе указывают и рентгенограммы /рис. 2.2/. Термограммы туфов /рис 2.3/ также идентичны. Разница в том, что первый эндотермический эффект, связанный с удалением растворенной воды начинается у джрвежского туфа при 90°C, а у ахтанакского- при 170°C. У обоих образцов этот эффект завершается при 315°C. В пределах 800-860°C наблюдается второй эффект, вызванный удалением связанной воды и возможно разложением кальцита вторичной генерации. Второй эффект у обоих образцов меньше первого.

Туфы Ахавнатунского и Арктического месторождений имеют также витрок-

Рис. 2.2. Рентгенограммы вулканических пород: 1) пемза ириндская, 2) пемза анильская, 3) туф джрвежский, 4) туф ахавнатунский, 5) туф ахтанакский, 6) туф арктический, 7) вулканический шлак, 8) базальт, 9 и 10) пемза Ильинского месторождения Камчатки



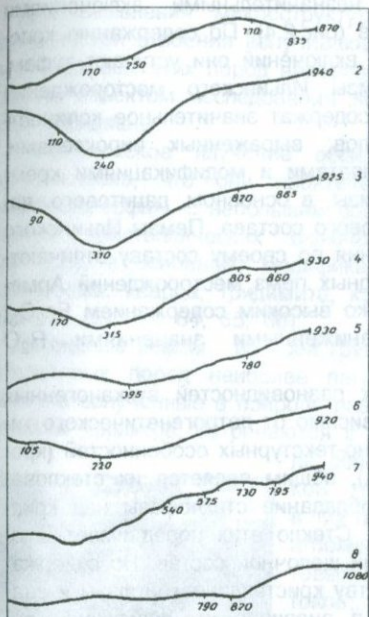


Рис. 2.3 Термограммы вулканических пород: 1) пемза ириндская, 2) пемза анийская, 3) туф джрвезский, 4) туф ахтанакский, 5) туф ахавнатунский, 6) туф артикский, 7) вулканический шлак, 8) базальт.

Базальт Паракарского месторождения представляет собой темно-серую порфиоровую породу с несколько жирным блеском. В лупу различимы мелкие неправильные зерна плагиоклаза и оливина. Структура пород порфиоровая с долеритовой структурой основной массы. Последняя полнокристаллическая, мелкозернистая и состоит из идиоморфных призм плагиоклаза, угловатые промежутки между которыми заняты зернами пироксена, и отчасти оливина, причем каждый промежуток заполнен несколькими зернами пироксена, имеющими более или менее идиоморфные формы. Призмы плагиоклаза в длину не превышают 0,3 мм. Вкрапленники немногочисленны и представлены плагиоклазом (лабрадор) и оливином.

Термограмма рабочей пробы базальта (рис.2.3) характеризуется только одним небольшим эндотермическим эффектом при 790-820°C, который может быть вызван примесью кальцита.

Пемзы характеризуются наименьшей средней плотностью. По окраске они весьма разнообразны - от серовато-белесоватых до буровато-коричневых оттенков. Основная характеристика пемз - их струйчато-волоконистая

риала и связывающего его вулканического стекла. Последнее в количественном отношении явно преобладает. Из минералов присутствуют: роговая обманка, плагиоклаз и пироксен. Кристаллов плагиоклаза больше, чем пироксена и амфибола. Связующим материалом является вулканический пепел и стекло, имеющие пузырчатую пористую структуру. Вулканическое стекло частично раскристаллизовано, о чем свидетельствуют микролиты полевого шпата, беспорядочно разбросанные в нем. Весь материал сильно ожежен и имеет ржаво-бурю окраску (рис. 2.4)

На термограмме пробы вулканического шлака /рис. 2.3/ имеются два небольших эндотермических эффекта: меньший - при 540-575°C указывает на наличие примеси, возможно, магнетита, второй эндотермический эффект - при 730-795°C может быть вызван и удалением воды, и диссоциацией кальцита.

Рентгенограмма вулканического шлака /рис. 2.2./ показывает, что количество кристаллических включений весьма незначительно. присутствуют лабрадор и магнетит.

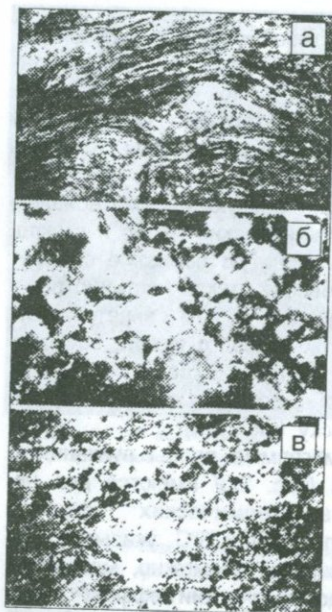


Рис. 2.4. Микрофотографии шлифов: а) пемза аниийская, б) шлак кармрашский, в) пемза камчатская, Ни-коли П, ув.60х

текстура, с незначительными включениями витрокластов (рис.2.4). По содержанию кристаллических включений они уступают туфам. Однако пемзы Ильинского месторождения (Камчатка) содержат значительное количество кристаллов, выраженных пироксенами, полевыми шпатами и модификациями кремнезема. Пемзы, в основном, дацитового, дацит-липаритового состава. Пемзы Ильинского месторождения по своему составу отличаются от литоидных пемз месторождений Армении несколько высоким содержанием  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  и заниженными значениями  $R_2O$  (табл.2.1).

Для всех разновидностей вулканогенных пород, независимо от петрогенетического типа, структурно-текстурных особенностей (кроме базальта), общим является их стекловатость - преобладание стеклофазы над кристаллической. Стекло этих пород имеет алюмосиликатный щелочной состав. По содержанию и качеству кристаллической фазы и значениями п.п.п. очевидно, что содержание воды, в основном, связано со стеклофазой породы.

### 2.1.2. Перлиты

В ряду искусственных пористых заполнителей вспученные перлиты занимают особое место. От остальных видов искусственных заполнителей, где в качестве сырья используются различные глины и глинистые вещества (керамзиты, аглопориты и др.), они отличаются относительной чистотой и постоянством состава.

Под общим названием перлиты рассматриваются породы липаритового ряда - обсидианы, перлиты и литоидные пемзы, относящиеся к одной петрогенетической группе. Они характеризуются кислым (липаритовым) составом, стекловатостью и содержанием воды. Их часто называют кислыми водосодержащими вулканическими стеклами.

Эти породы в той или иной степени обладают свойством вспучиваться при нагреве, однако, степень вспучиваемости и технология термообработки отличаются друг от друга, что обусловлено микроструктурными особенностями пород, содержанием воды и кристаллической фазы, пористостью и другими факторами.

Для выявления микроструктурных особенностей строения вспучивающейся стеклофазы этих пород наиболее удобным объектом исследования являются обсидианы.

Рентгеновское изучение обсидианов показало, что они практически рентгеноаморфны, с небольшим содержанием кристаллических включений (рис. 2.5), в основном, модификаций кремнезема: кварца, тридимита, кристобалита (54, 61, 64, 65, 66).

Литоидные пемзы - из всей группы липаритовых пород наиболее легкие, частично вспученные в природе разновидности перлитов, встречаются в виде обломков, глыб

в составе агломератовых потоков, туфов и брекчий.

Макроскопически - это

светло-желтые, серовато-бурые породы с характерным шелковистым отливом.

По текстуре отличаются струйчато-волоконистые и пенисто-губчатые разновидности. В шлифах (рис.2.6) видна четко выраженная флюиальность. Пористость в них доходит до 50-60%. По минералам-вкрапленникам можно выделить олигоклаз, кварц, роговую обманку. Встречаются апатит, циркон. Показатель преломления стекла  $N=1,48-1,50$ . На рентгенограммах выделяются слабые по интенсивности пики, относящиеся к кварцу и олигоклазу (рис.2.5).

Для литоидной пемзы и пористых разновидностей перлитов применена методика

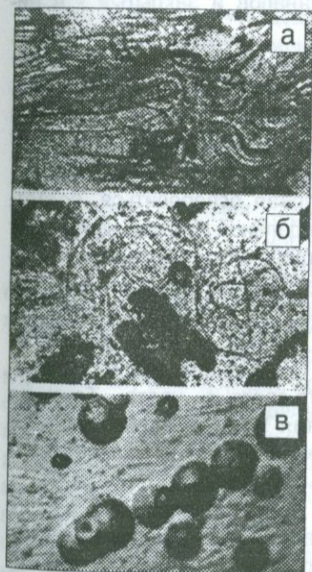


Рис. 2.6. Микрофотографии прозрачных и полированных шлифов липаритовых пород: а) пемза литоидная, б) перлит, ув. 60х, Николи, в) обсидиан, нагретый до  $1000^{\circ}\text{C}$ , протравленный плавиковой кислотой, отраженный свет, ув. 340х.

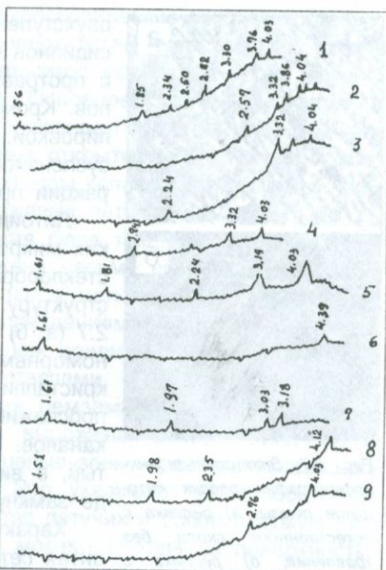
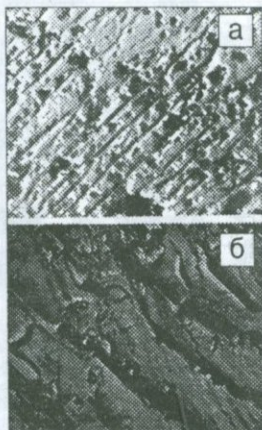


Рис. 2.5. Рентгенограммы вулканических стекол 1-7) перлиты Арагацского месторождения, 1) взрывной продукт, 2-3) взрывной продукт вспученный, 4) из трещинной экструзии, 5) из трещинной экструзии, вспученный, 6) из эффузивного потока, 7) из эффузивного потока, вспученный, 8) литоидная пемза, 9) черный обсидиан Арагацкого месторождения



*Рис. 2.7. Электронные микрофотографии реплик литоидной пемзы: а) реплика с естественного скола без травления, б) реплика с протравленной поверхности.*

двухступенчатых реплик с травлением, а для обсидианов - одноступенчатые реплики, получаемые с протравленных поверхностей естественных сколов. Кроме того, они утоньшались химической полировкой. Кристаллическая фаза исследовалась на суспензионных препаратах в режиме микродифракции при каждом анализе.

Литоидная пемза на электронномикроскопических микрофотографиях выявляет характерную для стеклообразного состояния микронеоднородную структуру. Микронеоднородность выражена на рис. 2.7 (а, б) полосчатостью, трещиноватостью, неравномерным распределением микропор-пузырей, кристаллических образований и обломков. Хорошо прослеживаются микрофлюидальность, ориентация каналов. Поры имеют двойкий характер - открытый, в виде трещин, каналов и закрытый - в виде замкнутых пузырей.

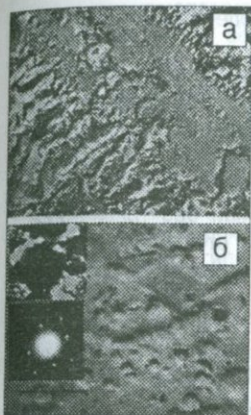
Характерным для этих образцов является развита сеть открытых микротрещин, микроканалов, свидетельствующих о частичном их вспучивании и растрескивании в процессе извержения. По нали-

чию замкнутых пузырей можно судить о высокой вязкости расплава - часть летучих из-за вязкости расплава, не успевая освободиться, остается закупоренной в виде микропузырей сфероидальной формы. Обращает на себя внимание факт отсутствия микрокристаллических образований.

Перлиты являются частично вспученными в природе обсидианами, где содержание воды доходит до 3-4%. Они встречаются в природе в виде обломков и глыб в агломератовых, эффузивных потоках, в виде продуктов эксплозии и экструзивных выжимок. Перлиты, в основном, имеют светлые, беловато-серые, желтовато-серые, буровато-светлые цвета. Текстура разнообразная - полосчатая, перлитовая, губчатая и т.д. в зависимости от генетического типа. Показатель светопреломления стекла -N- варьирует в зависимости от пористости и содержания воды в пределах 1,48-1,50.

Из минералов-вкрапленников обычны для перлитов олигоклаз, кварц, роговая обманка. Количество их едва достигает 4%. Пористость перлитов также варьирует в больших пределах -от 20 до 40% и зависит от генетического типа. Содержание воды и пористость находятся в прямой зависимости /81/.

Перлиты Артезийского месторождения отобраны из различных генетических типов. Изучены слоистая, брекчиевидная, бурая и светло-серая разновидности агломератового перлит-пемзового потока, плотная и пористая разновидности эффузивного потока, трещинной экструзии, пемзовидная разновидность эксплозивного перлита /81/.



*Рис. 2.8. Электронные микрофотографии реплик с поверхности перлита: а) реплика с поверхности естественного скола перлита трещинной экструзии, б) реплика с поверхности взрывозаводного перлита травлением в плавиковой кислоте. Микродифракция, полученная с суспензионного препарата того же образца.*

Электронномикроскопические микрофотографии, полученные с поверхностей естественных сколов /рис. 2.8, а,б/ перлитов указывают на их неоднородное строение. Основное отличие перлитов от литоидных пемз заключается в меньшем количестве ярко выраженных открытых микротрещин и микроканалов и в большом количестве замкнутых микропузырей, содержащих летучие компоненты.

Кристаллическая фаза так же, как и у литоидных пемз, выражена весьма слабо. На отдельных участках наблюдаются четко ориентированные по флюидальным направлениям текстурированные зоны, создаваемые как ориентацией пор, так и, возможно, микрокристаллами. У перлитов по сравнению с литоидными пемзами процессы ликвационного расщепления выражены более четко. Здесь можно выделить целые зоны, представляющие процессы ликвации. Это указывает на относительно меньшее количество летучих и более высокую вязкость расплава в момент выхода на поверхность.

Изучение суспензионного препарата в режиме микродифракции /рис. 2.8/ выявило наличие в перлитах микроклина, кварца, анортита, циркона, турмалина, нефелина, а из слюд - мусковита. Эти минералы имеют субмикроскопические размеры и обнаружить их другими методами не представляется возможным. Наличие этих минералов позволяет

судить об условиях как магматического очага, так и о процессах, протекающих во время застывания расплава.

Обсидианы характеризуются наименьшим содержанием воды, которое в редких случаях доходит до 1%. По своим текстурным особенностям обсидианы могут быть выделены в следующие разновидности: однородные, полосчатые, брекчиевидные. Они могут быть как разноокрашенными, так и монокромными. Эти разновидности встречаются практически во всех месторождениях, где они могут быть в виде самостоятельных тел - куполов, даек, штоков, а также в виде прослоек и линз в массах пемз, перлитов и липаритов. Показатель преломления стекла обсидианов в зависимости от разноцветности колеблется в пределах от  $N=1,482$  до  $N=1,492$ . Структура обсидианов витрофировая с редкими минералами-вкрапленниками кварца, олигоклаза, биотита. Часто мелкие микролиты располагаются в полосы, чем и обуславливается полосчатая текстура этих разновидностей.

Пористость обсидианов выявляется в полированных шлифах лишь после травления их плавиковой кислотой. Это, в основном, закрытые, сфероидальной формы глобулы, распределенные в текстурированных разновид-

ностях ориентированно по текстуре /полосчатые/. Содержание кристаллической фазы достигает 2-3%.

Методами электронной микроскопии эти породы изучались рядом авторов /6, 43, 54, 55, 61, 64, 67, 95, 103/ и др. Основное внимание исследователей было обращено на микроструктурные неоднородности, микропористость, характер распределения пор и т.д. Задачи эти решались с помощью методики реплик, где получались отпечатки от поверхностей либо полированных, либо с естественных сколов (с травлением или без травления).

Для получения данных о строении вулканического стекла были применены методики одно- и двухступенчатых реплик, в основном, с естественных сколов изучаемых образцов с травлением как в плавиковой кислоте, так и в КОН. В ряде случаев использовалось ионное травление /68/. Эти исследования проводились при изучении микронеоднородностей, распределения фазовых неоднородностей и ряда других задач. Кроме того, для правильной оценки фазового состава этих пород, без привноса побочных явлений, была использована также специальная методика утоньшения полированных пластин с помощью химической полировки /64/. Это - так называемая методика "окна", применяемая обычно при изучении металлических образцов /125/. Кроме того, с той же целью были использованы и суспензионные препараты, с помощью которых в режиме микродифракции

и были получены новые данные о содержании в кислых вулканических, практически рентгеноаморфных стеклах, кристаллической фазы субмикроскопических размеров. Некоторые образцы перлитов были изучены также и электронографически с нагревом до температуры вспучивания /54, 61/.

Обсидианы в электронном микроскопе изучались с помощью реплик, химическим и ионным травлением, утоньшением полированных пластинок и суспензионных препаратов.

Результаты исследования показали, что рентгеноаморфные и довольно однородные в пределах микроскопии обсидианы выявляют очень разнообразную, довольно сложную структуру. Судя по полученным микрофотографиям /рис. 2.9./, микронеоднородное строение обсидианов обусловлено наличием ликвационных явлений, неравномерным распределением летучих, закупоренных в сфероидалных, преимущественно замкнутых полостях кристаллических образований. Кристаллические образования, в основном, распределены по зонам раздела ликвационных фаз.

Характерным для обсидианов является практически полное отсутствие открытой пористости и

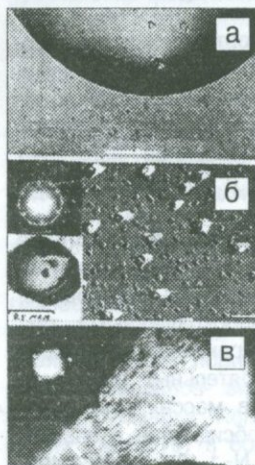


Рис. 2.9. Электронные микрофотографии обсидианов а - сфероидалная пора, б - постмагматические минералы. Дифракция. Реплика с извлечением. в - утоньшеный препарат. Дифракция.

микротрещиноватости. По своему строению они наиболее близко стоят к стеклообразному состоянию вещества. Наиболее интересные данные относительно кристаллических образований получаются при изучении обсидианов в суспензионных и утоньшенных препаратах в режиме микродифракции /рис. 2.9./ По этим данным можно судить о состоянии магматического очага и о постмагматических процессах, протекающих в отдельных месторождениях. Так, например, были обнаружены высокотемпературные минералы дистен, силлиманит, андалузит в красно-бурых обсидианах Артезийского месторождения; гранаты и диопсид - в красно-буром обсидиане вулкана Адис; гиперстен - в оливковом обсидиане Адиса; минералы цеолитовой группы - в обсидианах Цахкуняцкого хребта и Гехасара и т.д.

Во всех исследованных образцах повсеместно встречаются слюды в виде биотита, мусковита, лепидолита, парагонита и др.

Наличие первичных высокотемпературных минералов свидетельствует о том, что они были образованы в самом магматическом очаге, который, должно быть, находился на довольно больших глубинах - порядка 30-40км. Что же касается минералов цеолитовой группы, то они указывают на постмагматические процессы в виде гидротермального воздействия на сформировавшееся вулканическое стекло /26, 27, 107/. Размеры этих минералов очень малы, порядка 30-40нм, что не попадает в область разрешаемой возможности рентгеновского метода анализа, а плотность распределения их - порядка  $10^7-10^9$  см<sup>-2</sup>.

На основании проведенных электронномикроскопических исследований можно убедиться, что стеклофаза обладает типичной для стеклообразного состояния материала структурой, и она подчиняется законам строения стекла. Характерным для стеклообразного состояния является наличие микронеоднородностей, вызванное явлениями ликвации, чередованием упорядоченных и неупорядоченных зон и пористостью.

Исходя из теории Н.В.Белова /23, 24/ и полученных экспериментальных данных, можно заключить, что структура вулканического стекла частично формируется до его выхода на дневную поверхность. Об этом свидетельствуют первичные высокотемпературные минералы, для образования которых необходимы высокие температуры и давления.

Таким образом, экспериментальными исследованиями показано, что всплывающиеся вулканические стекла (перлиты) представляют собой многофазовые стекловатые системы. Стеклофаза пород состоит из алюмосиликатного щелочного каркаса, а количество и качество закристаллизованных минералов обусловлено их петрогенетической принадлежностью. Рентгеноаморфные вулканические стекла на самом деле содержат значительное количество закристаллизованных минералов сумбикроскопических размеров, обнаруживаемых при электронномикроскопическом исследовании в режиме микродифракции. Они могут быть как индивидуальными образованиями, так и упорядоченными зонами ближнего порядка в каркасе стекла.

## 2.2. Пористость вулканогенных заполнителей и перлитов

Используемые в качестве заполнителей бетона вулканогенные породы - туфы, пемзы, шлаки - обладают развитой пористостью. Пористость вулканогенных пород обуславливает их пониженную среднюю плотность и имеет важное значение для водопотребности бетонной смеси, снижения массы бетона, формирования его структуры, фазово - минералогического состава, физико-технических, звуко-, теплоизоляционных и прочих свойств.

Структура, характер пористости, а также размеры пор в вулканогенных породах разнообразны и предопределены их петрогенезисом.

Общая пористость материалов обычно определяется соотношением, выраженным формулой:

$$V_n = V \left( 1 - \frac{\gamma_0}{\gamma_{уд.}} \right) = V \alpha \quad \text{или} \quad V_n \frac{G}{\gamma_0} \alpha$$

где  $V$  - объем материала,  $\text{см}^3$ ,

$G$  - масса материала, г,

$\alpha = 1 - \frac{\gamma_0}{\gamma_{уд.}}$  - относительный объем пор и капилляров,

$\gamma_0$  и  $\gamma_{уд.}$  - соответственно объемная и удельная массы материалов,  $\text{г/см}^3$ .

Пористые каменные материалы обычно могут иметь замкнутую или открытую систему пор. Принято к материалам с полностью или частично замкнутой системой пор относить те материалы, в которых при достаточно долгом хранении в воде часть пор остается заполненной воздухом. Однако, как показано в работе /117/, неполное заполнение водой капилляров может быть обусловлено не замкнутостью их, а строением. Такую пористость в отличие от замкнутой следует называть "не раскрытой". Диаметры капилляров колеблются от нескольких миллиметров до размеров молекул. Капилляры в своем поперечнике также могут менять как размер, так и форму, что, в свою очередь, приводит к качественному изменению процессов, протекающих в капиллярах. Поэтому А.В. Лыковым /93/ предложена классификация капилляров, согласно которой капилляры с радиусом более  $10^{-4}$  мм относятся к макрокапиллярам, а капилляры с радиусом  $0,5 \cdot 10^{-6}$  -  $0,5 \cdot 10^{-4}$  мм относятся к микрокапиллярам, т.к. радиусы их приближаются к радиусам молекул.

Поровое пространство имеет большое значение для звуко-, теплоизоляционных свойств материалов. В пористых каменных материалах, а также в бетонах определенное значение имеет форма и распределение пор. По данным, приведенным в /42/, в теплоизоляционных ячеистых бетонах объем капиллярной пористости составляет 5-12%, гелевой - 1,5-2,5%.

Исследование пор и микрокапилляров каменных материалов, диаметры которых доходят до размеров молекул и меньше, проведены, в основном,

на искусственных каменных материалах, таких, как цементный камень, керамика и др. Механизм порообразования в этих материалах обуславливается технологией их получения. Так, например, формирование порового пространства цементного камня всецело обусловлено фазово-минералогическим составом вяжущего, процессами гидратации и твердения.

Механизм порообразования и формирования порового пространства вулканогенных пород обусловлен сложными геологическими процессами, происходящими в земной коре и верхней мантии, и тесно связан как с магмообразованием, так и с условиями выхода магмы на дневную поверхность.

Закономерности формирования и размещения месторождений вулканогенных пород обусловлены региональными и локальными особенностями геологических процессов. Они связаны с эволюционными изменениями крупных участков земной коры и проявлениями вулканизма на определенных этапах их развития. Этот процесс весьма сложен, т.к. появление магматических расплавов на земной поверхности предполагает существование очагов плавления в недрах земли, наличие сложной магмапроводящей системы и, следовательно, одновременного проявления глубинных /плутонических/ и вулканических фаций. Значительные изменения давления и температуры /РТ-условий/ и состава среды на пути подъема магмы к поверхности должны существенно отражаться на ее состоянии, обуславливая частичную или полную кристаллизацию расплавов, изменение их составов, вязкости, возможное выплавление вторичных расплавов в результате теплового воздействия ювенильных магм на вмещающие породы и т.д.

Одно из важнейших свойств лавы - ее вязкость, обусловленная как составом лавы, так и температурой ее. Вязкость - важная физико-химическая характеристика вещества, которая при сравнительно небольших изменениях температуры изменяется на несколько порядков /90/. От вязкости лавы зависит характер извержения, форма самого вулканического аппарата и петрографический облик эффузивной породы, образующейся при застывании лавы. Чем выше вязкость лавы, тем легче и чаще при ее остывании образуется вулканическое стекло.

Большое значение в процессах магмаобразования, ее характеристик, в частности, вязкости, имеет вода. Представления о процессах, протекающих в магматическом очаге, основаны на экспериментах, проведенных при высоких температурах и давлениях с учетом летучих компонентов. Главным летучим в магмах является вода, которая существенно влияет на физические, физико-химические свойства расплавов.

Так, например, лавы базальтового состава, как правило, жидкоплавки. Их малая вязкость объясняется малым содержанием кремнезема и наличием железа и щелочей. Однако, стекла основного базальтового состава существуют и они образуются при очень быстром охлаждении лавы. К таким вулканитам относятся вулканические шлаки. В условиях медленного охлаждения при температуре 1150°C у базальта появляются кристаллы,

после чего вязкость резко увеличивается.

С повышением содержания кремнезема в магме вязкость ее повышается. При быстрой утрате летучих кислая лава иногда не успевает закристаллизоваться и остается стекловидной во всей своей массе или в значительной части ее. Вязкость кремнезема резко снижается при повышении температуры, однако, она остается значительно выше вязкости силикатов сложного состава.

Вязкость магматического расплава имеет большое значение в образовании порового пространства пород. Как было сказано выше, вязкость расплава обусловлена его химическим составом и содержанием в нем летучих. Тем не менее все исследуемые нами породы, несмотря на петрогенетические отличия, обладают развитой пористостью. Это является следствием того, что основная составляющая стеклофазы - силикатная - сама обладает определенной вязкостью.

Сложность состава расплава, наличие в нем водяных паров и других газов, различные условия выхода на дневную поверхность, резкое понижение температуры и многие другие геологические факторы определяют формирование в этих породах сложной системы порового пространства с содержанием пор как открытого, так и закрытого характера.

Закрытые поры образуются в результате защемления летучих в изолированных объемах - порах - ампулах - в расплаве с высокой вязкостью (кислые магмы с содержанием кремнезема более 70%). Открытые поры образуются в связи с уходом воды и других летучих, т.е. с процессом разубоживания расплава эманациями, также приводящим к повышению вязкости эффузива. Кроме того, микротрещины могут быть образованы также за счет возникновения в стеклофазе микронапряжений из-за резкого перепада температур при выходе на дневную поверхность. Они могут быть образованы и на разделе фаз кристалл-стекло.

Оценка пористости пород производится различными методами: ртутной порометрии, адсорбции, капиллярной конденсации и т.д., которые, однако, не лишены известных погрешностей и не могут обеспечить полную характеристику пористо-капиллярного строения материала. Эти методы не в состоянии выявить закрытую микропористость, которой обладают вулканические породы, в частности, вспучивающиеся кислые вулканические стекла - обсидианы, перлиты и литоидные пемзы.

Для оценки закрытой микропористости, определения геометрии пор пользуются микроскопическими методами (световая и электронная). Эти методы, несмотря на свои недостатки, заключающиеся в ограниченности величин исследуемых поверхностей, в состоянии выявить реальную картину как формы и количества пор, так и геометрии порового пространства. Такие исследования проведены на итальянских пуццоланах 168.

Световая микроскопия в полированных и прозрачных шлифах имеет возможность изучать и оценивать поры с нижним пределом до 1-2 мкм, а для электронной микроскопии этот предел оказывается верхним. Соче-

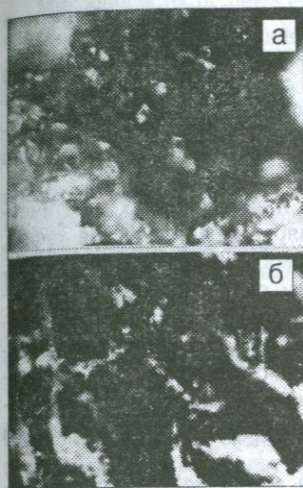


Рис. 2.10. Микрофотографии пропитанных метилметакрилатом образцов, отраженный свет, ув. 340х, темнопольное изображение: а) туф Ахавнатунского месторождения, б) тот же образец, пропитанный.

ные до постоянной массы кусочки образцов (1,0-1,5 см) насыщаются под вакуумом ( $3 \cdot 10^{-4}$  мм.рт.ст.) смесью избытка метилметакрилата с примесью бензоила в количестве 1,5-2,0% от массы мономера в течение 24 часов. Затем проводится трехстадийная полимеризация. Далее, очищая механически образцы от избыточного слоя полимера, раскалывают их изучают в световом микроскопе (рис.2.10), а затем и в электронном микроскопе.

Этой методикой были изучены туфы и туфолавы различных месторождений Армении.

Основное, что обращает на себя внимание в туфах, судя по полученным микрофотографиям (рис.2.11), - это наличие большого количества различных по размерам и распределению микроканалов, микрокапилляров. Поры имеют различные формы - от идеально сфероидальных до веретенообразно вытянутых. Размеры всех микроструктурных единиц в поперечнике не превы-

танием этих двух методов становится возможным изучение пор большого диапазона размеров - от нескольких нанометров до долей миллиметра. Еще одним преимуществом электронной микроскопии является возможность получения препарата с поверхности естественных сколов, что исключает искажения, появляющиеся при шлифовании и полировке образцов. Для исследования пористой структуры нами предлагается метод одно- и двухступенчатых реплик без травления, применяемый в трансмиссионном электронном микроскопе в зависимости от исследуемого материала. При исследовании труднорастворимых в травителях материалов более удобным является метод двухступенчатых реплик.

При исследовании геометрии порового пространства хороший результат дают методики пропитки материала мономером с последующей полимеризацией. Так, например, сущность одной из методик заключается в следующем: высушенные и доведенные

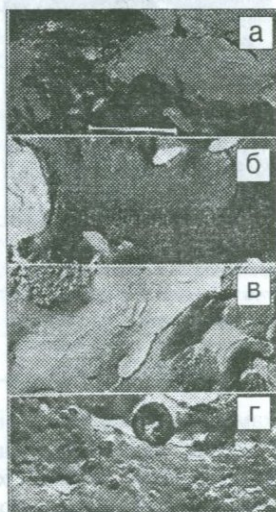


Рис.2.11. Электронные микрофотографии реплик с поверхностей естественных сколов туфов месторождений: а) Ахавнатунского, б) Ахавнатунского, в) Артикского, г) Дзрвезжского.

шает 0,1 мкм. По данным З.А. Ацагорцяна 17, а также приведенным в (56), размеры пор в туфах колеблются в пределах от 10 до 20 нм.

В исследуемых туфах наблюдаются также замкнутые сфероидальные поры, обнаружение которых возможно лишь с помощью электронной микроскопии. Обособления, содержащие закрытую пористость, имеют довольно крупные размеры и доходят иногда до 1,5-5,0 мкм. Общее содержание замкнутых или закрытых микропор не превышает 3-8%.

Структура пор туфовых пород разнообразна и зависит от их генетических особенностей. Сообщающиеся микрокапилляры характерны для туфов, образованных из вулканического пирокластического материала или пепла. Для излившихся туфов или туфолов характерны ориентированные микроканалы, веретенообразные, свернуты и другие формы, связанные с микрофлюидами. Благодаря своему капиллярно-пористому строению туфы обладают фильтрационными свойствами, что с древнейших времен используется в маловодных районах Армянского нагорья для получения чистой питьевой воды.

Обращает на себя внимание пористое строение вулканических шлаков: поры в этой породе представлены крупными (более 10 мкм) вакуолярными, сотообразными пустотами, отделенными друг от друга тонкими перегородками стекла. Они имеют сквозной характер, о чем свидетельствует довольно большой капиллярный подсос. Такая форма пор может быть объяснена низкой вязкостью базальтового расплава. В отличие от остальных пород здесь отсутствует закрытая пористость (рис. 2.12.)

Пористость пемз, как армянских, так и камчатских месторождений, которые имеют одинаковый дацитовый, дацит-липаритовый состав, представлена двояким характером: открытым и закрытым. Поры открытого характера преобладают и распределены они по микрофлюидам, что придает породе шелковистый отлив. По направленности волокнистых трубчатых пор и нитевидных перегородок можно судить о направленности микрофлюидов (рис. 2.13).



Рис. 2.12. Электронные микрофотографии естественных сколов: а) шлака Кармерашенского месторождения, б) перлита Артининского месторождения, СЭМ, JS M-35C, ув.1200х

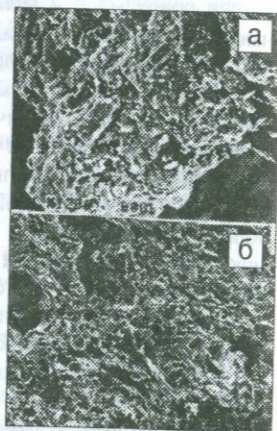


Рис. 2.13. Электронные микрофотографии естественных сколов: а) туфа Ахаватунского месторождения, б) пемзы Аниньского месторождения. СЭМ, JS M-35C, ув.1200х

Микропористость пемз, обнаруженная в трансмиссионном электронном микроскопе при больших увеличениях, имеет закрытый характер, что указывает на то, что межпоровые перегородки, в свою очередь, содержат поры закрытого характера.

Метод электронной микроскопии позволил установить средний диапазон пор в туфовых и пемзовых породах  $-0,003 < d < 2$  мкм.

Открытая пористость обеспечивает породе большую удельную поверхность, уподобляя тонкодисперсным системам, обеспечивающим высокую прочность сцепления с цементным камнем. Повышение прочности сцепления обеспечивается и тем обстоятельством, что эти поры, в основном, соразмерны с новообразованиями гидратированного цемента.

Изучение пористости перлитовых пород приобретает особое значение, т.к. их свойство вспучиваться тесно связано с пористостью. Во вспученном состоянии они используются в качестве облегченного мелкого и крупного заполнителя бетона.

Изучение пористости перлитовых пород микроскопическими методами позволило выявить зависимость коэффициента вспучивания  $K_{всп.}$  от пористости  $\beta$ . Примерная величина так называемой вспучивающей или эффективной пористости  $\Pi_{эф.}$  получена экспериментально-расчетным путем по электронным микрофотографиям. Для всех исследованных генетических типов перлитов эта величина приведена в табл. 2.2. Здесь же приведены общая расчетная пористость, водопоглощение, коэффициент вспучивания  $K_{всп.}$  и величина п.п.п. Зависимость эта обусловлена наличием закрытой микропористости, обнаруживаемой электронномикроскопически рис. 2.14.

Исходя из данных табл. 2.2., можно сказать, что в расчетную пористость входят только открытые поры, которые фактически не влияют на процесс вспучивания. Вспучивание имеет место только при наличии закрытых микропор. Сопоставляя коэффициент вспучивания перлитовых пород, имеющих закрытые поры различных размеров, убеждаемся, что наибольшая эффективность вспучивания достигается при наличии пор размерами от  $2 \cdot 10^{-2}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  мкм в количестве 30% и более, которое обеспечивает коэффициент вспучивания материала порядка восьми и более.

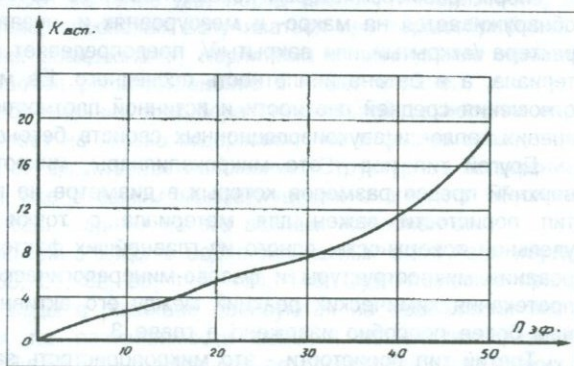


Рис. 2.14 Зависимость коэффициента вспучивания ( $K_{всп.}$ ) от эффективной пористости ( $\Pi_{эф.}$ )

**Пористость, водопоглощение  
и коэффициенты вспучивания перлитовых пород**

<i>Месторождение</i>	<i>Общая пористость в %</i>	<i>Водопоглощение в %</i>	<i>К всп.</i>	<i>п.п. в %</i>	<i>Эффективная пористость, в % (Пэф)</i>
<u>Обсидианы</u>					
Арагацкое	1,0	0,00	8-14	0,25	40
Акунское	0,6-1,1	0,00	8	0,31	35
Фонтанское	4,2	0,00	8	0,28	35
Лусаванское	1,8	0,00	10	0,53	40
<u>Перлиты</u>					
Арагацкое:					
агломератовый поток	30,8	10,8	16	3,64	45
эффузивный поток	31,9	10,5	7-10	2,62	35
трещинные экструзии	24,0	10,0	5-8	2,19	30
эксплозивные	33,7	12,6	6-12	4,01	30
Фонтанское	33,6	7,9	19	3,30	50
<u>Литоидная пемза</u>					
Лусаванское	39,4	15,4	2	4,08	10

Таким образом, на основании проведенных микроскопических исследований можно заключить, что пористость, которой обладают вулканогенные породы, можно подразделить на следующие типы:

-поры, размеры которых колеблются от 10 до  $10^6$  мкм. Эта пористость обнаруживается на макро- и мезоуровнях и, независимо от формы и характера /открытый или закрытый/, предопределяет среднюю плотность материала, а в бетоне и плотность последнего. Ее можно вычислить из соотношения средней плотности и истинной плотности, и она важна с точки зрения тепло- и звукоизоляционных свойств бетонов на их основе.

Другой тип пор - это микрокапилляры, микротрещины, микроканалы, верхний предел размеров которых в диаметре не превышает 1 мкм. Этот тип пористости важен для материала с точки зрения создания его удельной поверхности, одного из главнейших факторов в процессе формирования микроструктуры и фазово-минералогического состава бетонов, и протекания химических реакций между его активными составляющими, о чем более подробно изложено в главе 3.

Третий тип пористости - это микропористость закрытого характера, который мы называем сфероидальными микрообъемами, в которых из-за высокой вязкости расплава и условий его выхода зацементирована вода или другие

летучие. Она не вносит существенного вклада в создание средней плотности или удельной поверхности материала, однако, играет решающую роль в процессах вспучивания кислых стекол. Эта пористость, из-за своей изолированности и размеров /менее 1 мкм/, может быть более или менее достоверно оценена лишь с помощью электронной микроскопии. Образование пор первых двух типов связано с условиями выхода расплава на дневную поверхность, формой извержения эффузивов, а образование третьего типа пор обусловлено как формой извержения, так и химизмом расплава. Так, например, шлаки, имеющие основной состав, полностью лишены закрытой пористости и соотношение их средней и истинной плотностей составляет 0,54-0,80 и 2,6 г/см<sup>3</sup> соответственно, тогда как обсидианы полностью лишены пористости первых двух типов и обладают исключительно закрытой пористостью. Их средние и истинные плотности практически одинаковы и находятся в пределах 2,37-2,40 г/см<sup>3</sup> в зависимости от разновидности.

### 2.3. Вода в вулканогенных породах и вспучиваемость перлитов

Изучение содержания и состояния воды в вулканических породах представляет большой научный и практический интерес как с точки зрения выбора технологии переработки /вспучивания/ и поведения этих пород в бетонах /8, 46, 50, 61, 82, 90, 91, 103/.

Все вулканыты, изучаемые нами в качестве пористого заполнителя бетона, являются стекловатыми и стеклофаза этих пород, независимо от генетической и петрохимической принадлежности, состоит из алюмосиликатного каркаса и содержит определенное количество воды. Содержание воды приобретает особое значение для пород кислого липаритового, липарит-дацитового состава, способных вспучиваться при термообработке. Эти породы представлены обсидианами, перлитами и литоидными пемзами и имеют довольно широкое распространение в нашей стране.

Для процессов вспучивания и выбора оптимальной технологии определяющее значение имеет не только содержание, но и форма вхождения воды в состав стекла, ее структурное положение. Структурное положение воды устанавливается уже в самом магматическом очаге, что обусловлено наличием в очаге воды - одним из его важных компонентов.

Структурное положение воды в водно-силикатных расплавах изучалось рядом авторов 8, 50, 26, 82, 90, 118, 153, 143. Существующие представления о состоянии воды в расплаве базируются на сравнении экспериментальных данных по растворимости воды и изменении физических свойств расплавов. Диссоциация воды при ее растворении при низких температурах, по-видимому, идет по реакции  $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2(\equiv \text{Si-OH})$ .

Об этом свидетельствует резкое изменение физических свойств /вязкости, электропроводности, плотности/ при растворении в расплаве уже первых процентов воды /90/.

При взаимодействии воды с расплавом по указанной реакции различают две области: первая существует при концентрации воды 0,04-0,07 масс.%, в ней расплав микронеоднороден и вода приурочена к разупорядоченной зоне, имеющей пленочное строение вокруг упорядоченных микрообъемов; вторая - имеет верхний предел 3-5 масс.% воды, которая полностью тратится на разупорядочение анионов и распределяется по всему объему. Повышение растворимости воды при высоких давлениях приводит к появлению молекулярной воды в расплаве.

Другой механизм растворения воды в расплаве связан с гидратацией катионов, что подтверждается увеличением концентрации  $Me_xO$  в расплаве.

Предполагается также реакция, связанная с присоединением иона кислорода к кремнекислородному комплексу и присутствием протона в расплаве. При этом происходит деполимеризация расплава, что не противоречит снижению вязкости и увеличению скорости диффузии.

Способность кислых стекол вспучиваться была обнаружена впервые Г.А. Бихом в 1840 г. /1/, когда он показал возможность получения пемзы из обсидиана. Далее, М.П. Воларовичем и А.А. Леонтьевой /34/ эти работы были развиты и была разработана технология вспучивания вулканических стекол кислого состава.

Однако, как показали исследования /63/, феномен вспучивания кислых вулканических пород был известен в Армении намного раньше. В развалинах храма Звартноц построенного в VII веке, были найдены сверхлегкие глыбы, внешне напоминающие ноздреватый пористый базальт. Для выяснения природы этих глыб и определения принадлежности их к той или иной группе пород были проведены физико-химические исследова-

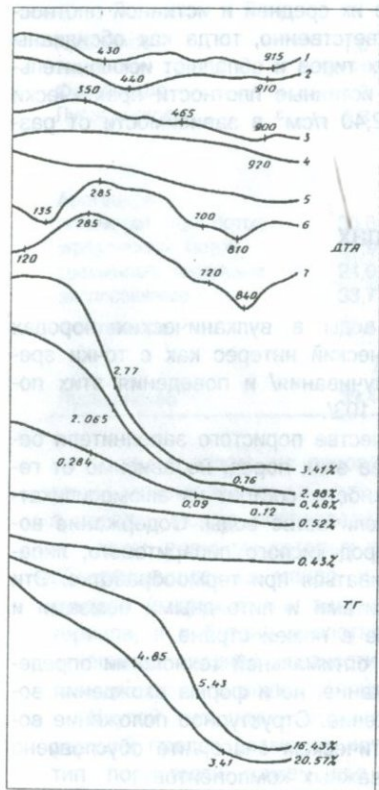


Рис. 2.15. Кривые ДТА и ТГ перлитовых пород и образцов храма Звартноц: 1) литоидная пемза, 2) перлит Арагаца, 3) обсидиан Арагаца, 4) обсидиан Арагаца (вспученный), 5) образец Звартноца, 6) раствор кладки, 7) раствор с поверхности глыбы

дования на отобранных шести наиболее характерных образцах.

Химический анализ этих образцов /табл.2.3/ показал, что они липаритового состава и из всех пород этого состава /липарты, перлиты, обсидианы, пемзы/ наиболее близки к ним оказались обсидианы.

Проведенные химический, микрохимический, петрографический, ЭПР спектрографический, ДТ анализы позволили идентифицировать эти материалы как вспученные обсидианы Артезийского /Арагацского/ месторождения.

На принадлежность вспученных обсидианов храму Звартноц указали результаты дериватографического и петрографического изучения известково-песчаных растворов, взятых с кладки храма и с поверхностей глыб /рис. 2.15/. На основании проведенных исследований по идентификации найденных в развалинах легких материалов, можно констатировать факт применения еще в VII веке в Армении вспученных обсидианов в строительстве. Вспученные обсидиановые глыбы были использованы армянскими строителями для снижения массы мертвых массивов, а, следовательно, и нагрузок на несущие конструкции. Таким образом, они облегчали массу конструкции, уменьшая одновременно концентрации напряжений, возникающих в ослабленных сечениях благодаря включению обсидиановых глыб в работу конструкции как на сдвиг, так и на сжатие.

Способность кислых вулканических стекол вспучиваться обусловлена их пористостью /как было показано в предыдущем параграфе/ и содержанием летучих. С этими параметрами тесно связан также и показатель преломления. Так, например, КОЗУ /154/ было установлено, что при нагревании обсидианов до 600-650°C показатель преломления практически не меняется.

А.А. Леонтьева /91/ показала, что при вспучивании обсидианов Артези при температуре 1000°C показатель преломления стекла претерпевает изменение в пределах четырех-пяти единиц третьего знака, что она объясняет образованием сложной развитой системы микропор, поглощающих много воздуха. Аналогичные результаты были получены и другими авторами /101, 153/.

Таблица 2.3

Химический состав образцов Звартноца

NN обр.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	п.п.п.	W
1	74,52	12,68	2,59	0,87	0,18	8,27	0,05	0,81	0,01
2	74,40	12,74	2,51	0,90	0,27	8,22	0,06	0,87	0,02
3	74,48	12,71	2,59	0,82	0,18	8,33	0,06	0,67	0,02
4	47,97	12,04	2,59	0,85	0,44	8,72	0,09	0,80	0,02
5	74,50	12,00	2,67	0,80	0,52	8,68	0,11	0,50	0,01
6	74,84	12,12	2,63	0,80	0,50	8,78	0,10	0,49	-

Для выявления механизма вспучивания и формирования поровой структуры нами были проведены исследования в световом и электронном микроскопах на наиболее характерном представителе вулканического стекла - обсидиане Артезийского месторождения.

Нагрев породы до температуры размягчения стекла, т.е. понижение вязкости, позволяет расширяться замкнутым системам под давлением содержащихся в них летучих, которые, разрушая перегородки, сливаются и тем самым вспучивают породу.

Однако, такой упрощенный механизм не совсем четко характеризует процесс вспучивания, т.к. некоторые разновидности обсидианов, например, синеватые обсидианы Цахкуняцкого хребта, лишенные этой пористости, также вспучиваются, правда, при более высоких температурах (1400°C).

Становится очевидным, что вспучивание, помимо наличия закрытой пористости, тесно связано с формой вхождения воды в структуру стекла.

Этому вопросу посвящено большое количество работ, где исследования, в основном, проведены методами термогравиметрии. ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Термогравиметрически изучались обсидианы и перлиты Армении и Азербайджана (82). Авторы в них выделяют четыре типа воды: обсидиановый - до 0,5%, реже 1%; обсидиан-перлитовый - от 1 до 2%; перлитовый - от 2 до 6%; пехштейновый - от 6 до 8% и больше, и считают, что обсидиановый тип обеспечивает вспучивание.

Т.А.Зиборова (50) с помощью ИК-спектроскопии, кроме молекулярной воды, выделяет также гидроксильную ОН-группу. По данным автора, в перлитах и обсидианах основная полоса поглощения молекул воды выражена нечетко в виде широкого плеча с основным максимумом поглощения 3450-3500 см<sup>-1</sup>, в свою очередь осложненную широким низкочастотным плечом 3200-3300 см<sup>-1</sup>. Это говорит о присутствии в обсидианах в небольших количествах, по крайней мере двух типов молекулярной воды, молекулы которой возбуждены водородными связями различной силы. Кроме того, в обсидианах получаются весьма четкие и интенсивные максимумы в области 3590-3620 см<sup>-1</sup>, соответствующие гидроксильным группам, связанным с катионами.

А.М. Бондарь и Н.Н. Михайлов (26) с помощью ПМР-спектроскопии получают данные, по которым в природных обсидианах основная масса воды растворена в стекле в виде гидроксильных групп. Жидкие включения практически не обнаруживаются с помощью ПМР.

Что касается получения данных относительно гидроксидов, связанных с катионами, возможно, что они связаны с субмикроскопическими кристаллическими образованиями, содержащими эти группы, такие, как слюды и гидрослюды, а также другие минералы, которые обнаруживаются с помощью электронной микроскопии. К такому заключению о связи некоторых типов воды с минерализацией перлитов, в частности, с цеолитами вторичного образования, приходят А.М. Бондарь и Н.Н. Михайлова (26).

С целью выяснения характера связи воды нами были также проведе-

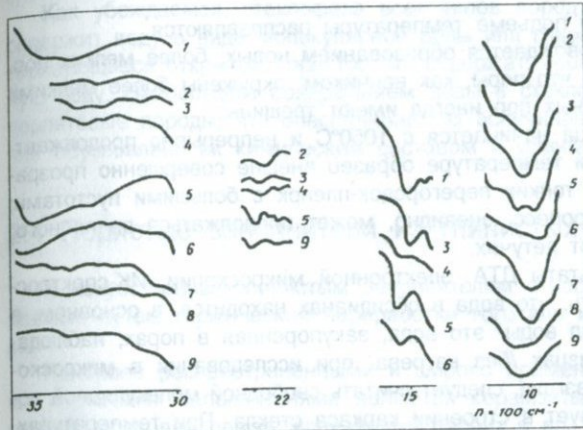


Рис. 2.16. ИК-спектры изучаемых пород: 1) туф ахавнагунский, 2) туф арктический, 3) пемза ириндская, 4) шлак кармрашенский, 5) пемза литоидная, 6) перлит арагацкий, 7) обсидиан арагацкий, 8) обсидиан арагацкий, нагретый до 950°С, 9) обсидиан арагацкий, нагретый до 1450°С.

микроскопии (рис.2.17). В качестве объекта были выбраны черные мориноподобные обсидианы Артенийского месторождения с содержанием 0,5% летучих по данным химического и термogrавиметрического анализов.

Образцы нагревались в силлитовой печи. Снимались реплики с поверхности естественного скола при температуре 500°С, 650°С, а затем через каждые 100°С до температуры 1450°С.

Как показали исследования, процесс вспучивания и порообразования протекает далеко не просто и сопровождается фазовыми изменениями. Не вдаваясь в подробности фазово-минералогических изменений, отметим лишь, что новые, более мелкие пузыри, появляются уже начиная с 750°С. Затем процесс продолжается, однако, при температуре 950-1050°С сопровождается образованием кристаллической фазы. Интенсивная кристаллизация наблюдается у образца черного обсидиана при температуре 1150°С, которая затем исчезает и начинается снова порообразование. Возможно, при этих температурах образуются метастабильные формы кристаллов, ко-

ны ИК-спектрографические исследования заполнителей (рис. 2.16.) и электронномикроскопическое исследование нагретого вулканического стекла - обсидиана (рис.2.17).

Поведение образцов при нагреве в дериватографе до температуры 1450°С не выявляет новых свойств.

Наиболее интересные данные получают при исследовании обсидианов методом электронной

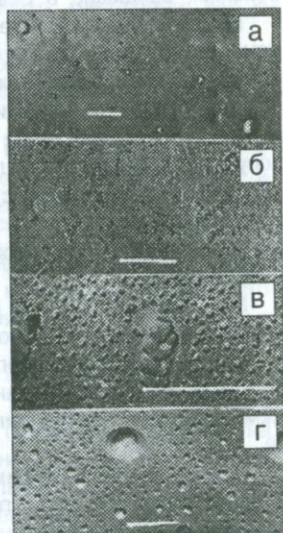


Рис.2.17. Электронномикроскопические микрофотографии реплик, полученных с поверхности нагретых обсидианов при температуре: а) 500°С, б) 750°С, в) 1050°С, г) 1450°С

тые при дальнейшем подъеме температуры расплавляются.

Процесс этот сопровождается образованием новых, более мелких пор. Замечателен тот факт, что поры, как венчиком, окружены более мелкими порами, а стенки крупных пор иногда имеют трещины.

Вспучивание образца начинается с 1050°C и непрерывно продолжается до 1450°C. При этой температуре образец внешне совершенно прозрачен, состоит из очень тонких перегородок-пленок с большими пустотами; судя по всему, этот процесс, очевидно, может продолжаться до полного освобождения стекла от летучих.

Сопоставляя результаты ДТА, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, можно заключить, что вода в обсидианах находится, в основном, в двух видах. Первый вид воды - это вода, закупоренная в порах, наблюдаемых в исходных образцах /без нагрева/ при исследовании в микроскопах. Эту воду, на наш взгляд, следует считать свободной молекулярной водой, которая не участвует в строении каркаса стекла. При температурах, начиная с 850°C, эта вода, превращаясь в перегретый пар, начинает уходить и вспучивает породу уже при 1050-1100°C. Второй вид воды - это вода, связанная с каркасом стекла. Этот вид можно разделить на два типа: I тип - непосредственно входящий в каркас стекла и II тип - вода или гидроксилы, входящие в решетку субмикроскопических кристалликов.

Первый вид воды обеспечивает вспучивание и участвует в нем, затем начинается перестройка структуры стекла и образование новых пор. Очевидно, в процессе разложения стекла участвуют и присутствующие в стеклофазе микрокристаллики, которые также содержат воду. Возможно, содержащаяся в них вода тут же поглощается расплавленным стеклом и вспучивает его. В этом процессе участвуют также гидроксильные группы, находящиеся в каркасе стекла. На это указывает вспучиваемость при высоких температурах образца синеватого обсидиана, лишённого первого вида пористости и обладающего большим количеством кристаллических микробразований.

М.Н. Малеев и А.И. Димитров /95/ проводили электронномикроскопические исследования типов воды на Джебельском перлите и пришли к заключению, что перлит этого месторождения содержит три типа воды - первый в открытых микроканалах, полостях, имеющих диаметр от 0,5 до 2,0 мкм; второй и третий типы авторы относят к растворенной в стекле воде.

Проведенные эксперименты и анализ литературных данных позволяет предположить, что, если перлиты и пемзы содержат в себе более трех видов воды, что обусловлено их трещиноватостью и наличием открытых каналов и капилляров, то само вулканическое матричное стекло /на примере обсидиана/ обладает лишь двумя типами воды - свободной - в замкнутых порах и связанной - либо с каркасом стекла, либо с решеткой микрокристаллических образований. Оба эти типа участвуют в процессе вспучивания породы, однако, в технологии вспучивания основная роль при-

надлежит первому типу.

Как убеждаемся, стеклофаза всех типов пород в той или иной мере содержит воду в виде молекулярной воды или гидроксила. Породы, характеризующиеся открытой пористостью, содержат, кроме того, адсорбированную воду. Наибольшим содержанием воды в стеклофазе характеризуются перлитовые породы, что обеспечивает их вспучиваемость. Такое содержание обусловлено их химическим составом и условиями извержения.

## 2.4 Пористые заполнители из глинистых материалов

К искусственным пористым заполнителям относятся материалы, получаемые путем термической переработки того или иного силикатного сырья.

Наиболее распространенными и широко применяемыми искусственными пористыми заполнителями являются керамзиты, аглопориты, зольный гравий, шлаковая пемза, вспученный перлит и др.

Основным сырьем для получения искусственных пористых заполнителей, кроме вспученных перлитов, являются легкоплавкие глины.

Под воздействием высоких температур происходят сложные физико-химические процессы, сопровождающиеся вспучиванием, порообразованием, а также фазовые превращения с образованием таких минералов, как шпинель, кристобалит, энстатит, гематит, кордиерит и др.

Образование стеклофазы, характер образующихся пор и минералов зависят от качества исходного сырья, технологии вспучивания и других факторов.

Глинистое сырье для производства керамзита, в основном, представлено полиминеральными глинами, что в значительной степени усложняет изучение вопросов зависимости вспучивания от минералогического состава сырья.

Наиболее оптимальными в отношении вспучивания являются те глинистые породы, в состав которых входят в больших количествах бейделлитовый гидрослюдисто-каолинитовый минералогический тип с неизменным преобладанием гидрослюды.

Наибольшей степенью вспучивания обладают глины, состоящие из гидрослюды и монтмориллонита.

А.В. Жуков /48/ по степени вспучиваемости глины подразделяют на: 1. Хорошо вспучиваемые - состоящие из смешанно-слоистых образований из гидрослюды и монтмориллонита, смеси гидрослюды и монтмориллонита и смеси гидрослюды и каолинита с преобладанием гидрослюды; 2. Удовлетворительно вспучиваемые, состоящие из гидрослюды типа иллита и кварца, гидрослюды, монтмориллонита и кальцита и гидрослюды, кварца и кальцита; 3. Слабовспучиваемые, состоящие из монтмориллонита и ферримонтмориллонита и 4. Невспучиваемые, состоящие из кварца, кальцита, гидрос-

люды, монтмориллонита и каолинита, галлуазита, монотермита, смеси каолинита с гидрослюдой, с преобладанием каолинита.

Фазово-минералогический, петрографический состав, структурно-текстурные характеристики искусственных пористых заполнителей колеблются в больших пределах. Так, например, поры в керамзите, по литературным данным, имеют сферические формы, отделены друг от друга тонкими стенками из силикатного стекла, в котором содержатся включения кварца, полевых шпатов, магнетита и других нерастворившихся минералов, содержащихся в сырье. Кроме того, в процессе обжига образуются и новые кристаллические фазы - муллит, кристобалит и другие высокотемпературные минералы.

Поры в керамзите распределяются обычно равномерно и их размеры колеблются от нескольких десятков ангстрем до 1-2 мм. Плотность стекловидной массы керамзита составляет от 2300 до 2700 кг/м<sup>3</sup>, т.е. того же порядка, что у обычных вулканических стекол алюмосиликатного щелочно-го состава. Средняя плотность в куске колеблется в больших пределах - от 200 до 1400 кг/м<sup>3</sup>.

Аглопориты получают путем термической переработки шихты, приготовленной из глинистых пород и отходов от добычи, переработки и сжигания различных видов угля. В результате термообработки шихты получают стекловатые, пористые материалы, фазово-минералогический состав которых зависит от исходных материалов и режима термообработки. Обычно кристаллическая фаза в них представлена кварцем, магнетитом, а в случаях высокого содержания оксидов кальция и магния образуется и анортит.

В зависимости от кислотности исходного материала поры могут быть и закрытого характера.

Как указывает И.А. Иванов /51/, между неорганической частью угля и минералогическим составом золы имеется прямая зависимость. По его мнению с повышением температуры глинистое вещество проходит несколько стадий преобразования.

Из искусственных пористых заполнителей нами были исследованы керамзиты Лианозовского, Бескудниковского, Бакинского кирпичного, Дрезденского заводов и керамзит, полученный на Парсуковской глине, именуемой КЖИ-35, а также аглопориты.

Внешне все керамзиты обладали коричневато-красноватой оплавленной коркой. В изломе они представляли собой черновато-бурые пористые массы. В иммерсионных препаратах в них обнаруживается различное содержание минералов как первичной, так и вторичной генерации. Из последних наиболее часто встречается муллит. Степень закристаллизованности у этих образцов различна, и показатель светопреломления стеклофазы колеблется в больших пределах - от  $N = 1,537$  до 1,560. Наибольшими колебаниями показателя преломления аморфизированной глины отличается керамзит лианозовского завода -  $N$  колеблется от 1,544 до 1,560.

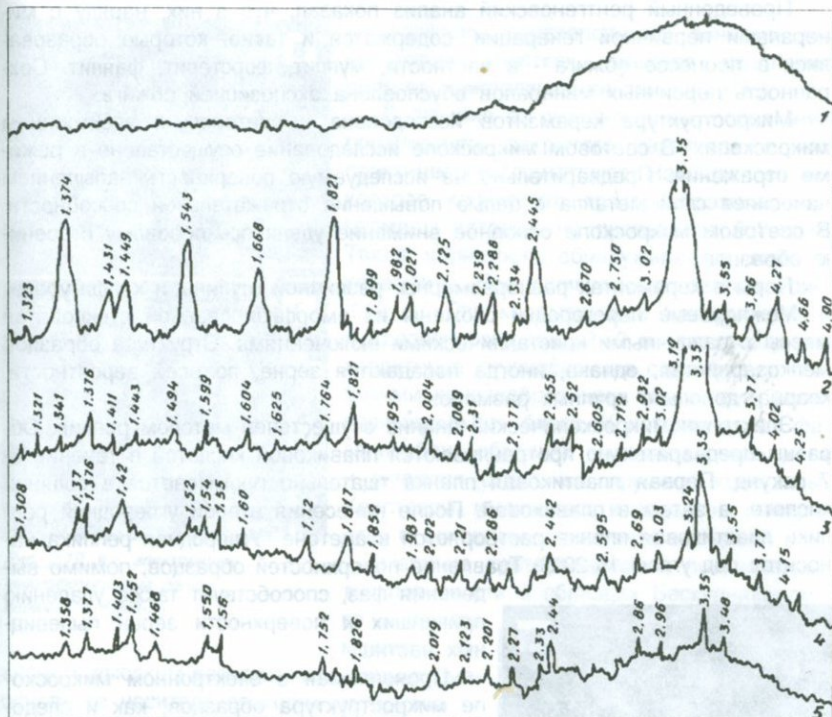


Рис. 2.18. Рентгенограммы керамзитов 1. Лианозовского, 2. Бескудниковского, 3. Бакинского, 4. Дрезденского, 5. КЖИ-35

Химический состав керамзитов также почти одинаков (табл.2.4.). Отличается по высокому содержанию  $\text{SiO}_2$  керамзит Бескудниковского завода. Содержание кремнезема в нем доходит до 75,34%. Такое высокое содержание объясняется наличием в сырье большого количества кварца (рис. 2.18).

Таблица 2.4  
Химический состав керамзитов

NN проб	W	п.п.п.	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{SO}_3$	$\text{F}_2\text{O}$
1	0,10	-	58,22	25,60	3,73	6,03	1,89	0,57	3,96
2	0,10	-	75,34	16,41	2,43	1,03	0,77	0,16	3,86
3	0,06	-	58,91	23,97	4,07	5,68	1,80	0,35	5,22
4	0,20	0,48	58,68	28,82	4,22	1,05	1,80	1,89	3,06
5	0,07	-	58,94	27,72	4,07	3,48	1,76	0,50	3,53

Керамзиты: 1) Лианозовского, 2) Бескудниковского, 3) Бакинского, 4) Дрезденского заводов, 5) на Парсуковской глине, КЖИ-35.

Проведенный рентгеновский анализ показал, что в них, наряду с минералами первичной генерации, содержатся и такие, которые образовались в процессе обжига - в частности, муллит, форстерит, фаялит. Сохранность первичных минералов обусловлена экспозицией обжига.

Микроструктура керамзитов исследована в световом и электронном микроскопах. В световом микроскопе исследование осуществлено в режиме отражения. Предварительно на исследуемую поверхность напылением наносился слой металла с целью повышения отражательной способности. В световом микроскопе основное внимание уделялось поровому строению образцов.

Поры в керамзитах разноразмерны, различной глубины и конфигурации. Межпоровые перегородки сложены из аморфизированной стекловатой массы с различными кристаллическими включениями. Структура образцов мелкозернистая, однако, иногда попадаются зерна, по всей вероятности, кварца, довольно крупных размеров.

Электронномикроскопический анализ осуществлен методом реплик. Образцы предварительно протравливаются плавиковой кислотой в течение 5-7 секунд. Первая пластиковая пленка тщательно промывается в соляной кислоте, а затем в плавиковой. После нанесения второй углеродной реплики пластиковая пленка растворяется в ацетоне. Углеродная реплика наносится под углом 15-20°C. Травление поверхностей образцов, помимо выделения фаз, способствует также удалению прилипших к поверхности зерен пылевидных частиц.

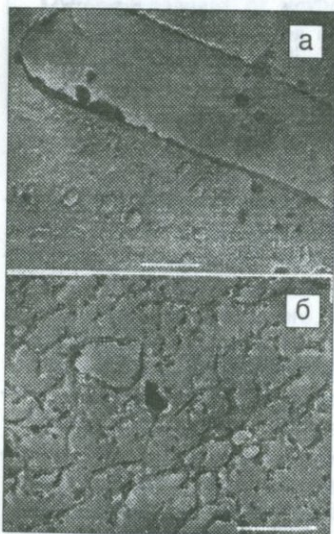


Рис. 2.19. а,б. Электронные микрофотографии реплик керамзита Бакинского кирпичного завода.

Проявляемая в электронном микроскопе микроструктура образцов, как и следовало ожидать, весьма разнообразна. Керамзит Бакинского кирпичного завода содержит множество мелких кристалликов, наряду с хорошо оформленными, довольно крупных размеров, кристаллами /рис. 2.19 а,б/. В стеклофазе образца наблюдается множество центров кристаллизации, выраженных в виде мельчайших изометрических зародышей. Все они распределяются на границах раздела фаз /рис.2.19 б/.

Керамзит, полученный из парсуковской глины /КЖИ-35/, характеризуется более стекловатой структурой. Кристаллические включения немногочисленны и имеют весьма малые размеры. Наблюдаются зерна с оплавленными краями. Для них характерна также блочная структура /рис. 2.19 в,г/. Крупные блоки создают натечную текстуру

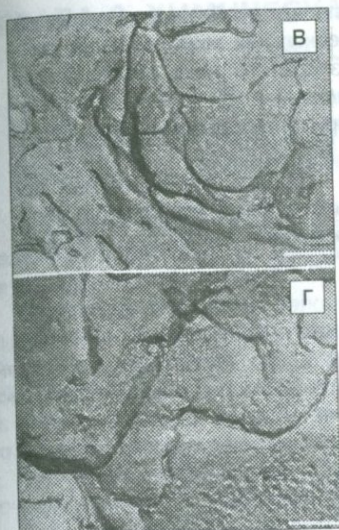


Рис. 2.19. в, г. электронные микрофотографии реплик керамзита КЖИ-35

можно объяснить высоким содержанием кремнеземного носителя вязкости материала.

Таким образом, как показали исследования, все керамзиты представляют собой стекловатые материалы с тем или иным содержанием кристаллической фазы. Наличие множества микротрещин и микроканалов обуславливают их высокую удельную поверхность.

Порообразование в керамзитах осуществляется, в основном, за счет выгорания органических веществ, разложения карбонатов, содержащихся в глинистом веществе, и частично за счет конституционной воды глинистых материалов. При этом в керамзитах образуется множество равномерно распределенных макропустот, перегороденных стеклообразной, аморфизованной массой. Такое сотовидное, ячеистое строение обеспечивает их низкую среднюю плотность. По своему характеру эту порис-

и разделены каналоподными линиями. На некоторых участках имеются скопления центров кристаллизации /рис. 2.19 в./.

В отличие от вулканогенных пород микропористость закрытого характера в них практически отсутствуют. Наблюдается некоторое количество кратерообразных пор, размеры которых не превышают 0,1 мкм. Такая пористость обнаруживается лишь в керамзите Бескудниковского завода /рис. 2.19 д./ Для керамзитов и Бескудниковского и Дрезденского /рис. 2.19 е./ заводов, так же характерна крупноблочная структура, с глубокими каналоподными трещинами, разделяющими эти блоки. Кристаллическая фаза в обоих образцах выражена слабо, хотя и имеются отдельные крупные кристаллы. Кристаллы, имеющиеся в исходном материале, в основном, оплавлены по краям.

Наличие кратероподобной псевдозакрытой пористости в образцах Бескудниковского завода

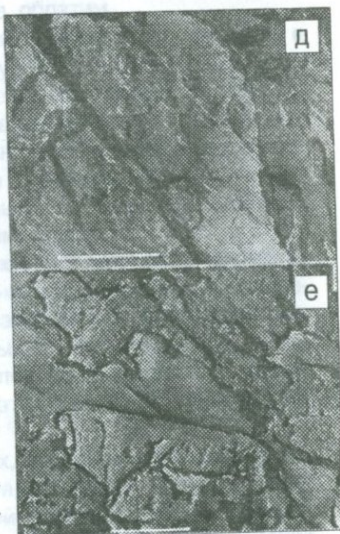
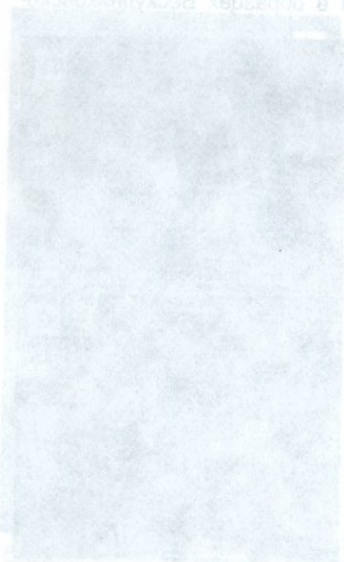


Рис. 2.19. д, е. Электронные микрофотографии реплик керамзитов: д) Бескудниковского, е) Дрезденского заводов

тость можно отнести к закрытому типу с крупными ячейками, размеры которых колеблются в больших пределах /от нескольких мкм до долей см/.

Пористость вулканогенных заполнителей закрытого типа, образованная вследствие высокой вязкости расплава и наличия воды в ней из-за размеров /менее мкм/ обнаруживается лишь при электронномикроскопическом анализе.

Именно из-за малых размеров закрытая пористость вулканогенных пород практически не влияет на среднюю плотность, тогда как средняя плотность керамзитов полностью зависит от образования замкнутых, изолированных объемов.



## ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

### 3.1 Строение стеклофазы заполнителей и природа их химической активности

Структура вулканического стекла частично формируется до выхода магматического расплава на дневную поверхность и продолжается в процессе извержения.

Изучаемые в качестве заполнителей бетона вулканогенные породы, обладающие химической активностью, т.е. свойством взаимодействовать с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , представляет собой многофазовый пористый материал, в котором содержание стеклофазы составляет от 60 до 70% - в туфах и от 95 до 97% - в пемзах кислого, липаритового состава. Вулканические шлаки по содержанию стеклофазы занимают промежуточное положение.

Основная масса породы, будучи представлена алюмосиликатным щелочным стеклом, подчиняется законам строения стекла.

Для стеклообразных систем характерно аморфное строение и то, что они являются переохлажденными расплавами, обладающими в результате повышения вязкости, механическими свойствами твердых тел. Процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное обратим.

Многочисленные эксперименты по изучению физических свойств и структуры кварцевого стекла привели к выводу, что расплав кремнезема представляет сплошную пространственную решетку, состоящую из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Не существует принципиальной разницы между структурной расплавленного кремнезема и структурой кремнезема в застывшем состоянии. По этим представлениям в расплаве кремнезема должны существовать агрегаты  $(\text{SiO}_2)_n$ , подобные которым, но большего размера, должны сохраняться в затвердевшем кварцевом стекле.

Эксперименты по изучению вязкости силикатного расплава показали, что вязкость расплава понижается с уменьшением содержания кремнезема /базальтовый расплав/. Фундаментальные изменения в силикатной сетке наблюдается при введении оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. При этом воздействие оксидов металлов оценивается как разрушение кремнекислотной сетки. На основании этих данных предложена теория дискретных ионов /158/.

Ионы, находящиеся в силикатных расплавах, по своей подвижности делятся на две группы: I- калия, натрия, кальция, магния; II- кремния, алюминия. Коэффициенты диффузии ионов первой группы почти на порядок больше коэффициентов диффузии ионов второй группы. С точки зрения структуры эта разница объясняется размерами ионов и долей ковалентной связи  $\text{Me}-\text{O}$ . Ионы первой группы обладают высокой подвижностью,

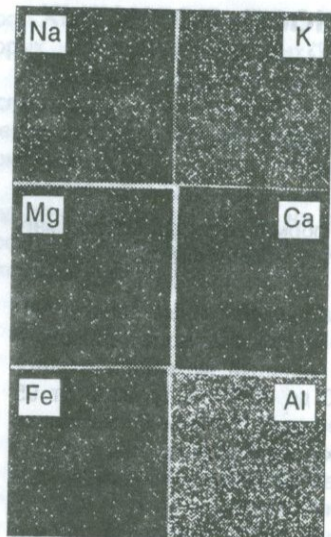


Рис. 3.1. Распределение элементов в вулканическом стекле по микрозондовому анализу.

тогда как ионы алюминия и кремния образуют мало подвижные кремнекислородные комплексы.

В вулканических стеклах, имеющих, в целом, довольно постоянный химический состав, как показали исследования с помощью электронного микрозондирования, катионы распределены весьма неравномерно /рис. 3.1/. К этим катионам и приспосабливаются кремнекислородные радикалы в виде тетраэдров или октаэдров, в зависимости от величины катиона /24/.

Такое локальное отклонение от среднего состава по сортам атомов и их химическим связям обуславливает ликвирование, т.е. разделение несмешивающихся стеклофаз, создавая тем самым микро неоднородности химического характера.

Процессы ликвации характерны для стеклообразного состояния. С этими явлениями мы сталкивались при электронномикроскопическом исследовании микроструктур как одно- и двухкомпонентных искусственных, так и многокомпонентных природных стекол. Для природных стекол явления ликвации усугубляются особенностями процессов их образования /рис. 3.2/. Кроме того, возникновению неоднородностей в каркасе стекла, как показано в /46/, способствует и замещение катионов, неизбежно имеющее место как в магматическом очаге, так и в процессе извержения. Замещение катионов сопровождается их перемещением в структуре, что создает напряжения непосредственно в  $\text{SiO}_4$  тетраэдрах. При более высоких температурах и наличии воды атомы кислорода, общие для двух тетраэдров, находятся под особым напряжением и испытывают воздействие со стороны ионов  $\text{H}^+$ , образовавшихся при диффу-

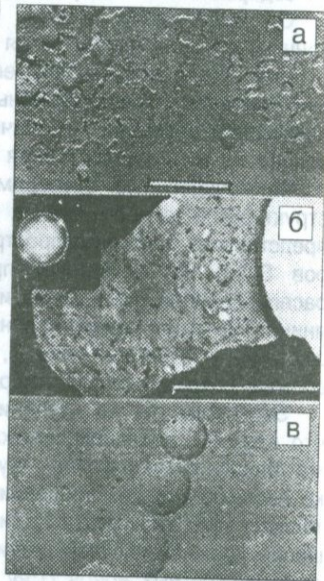


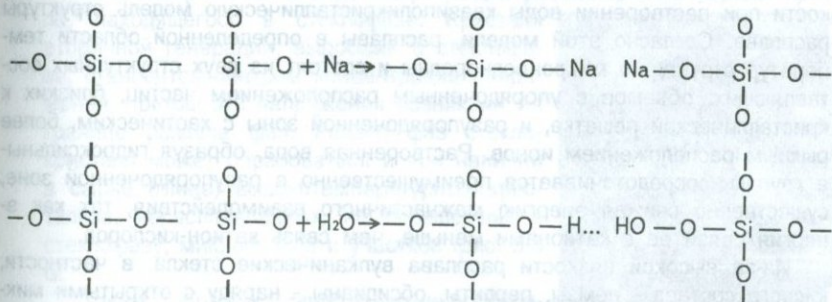
Рис. 3.2. Электронные микрофотографии реплик вулканического стекла: а) ионное травление; ликвационные обособления; б) утоншенный образец, наличие упорядоченных фаз; в) травление плавиковой кислотой, шарообразные обособления

зии воды с поверхности материала. Подвижность водорода в расплаве весьма высокая и почти в 1000 раз больше, чем у воды в кварцевом стекле. Показано, что растворение водорода в кварцевом стекле приводит к образованию гидроксильных групп /90/. К образованию гидроксильных групп приводит и растворение воды, но механизм растворения водорода в воде различен, о чем можно судить по различию коэффициентов диффузии.

Исследования в расплаве системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  при  $1400^\circ\text{C}$  /104/ показали, что коэффициент диффузии водорода на порядок больше, чем ионов  $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ . С такой скоростью не может перемещаться группа  $\text{OH}$ . Предполагается, что водород перемещается в виде протона.

Появление воды в расплаве приводит к более сильному разрушению кремнекислородных комплексов, о чем свидетельствует сильное снижение вязкости. Схема происходящего разрыва кремнекислородных связей при добавлении воды, щелочноземельных и щелочных элементов представляется одинаковой:

В результате этого общий кислород превращается в группу  $\text{OH}^-$ , занимающую вершину одного из тетраэдров  $\text{SiO}_3\text{OH}$  (гидроксилирование), а



другой тетраэдр при этом остается неполным: вершина, ранее занимаемая общим кислородом, пустует.

Наличие в вулканических стеклах групп  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  и молекулярной воды отмечают многие исследователи. Так, например, в /103/ показано, что вода входит в твердое стекло в виде молекулярной воды и гидроксила  $\text{OH}$  который связан водородной связью не с молекулами воды, а с ближайшим кислородом алюмокремнекислородных тетраэдров. Группы  $\text{OH}^-$  вызывают изменение энергии колебаний в системе  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$  и возникновение в каркасе напряженных молекулярных группировок. Нами  $\text{OH}^-$  группировки были обнаружены даже в нагретых до температуры испучивания образцах перлитов и обсидианов. Как отмечает Д. Брек /27/, напряжения и избыток отрицательного заряда появляются при замещении кремния алюминием, который может быть нейтрализован дополнительным положительным ионом щелочного или щелочноземельного металла.

Создающиеся микронеоднородности, образующиеся в результате вышеописанных процессов, можно отнести к химическому типу /67/.

Другой тип микронеоднородностей, встречающийся в рентгеноаморфных вулканических стеклах - неоднородности структурного характера /65, 66/. Неоднородностями структурного характера мы называем локальные геометрически упорядоченные области, имеющие некоторую протяженность /67/. Эти упорядоченные области, хоть и ближнего порядка /30-40 нм/, можно считать минеральными мотивами, из которых слагается каркас стекла, но из-за резкого и быстрого охлаждения или изменения условий кристаллизации минерала, рост кристалла прекращается и упорядоченная зона остается в виде кристаллического зародыша, с которого, однако, получают микродифракционные картины, поддающиеся идентификации /рис. 3.2.б/.

Образованию микронеоднородностей структурного характера способствует также и растворенная в расплаве вода. Растворенная вода вблизи ликвидуса примерно в 1,5 раза снижает вязкость расплава. Незначительное количество воды /0,04-0,07 масс %/, растворенное в этих условиях, не может в заметной степени разукрупнить алюмокремнекислотные комплексы. Поэтому авторы /118/ привлекают для объяснения изменения вязкости при растворении воды квазиполикристаллическую модель структуры расплава. Согласно этой модели, расплавы в определенной области температур структурно микронеоднородны и состоят из двух структурных составляющих: объемов с упорядоченным расположением частиц, близких к кристаллической решетке, и разупорядоченной зоны с хаотическим, более рыхлым расположением ионов. Растворенная вода, образуя гидроксильные группы, сосредоточивается преимущественно в разупорядоченной зоне, существенно снижая энергию межчастичного взаимодействия, так как энергия связи ее с катионами меньше, чем связь катион-кислород.

Из-за высокой вязкости расплава вулканические стекла, в частности, кислого состава - пемзы, перлиты, обсидианы - наряду с открытыми микropорами, микроканалами и микротрещинами, содержат множество закрытых пор. Поры эти заполнены различными эманациями, имеющимися в магматическом очаге. По сравнению с плотностью основной массы плотность содержимого закрытых пор настолько мала, что их можно считать просто пустотами, которые, нарушая сплошность среды, создают микронеоднородности физического характера /рис.3.2/.

Содержание в магматическом расплаве множества химических элементов, высокий градиент температуры и давления в очаге, и, как следствие, неравномерное распределение газов и водяного пара, предопределяет неоднородность строения вулканического стекла.

Все вышеизложенные явления приводят стеклофазу в напряженное состояние, из которого она стремится перейти в термодинамически более устойчивое кристаллическое состояние.

На основании проведенных микроструктурных исследований, в первом приближении можно констатировать, что стеклофаза вулканогенных пород

обладает, по крайней мере, тремя видами неоднородностей - химической, структурной и физической, которые, несомненно, приводят систему в напряженное состояние. Эти микронеоднородности и зоны их переходов становятся центрами концентрации напряжений, повышающих химическую активность стекла /68/.

Аналогичными микронеоднородностями обладает и стеклофаза искусственных пористых заполнителей. По данным Иванова И.А. и Макридина Н.И. /53/, существенные внутренние напряжения возникают в процессе производства искусственных пористых заполнителей в результате температурного градиента и неоднородности структуры. Степень закристаллизованности аглопоритов зависит от режима твердения. По мнению этих авторов, в процессе охлаждения устанавливается нестационарное температурное поле. Объемные деформации, которые они измеряли с помощью во-допоглощения, неравномерны для наружных и внутренних слоев.

Микротрещины, возникающие в поверхностном слое керамзита в результате микронапряжений, выявляются при их исследовании в электронном микроскопе с помощью реплик /рис. 3.3/.

Микронапряжения в виде микротрещин развиваются с вершин кристалла, находящегося в стеклофазе. Кристалл вторичной генерации, выросший в стеклофазе, становится центром концентрации напряжений, притом эти напряжения возникают на границе раздела фаз. Раздел фаз стеклокристалл может образоваться и при наличии в сырье (глине) высокотемпературных кристаллов, нерасплавленных, не перешедших в стеклофазу, микроблоков и участков /рис. 3.3 б/.

Таким образом, электронномикроскопические исследования позволили обнаружить подобие в строении стеклофазы природных и искусственных заполнителей, а также подобие факторов, обуславливающих их химическую активность /В рассматриваемом случае - способность взаимодействовать с гидроксидом кальция/.

В бетонной смеси, как известно, протекают реакции гидратации минералов цемента, в результате которых образуются гидроксид, гидросиликаты и гидроалюминаты кальция. Как исходные клинкерные минералы, так и гидратные новообразования подчиняются кристаллохимическим законам строения силикатов. В этих системах кремнекислородны-

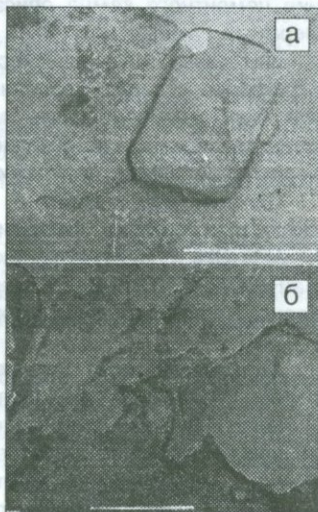


Рис. 3.3. а,б. Электронные микрофотографии реплик керамзитов:

а. Микротрещины на границе стеклофазы и кристалла вторичной генерации /керамзит Дрезденского завода/;

б. Кристаллы первичной генерации в стеклофазе керамзита Бакинско-го кирпичного завода.

е радикалы приспособляются к катионам.

Процесс гидратации протекает по сложной схеме и, как указано в /121/, эти реакции обеспечиваются разрывом связей  $\equiv \text{Si-O-Ca}$  с выделением в раствор  $\text{Ca}^{++}$ . Разрыв связей силикатов кальция происходит благодаря протонизации связи  $\text{Ca=O}$ . При этом происходит обеднение поверхности частиц атомами кальция и формируется аморфизированный гидросилированный слой, обогащенный гидросилированными силикатными ионами. Не вдаваясь в подробности сложного кристаллохимического механизма гидратации, отметим, что из всего множества гидратных новообразований особое место занимает гидроксид кальция, который собственно и вступает во взаимодействие с реакционноспособными компонентами стеклофазы - кремнеземом и глиноземом /146/.

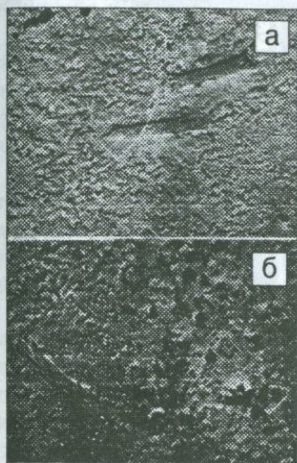
Известно, что с началом гидратации идет разложение  $\text{C}_3\text{S}$  с выделением ионов кальция, которыми обогащается раствор. Насыщение жидкой фазы ионами кальция приводит к остановке гидратации, которая продолжается до тех пор, пока не начинает выделяться из раствора портландит -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  /115/.

Строение портландита и его кристаллохимическая роль в формировании цементного камня описана в /137/, где говорится о возможных изоморфных замещениях  $(\text{OH})^{4-}$  дискретными  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{AlO}_4^{4-}$  и  $\text{FeO}_4^{4-}$ . Активные ионы кальция, находящиеся в жидкой фазе бетона контактирует непосредственно с зерном заполнителя - алюмосиликатным щелочным стеклом. Как было отмечено выше, микрогетерогенное стекло находится в напряженном состоянии и обладает множеством активных выходов на поверхности /свободными зарядами/.

Сильный ион кальция в жидкой фазе через водородную связь может легко присоединить имеющиеся в стекле готовые анионы  $\text{SiO}_3\text{OH}^{3-}$  или  $[(\text{SiAl})\text{O}_3\text{OH}]^{3-}$ . Примером такого гидросиликата может служить афвиллит -  $\text{Ca}(\text{HSiO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  /114/. Примером другого минерала, образующегося в растворяемой составляющей бетона на активных песках, - это гидрогеленит  $\text{C}_2\text{ASH}_8$ .

Связывание иона кальция с кремнеземом и глиноземом стеклофазы породы, на наш взгляд, объясняет явление лучшей гидратации клинкерных минералов в зоне контакта с вулканогенным заполнителем. В жидкой фазе ионы кальция могут через водородную связь соединяться непосредственно с имеющимися в стеклофазе готовыми анионами  $[\text{O}_2\text{Si}(\text{OH})_2]^{2-}$ ,  $(\text{O}_3\text{SiOH})^{3-}$  и одновременно гидроксид кальция может вступать во взаимодействие с алюмокремнекислородными радикалами, находящимися под особым напряжением. Эти процессы требуют выделения в жидкую фазу новых порций ионов кальция, т.е. более полного и глубокого протекания реакций гидратации.

Процессам взаимодействия и повышению активности вулканогенных заполнителей способствует также наличие в них группировок  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ , которым отводится немаловажная роль в процессах гидратации цемента



*Рис. 3.4. Электронные микрофотографии реплик с поверхности обсидиана:*

- а) хранившегося 3 месяца в насыщенном растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;*  
*б) извлеченного из 20-летнего бетона.*

/97, 121, 122/. Роль этих группировок особенно сильно проявляется при гидротермальной обработке бетона. По данным /44/ количество протонов и, соответственно, гидроксиллов в  $1 \text{ см}^3$  при температуре  $90^\circ\text{C}$  составляет  $1,4 \cdot 10^{14}$ . Как мы убедились, все вулканические породы в той или иной степени содержат воду двух типов - молекулярную и в виде гидроксила (рис. 2.16).

С целью получения данных о процессах, протекающих на поверхности заполнителя при взаимодействии с гидроксидом кальция было проведено электронномикроскопическое исследование вулканического стекла, помещенного в насыщенный раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а также вулканического стекла, извлеченного из бетона 20-летнего возраста. Поверхность вулканического стекла, помещенного в насыщенный раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , уже через 28 суток покрывается ямками травления, а через три месяца на поверхности появляются вытравленные зоны, морфологически соответствующие игольчато-волоконистым гидросиликатам кальция /рис. 3.4 а/. Аналогичная картина наблюдалась и на

поверхности заполнителя, извлеченного из бетона 20-летней давности /рис. 3.4 б/.

Электроннографическое изучение суспензионных препаратов позволило идентифицировать  $\text{C}_2\text{SH}$ , ксонотлит, афвиллит, тоберморит,  $\text{C}_3\text{AH}_6$  и др.

Исходя из характера изменения поверхности стекла и качества новообразований, можно предположить, что реакции стеклофазы с гидроксидом кальция протекают и топохимически.

Микронзондовый анализ зоны контакта литоидной пемзы с гидроксидом кальция был проведен с целью получения данных об ионном обмене. Пластина литоидной пемзы, затворенная в извести, хранилась в воздушно-влажных условиях в течение 8 лет. В зоне контакта наблюдается довольно интенсивный обмен ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Глубина взаимного проникновения составляет порядка 1,5-3,0 мкм (рис. 3.5).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно констатировать, что проявляемая вулканогенными пористыми заполнителями химическая активность обусловлена их петрогенезисом, наличием в них стеклофазы, особенностями строения и микронапряженным состоянием ее. Проявлению химической активности способствует также развитая удельная поверхность пористых пород и наличие в стеклофазе пород молекулярной воды и гидроксиллов /68/. Что же касается искусственных пористых за-

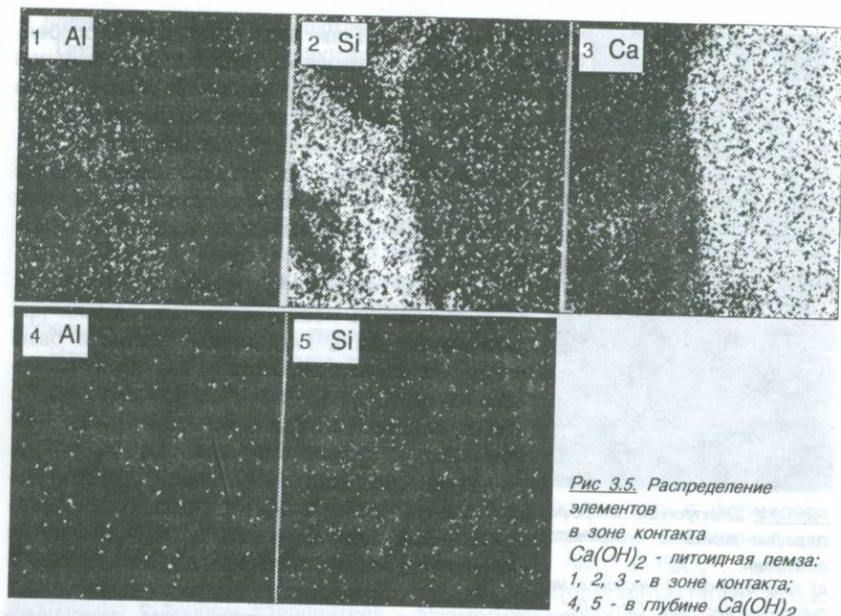


Рис 3.5. Распределение элементов в зоне контакта  $\text{Ca(OH)}_2$  - литоидная цемент: 1, 2, 3 - в зоне контакта; 4, 5 - в глубине  $\text{Ca(OH)}_2$

полнителей, то их активность предопределяется качеством сырья и технологией производства. Здесь также имеет место микронапряженное состояние стеклофазы и высокая удельная поверхность.

### 3.2. Количественная оценка активности заполнителей

Взаимодействие активных составляющих вулканогенных заполнителей с выделяющимся при гидратации цемента гидроксидом кальция способствует повышению прочности сцепления компонентов бетона, его физико-технических свойств. Однако, при этом снижается щелочность бетона, что отрицательно отражается на сохранности стальной арматуры в железобетонных конструкциях, так как бетон и, в первую очередь, его щелочность являются защитной средой для арматуры.

Понижение щелочности бетона происходит также в результате карбонизации, под воздействием углекислого газа, т.е. под воздействием внешних факторов [72].

Снижение щелочности бетона в результате взаимодействия гидроксида кальция с активными заполнителями можно отнести к внутреннему типу факторов.

Здесь мы рассмотрим внутренние факторы, снижающие щелочность бетона, в зависимости от вида используемого заполнителя и вопросы коли-

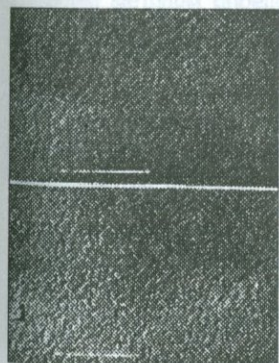
чественной оценки величины проявляемой заполнителями активности.

Количественная оценка этой величины приобретает весьма важное значение в связи с индустриализацией производства железобетонных конструкций в условиях повышенных температур. Химическая активность пород в условиях повышенных температур повышается и снижение щелочности протекает довольно интенсивно.

С другой стороны, массовое внедрение в строительство монолитного домостроения, в частности, в зоне землетрясения в Армении усугубляет необходимость количественной оценки величины активности. Это позволит подбирать заполнители дифференцированно, в зависимости от назначения изделия и условий эксплуатации.

Для количественной оценки величины активности заполнителей в настоящее время существует несколько методик. Ускоренные методики определения активности основаны на измерении изменения концентрации известкового раствора при температурах 95-100°C, т.е. при температурах, принятых в заводской технологии. Изменение концентрации раствора приписывается связанному песком количеству гидроксида кальция. Однако, необходимо отметить, что такой подход вносит определенные погрешности, связанные как с понижением концентрации известкового раствора при нагреве, так и с тем фактором, что не учитывается активность стеклянной посуды, в которой проводится опыт. С целью выявления участия стеклянной посуды в опыте, был проведен "холостой опыт", т.е. в стеклянной посуде без песка раствор нагревателя до температуры 95-100°C в течение нескольких часов. Затем различные участки

стекла посуды изучались в электронном микроскопе. Исследование проводилось методом одноступенчатых углеродных реплик, обволакивающих реплик и суспензий. Одноступенчатые реплики снимались с предварительно промытой в соляной кислоте поверхности для удаления новообразований. Псевдореплики были получены с материала, соскобленного с поверхности стекла. Тот же материал был использован для получения суспензионных препаратов. В этих случаях в качестве стандарта использовался алюминий, который напылялся на высушенную суспензию. Реплики, полученные со стенки сосуда, показали на наличие равномерно распределенных по всей поверхности стекла следов травления в виде неглубоких ямок приблизительно одинаковых размеров /рис. 3.6, 3.7/.



*Рис. 3.6. Электронные микрофотографии реплик с поверхности стекла посуды "холостого опыта"*

Участки посуды, не контактировавшие с известковым раствором, имеют абсолютно гладкую поверхность, без каких-либо структурных (непротравленное стекло). Различные участки были прот-

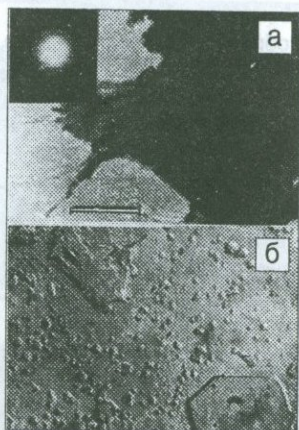


Рис. 3.7. а) Электронная микрофотография суспензионного препарата продуктов реакции  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  со стеклом посуды и микроэлектронграмма; б) микрофотография стекла посуды, отраженный свет, ув. 340х

равлены неодинаково, что можно объяснить, очевидно, градиентом температуры.

Суспензионный препарат и псевдореплика, снятая с него, были исследованы с целью обнаружения новообразований и их оценки /рис. 3.7/ в режиме дифракции. Идентификация микроэлектронграмм показала на наличие следующих новообразований:

$\text{CSHA} - \text{cd}/\text{\AA} - 3,81; 3,00; 2,47; 1,90; 1,86.$

$\text{C}_2\text{SHB} - \text{cd}/\text{\AA} - 4,08; 3,52; 2,76; 2,63; 2,26; 2,06; 1,88; 1,75; 1,57.$

Как показало исследование, процессы взаимодействия раствора гидроксида кальция со стеклом посуды при нагревании протекают довольно интенсивно, новообразования представлены в виде гидросиликатов кальция.

В иммерсионных препаратах были обнаружены  $\text{C}_2\text{HA}$  с  $N=1,620$ . Для правильной оценки величины активности песков в АрмНИИСА, в секторе физико-химических исследований была разработана методика определения активности заполнителя /69, 70/, по которой вна-

чале определяются реакционноспособные компоненты заполнителя - кремнезем и глинозем, а затем рассчитывается количество миллиграммов  $\text{CaO}$ , связанных одним граммом заполнителя.

Эта методика, как и "флорентийская" /92/, основывается на нерастворимости пуццолан в разбавленной соляной кислоте с плотностью 1,12 и растворимости в ней продуктов реакции между известью и пуццоланами. Но в отличие от "флорентийской" методики, исследуются не затвердевшие при нормальных условиях смеси из тонкомолотых пород и извести в возрасте 28 суток и более, а водные суспензии из песка и извести. Причем, водные суспензии подвергаются тепловому воздействию, что значительно ускоряет и интенсифицирует протекание реакций взаимодействия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с кремнеземом и глиноземом, что позволяет определить активность песков и его отдельных фракций в условиях пропарки.

Методика заключается в следующем: смеси из 5 г исследуемой фракции песка и 7 г гашеной помещают в коническую колбу и заливают 100 мл дистиллированной воды. Параллельно проводят "холостой опыт" - в коническую колбу насыпают 7 г извести и заливают 100 мл воды. Колбы с суспензиями помещают в водяную баню и кипятят в течение 7 часов. После охлаждения, прибавления соляной кислоты, 10 мин перемешивания электромешалкой и фильтрации, определяют в фильтрате кремнезем и глинозем, связанные с  $\text{CaO}$  в виде гидросиликатов и гидроалюминатов каль-

ция. Количество же связанного СаО рассчитывается, исходя из образованных различных гидросиликатов кальция с примерным соотношением  $C/S=1,25$  и кубического шестиводного гидроалюмината кальция. Эти новообразования были обнаружены нами петрографическим, термическим, рентгеновским и электрономикроскопическим анализами затвердевших извещково-песчаных смесей /72/.

На основании этого получается, что 1 г кремнезема связывает 1,17 г СаО, а 1 г глинозема -1,65 г. СаО. Активность рассчитывается по формуле:  $A = \frac{1,17(a-a') + 1,65b}{g}$

где А - активность мг СаО/г заполнителя;

а - количество  $SiO_2$ , мг;

а' - то же, при "холостом опыте", мг;

б - количество  $Al_2O_3$ , мг;

g - навеска заполнителя, г.

Преимуществом предлагаемого способа является возможность полного выявления химической активности заполнителя, т.к. благодаря избытку извести в жидкой фазе раствор  $Ca(OH)_2$  всегда насыщенный. Кроме того, погрешность, вносимая активностью стекла посуды, поддается учету и составляет примерно 5%.

По предлагаемому способу можно определить активность любой фракции пористых песков в обычной химической лаборатории, где с достаточной точностью проводится анализ цементов.

Этим методом определялась реакционная способность, т.е. химическая активность песков литоидной пемзы, ахавнатунского туфа, кармрашенского шлака фракций 0-5 мм, 0-0,14 мм, 0-0,08 мм, а также активность песков с одинаковой, искусственно подобранной удельной поверхностью с  $S_{уд}=1500 \text{ см}^2/\text{г}$ . Для сравнения исследовался и кварцевый песок. Предварительно определялся зерновой состав песков вулканического происхождения, как естественных, так и дробленных в соответствии с ГОСТ 8736-77. Определялась также удельная поверхность рабочих проб песка и его отдельных фракций.

Удельные поверхности песков фракций 0-5 мм и отдельных составляющих фракций определялись при помощи пневматического поверхностомера. Кроме того, удельная поверхность мелких пылевидных фракций измерялась на приборе ПСХ-2.

При определении групп песков по модулю крупности  $M_k$  в соответствии с ГОСТ 8736-77 выяснилось, что пески указанных месторождений фракции 0-5 мм относятся к разным группам; песок литоидной пемзы по  $M_k=2,3$  относится к среднему, по остатку на сите - 0,63 - к крупному. Песок ахавнатунского туфа относится к крупному по обоим показателям, а пески шлака и арктического туфа - к средним. Таким образом, исследованные пески были разными по зерновому составу и отличались по удельной поверхности.

Наибольшей удельной поверхностью обладал песок фракции 0-5 мм литоидной пемзы и арктического туфа, затем кармрашенского шлака и наименьшей - ахавнатунского туфа.

Что касается песка ахавнатунского туфа, то его крупные фракции и песок 0-5 мм обладают самыми низкими показателями Суд. из четырех исследованных пород, а пылевидная фракция этого песка мельче таковой кармрашенского шлака. Это объясняется большой пористостью шлака и менее развитой поверхностью материала. По величине удельной поверхности пески с равным искусственно подобранным зерновым составом расположились в том же порядке, что и естественные. Только разница в величинах удельных поверхностей сократилась /табл. 3.1/.

Высокое значение Суд. песка литоидной пемзы и арктического туфа - порядка 1000 см<sup>2</sup>/г - объясняется наличием в них большого количества пылевидных фракций 0-0,14 мм.

Высокие значения удельной поверхности всех фракций арктического туфа объясняется его высокой пористостью (60%) (табл. 3.2). Хотя пористость пемзы ниже - 42%, но за счет ее микроструктурных особенностей удельная поверхность выше, меньшее водопоглощение - результат наличия замкнутой пористости.

Ахавнатунский туф по значениям пористости и Суд. уступает остальным исследованным породам. Его низкое водопоглощение является следствием сквозной пористости туфа, что и определяет его высокую фильтрационную способность /10/.

Таблица 3.1

Результаты определения активности песков<sup>х)</sup>

Заполнитель	Размеры фракций, мм; Суд, см <sup>2</sup> /г; А, мг СаО/г					
	0-5		0-0,14		0-0,08	
	Суд	А	Суд	А	Суд	А
Литоидная пемза	1086	48,0	2639	81,5	3230	153
	786 <sup>х)</sup>	42,6				
Ахавнатунский туф	614	36,8	1922	78,1	3100	150,1
	641 <sup>х)</sup>	37,4				
Кармрашенский шлак	630	28,3	-	37,3	2430	64,1
	660 <sup>х)</sup>	29,2				
Арктический туф	1063	25,4	2800	34,9	3760	50,0
	743 <sup>х)</sup>	24,1				
Кварцевый песок	707,7 <sup>хх)</sup>	7,0	-	17,1	2294	20,5

Примечание: х) песок с искусственно подобранным гранулометрическим составом  
 хх) фракция кварцевого песка - 0,9 - 0,5 мм.

Пористость и водопоглощение исследуемых пород  
(средние значения по массе, %)

Породы	Пористость	Водопоглощение
Литоидная пемза	42	15
Ахавнатунский туф	33	10
Кармрашенский шлак	50	27
Арктический туф	60	28

Таким образом, наибольшей удельной поверхностью (практически одинаковой) обладают пески арктиского туфа и литоидной пемзы, затем пески кармрашенского шлака и ахавнатунского туфа.

При сопоставлении данных табл. 3.1 с пористостью и водопоглощением этих же материалов (табл. 3.2) /9, 10/ видна хорошая корреляция с результатами определения удельной поверхности.

При определении активности песков по предлагаемому способу (табл. 3.1), наибольшей активностью обладает литоидная пемза, затем ахавнатунский туф.

Менее активны кармрашенский шлак и особенно арктический туф. При термообработке проявляет некоторую активность и стандартный кварцевый песок. Как и следовало ожидать, при увеличении удельной поверхности увеличивается и активность исследуемых пород. Однако, обращает на себя внимание тот факт, что мелкие фракции песка 0-014 и 0-008 мм литоидной пемзы и ахавнатунского туфа, имея различные удельные поверхности (удельная поверхность литоидной пемзы выше), обладают практически одинаковой активностью, а арктический туф, у которого при всех фракциях удельная поверхность наибольшая, обладает малой активностью.

Таким образом, еще раз убеждаемся, что в проявлении активности первостепенным является специфика материала, т.е. его строение и фазово-минералогический состав, обусловленный петрогенезисом.

При определении активности песков с искусственно подобранной, примерно одинаковой удельной поверхностью (табл. 3.3), оказалось, что ахавнатунский туф активнее литоидной пемзы, что объясняется различием зернового состава.

Активность песков (количество связываемой извести) определялась также после 30 суток хранения при температуре  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  с взбалтыванием три раза в неделю /табл.3.4/. Это испытание показало, что проявляемая при температуре  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  активность значительно меньше, чем при повышенной температуре /95-100°C/.

Кроме вулканогенных заполнителей предложенным способом исследовались и искусственные заполнители - керамзиты, аглопориты и вспученные перлиты.

Характеристики искусственных заполнителей по их активности были по-

Активность песков с примерно равной удельной поверхностью

Заполнитель	Scm <sup>2</sup> /г	Зерновой состав проб фракции,		А мг CaO/г
		мм	%	
Литоидная пемза	1478	0-0,14	45	48,1
Ахавнатунский туф		5-2,5	55	
Кармрашенский шлак	1518	0-0,14	65	55,2
		5-2,5	35	
	1541	0-0,14	100	26,0

Таблица 3.4

Активность песков при взаимодействии с известью в течение 30 суток (T=20±3°C)

Заполнитель	Суд, см <sup>2</sup> /г	А, мг CaO/г
Литоидная пемза	2639	45,8
Литоидная пемза	1478	26,0
Ахавнатунский туф	1518	33,6
Кармрашенский шлак	1541	19,3

лучены для фракций песков 0-0,14 мм. Как показали результаты определения, керамзиты и вспученный перлит обладают довольно высокой активностью, а аглопориты по своей активности приближаются к вулканогенным заполнителям средней активности. Их активность колеблется в пределах 40-50 мг CaO/г.

Активность керамзитов превышает 100 мг CaO/г. Наибольшей активностью из исследованных керамзитов обладает керамзит Лианозовского завода и составляет 174 мг CaO/г. Наименьшим показателем обладает керамзит Бакинского кирпичного завода - 102 мг CaO/г. Керамзиты Бескудниковского и Дрезденского заводов обладают примерно одинаковой активностью 130 мг CaO/г, а керамзит, полученный на Парсуковской глине (КЖИ-35) - 153 мг CaO/г.

Активность вспученного перлита также выражается большой величиной и составляет по фракциям: 0,14 - 5 мм 87; 0,14 - 2,5 - 144; 0,14 - 1,25 - 213 мг CaO/г; 0 - 0,14 - 283,1 мг CaO/г.

Таким образом, как нетрудно убедиться, из приведенных данных, искусственные заполнители обладают более высокими показателями актив-

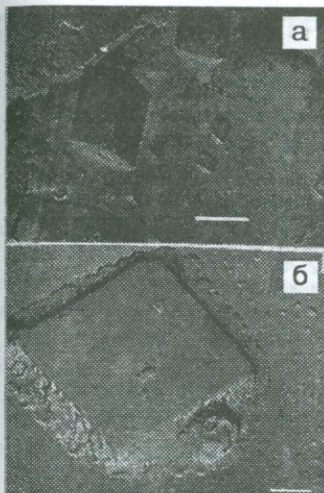


Рис.3.8. Электронные микрофотографии реплик вспученного вулканического стекла а)  $T=950^{\circ}\text{C}$ , б)  $T=1200^{\circ}\text{C}$

ности, и учет этой величины при проектировании состава бетона становится настоятельной необходимостью.

Повышенную активность искусственных заполнителей (керамзиты, вспученный перлит) по сравнению с вулканогенными, можно объяснить, очевидно, как вещественным составом (аморфизованная глина, стеклофаза) для керамзитов, так и размерами областей фазовых неоднородностей. Считалось, что обладающий наибольшей активностью вспученный перлит ( $A=283,1$  мг  $\text{CaO}/\text{г}$ ) не претерпевает в процессе вспучивания фазовых изменений, кроме потери воды. Однако, как показали исследования, в процессе вспучивания образуются довольно крупные (порядка 1,5-4,0 мкм), по сравнению с сырьем, кристаллы различных минералов (рис.3.8), которые приводят к укрупнению областей фазовых неоднородностей. Кроме того, возможно, имеет место и перестройка стеклофазы с образованием областей, состоящих из высокоактивного амфорного кремнезема и кристаллов силикатных минералов

Для получения данных о количествах связываемого песками гидроксида кальция были проведены исследования с помощью дериватографического анализа. Дериватографически количество связываемой извести определялось по специально разработанной методике /18/. Эта методика позволяет с достаточной точностью определять относительную активность заполнителей.

Изучались образцы песков фракции 0-0,14 мм литоидной пемзы, туфов Ахавнатунского и Атрикского месторождений, кармрашенского шлака и в качестве эталона - стандартного кварцевого песка. Смеси затворялись одинаковым количеством воды ( $B:T=0,35$ ), укладывались в пробирки, которые герметически закупоривались и пропаривались. После пропарки в них дериватографически определялось количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Перед эндотермическим эффектом дегидратации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при температуре  $440^{\circ}\text{C}$  образец перевешивался и увеличивалась чувствительность ТГ. Об активности заполнителей судили по разности количества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в образцах на кварцевом песке и на исследуемых песках.

Как показало исследование, показатель активности уменьшается в ряду литоидная пемза - ахавнатунский туф - вулканический шлак - арктический туф /табл. 3.5/.

Результаты исследований, проведенных методами химического и физи-

### Результаты дериватографического определения относительной активности заполнителей

Песок	Количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , %		Относительная активность, мг $\text{CaO/g}$
	в образцах	связанное заполнителем	
пемзы литоидной	5,45	2,95	60,21
туфа ахавнатунского	5,70	2,70	55,35
шлака кармрашенского	6,99	1,40	28,61
туфа арктического	7,44	0,86	17,55
кварца	8,40	-	-

ко-химического анализов, позволяют количественно оценить активность пористых материалов, используемых в качестве заполнителей бетона, и классифицировать их по химической активности.

За величину химической активности следует принимать то количество миллиграммов  $\text{CaO}$ , которое связывается одним граммом песка фракции 0-0,14 мм при пропарке (мг  $\text{CaO/g}$ ), определяемое разработанным способом.

Пористые материалы, используемые в качестве заполнителя, могут быть классифицированы по химической активности, как высокоактивные - с А более 60 мг  $\text{CaO/g}$ , среднеактивные - с А в пределах 60-40 мг  $\text{CaO/g}$ , малоактивные - с А менее 40 мг  $\text{CaO/g}$ .

Правильным подбором песков из пористых материалов (с учетом их химической активности) достигается повышение защитных свойств бетонов по отношению к стальной арматуре, что увеличивает долговечность железобетона.

## ГЛАВА 4. МИКРОСТРУКТУРА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

### 4.1. Микроструктура цементного камня нормального и гидротермального твердения

Основная роль в процессе замоноличивания компонентов бетона принадлежит вяжущему - цементу.

При гидратации цемента образуется цементный камень, микроструктура которого зависит от условий и продолжительности гидратации и сроков твердения.

Микроструктура, фазово-минералогический состав цементного камня важны как с точки зрения синтеза прочности бетона, так и с точки зрения защитных свойств бетона по отношению к стальной арматуре.

Защитная способность обеспечивается достаточной гомогенностью жидкой фазы бетона, которая пассивирует стальную арматуру. В этом смысле особо важно строение и фазово-минералогический состав цементного камня, где в качестве активной минеральной добавки используются вулканические пористые породы.

Процессы формирования структуры цементного камня начинаются с первых же минут затвердения цемента водой и продолжаются на протяжении большого времени.

Процесс формирования структуры цементного камня имеет продолжительный характер /57/.

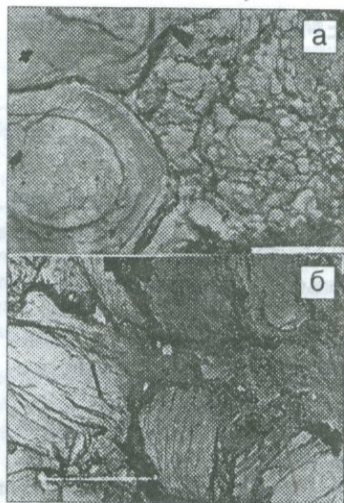
Высокие темпы строительства, однако, требуют ускорения процессов твердения, что осуществляется в заводских условиях. Ускоренное твердение бетона сказывается и на структуре цементного камня.

Изучение процессов формирования микроструктуры цементного камня из-за высокой дисперсности и плохой закристаллизованности новообразований наиболее удобно осуществлять с помощью электронной микроскопии методами одно- и двухступенчатых реплик.

При твердении в нормальных условиях процесс гидратации в первые сутки выражается в образовании ямок травления на поверхности клинкерных зерен с диспергацией последних. Новообразования, отделившиеся от периферийных частей зерен, заполняют межзерновое пространство, и морфологически представлены, в основном, сферолитами, волокнисто-чешуйчатыми агрегациями (рис. 4.1).

Процесс гидратации к семисуточному возрасту выражается в увеличении количества новообразований, уменьшении размеров клинкерных зерен, а также заметной кристаллизацией новообразований. Развитие этого процесса продолжается и к 28-суточному возрасту (рис. 4.2).

В возрасте шести и двенадцати месяцев новообразования представлены хорошо закристаллизованными минералами, создающими к двенадцати-месячному возрасту блочную структуру (рис. 4.3).



*Рис. 4.1. Электронные микрофотографии реплик цементного камня нормального твердения:*  
 а) односуточного, б) трехсуточного

разцов нормального твердения /59/. Необходимо отметить, что в пропаренном цементном камне структура формируется, в основном, в процессе пропарки и при дальнейшем хранении в нормальных условиях процесс гидратации и рост прочности продолжается, однако, структура остается несовершеннo-гетерогенной /59/.

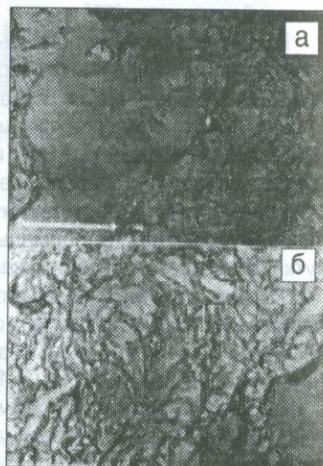
Обобщая результаты исследований методом реплик, можно заключить, что процесс структурообразования в нормальных условиях протекает непрерывно и структура цементного камня начинает формироваться в самые ранние сроки. Однако, еще в трехмесячном возрасте процессы гидратации не завершены, несмотря на то, что в семисуточном возрасте имеются участки, которые полностью сформированы, и их можно считать окончательной структурой.

Что касается пропаренных образцов цемента, то главное отличие заключается в

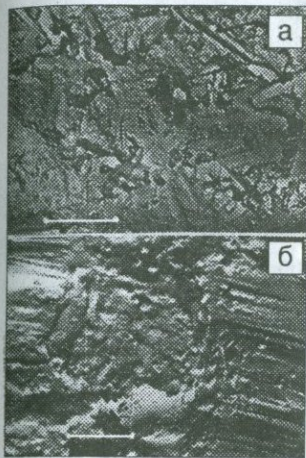
Весь этот процесс сопровождается диспергацией новообразований. В режиме пропарки процессы гидратации протекают более интенсивно, что выражается количеством новообразований.

Образцы, твердевшие в нормальных условиях в течение 28 суток и пропаренные содержат примерно одинаковое количество новообразований. В то же время структура пропаренных образцов более гетерогенная, отличается наличием большого количества микротрещин, микропор из-за деструктивных процессов, связанных с воздействием повышенных температур (рис. 4.4).

Именно это обстоятельство объясняет то, что прочность пропаренных образцов при дальнейшем водном хранении не достигает к 28 суткам марочной прочности, хотя степень гидратации, о которой свидетельствует количество гидроксида кальция, определенное термогравиметрически, одинакова у пропаренных и 28-суточных об-

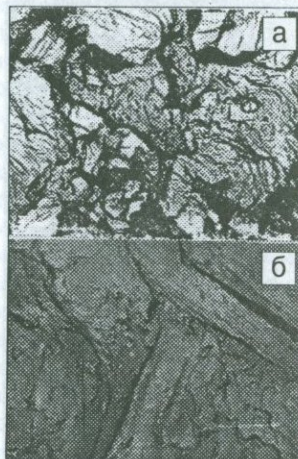


*Рис. 4.2. Электронные микрофотографии реплик цементного камня нормального твердения:*  
 а) семисуточного, б) 28-суточного



*Рис. 4.3. Электронные микрофотографии реплик цементного камня нормального твердения: а) 6-месячного, б) 12-месячного*

грубости рельефа. Однако, как показали исследования, в пропаренных образцах встречаются участки, аналогичные по структуре стадийным формированиям структуры цементного камня, начиная с трехсуточного возраста. Наличие подобных участков в образцах различных сроков нормально-го твердения объясняется неравномерностью процесса гидратации, протекающего по всему объему образца /59/.



*Рис. 4.4. Электронные микрофотографии пропаренного цементного камня*

## 4.2. Микроструктура цементного камня с ПАВ и активными минеральными добавками из вулканогенных пород

В контактной зоне бетона на границе цементного камня и заполнителя возникают внутренние напряжения, обусловленные физическими характеристиками контактирующих материалов.

Возникающие как в цементном камне, так и в заполнителе собственные напряжения приводят композиционное тело, каковым является бетон, в напряженно-деформированное состояние, а, следовательно, и к нежелательным деструктивным явлениям. Одним из источников возникновения напряжений являются физико-химические процессы, которые способствуют объемным изменениям матричного материала. Для снижения и предотвращения этих явлений предлагаются различные способы. Так, например, для снижения внутренних напряжений, возникающих в цементном камне при ускоренном твердении бетона, Комохов П.Г. /83/, помимо регулирования минералогического состава с помощью температурных воздействий, предлагает вводить также "демпфирующие", приводящие к упруго-вязкому состоянию, добавки. Механизм действия демпфирующих добавок, таких, как ПАВ, газообразующие полимерные дисперсии, а также вс-

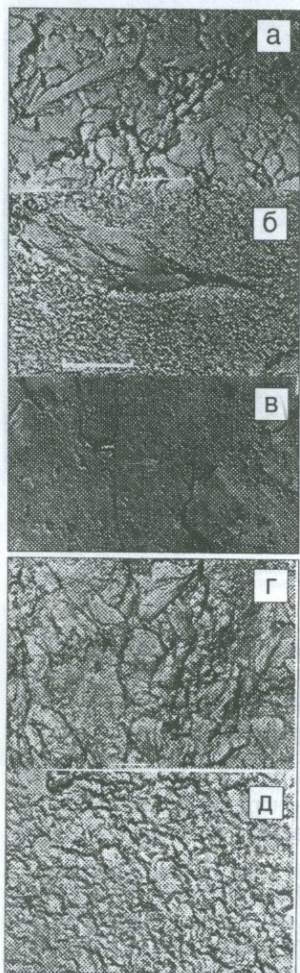
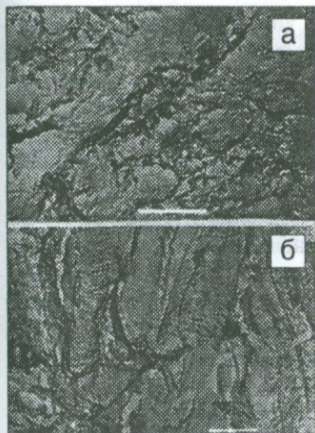


Рис. 4.5. а, б, г, д. Электронные микрофотографии реплик цементного камня трехмесячного возраста: а) цементный камень без добавки, б) с СДБ, в) с СНВ, г) с С-3, д) с С-3+СДБ.

пученный вермикулит, состоит в том, что по пути растущей трещины возникают энергетические "гасители" в виде слабого включения. Это включение не способно отдавать полученную энергию, затраченную на его деформирование. Таким путем уменьшается энергия роста трещины, возникшей за счет накопления собственных внутренних напряжений.

В другой работе [36], рассматривая внутреннее деформативно-напряженное состояние композиционных строительных материалов и развитие трещин на границе фаз, приводящих к снижению прочностных показателей, предлагаются различные добавки, как, например, для быстротвердеющих, низкопрочных гипсосодержащих композиций с целью снижения средней плотности вводят кремнегель, водные дисперсии глины, отходы суперпластификатора, полиакрилат различных соотношений к массе глины: Исследовался цементный камень из клинкерного цемента Араратского ЦШК, твердевшего в нормальных условиях и при пропарке [2, 58]: В качестве ПАВ были использованы СДБ, СНВ, С-3, комбинации С-3 с СДБ и в качестве активной минеральной добавки-вулканогенные породы. Исследование осуществлено методом электронной микроскопии с помощью реплик. Как показали результаты исследований, твердение цементного камня в присутствии ПАВ протекает с замедлением, однако, микроструктура отличается большей дисперсностью и гомогенностью (рис. 4.5).

Процесс формирования микроструктуры цементного камня с активными минеральными добавками исследовался на образцах, твердевших в нормальных условиях в течение двух лет и на пропаренных. Исследование проведено в просвечивающем (ТЭМ) и сканирующем (СЭМ) электронных микроскопах. В первом случае исследовались реплики, а во втором-естественные сколы. Перед изготовлением реплик образцы протравливались слабым раствором соляной кислоты в течение 5-7 секунд для выделения зерен породы в массе цементного камня. Травлением становится возможным выделение контакта цементного кам-



*Рис. 4.6. Электронные микрофотографии реплик цементного камня с активной минеральной добавкой*  
 а) 2 года нормального твердения;  
 б) пропаренного

на породы. При использовании высокоактивных пород с развитой открытой пористостью новообразования проникают глубоко в поровое пространство породы, реагируя с ней, разрушают тонкие перегородки пор и размывают границы контакта (рис. 4.6).

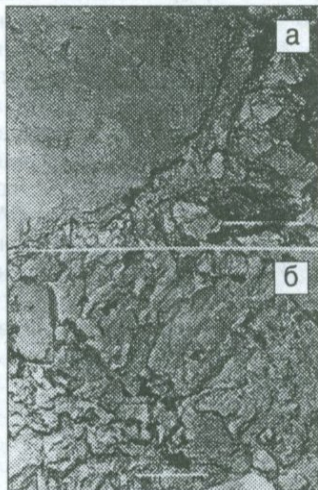
В случае контакта с добавкой химически активной, но с менее развитой пористостью, срастание осуществляется посредством так называемого "реакционного слоя" или "реакционной каймы". Последняя образуется продуктами вторичной генерации-продуктами взаимодействия породы с гидроксидом кальция. Толщина этого слоя достигает 0,5-0,7 мкм (рис. 4.7а). По сравнению с продуктами гидратации цемента-новообразованиями первичной генерации - в отдаленной от контакта области "реакционная кайма" сложена более тонкодисперсными новообразованиями и, следовательно, обладает большей удельной поверхностью.

По данным [83] подобная структура ха-

ня и зерна добавки.

Реплики, полученные с исследуемых образцов, твердевших в различных условиях, показали, что во всех образцах частички добавки оконтурены новообразованиями (рис. 4.6, 4.7). Поверхности частичек и обломков породы также изменены и покрыты минералами новообразований или их остатками /результат травления/.

Разница микроструктур образцов нормального и гидротермального твердения четко прослеживается в зоне, отдаленной от контакта с зернами добавок. В этой области структура образцов гидротермального твердения характеризуется гетерогенностью, грубой трещиноватостью. В зоне же, прилегающей непосредственно к зерну породы, режим твердения особой роли не играет. Решающая роль здесь, судя по микроморфологии контактов, принадлежит самой добавке, а именно: активности и текстуре контактирующей поверхности зер-



*Рис. 4.7. Электронные микрофотографии реплик пропаренного цементного камня с активной минеральной добавкой:*  
 а) пемзой, б) арктиским туфом

характеризуется более высокими прочностными и упругопластичными свойствами по сравнению с грубодисперсной, содержащей "крупные" микротрещины", структурой /отдаленная от "реакционной каймы" область/ (рис. 4.7а). "Реакционная кайма" благодаря отличию своих упругопластичных свойств играет роль гасителя возникающих и развивающихся в результате концентраций напряжений микротрещин. Эта роль приобретает особо важное значение при твердении цемента в условиях повышенных температур, когда структура цементного камня, вследствие неравномерного роста отдельных кристаллов по наиболее развитым кристаллографическим осям, становится грубой и трещиноватой.

Другой тип контакта цементного камня с зерном породы, наблюдаемый в электронном микроскопе, - контакт с малоактивной породой или кристаллическим материалом (рис. 4.7б). В этом случае контакт осуществляется четкой линией, резко отделяющей породу от цементного камня.

Итак, на основании проведенного электронномикроскопического исследования микроструктуры цементного камня с активной минеральной добавкой из вулканогенных пород, можно констатировать, что микроморфология контактной зоны, независимо от режима твердения, обусловлена активностью и текстурой используемой породы.

Проведенные электронномикроскопические исследования микроструктур цементного камня с активной минеральной добавкой из вулканогенных пористых пород позволяют объяснить механизм предотвращения локализации напряжений в портландцементном камне. Принимая структуру цементного камня с активной минеральной добавкой как микромодель бетона /микробетон/, можно судить о контактной зоне бетона на вулканогенных пористых заполнителях.

Таким образом, можно заключить, что одним из факторов, обеспечивающих прочность сцепления цементного камня с заполнителем бетона, является микроструктура компонентов. Улучшению микроструктуры цементного камня, наряду с ПАВ, способствуют и активные минеральные добавки из вулканогенных пористых пород, которые, благодаря своей химической активности и особенностям строения, благоприятствуют процессам гидратации и предотвращают локализацию собственных внутренних напряжений, возникающих при твердении цемента.

## ГЛАВА 5. ФОРМИРОВАНИЕ КОНТАКТНОЙ ЗОНЫ БЕТОНА

### 5.1. Физико-механические показатели контактной зоны бетона

Контактная зона бетона, как и любого другого композиционного материала, является одним из основных объектов исследования. Процессы как синтеза прочности, так и разрушения, в первую очередь, происходят в этой зоне. Особенно уязвимы контакты в случае использования в композициях материалов с различными физико-механическими свойствами. Определение прочности сцепления заполнителя и цементного камня или раствора в реальных бетонах является одной из сложных задач бетоноведения. Эти исследования, в основном, проводятся на образцах, более или менее точно моделирующих контактную зону.

Для моделирования контактной зоны бетона-цементный камень-заполнитель были изготовлены образцы-восьмерки из цементного теста нормальной густоты, в шейку которых вставлялись пластинки заполнителя /литонидной пемзы, джрвежского туфа, паракарского базальта/ 20x20 мм и толщиной 5 мм. Кроме того, готовились такие же образцы из раствора состава 1:3 /цементно-песчаного бетона/ с песком фракции 0-5 мм из туфа для образцов с пластинками пемзы и туфа и стандартным кварцевым песком-для образцов с пластинками базальта. Образцы испытывались на разрыв /по 6 образцов-близнецов/ с целью определения прочности сцепления заполнителя и цементного камня или раствора. Полученные данные (табл. 5.1) убеждали в образовании довольно прочной контактной зоны, обеспечивающей сцепление заполнителя с цементным камнем и раствором /рис. 5.1/.

В некоторых случаях сцепление было настолько велико, что разрыв восьмерок проходил по заполнителю, т.е. адгезия превосходила когезию (рис. 5.16). В табл. 5.1 эти числа даны со знаком >. Хотя эти характеристики не соответствуют реальным прочностям сцепления заполнителя с цементным камнем или раствором, однако по ним можно судить об относительных величинах прочности сцепления, при использовании в ка-

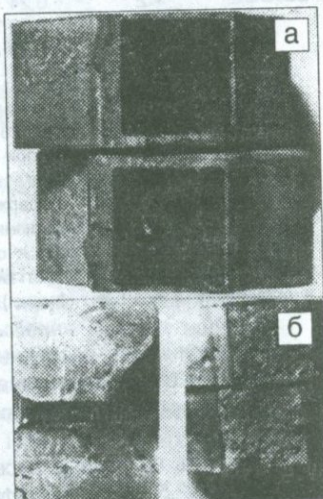


Рис 5.1. а,б. Образцы после испытаний на разрыв:  
а) разрыв по контактной зоне с туфом, б) разрыв по пемзе

### Результаты определения прочности сцепления (R<sub>сц</sub>) заполнителя с цементным камнем (Ц) и раствором (Р)

Заполнитель	Коррозионный режим	Прочность сцепления, МПа					
		28 суток- 20 циклов		60 суток- 35 циклов		120 суток- 70 циклов	
		Ц	Р	Ц	Р	Ц	Р
Пемза	К	>2,45	2,60	> 2,45	2,60	> 2,46	2,60
	1	-	2,10	-	2,00	-	1,20
	2	-	2,03	-	2,40	-	1,73
	3	-	1,80	-	2,00	-	1,40
	4	-	1,35	-	0,00	-	0,00
Туф	К	>3,20	2,80	> 3,20	2,80	> 3,20	2,80
	1	-	2,00	-	1,81	-	1,30
	2	-	2,60	-	1,30	-	1,25
	3	-	1,50	-	1,60	-	1,50
	4	-	1,96	-	0,00	-	0,00
Базальт	К	3,60	2,90	3,60	2,90	3,60	2,90
	1	1,00	2,25	1,05	2,07	0,00	2,15
	2	0,24	1,78	0,00	1,92	0,00	0,87
	3	2,00	0,40	0,00	0,40	0,00	0,40
	4	0,83	0,79	1,00	1,20	0,86	0,40

Примечание: со знаком > -разрыв по заполнителю;

К-контрольные образцы после 28 суток нормального твердения; коррозионные режимы: 1 - воздушно-сухое хранение при температуре  $T=26\pm 3^{\circ}\text{C}$  и относительной влажности воздуха 70%; 2 - теплосмены, нагрев образцов до  $T=80^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов (1 час - подъем температуры, 1 час - выдержка), затем естественное остывание до комнатной температуры (1 цикл); 3 - увлажнение и сушка - увлажнение в течение 16 часов (полное погружение в сосуд с водой) и сушка в сушильном шкафу при температуре  $T=60^{\circ}\text{C}$  (1 цикл); 4 - замораживание и оттаивание - замораживание до  $T=-25^{\circ}\text{C}$  в течение 4 час. и оттаивание в воде 2ч. (1 цикл).

честве заполнителя различных вулканитов. Кроме того, эти модельные образцы могут быть использованы для проведения фазово-минералогических, морфологических и др. физико-химических исследований контактных зон /72/.

Прочность на разрыв восьмерок, выполненных из пемзы (когезия), составляла 2,0-2,5 МПа, из туфа-3,08 МПа, из базальта-6,61 МПа /5/. Изготовленные образцы-модели с пластинкой заполнителя из цементного теста или раствора после 28 суток нормального твердения подвергались различным режимам коррозионных воздействий, имитирующих различные климатические условия.

В настоящее время на практике широко применяются различные поверхностно-активные добавки, которые, благодаря своим пластифицирующим свойствам, улучшают технологические и эксплуатационные качества строительных растворов и бетонов. Известно также, что они определенным образом влияют на физико-химические процессы гидратации и твердения.

Для исследований воздействия ПАВ на состояние зоны контакта, а также на процессы гидратации, изучались образцы как с одинаковыми водоцементными отношениями, так и с одинаковой пластичностью.

Испытание цементных и растворных образцов на сцепление (табл. 5.2) показали, что введение добавок повышает прочность сцепления цементного камня с туфом, что наблюдается уже с трех суток.

**Таблица 5.2**

**Результаты физико-механических испытаний  
на сцепление R сц, МПа**

NN об- раз- цов	В/Ц	Количест- во доба- вок, %	Прочность сцепления (Rсц) в возрасте						
			суток				месяцев		
			3	7	14	28	3	6	12
1Ц	0,26	-	1,9	2,0	-	2,1 <sup>x</sup>	1,4 <sup>x</sup>	1,2 <sup>xx</sup>	1,6 <sup>xx</sup>
2Ц	0,23	0,2 СДБ	2,1	2,6	-	-	2,6 <sup>x</sup>	1,4 <sup>xx</sup>	1,7 <sup>xx</sup>
3Ц	0,26	0,02 СНВ	1,9	3,0	-	2,5 <sup>x</sup>	2,7 <sup>x</sup>	1,7 <sup>xx</sup>	2,6 <sup>xx</sup>
1Р	0,45	-	-	2,1	2,1	2,3	2,2	2,4	2,5
2Р	0,38	0,2СДБ	-	-	2,1	1,6	1,6	2,0	2,6
3Р	0,41	0,02СНВ	-	1,0	1,9	2,0	2,3	2,6	2,9

Примечание: обозначение Ц - цементный камень, Р - растворные образцы: <sup>x</sup>) три тепловых удара, <sup>xx</sup>) десять тепловых ударов.

Упрочнение продолжается и в более поздние сроки. При испытании после 14 суток определить прочность сцепления цементного камня с заполнителем оказалось невозможным из-за превышения адгезии над когезией заполнителя. В результате разрушение происходило не по контакту, а по туфовому заполнителю. Образцы приходилось подвергать тепловым ударам (1 час - нагрев при 100°C, 1 час - охлаждение до комнатной температуры для снижения прочности сцепления). При этом благоприятнее воздействовал ПАВ.

Как убеждаемся, введение ПАВ увеличивает прочностные показатели цементного камня, особенно в поздние сроки твердения. Механизм увеличения прочности заключается в том, что, во-первых, замедление процесса твердения, усадочные деформации, приводящие к образованию центров концентраций напряжений, развиваются медленно и затухают во времени.

Во-вторых, торможение процесса гидратации в начальные сроки твердения способствует более равномерному росту новообразований-гомогенизирует структуру цементного камня, что повышает прочность сцепления составляющих бетона (рис. 4.5).

## 5.2. Структурно-текстурные особенности контактных зон

Структурно-текстурные и фазово-минералогические особенности контактных зон цементный камень-заполнитель представляют определенный интерес с точки зрения объяснения механизма срастания компонентов искусственного конгломерата.

Использование возможностей световой и электронной микроскопии позволяет непосредственно наблюдать за процессом формирования структуры контактной зоны, судить о ее фазово-минералогическом составе.

Световой микроскопией исследовались как иммерсионные препараты, так и прозрачные полированные шлифы контактных зон на границе цементного камня с пемзой, туфом, базальтом.

Исследование методом иммерсии, а также суспензионных препаратов в микродифракционном режиме показало, что качественный минералогический состав всех трех зон одинаков. Новообразования представлены гидросиликатами и гидроалюминатами кальция, какие обычно выделяются при гидратации цемента. Как уже отмечалось, отделить минералы, образованные в результате проявления активности заполнителя, не представляется возможным ввиду подобия из состава гидратам цементного камня.

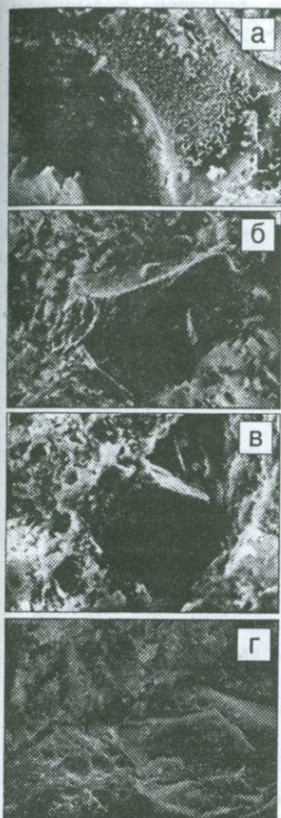
Электронномикроскопическое исследование проводилось на препаратах, которые готовились методом двухступенчатых коллодиево-платиновуглеродных реплик с естественного скола, протравленного 6%-ным раствором борной кислоты, а также методом суспензии. При исследовании суспензионных препаратов применялась и микродифракция.

Исследование непосредственно контактной зоны в просвечивающем электронном микроскопе связано с большими трудностями, которые заключаются в препарировании и в самом анализе, т.к. при этом методе охватываются слишком малые области, и для получения достоверной информации приходится просматривать большое количество препаратов. Однако, удалось получить микрофотографии, которые по своему характеру подобны микрофотографиям, полученным со шлифов.

Исследования контактной зоны цементный камень-заполнитель в СЭМ осуществлены на пропаренных цементных растворах, изготовленных на песках туфов Ахавтанунского и Арктического месторождений фракции 0-0,14 мм (рис. 5.2).

Структурно-текстурные характеристики контактных зон получены на основании исследования большого количества шлифов, аншлифов и реплик.

Контактная зона цементный камень-пемза не имеет каких-либо четких



*Рис. 5.2. Электронные микрофотографии излома гидратированной смеси цемента с пылевидной фракцией песка, СЭМ*

границ. Очень развитая в текстурном отношении поверхность пемзы заполнена гидратными новообразованиями. Гидратные новообразования заполняют поры и трещины, размеры которых колеблются в пределах 0,001-0,1 и более мкм. Этому способствует соразмерность зерен новообразований размерам пор.

Метод реплик позволил выявить мелкокристаллическую агрегированную структуру в зоне контакта.

Контактная зона цементный камень-туф выражена ломаной линией, здесь также наблюдается проникновение новообразований - продуктов гидратации цемента - в поры, трещины и микроканалы туфа, размеры которых доходят до 0,5 мкм.

Контактная зона цементный камень-базальт выражена более четко-гладкая, слегка пористая поверхность базальта контактирует с мелкокристаллическими новообразованиями цементного камня. Именно структурно-текстурные особенности самих заполнителей являются одним из решающих факторов, влияющих на формирование зоны контакта.

На примере пемзы, туфа и базальта убеждаемся, как влияет тип заполнителя на топографию контакта. Это является причиной того, что коррозионные воздействия по-разному изменяют структуры контактных зон с пемзой, туфом и базальтом. Деструктивные процессы более ярко проявляются в контактной зоне с базальтом.

Микромеханическими исследованиями удалось установить различие в контактных зонах на границе цементного камня с тремя заполнителями - туфом, пемзой и базальтом.

Контактная зона с базальтом четкая, с высокой микротвердостью, но наиболее уязвимая для всех видов коррозионных воздействий, в то время как контактные зоны с туфом и особенно с пемзой, обладая более низкой первоначальной микротвердостью меньше изменяются под влиянием коррозионных воздействий.

На микрофотографиях, полученных в сканирующем электронном микроскопе /СЭМ/ (рис. 5.2), контакты цементного камня с заполнителем в строительных растворах выражены довольно четко. Здесь зерна заполни-

теля резко отличаются от цементного камня, что, благодаря возможностям сканирующей электронной микроскопии, облегчает задачу оценки состояния контакта между ними.

Контакты, в основном, осуществлены плотным срастанием игольчато-волоконистых новообразований со стеклофазой породы. На рис. 5.2 в заметна кайма на заполнителе, которая сращена посредством волоконистых новообразований с матричным цементным камнем. Возможно, это продукты реакции гидроксида кальция с активными составляющими заполнителя.

Аналогичную реакционную кайму мы наблюдали и при исследовании микроструктуры цементного камня с активной минеральной добавкой из вулканогенных пород. Характер образования реакционной каймы одинаков для всех фракций породы и для ее образования первостепенной является активность породы.

Замечателен тот факт, что кристаллические составляющие заполнителя непосредственно по всему контуру не контактируют с новообразованиями.

Основное количество новообразований скоплено в поровых пустотах стеклофазы заполнителя.

Продукты гидратации в цементном камне, отдаленные от непосредственного контакта, имеют более неопределенные, хлопьевидные, плохо контуренные формы, тогда как непосредственно прилегающие к породе новообразования имеют явно выраженную игольчатую морфологию.

В целом, судя по микрофотографиям, полученным с естественных изломов, контакт между песком породы (туфа) и цементным камнем осуществляется с наиболее плотным прилеганием и взаимным срастанием лишь со стеклофазой породы. Кристаллическая же фаза остается без изменений.

Таким образом, еще раз, на основании проведенных в электронном микроскопе исследований растворных образцов, убеждаемся, что активной составляющей породы является стеклофаза, а кристаллическая фаза в процессах взаимодействия практически не участвует.

Новообразования, находящиеся непосредственно на поверхности стекла породы, в подавляющем большинстве своем представлены игольчато-волоконистыми кристалликами, относящимися, возможно, к гидросиликатам тоберморитовой фазы.

Сопоставляя результаты исследования различных образцов при различных режимах хранения, можно констатировать следующие закономерности:

Цементный камень в чистом виде характеризуется, кроме закристаллизованных минералов, наличием относительно большого количества гелевидной фазы гидросиликатов кальция.

В образцах, контактирующих с заполнителем, эта фаза отсутствует или количественно явно уступает таковой в цементном камне. Например, в случае с базальтом обнаруживается небольшое количество гелевой фазы,

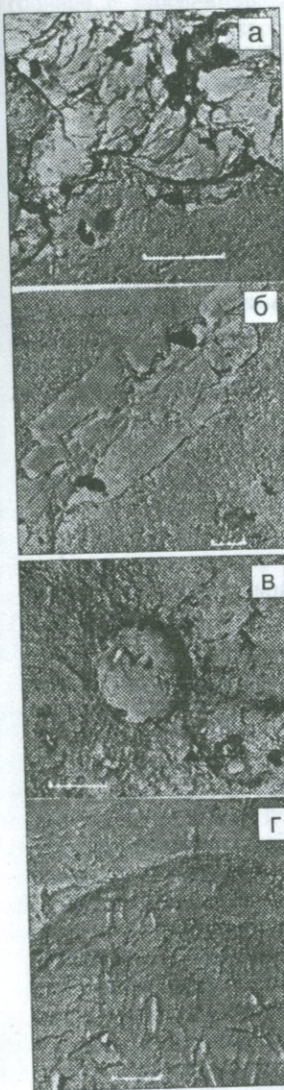


Рис 5.3. Электронные микрофотографии реплик контактной зоны пропаренных образцов; а, б - на ахавнатунском туфе, в, г - вулканическом шлаке. а, в - без ПАВ; б, г - с С-3+СДБ

тогда как на границе с пемзой и туфом, особенно после режима теплосмен, она исчезает.

Данное явление указывает на тенденцию более быстрой кристаллизации в контактной зоне, чему, безусловно, способствует строение и активность самой породы.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в процессах формирования структуры и фазово-минералогического состава контактной зоны цементный камень-заполнитель, первостепенное значение имеет пористость и химическая активность заполнителя, связанные с его петрогенетическими особенностями.

Сопоставляя полученные данные с физико-механическими показателями прочности сцепления цементного камня с заполнителем, можно констатировать, что строение и физико-химические свойства заполнителей в процессах синтеза прочности бетона имеют предопределяющее значение. Прочностные и деформативные свойства бетонов во многом обуславливаются микроморфологией контактной зоны и ее фазово-минералогическим составом.

Прочность сцепления цементного камня с заполнителем повышается и при вводе ПАВ (табл. 5.2), что нашло свое отражение на электронных микрофотографиях реплик, полученных с контактных зон. Влияние ПАВ на прочность контакта особенно сказывается при гидротермальном режиме твердения. Без химических добавок микроструктура контактной зоны имеет тонкодисперсную гомогенную структуру, в то время, как отдаленная от контакта область цементного камня обладает грубообломочной, трещиноватой структурой (рис. 5.3а). При добавлении ПАВ (С-3 и СДБ) структура цементного камня в условиях пропарки настолько гомогенизируется, что на контакте даже с кристаллической составляющей породы не образуются какие-либо деструктивные трещины (рис. 5.3б).

Аналогичная картина наблюдается и со шлаковым заполнителем (рис. 5.3в, г). Зона контакта с большой глобулой шлакового заполнителя представляет собой тонкодисперсную "реакцион-

ную кайму”.

Микроструктура цементного камня также гомогенная, сравнительно малая ширина реакционной каймы объясняется меньшей химической активностью породы.

Если ПАВ гомогенизируют структуру цементного камня, предотвращают возникновение и развитие деструктивных трещин, то активные минеральные добавки, в свою очередь, способствуют образованию “реакционной каймы”, играющей роль промежуточного “мягко гасящего” слоя между заполнителем и цементным камнем.

Таким образом, можно заключить, что прочностные и другие физико-технические свойства бетонов можно повысить за счет повышения прочности сцепления компонентов путем как подбора заполнителей по их петрогенетическим особенностям, так и посредством улучшения микроструктуры цементного камня, используя ПАВ и активные минеральные добавки.

### 5.3. Продукты взаимодействия, образующиеся в контактной зоне бетона

Гидроксид кальция, выделяющийся при гидратации цемента, в бетоне вступает в химическое взаимодействие с активными компонентами заполнителя.

В результате этого взаимодействия образуются гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, агалогичные новообразования цементного камня.

Выявлением качества и количества новообразований в зависимости от типа используемого заполнителя и режима твердения занимались многие исследователи /32, 45, 51, 72, 87, 89, 96, 146 и др./.

Продукты взаимодействия вулканогенных пород месторождений Армении с гидроксидом кальция исследованы Л.Б. Багдасарян /19, 20, 21/, где вулканогенные породы ею рассматривались в качестве активных минеральных добавок к цементу. Исследования проводились на смесях из тонкомолотых пород и извести в соотношении 70:30, твердевших в различных условиях.

Несомненный интерес представляет обнаруженный дериватографией факт увеличения количества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в контактной зоне /72/. Явление это, по-видимому, можно объяснить миграцией жидкой фазы, насыщенной  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  к поверхности заполнителя за счет подсоса в результате вакуумирующего действия пористого заполнителя. Хотя здесь имеют место процессы связывания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  активными составляющими заполнителя, но они не способны в такой сильной мере снизить концентрацию извести в контактной зоне, как считают В.Н. Виноградов /32, 33/ и С.А. Фаталиев /129/. Увеличение количества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в контактной зоне обнаружено и другими исследователями, изучающими контактный слой цементного камня на

границе с заполнителями рентгеновским методом /164, 200/ и сканирующей электронной микроскопией /89, 94/.

В работе /72/ изложены результаты физико-химического исследования твердевших в различных условиях смесей цемента с различными вулканистами. На основании проведенных исследований авторы приходят к заключению, что количество и качество новообразований зависят, в первую очередь, от содержания в заполнителе стеклофазы, ее химического состава, а также режима твердения.

Полученные авторами данные свидетельствуют о том, что в процессах взаимодействия участвует лишь стеклофаза пород, а на кристаллическую составляющую известь практически не оказывает воздействия.

Как видно из физико-механических испытаний затвердевших смесей /растворов/ (рис. 5.1), прочности их, в основном, обеспечиваются количеством новообразований, т.е. величиной химической активности породы. Растворы на наиболее активных (с большим содержанием стеклофазы, кристаллическая фаза в них составляет всего лишь 3-5%) - литоидных пемзах - к 12-месячному возрасту нормального твердения набирают прочность порядка 30 МПа.

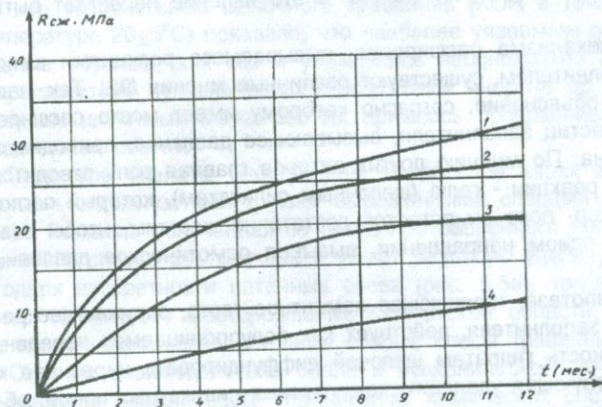


Рис. 5.4. Нарастание прочности смеси во времени.  
1- на пемзе, 2- на туфе, 3- на шлаке, 4- на базальте.

В растворах на туфах, в которых содержание стеклофазы составляет порядка 60-70 % и которые обладают развитой пористостью и удельной поверхностью, эта величина достигает 27 МПа.

Полученная зависимость прочности известково-песчаных растворов от активности используемой породы может найти широкое применение при реставрации древних памятников архитектуры.

При проведении реставрационных работ для обеспечения сохранности первоначального художественно-декоративного облика памятников, долговечности их, обязательно надо руководствоваться правилом - использовать реставрационные растворы, близкие по прочностным характеристикам, к древним растворам. Для этого надо правильно подобрать породу используемого песка.

Подбором песка можно получить необходимые (близкие по прочностным характеристикам к древним растворам) прочности растворов для проведения реставрационных работ. Такой подход позволит исключить составы на цементе, сохранить первозданный художественно-декоративный облик памятников, обеспечивая при этом их долговечность.

### **5.3.1 Взаимодействие щелочей цемента с активными вулканогенными заполнителями**

Взаимодействие химически активных составляющих заполнителей бетона с гидроксидом кальция способствует упрочнению бетона. Однако, реакции со щелочами, содержащимися в цементе, активных форм кремнезема, встречающихся в некоторых видах заполнителей, таких, как опалы и опаловидный кремнезем (халцедон и его аналоги), приводят к деструктивным явлениям, вызывающим разрушение бетона [15, 32, 47, 92, 111, 148, 170 и др.].

Эти явления характерны для цементов, содержащих  $H_2O$  более 0,6%. В случае же содержания щелочей до 0,6 % это явление перестает быть опасным.

Относительно механизма расширения, вызываемого реакциями щелочей цемента с заполнителем, существуют различные мнения [92]. Так, например, существует объяснение, согласно которому имеет место расширение реагирующих частиц заполнителя, вызывающее давление, приводящее к разрушению бетона. По мнению других авторов главная роль отводится влиянию продуктов реакции - гелю (щелочным силикатам), который поглощает воду до тех пор, пока он остается достаточно жестким, чтобы оказывать давление в одном направлении, вызывая осмотическое давление [32].

Согласно этой гипотезе, твердеющее цементное тесто, окружающее реагирующую частицу заполнителя, действует как полупроницаемая перегородка, дающая возможность гидратам щелочей диффундировать через нее к частице, но препятствующая удалению комплексных силикатных ионов, образующихся в результате реакции между щелочами и заполнителями [92].

Реакции растворов щелочи с кремнеземом по данным [111] протекают в две стадии. Первая заключается в нейтрализации поверхности кремнезема, для которой достаточен щелочной раствор слабой концентрации. Вторая стадия - разрыв кремнекислородных связей - проходит при избытке щелочи по сравнению с количеством, необходимым для нейтрализации кислой поверхности кремнезема.

Одним из радикальных способов предотвращения щелочной коррозии (кроме ограничения содержания щелочей в цементе) является введение активных минеральных, а также воздухововлекающих и газообразующих добавок. При вводе активных минеральных добавок, очевидно, распреде-

ление продуктов реакции со щелочами происходит по всему объему бетона равномерно, что исключает создание концентраций напряжений [92].

Для получения сравнительных данных о реакции щелочей с активными вулканогенными заполнителями и с более активным, по литературным данным, опалом (который, в основном, встречается в породах осадочного происхождения) - были проведены электронномикроскопические исследования изменений микроморфологии поверхностей пород в условиях щелочного травления.

Наряду с изучаемыми вулканогенными алюмосиликатными щелочными стеклами исследовались различные модификации  $\text{SiO}_2$ : кристаллический кварц, агаты, халцедон, опалы осадочного происхождения из музея Геологического Управления Армении, методами химического и физико-химического анализов (петрография, рентген, ИК-спектроскопия, электронная микроскопия). Все эти методы позволили убедиться в представительности рабочих проб опалов. Рентгеновским анализом в опале были обнаружены включения кристаллической фазы, представленной кварцем, кристобалитом и триммитом.

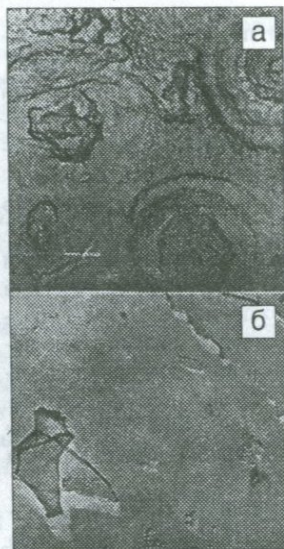
Электронномикроскопические исследования изменения микроморфологии под воздействием щелочного травления (KOH в течение 5 минут при температуре  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ ) показало, что наиболее уязвимым оказался опал. Остальные образцы, как мы и убеждались неоднократно при исследовании микроструктуры вулканических стекол, были инертны по отношению к гидроксидам щелочных металлов. Их пришлось протравливать в плавиковой кислоте, как обычно.

Структура опала в электронном микроскопе характеризуется шарообразными отдельностями с явно выраженными следами натечных образований. Реплика, полученная со скола протравленного насыщенным раствором KOH, сильно растрескана и имеет развитую удельную поверхность благодаря дискретности натечных слоев (рис. 5.5а), тогда как поверхность пемзы Ильинского месторождения Камчатской области, протравленной в тех же условиях, выявляет лишь слабые следы травления (рис. 5.5б).

Отличие взаимодействия опала и вулканического стекла со щелочью объясняется прежде всего отличием их химических составов и состоянием основного строительного элемента - кремнезема.

Если опал состоит только из водосодержащего аморфного гелеобразного кремнезема и его состав можно представить в виде  $n\text{SiO}_2$ , то в стеклофазе вулканогенных пород сплошность этого полимера прерывается. Как было показано ранее, вулканические стекла состоят из алюмосиликатного щелочного каркаса. Сплошность кремнекислотных цепочек нарушается минеральными мотивами K, Na, полевых шпатов и частичными замещениями кремния алюминием. При этих изоморфных замещениях, имеющих место в самом магматическом очаге, свободные заряды нейтрализуются щелочными металлами.

При взаимодействии вулканического стекла с гидроксидами щелочных



*Рис 5.5. Электронные микрофотографии реплик со сколов, протравленных в КОН: а) опала осадочного генезиса, б) пемзы Ильинского месторождения Камчатской области*

и щелочноземельных металлов в реакцию вступает, очевидно, в основном, кремнекислородный радикал четверной координации, а алюмосиликатная часть проявляет меньшую активность.

Этим и объясняется меньшая химическая активность вулканических стекловатых пород по сравнению с опалом и опаловидными материалами - диатомит, трепел и др. - при взаимодействии с гидроксидом кальция.

Активность этих пород, выраженная в мг СаО на 1г заполнителя, убывает в следующем порядке: диатомит -445, опал - 111, пемза литовидная - 81,5 (наиболее активная из вулканических пород).

Как видим, активность и при взаимодействии с КОН и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  опаловидных материалов и опалов много выше активности вулканогенных пород, что снижает опасность щелочной коррозии бетона при использовании в качестве заполнителей вулканитов.

Кроме того, как показали результаты многочисленных исследований, вулканогенные заполнители, являющиеся продуктами молодого, новейшего (Армения), современного (Камчатская область) вулканизма, опалов и опаловидных материалов практически не содержат.

Развитая пористость вулканогенных заполнителей и обязательно присутствующая пылевидная фракция препятствуют объемным деформациям даже в случае, когда содержание щелочей в цементе превышает 1%. Нежелательные продукты щелочных реакций равномерно распределяются по открытым порам, каналам и трещинам, предотвращая деструктивные явления в бетоне. В данном случае открытые поры, каналы и трещины ведут себя как воздухоовлекающие добавки.

Вышеизложенное еще раз убеждает нас в том, что щелочная коррозия характерна для бетонов с плотным заполнителем. Что касается легких бетонов на природных пористых и искусственных заполнителях, то такая опасность им не грозит.

Таким образом, вулканогенные породы, такие, как туфы, пемзы, шлаки и их аналоги могут быть использованы в качестве заполнителей бетонов даже при повышенном содержании щелочей в цементе.

## ГЛАВА 6. ПОРИСТЫЕ ЗАПОЛНИТЕЛИ В БЕТОНАХ

Строительные материалы, в том числе и бетоны, должны удовлетворять предъявленным к ним требованиям, т.е. обладать необходимой прочностью на сжатие, растяжение и сдвиг, иметь малую усадку и ползучесть, среднюю плотность, упругость, обладать звуко- и теплоизоляционными свойствами и пр.

Бетон - это искусственный конгломерат, в котором отдельные компоненты соединены в единый монолит. И основная роль в этом монолите принадлежит цементу. Поэтому многие структурные, строительно-эксплуатационные, прочностные и деформативные свойства бетонов определяются видом и свойствами цемента.

Влияние заполнителей на свойства бетонов особенно сильно выражается, когда в качестве таковых используется естественные и искусственные пористые материалы, которые, в отличие от плотных заполнителей /как видно из предыдущей главы/, обладают высокой удельной поверхностью и химической активностью. Именно эти свойства пористых заполнителей во многом предопределяют процессы формирования структуры, фазово-минералогического состава бетонов, их прочностные, деформативные, защитные и многие другие физико-механические, физико-технические и эксплуатационные свойства.

По существующим представлениям прочность бетона складывается из суммы прочностей составляющих бетона и прочности сцепления этих составляющих. В этой сумме особое место занимает зона контакта, т.к. разрушение, по современным представлениям бетоноведения, происходит в результате разъединения частей, причем, причиной разрушения при сжатии является поперечное расширение и разрыв в направлении главной поперечной деформации.

Бетонная смесь в процессе твердения превращается в монолит, характеризующийся неоднородностью строения. Неоднородность строения обусловлена как несплошностью цементного камня, зарождающегося с первых сроков твердения, так и неоднородным строением заполнителя и контакта этих составляющих. Неоднородность среды приводит к неравномерному распределению возникающих собственных напряжений, которые становятся причиной деструктивных явлений.

Для бетонов, работающих в несущих конструкциях и сооружениях, т.е. находящихся под воздействием нагрузок, механическая прочность должна сочетаться с деформативной устойчивостью. В таком случае обеспечивается надежное противостояние к возникающим и развивающимся деформациям, а также к появлению и росту трещин.

Вопросам деформативности бетонов посвящено большое количество работ /28, 32, 51, 52, 113, 117/ и мн. др. Как отмечено в /22/, деформации бетона можно разделить на собственные деформации бетонной смеси

(первоначальная усадка) и бетона (усадка и расширение), возникающие под действием физико-химических процессов, протекающих в бетоне; деформации от действия механических нагрузок и от длительного действия - ползучесть бетона, температурные и температурно-влажностные /75, 76, 77, 78, 79/.

Эти характеристики бетонов в большей степени зависят как от исходных параметров его компонентов, так и выбранной технологии и режима твердения.

Легкие бетоны отличаются от тяжелых значительно большей предельной деформативностью (сжимаемостью и растяжимостью), что обусловлено различием деформативных свойств пористых и плотных заполнителей, а также различным характером механического взаимодействия компонентов бетона при нагружении.

В /117/ приводятся результаты исследований, проведенных на различных видах заполнителей - плотном известняке, граните и металлических шариках. Результаты испытаний показали, что при наименьшей усадке бетона на стальных шарах (0,1 мм/м), образовалось наибольшее количество трещин. Наименьшее количество трещин наблюдали в бетоне на известняковом щебне, в котором усадка составляла 0,55 мм/м. Это явление авторы эксперимента объясняют лучшим сцеплением известняка с цементным камнем.

Другой исследователь /113/ установил, что при одинаковом расходе цемента и соответственных (оптимальных) структурах прочность бетона оказывалась выше в 2-2,5 раза, если керамзит прочностью 1,72 МПа заменялся керамзитом прочностью 6,0 МПа. Но чем менее прочным был керамзит, тем медленнее снижалась прочность керамзитобетона по мере увеличения в нем количества этого заполнителя, что автор объясняет следствием повышения шероховатости и адгезии низкопрочных, но более пористых зерен керамзита.

Шмандий М.И. /136/ проводил исследования с целью определения влияния структуры легкого бетона на его сжимаемость на образцах-призмах 10x10x40 см. Испытания проводились на тремолито-бетоне и керамзитобетоне на плотном и пористом песках, при постоянных механических характеристиках растворной матрицы и крупного заполнителя, но при различных их количественных соотношениях. На основании экспериментальных исследований, автор заключает, что предельные значения деформаций легкого бетона определяются характером его структуры и зависят от прочности и упруго-пластических свойств бетона. Эти свойства бетона, при рассмотрении его как двухкомпонентной системы, на макроуровне зависят от прочности и соотношения модулей упругости матрицы и крупного заполнителя и их объемного содержания в бетоне.

Аракелян А.А. /14/ исследовал влияние вида песка на предельную сжимаемость растворов. Результаты его исследований доказывают, что предельная сжимаемость зависит от вида применяемого песка, от собствен-

ных деформативных свойств заполнителя. Иванов И.А. и Макридин Н.И. /53/ показали, что деформативные свойства заполнителей зависят от порового строения, водопоглощения и других структурных факторов.

Приведенный краткий анализ указывает на то, что необходимые высокие физико-механические показатели бетонов могут быть достигнуты при возможной совместной работе его компонентов, улучшением их свойств.

Природные, в частности, вулканогенные заполнители обладают свойствами, предопределенными самой природой, а искусственные - технологией их получения, и при этом возможно получать заполнители с заданными параметрами. Одним из путей повышения физико-механических свойств бетонов является улучшение свойств заполнителей.

В последнее время проводятся работы по улучшению свойств природных пористых заполнителей, используемых в бетоне. В АрмНИИСА эти заполнители предварительно обкатываются, в результате чего повышаются физико-технические показатели бетона за счет, как нами было установлено, удаления рыхлого поверхностного слоя и сглаживания острых углов - концентраторов напряжения.

Нами совместно с грузинскими исследователями были проведены физико-химические исследования вулканических шлаков Грузии, которые уплотнялись путем предварительного опудривания легкоплавкой глиной, а затем обжигались при температуре 1000-1200°C. Такая обработка шлаковых пород позволила повысить прочностные показатели заполнителей и бетонов на их основе. При такой обработке шлаковые гранулы покрывались подобно керамзитам, дополнительной стеклообразной коркой, что увеличивало их химическую активность.

Прочностные и деформативные свойства бетона в большей степени обусловлены и деструктивными процессами, протекающими в самом цементном камне. Возникающие при твердении концентрации напряжений в самом цементном камне - основном носителе прочности искусственного конгломерата - приводят к образованию и развитию деструктивных трещин. Это явление тесно связано с режимом твердения и интенсивнее проявляется при твердении бетона в условиях повышенных температур.

В ряде работ /28, 86/ показана возможность предотвращения трещинообразования посредством ввода различных пластифицирующих и порообразующих добавок. В ряде случаев эту роль на себя берет активная минеральная добавка, вводимая в состав портландцемента, что улучшает прочностные и другие строительно-технические свойства бетонов.

В конечном итоге, целью всех этих технологических мероприятий является получение максимальной прочности сцепления компонентов бетона, т.е. получение такого контакта, который обеспечит совместную работу составляющих монолита. С этой точки зрения особо важными становятся микроморфологические особенности и фазово-минералогический состав контактной зоны - цементный камень-заполнитель.

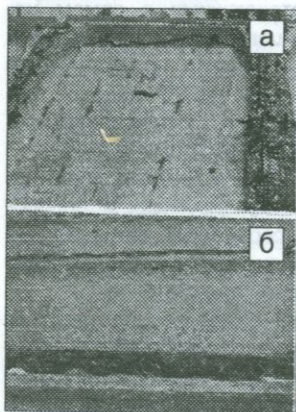
## 6.1. Защитные свойства бетонов на вулканогенных заполнителях по отношению к стальной арматуре

Одним из факторов, обеспечивающих долговечность железобетонных конструкций, является способность сохранения достаточной щелочности бетона /рН/, как среды, пассивирующей стальную арматуру. Защитная способность бетона по отношению к стальной арматуре, т.е. щелочность бетона обеспечивается гидроксидом кальция-продуктом гидратации цемента. Снижение щелочности бетона может происходить за счет связывания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  углекислотой воздуха /карбонизация/ при службе в обычных атмосферных условиях, а также в результате связывания химически активными вулканогенными пористыми заполнителями.

Гидротермальная обработка, принятая в индустриальном строительстве, оказывает значительное влияние на формирование микроструктуры бетона и одновременно повышает способность пористых заполнителей связывать известь, что может привести к снижению рН бетона и, следовательно, его защитных свойств.

Результаты исследования по выявлению влияния вида вулканогенного пористого заполнителя, режима твердения и хранения на процессы карбонизации бетонов изложены в [72]. Авторами этих исследований было выявлено, что на процесс карбонизации значительное влияние оказывают условия предварительного твердения. Пропаренные образцы при всех режимах хранения больше подвержены карбонизации, чем те, которые твердеют в нормальных условиях.

В образцах, твердевших при повышенных температурах, благоприятные условия для карбонизации



создаются как за счет дефектности матричного цементного камня, так и интенсивности связывания извести активным заполнителем, в результате чего щелочность среды снижается до опасных для коррозии стальной арматуры пределов.

Характерные примеры разрушения конструкций в результате карбонизации приведены на рис. 6.1. Эти конструкции представляют собой сборные железобетонные фермы-настилы. Они эксплуатировались в течение 20 лет в климатических условиях г. Еревана. Бетон конструкции был изготовлен на туфовом заполнителе и цементе Араратского ЦШК, с проектной маркой М:300 для верхних панелей и М:200-для нижних.

Рис 6.1. Характерные коррозионные повреждения конструкций

Содержание гидроксида кальция в бетоне, определяющее щелочность и защитную способ-

ность по отношению к стальной арматуре, кроме карбонизации, зависит также как от используемого портландцемента, так и от химической активности заполнителя. С целью выявления этих двух факторов термогравиметрически определялось количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  по методике, описанной в /18/, в цементном камне и в растворной составляющей бетона на песках литоидной пемзы, ахавнатунского туфа и арктического туфа.

Цементы представляли собой:

N1 - рядовой цемент производства Араратского ЦШК, с содержанием 8,3% активной минеральной добавки - анийской пемзы;

N2 - получен из отборного клинкера также производства Араратского ЦШК и содержал 8,44% анийской пемзы;

N3 - получен из того же клинкера и содержал 8,8% арктического туфа.

Результаты термогравиметрического определения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в образцах цементного камня (табл. 6.1) показали, что, кроме качества клинкера, на содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  значительное влияние оказывает и активность минеральной добавки. Из-за большей активности анийской пемзы в образце N2 после 28 суток нормального твердения содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на 1,4% меньше, чем в образце N3 с добавкой арктического туфа. Влияние активности применяемой минеральной добавки сильно возрастает в условиях пропарки и содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в цементном камне с анийской пемзой (образец N2) после пропарки меньше уже на 4,2%, и это составляет более, чем треть общего количества гидроксида кальция в образце.

Здесь интересно отметить тот факт, что содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в образце N2 с анийской пемзой после 28 суток нормального твердения такое

Таблица 6.1

Результаты термогравиметрического определения содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в образцах цементного камня

N об- раз- ца	Активная минеральная добавка, %	Предел прочности при сжатии, МПа		Количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в образце	
		после пропарки	после 28 суток нор- мального твердения	после пропарки	после 28 суток нор- мального твердения
1.	Анийская пемза, 8,37	25,6	31,4	8,90	12,32
2.	Анийская пемза, 8,44	41,5	54,3	11,18	15,68
3.	Арктический туф, 8,87	41,1	50,1	15,39	17,08

же, что и образца с арктиским туфом после пропарки. Это показывает, что арктический туф, который обычно не применяется как минеральная добавка из-за своей малой активности, в условиях пропарки обладает химической активностью того же порядка, что и анийская пемза в нормальных условиях. Исходя из необходимости сохранения возможно большего количества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в железобетонных изделиях заводского изготовления нужен дифференцированный подход к выбору активной минеральной добавки при выпуске портландцемента для заводов ЖБК /62/.

Для исследования влияния активности заполнителя на содержание гидроксида кальция в бетоне термогравиметрически определялось количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  непосредственно в его растворной составляющей, в которой наиболее интенсивно проявляется активность заполнителя. С этой целью исследовались образцы-модели состава цемент : песок = 1 : 1 на трех видах портландцемента и фракции песков 0-0,14 мм литоидной пемзы, ахавнатунского и арктического туфов.

Результаты термогравиметрического определения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в пропаренных образцах смесей цемент : песок = 1 : 1 приведены в табл. 6.2.

Как видим из табл. 6.2, пылевидная фракция активных вулканогенных песков оказывает сильное влияние на содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в образцах, твердевших в условиях пропарки. И это влияние характерно для всех образцов цемента, но особенно надо отметить снижение количества гидроксида кальция в образцах, изготовленных на рядовом цементе N1, т.к. из-за меньшего его количества, выделяемого этим цементом, в образцах с литоидной пемзой и ахавнатунским туфом содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  составля-

Таблица 6.2

Результаты термогравиметрического определения содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в пропаренных образцах из 50% портландцемента и 50% песка фракции 0-0,14 мм

N образца портландце- мента	Количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в образце, %, с:		
	литоидной пемзой	ахавнатунским туфом	арктиским туфом
1	0,99	1,13	3,11
2	2,98	3,11	4,73
3	4,60	4,86	6,48

ет 0,99 и 1,13% соответственно.

Эти результаты показывают также, что, если вместо активных песков литоидной пемзы и ахавнатунского туфа использовать менее активный песок арктического туфа, содержание гидроксида кальция даже в образце на цементе N1 близко по содержанию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образцам с литоидной пемзой

и ахавнатунским туфом на высококачественном цементе N2 (3,11%, 2,98% и 3,11% соответственно). Особенно благоприятная картина наблюдается в образце N3-4,68% гидроксида кальция.

Таким образом, максимальное использование природных свойств и потенциальных возможностей пористых песков и дифференцированный подбор их в зависимости от технологии изготовления и условий эксплуатации и бетонных и железобетонных изделий и конструкций позволяет повысить содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в бетоне.

Такой подход к заполнителю позволяет повысить стойкость, долговечность и другие физико-технические свойства бетона и железобетона, эксплуатируемые в слабо- и среднеагрессивных средах.

В бетонных конструкциях, эксплуатируемых в условиях повышенной влажности, предпочтительнее использовать пески с активностью более 30 мг  $\text{CaO}/\text{г}$ , а в бетонных конструкциях, эксплуатируемых в условиях жаркого сухого климата, можно применять и пески с активностью менее 30 мг  $\text{CaO}/\text{г}$ .

Для повышения стойкости и долговечности гидротехнического бетона следует применять пески наиболее активных пород, с активностью более 40 мг  $\text{CaO}/\text{г}$ .

Для обеспечения защитных свойств легкого бетона по отношению к стальной арматуре в железобетонных изделиях и конструкциях гидротермального твердения рекомендуется использовать пористые пески, имеющие активность:

- менее 30 мг  $\text{CaO}/\text{г}$  - для бетонов проектных марок М : 150 и ниже (при малом расходе цемента);

30-40 мг  $\text{CaO}/\text{г}$  - для бетонов проектных марок М : 200 - М : 250;

- более 40 мг  $\text{CaO}/\text{г}$  - для бетонов проектных марок М : 300 и выше.

Защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре определяются также и с помощью электрохимического метода, заключающегося в снятии анодных поляризационных кривых. Оценка среды бетона основана на существующей зависимости между плотностью тока коррозии, вызванного наложением потенциала и состоянием стали в бетоне /40, 119/.

Электрохимические исследования защитной способности бетонов на вулканогенных пористых заполнителях Армении проведены Г.А. Гаспаряном /38, 39, 40/.

Электрохимические испытания показали, что при малых расходах цемента химически активные пористые пески во время термообработки растворов снижают щелочность жидкой фазы, что вызывает коррозию арматуры. Среда этих растворов уже в исходном состоянии не способна пассивировать сталь.

При высоких расходах цемента пористые пески, несмотря на активность, не понижают щелочности среды, т.к. не в состоянии связывать всю свободную известь. Одновременно свойство пористого заполнителя спо-

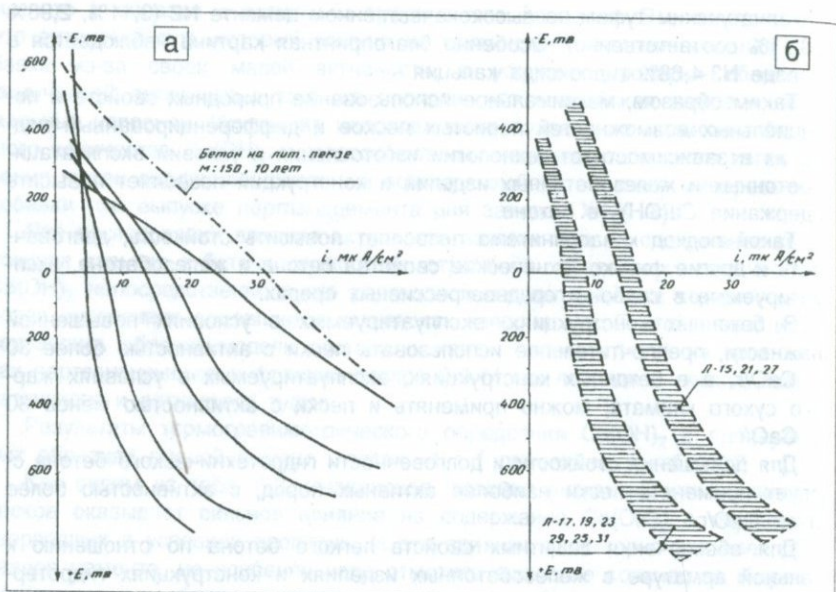


Рис 6.2. Анодные поляризационные кривые а), и области из распространения, б), в легких бетонах различных составов после термообработки (обозначения см. в табл. 3,26)

способствовать формированию более плотной структуры цементного камня делает среду растворов с пористыми заполнителями более благоприятной для стали, чем раствор на кварцевом песке.

Поведение стали исследовалось и в реальных составах конструкционно-теплоизоляционных бетонов с заполнителями из вулканического шлака марок М : 50, М : 75, М : 100 и конструктивных бетонов с заполнителями из литоидной пемзы марок М : 200 и М : 300. Кроме того, исследовались бетоны на литоидной пемзе с различными расходами цемента, в которых мелкий пористый заполнитель содержался в умеренном, среднем и повышенном количествах.

Проведенные испытания бетонных образцов сразу после термообработки показали (рис. 6.2), что в исследованных конструкционно-теплоизоляционных бетонах уже в исходном состоянии сталь находится в неблагоприятном состоянии: в бетоне марки М : 50 процесс электрохимической коррозии проходит беспрепятственно, в бетонах марок М : 75, М : 100 сталь находится в неустойчиво пассивном состоянии. Это значит, что в конструкциях из этих бетонов, эксплуатирующихся в условиях повышенной относительной влажности воздуха ( $\psi=75\%$ ), сохранность стальной арматуры не обеспечивается.

Были проведены испытания легкого бетона марки М : 150 на литоид-

ной пемзе на образцах десятилетнего возраста. Расположение кривой (см. рис. 6.2а), характеризующей состояние стали в этом бетоне, указывает на возможность беспрепятственного прохождения электрохимической коррозии металла в этом бетоне.

На рис. 6.2б приведены границы областей расположения сгруппированных поляризационных кривых, определенные по результатам испытаний. Бетоны с расходом цемента  $150 \text{ кг/м}^3$ , содержащие разные количества активных пористых песков, на графике характеризуются одной областью расположения кривых. Среда этих бетонов не обеспечивает стальной арматуре состояние устойчивой пассивности. Даже умеренное, самое низкое в опытах, количество песка в составе бетона связывает значительное количество гидроксида кальция, что снижает щелочность среды.

При повышении расхода цемента -  $350 \text{ кг/м}^3$  и выше - бетоны приобретают высокие защитные свойства и обеспечивают стали устойчивое пассивное состояние. В этом случае и при повышенном содержании в бетоне активного песка, в межфазной жидкости среды остается вполне достаточное количество свободного гидроксида кальция и щелочность среды этих бетонов обеспечивает сохранность стальной арматуры. Стало быть, защитные свойства бетонов с расходом цемента более  $350 \text{ кг/м}^3$ , в составе которых активные пески содержатся в диапазоне от умеренного до повышенного, определяются не количеством песка, а расходом цемента.

Электрохимическое испытание стали показало, что пропаренные образцы, содержащие 20% и более пылевидной фракции активных пород, цементно-песчаных растворов с повышенным содержанием песков фракции 0-5 мм и конструкционно-теплоизоляционных бетонов М : 50, М : 75, М : 100 на шлаке и бетонов на литоидной пемзе с малыми расходами цемента ( $150 \text{ кг/м}^3$ ) в исходном состоянии не обеспечивают пассивацию арматуры, а конструкционные легкие бетоны марок М : 200 и М : 300 на литоиднопемзовом (наиболее активном) заполнителе, в исходном состоянии способны защищать арматуру.

Одним из путей рационального использования вулканогенных заполнителей является учет его химической активности при подборе состава бетона посредством расчета баланса извести.

Расчет баланса извести позволяет в стадии проектирования состава бетона прогнозировать первичную защитную способность бетона по отношению к стальной арматуре. Расчет баланса извести осуществляется на основании данных о величине химической активности используемого песка и количестве выделяемого данным цементом гидроксида кальция.

На основании многочисленных экспериментов по определению количества свободной извести в бетоне и электрохимических испытаний стальной арматуры получены данные, свидетельствующие, что пассивация арматуры обеспечивается при наличии  $2,5 \text{ кг CaO}$  в  $1 \text{ м}^3$  бетона. Эти данные позволили вывести эмпирическую зависимость, выраженную формулой:

$$Г.Ц - А.П \geq 2,5$$

где Г - количество СаО, выделяемое цементом, кг;

Ц - количество цемента, кг;

А - активность песка, мг СаО/г;

П - количество песка, кг.

По результатам расчета баланса извести (табл. 6.3, 6.4) становится очевидным, что в бетонах М : 75 и М : 100 с песком из шлака, а также бетона М : 150 и М : 200 с песком из литоидной пемзы содержание свободной извести обеспечивает щелочность среды, необходимую для пассивации стальной арматуры, а в бетоне М : 100 на литоидной пемзе щелочность уже не обеспечивается. Использование литоидной пемзы в бетонах М : 100 и ниже не целесообразно, а применение пуццолановых портландцементов в армированных бетонах на активном пористом заполнителе не-

Таблица 6.3

Расчет баланса извести в бетоне при использовании пуццоланового портландцемента М : 300

NN сос- тава	Марка бетона	Расход мате- риалов, кг/м <sup>3</sup>		Активность песка, мг СаО/г	Количество СаО/г, кг/м <sup>3</sup>		
		цемент	песок		выделяемое цементом	поглощае- мое цементом	свободное
Заполнитель - шлак вулканический							
1	М:75	250	460	26,4	13,7	12,1	1,60
2	М:75 <sup>X)</sup>	240	580	40,5	13,2	23,4	нет
3	М:100	305	420	26,4	16,8	11,08	5,72
Заполнитель - литоидная пемза							
4	М:100	214	610	40,5	11,8	24,7	нет
5	М:150	200	585	40,5	14,3	23,6	нет
6	М:200	323	230	40,5	17,8	21,4	нет
7	М:200	300	560	40,5	16,5	22,7	нет
8	М:200	330	545	40,5	18,2	22,0	нет
9	М:200	371	485	40,5	20,4	19,6	нет

Примечание: <sup>X)</sup> используется песок литоидной пемзы.

допустимо.

Так, например, по СНиП 5.0123-83 минимальная типовая норма расхода цемента для неармированных (бетонных) сборных изделий должна быть не менее 200 г/м<sup>3</sup>, а для армированных изделий - не менее 220 кг/м<sup>3</sup>. Если при выборе состава армированного легкого бетона марок М : 150-М : 200 учитывать величину активности, полученную приведенным выше методом, то необходимость увеличения расхода цемента на 1 м<sup>3</sup> до 20 кг отпадает.

Таблица 6.4

Расчет баланса извести в бетоне при использовании портландцемента М400 на примере некоторых составов, используемых на заводах ЖБК г. Еревана

NN состава	Марка бетона	Расход материалов, кг/м <sup>3</sup>		Активность песка, мг CaO/г	Количество СаО/г, кг/м <sup>3</sup>		
		цемент	песок		выделяемое цементом	связывае- мое песком	свободное
Заполнитель - шлак вулканический							
1	M:75	250	460	26,4	31,6	12,1	19,5
2	M:75 <sup>x)</sup>	240	580	40,5	30,3	33,4	6,8
3	M:100	305	420	26,4	38,5	11,1	27,4
Заполнитель - литоидная пемза							
4	M:100	214	610	40,5	27,0	24,7	2,3
5	M:150	260	585	40,5	32,8	23,6	9,1
6	M:200	324	530	40,5	40,9	21,4	19,5
7	M:200	300	560	40,5	37,9	22,7	15,2
8	M:200	330	545	40,5	41,7	22,0	19,7
9	M:200	371	485	40,5	46,8	19,6	27,2

Примечание: x) используется песок литоидной пемзы.

Считая, что в общем объеме производства сборного железобетона бетоны марок М : 150-М:200 составляют порядка 400-450 тыс. м<sup>3</sup>, экономия цемента только по республике составит 8-9 тыс. тонн в год.

При этом появляется возможность утилизации отходов камнедобывающей промышленности республики, в частности, большие завалы, образующиеся на туфовых карьерах Ахавнатунского и Арктиского месторождений.

В настоящее время отходы в виде песка и пыли на Арктиском месторождении исчисляются несколькими миллиардами кубических метров и их утилизация является важнейшей народнохозяйственной проблемой. Туф Арктического месторождения, как показали исследования, обладает наименьшими показателями химической активности. Образованная от камнерезания пыль может быть рекомендована в качестве активной минеральной добавки к цементам, предназначенным для производства железобетонных изделий и конструкций, твердевших в условиях высоких температур. Этой пылью можно заменить высокоактивную пемзу Анийского месторождения, что позволяет сократить добычу более дефицитной породы.

Одновременно это позволит сократить добычу и производство песков из высококачественной и высокоактивной литоидной пемзы, которая может быть рекомендована исключительно для высокомарочных неармированных бетонов для гидротехнических назначений.

Такой подход - рациональное использование природных ресурсов - позволит сохранить окружающую среду и спасти прекрасную природу маленькой республики.

Использование отходов Арктического месторождения позволяет, помимо социального, достичь значительного экономического эффекта также и за счет исключения антикоррозийных мероприятий, предназначенных для армирования конструкций.

Свойства вулканогенных пород, а именно: их высокая химическая активность, физико-химическая и кристаллохимическая особенности, обеспечивающие необходимые прочностные характеристики бетона, были использованы при разработке состава твердеющей смеси для закладки выработанных пространств в горнорудной промышленности - одной из ведущих отраслей в республике.

В качестве песка в закладочной смеси была использована литоидная пемза Цовакского месторождения. Это месторождение приурочено к вулканическому массиву Варденисского хребта, сложенного из кислых вулкаников, и находится в 30-35 км к юго-западу от рудника. Отличительной характеристикой пемзы этого месторождения является его незараженность обсидиановыми примесями.

Использование этих песков позволило сократить расход цемента, использовать отходы цементной промышленности, улавливаемые электрофильтрами, и получить необходимые прочностные характеристики закладочных смесей.

Ранее на руднике применялась закладочная смесь, состоящая из кварцевого песка, цемента и для обеспечения подвижности - каолина. При этом, для получения необходимой прочностной характеристики массива - 3-5 МПа в месячном возрасте - расход цемента марки 300 доходил до 405 кг/м<sup>3</sup>.

Замена кварцевого песка пемзовым позволила сократить расход цемента более чем в 2 раза, и экономический эффект от внедрения закладочной смеси на пемзовом песке только по одному руднику за год составил свыше 1 млн. рублей (в старом исчислении).

## 6.2. Роль вулканогенного заполнителя в наборе прочности бетона

Вышеизложенные результаты исследования показали, что вулканогенные пористые породы в силу своих особенностей участвуют в процессах формирования микроморфологии и фазово-минералогического состава контактной зоны, повышают прочность сцепления компонентов бетона, определяют химический состав жидкой фазы цементного камня и его защитные свойства по отношению к стали.

Зависимость физико-механических свойств бетона от вида используемого заполнителя изучена рядом авторов /9, 31, 32, 52 и др./ Ими

рассмотрены как искусственные, так и природные заполнители из различных горных пород - осадочного, вулканического и магматического происхождения. Влияние вида заполнителя, как указывают авторы, проявляется при формировании структуры контактной зоны и выражается в повышении сцепления компонентов, что приводит к улучшению деформативных и прочностных свойств бетонов.

Исследованные нами вулканиды относятся к одному классу заполнителей - классу природных пористых заполнителей вулканического происхождения. Однако, они, как мы убедились, по своим физико-химическим, кристаллохимическим свойствам отличаются друг от друга, что объясняется различием их петрогенезиса.

Дальнейшее изучение их строения и вновь полученные количественные данные о величинах химической активности заполнителей, выдвинули задачу - выявить влияние этих факторов на прочностные свойства бетонов.

В АрмНИИСА исследованы бетоны, где в качестве заполнителей были использованы представляющие различные петрогенетические типы вулканиды - пемзы, туфы, шлаки (табл. 6.5). В качестве вяжущего использовался портландцемент Араратского ЦШК активностью 34,5 МПа.

В бетонах варьировались пористые и плотные заполнители с различными физико-механическими свойствами и химической активностью.

Анализ полученных результатов (табл. 6.5) показал, что наибольшими прочностными показателями при всех комбинациях обладают составы на литоидной пемзе, наименьшими - составы на шлаке.

Бетоны на туфовых заполнителях занимают промежуточное положение, несмотря на то, что по прочностным показателям туф превосходит как литоидную пемзу, так и шлак Кармрашенского месторождения.

На рис. 6.3 приведены зависимости прочности бетонов от времени твердения. Бетоны на литоидной пемзе при всех комбинациях заполнителей и независимо от времени обладают наибольшими прочностными показателями.

Это объясняется высокой химической активностью, особенностями строения стеклофазы и физико-химическими свойствами литоидной пемзы. В итоге можно заключить, что химическая активность вулканидов, обусловленная фазово-минералогическим составом и строением породы в ряду таких факторов роста прочности, как продолжающаяся гидратация, карбонизация, уплотнение и пр., играет существенную роль.

Кроме химической активности в синтезе прочности бетона важное значение приобретает также поровое строение и, в частности, характер микропористости пород. Эти особенности определяют удельную поверхность, микроморфологию контактной зоны, одновременно лимитируют водопотребность бетонной смеси.

Химическая активность и поровое пространство заполнителей в зна-

Таблица 6.5

## Составы и прочность бетонов

NN пп	Заполнители	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup> бетона, кг/м <sup>3</sup>				Предел прочности при сжатии, МПа в возрасте, сут.		
		це- мент	песок	ще- бень	вода	28	180	360
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	Щебень базальтовый	439	590	1170	201	32,3	50,0	55,5
	песок кварцевый	347	653	1190	194	24,7	44,0	47,6
		251	753	1200	189	18,3	30,3	36,5
2.	Щебень базальтовый	438	351	1173	239	31,0	49,0	52,5
	песок литовидно-пемзовый	350	414	1210	240	27,5	41,3	45,5
		256	455	1255	236	19,9	29,0	35,7
3.	Щебень базальтовый	434	394	1166	255	30,8	42,0	45,3
	песок туфовый	340	456	1183	250	24,0	35,4	40,4
		250	504	1224	245	15,9	26,6	32,7
4.	Щебень базальтовый	438	318	1180	258	23,3	40,0	43,5
	песок-шлак	346	368	1208	260	17,0	34,2	39,0
		256	414	1250	250	11,8	22,2	28,5
5.	Щебень лит.-пемзовый	425	567	745	212	28,0	43,8	48,5
	песок кварцевый	329	620	776	199	22,1	37,6	41,3
		242	722	803	203	20,0	35,6	38,8
6.	Щебень лит.-пемзовый	425	340	782	261	29,4	39,4	43,9
	песок лит.-пемзовый	337	401	802	253	23,3	33,6	37,5
		244	436	820	254	18,77	31,0	34,3
7.	Щебень-шлак	457	609	520	268	26,5	30,0	32,4
	песок кварцевый	360	675	535	255	22,3	26,2	28,3
		260	773	540	253	13,9	20,0	22,5
8.	Щебень-шлак	455	329	525	323	18,6	21,2	26,8
	песок-шлак	350	372	524	312	13,4	19,0	22,9
		254	419	543	325	11,0	18,0	21,2
9.	Щебень туфовый	436	580	768	263	28,5	35,5	39,2
	песок кварцевый	362	640	787	258	25,0	30,0	33,6
		276	725	797	250	18,0	25,0	29,4
10.	Щебень туфовый	441	372	815	305	23,9	32,0	37,0
	песок туфовый	352	425	838	298	20,0	27,6	34,7
		254	482	864	293	13,4	21,6	27,5

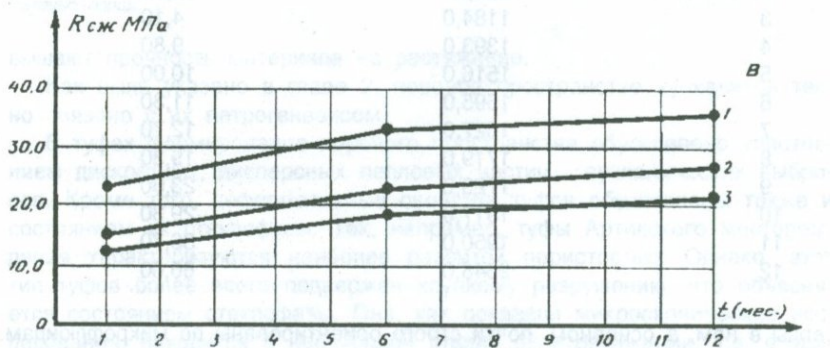
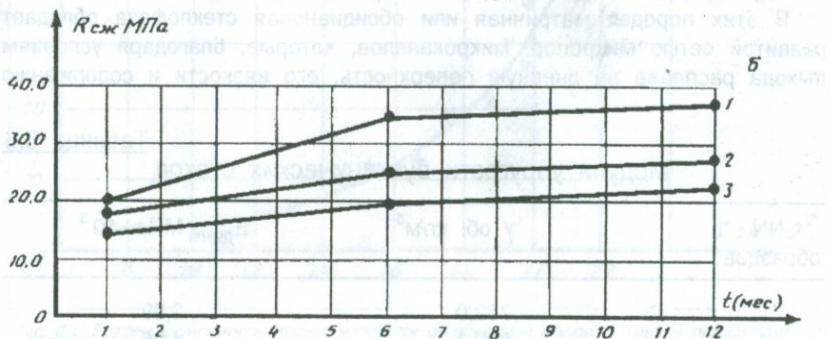
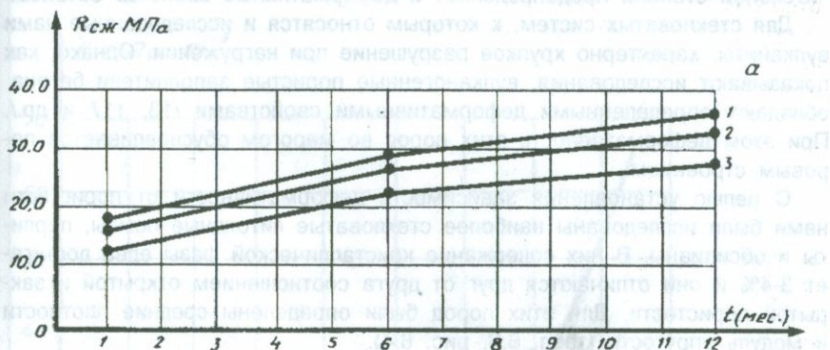


Рис. 6.3. Нарастание прочности бетонов во времени.  
 а- щебень базальт, песок: 1 - пемза, 2 - туф, 3 - шлак;  
 б- песок кварцевый, щебень: 1 - пемза, 2 - туф, 3 - шлак;  
 в - песок, щебень: 1 - пемза, 2 - туф, 3 - шлак.

чительной степени предопределяет и деформативные свойства бетонов.

Для стекловатых систем, к которым относятся и исследованные нами вулканыты, характерно хрупкое разрушение при нагружении. Однако, как показывают исследования, вулканогенные пористые заполнители бетона обладают определенными деформативными свойствами /13, 117 и др./ При этом деформативность этих пород во многом обуславливается поровым строением.

С целью установления зависимости деформативности от пористости нами были исследованы наиболее стекловатые литоидные пемзы, перлиты и обсидианы. В них содержание кристаллической фазы едва достигает 3-4% и они отличаются друг от друга соотношением открытой и закрытой пористости. Для этих пород были определены средние плотности и модуль упругости (табл. 6.6, рис. 6.4).

В этих породах матричная или обсидиановая стеклофаза обладает развитой сетью микропор, микроканалов, которые, благодаря условиям выхода расплава на дневную поверхность, его вязкости и содержанию

Таблица 6.6

Модули упругости вулканических стекол

NN образцов	$\gamma$ об. кг/м <sup>3</sup>	$E_{дин}$ МПа. $10^3$
1	762,0	3,99
2	802,1	4,05
3	1184,0	4,10
4	1393,0	9,80
5	1516,0	10,00
6	1595,0	11,30
7	1627,0	12,70
8	1719,0	19,30
9	1723,0	23,00
10	1917,0	29,30
11	1950,0	36,70
12	2348,0	66,00

воды в нем, в основном, почти строго ориентированы по микрофлюидам. Благодаря чередованию этих микроориентированностей стекло породы приобретает нитеобразную волокнистую текстуру (рис. 2.4, 2.6).

Ориентированные микроканалы и микрокапилляры, а также распределение мельчайших кристалликов на их поверхности придает породам некоторую пластичность, уменьшает хрупкость разрушения. Волокнистая структура стекла и обнаруженные структурные неоднородности в них по-

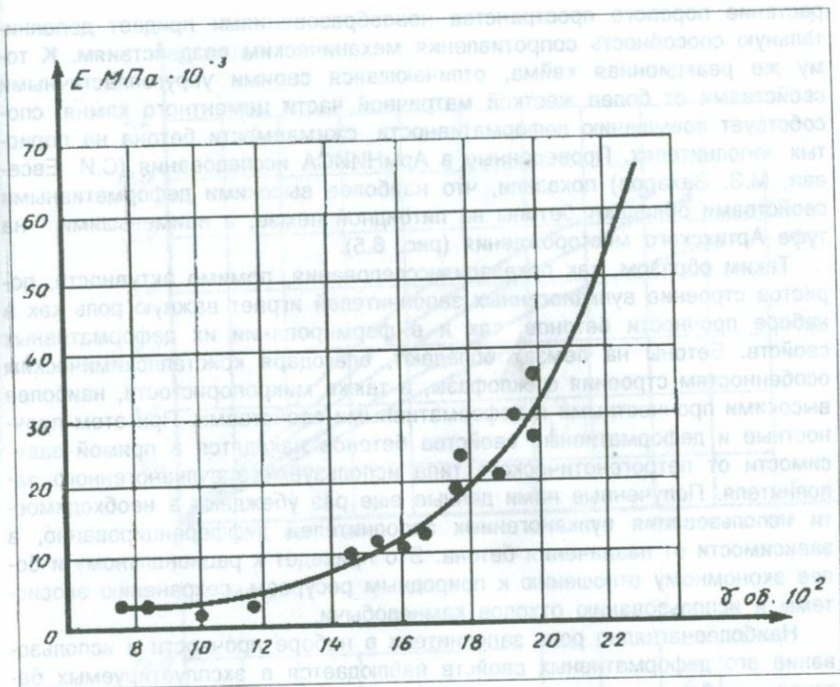


Рис. 6.4. График зависимости модуля упругости от объемной массы (открытой пористости) перлитовых пород.

вышают прочность материала на растяжение.

Как было указано в главе 2, поровое пространство вулканитов тесно связано с их петрогенезисом.

В туфах формирование порового пространства обусловлено уплотнением дискретных, дисперсных пепловых частиц - вулканических выбросов. Кроме того, деформативные свойства туфов обусловлены также и состоянием их стеклофазы. Так, например, туфы Арктикского месторождения характеризуются наиболее развитой пористостью. Однако, этот тип туфов более всего подвержен хрупкому разрушению, что объясняется состоянием стеклофазы. Она, как показали микроскопические исследования, находится в переходной стадии девитрификации, т.е. в термодинамически наименее устойчивой фазе.

В бетонах и растворах эти поры, как было указано выше, заполняются новообразованиями вторичной генерации и обволакивают зерна заполнителей, реакционной каймой. При этом новообразования вторичной генерации в поровом пространстве распределяются перпендикулярно к стенкам пор, где степень свободы роста наибольшая. Такое про-

растание порового пространства новообразованиями придает дополнительную способность сопротивления механическим воздействиям. К тому же реакционная кайма, отличающаяся своими упругопластичными свойствами от более жесткой матричной части цементного камня, способствует повышению деформативности, сжимаемости бетона на пористых заполнителях. Проведенные в АрмНИИСА исследования (С.И. Евсева, М.З. Захаров) показали, что наиболее высокими деформативными свойствами обладают бетоны на литоидной пемзе, а наименьшими - на туфе Арктического месторождения (рис. 6.5).

Таким образом, как показали исследования, помимо активности, пористое строение вулканогенных заполнителей играет важную роль как в наборе прочности бетонов, так и в формировании их деформативных свойств. Бетоны на пемзах обладают, благодаря кристаллохимическим особенностям строения стеклофазы, а также микропористости, наиболее высокими прочностными и деформативными свойствами. При этом прочностные и деформативные свойства бетонов находятся в прямой зависимости от петрогенетического типа используемого вулканогенного заполнителя. Полученные нами данные еще раз убеждают в необходимости использования вулканогенных заполнителей дифференцированно, в зависимости от назначения бетона. Это приведет к рациональному и более экономному отношению к природным ресурсам, сохранению экосистемы и использованию отходов камнедобычи.

Наиболее наглядно роль заполнителя в наборе прочности и использование его деформативных свойств наблюдается в эксплуатируемых бетонах.

В качестве натурального объекта, где наиболее полно можно наблюдать за влиянием заполнителя на прочностные свойства бетонов, нами были выбраны гидротехнические сооружения, возведенные в Армении из легкого бетона в 1951, 1952, 1956 г.г.

Свойства вулканогенных пород и, в первую очередь, их химическая активность, отличающая их от плотных заполнителей, в Армении использовались с древнейших времен при возведении культовых, гражданских, гидротехнических и других инженерных сооружений. По описанию историка Вв. Мовсеса Хоренаци, стены канала, построенного в VIII в. до нашей эры из известково-песчаного раствора "... были настолько гладки и прочны, что нельзя было оттуда отломить камень для пращи..."

Бетоны на вулканогенных заполнителях, благодаря своим высоким физико-механическим показателям, обусловили их применение в гидротехнических сооружениях Армении. Как пишет профессор М.З. Симонов в предисловии к /9/ "...бетоны на пористых заполнителях обладают некоторыми специфическими свойствами, благоприятными именно для применения в гидротехнических сооружениях..."

Исследование прочностных свойств бетонов и определение изменений, которые они претерпели в течение почти 35 лет, проведены на вы-

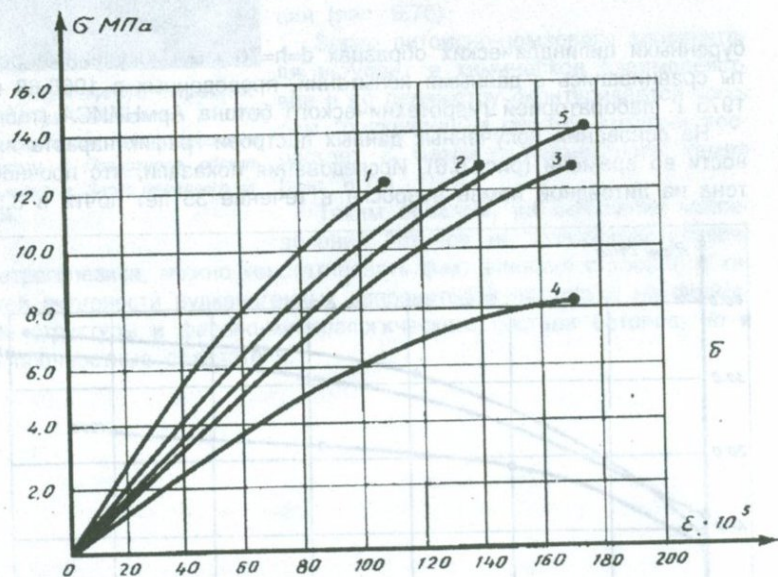
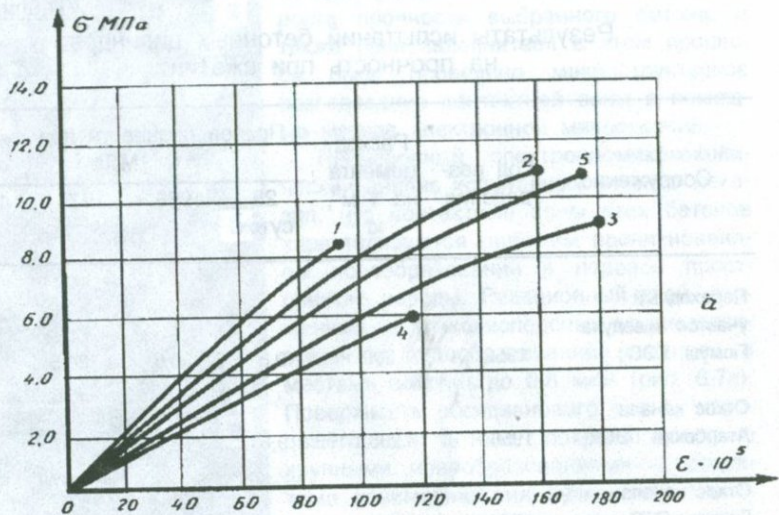


Рис. 6.5. Кривые зависимости деформаций от сжимающих напряжений для бетонов на различных заполнителях:  
 1 - базальтовый щебень, кварцевый песок; 2 - керамзит; 3 - туф ереванский; 4 - туф артекский; 5 - пемза литонидная; а - пропаренный бетон, б - бетон нормального твердения.

### Результаты испытаний бетонных цилиндров на прочность при сжатии

Сооружение	Год воз- ведения	Расход цемента на 1 м <sup>3</sup> , кг	Предел прочности при сжатии, МПа			
			28 суток	1966 г.	1975 г.	1986 г.
Переходный участок акведука Гюмуш. ГЭС	1952	200	9,8	30,6	34,5	36,2
Откос канала Атарбекян ГЭС	1956	200	9,6	19,7	20,7	22,0
Откос канала Гюмуш. ГЭС	1951	200	11,0	29,2	-	33,0

буренных цилиндрических образцах  $d=h=70$  мм. Полученные результаты сравнивались с данными испытаний, проведенных в 1966-68 г.г. и в 1975 г. лабораторией гидротехнического бетона АрмНИИСА (табл. 6.7).

На основании полученных данных построен график нарастания прочности во времени (рис. 6.6). Исследования показали, что прочность бетона на литой пемзе возросла в течение 35 лет почти в 3,5 раза.

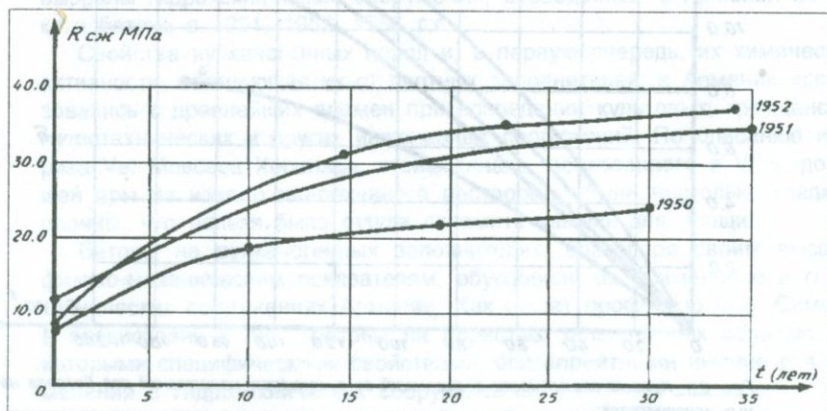
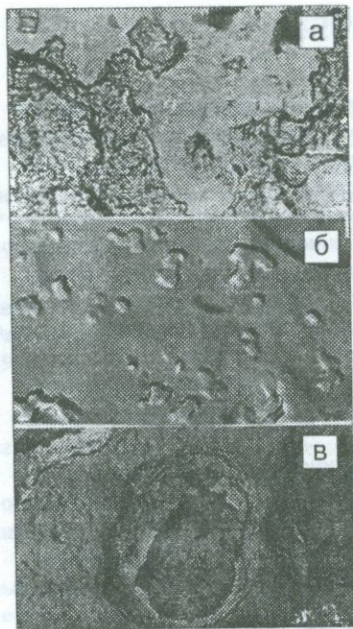


Рис. 6.6. Нарастание прочности гидротехнического бетона на литой пемзе во времени.



*Рис. 6.7* Микроструктура гидротехнического бетона, заложеного в 1952 году: а. Контактная зона с пемзовым заполнителем, б. Поверхность обсидианового зерна, в. Зерно пемзового заполнителя.

Для выявления и объяснения причин роста прочности выбранного бетона, а также роли заполнителя в этом процессе было проведено микроструктурное исследование контактной зоны с помощью метода электронной микроскопии.

Проведенный электронномикроскопический анализ испытанных бетонов показал, что контактные зоны этих бетонов характеризуются глубоким проникновением новообразований в поровое пространство породы. Реакционный слой, сложенный из тонкодисперсных закристаллизованных новообразований расширен и местами достигает до 0,8 мкм (рис. 6.7а). Поверхность обсидианового зерна, находящегося в бетоне, покрыта довольно крупными новообразованиями - продуктами взаимодействия вулканического стекла и выделившегося гидроксида кальция (рис. 6.7б).

Зерно литоидно-пемзового заполнителя вступает в химическое взаимодействие и по периметру оконтуривается толстым "реакционным слоем", который прорастает с матрицей цементного камня (рис. 6.7в).

Таким образом, на основании исследований бетонов на вулканитах различного петрогенезиса, можно констатировать факт влияния строения и химической активности вулканогенных заполнителей не только на формирование структуры и фазово-минералогического состава бетонов, но и на его прочностные показатели.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная монография является обобщением результатов экспериментальных работ, проведенных в связи с проблемой повышения долговечности и надежности бетонов на вулканогенных пористых заполнителях, а также рациональным использованием природных ресурсов.

В строительной литературе впервые приводятся результаты систематического и комплексного исследования особенностей строения используемых в качестве заполнителей бетона вулканогенных пород-туфов, шлаков, пемз и перлитов, и установлена зависимость строения вулканитов от их петрогенезиса. В исследованиях из всего комплекса современного физико-химического анализа особое место отведено электронной микроскопии. С помощью этого метода выявлены микроструктурные особенности стеклофазы заполнителей, цементного камня, непосредственно контактных зон бетонов и т.д.

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования позволили выявить физико-химический механизм процесса формирования структуры и фазово-минералогического состава контактных зон бетонов на пористых, реакционноспособных заполнителях, установить влияние строения и свойств используемого заполнителя на прочностные, деформативные и защитные свойства бетонов.

Научно обоснована возможность повышения эффективности применения вулканогенных заполнителей путем их дифференцированного использования по физико-химическим, структурным и петрографо-минералогическим особенностям.

Показано, что учет и максимальное использование природных свойств заполнителей предоставляет возможность получить значительный экономический эффект, заключающийся в регулировании расхода материалов (в основном цемента), рациональном использовании природных ресурсов, утилизации отходов промышленности, повышении долговечности строительных конструкций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Абих Г. Геология Армянского нагорья. - Записки Кавказского отд. географического общества, кн. XXI, 1899.
2. Абуева З.А. и др. Особенности протекания процесса гидратации цемента производства Араратского ЦШК в присутствии ПАВ. Материалы VII Республ. совещания по неорганической химии. Ереван, изд. ЕрГУ, 1977, с. 46-49.
3. Абуева З.А., Гаспарян Г.А., Багдасарян Л.Б. Активность пористых песков из вулканических пород, применяемых в бетонах: Материалы VII Республ. совещания по неорганической химии. - Ереван, ЕрГУ, 1982, с. 193-196.
4. Абуева З.А., Багдасарян Л.Б. К методике химического определения гидроксида кальция в цементном камне: Материалы VIII Совещания по неорганической химии. - Ереван: ЕрГУ, 1979, с.88-90.
5. Аветикян В.А. Исследование прочности сцепления раствора с природным камнем и разработка способов ее повышения: Автореферат канд. диссерт. - Тбилиси, 1979.
6. Акопян Г.Г., Исраелян В.Р. К изучению пористой структуры кислых водосодержащих вулканических стекол. - В сб.: Строит. материалы, детали, изделия, вып. 6. - Киев, 1966.
7. Алиев Л.Г. Легкие бетоны на основе искусственного пористого заполнителя "гянджапорит": Всесоюзная конференция по легким бетонам. - Минск, 1970, с. 8-12.
8. Анфилогов В.Н., Кадик А.А. О механизме растворения воды в силикатном расплаве с позиций равновесной конденсации. - Геохимия, N 9, 1973, с. 1396-1401.
9. Аракелян А.А. Исследование и внедрение гидротехнического легкого бетона на некоторых местных природных заполнителях Армянской ССР. - Ереван, Айастан, 1977, 210 с.
10. Аракелян А.А. и др. Прочность бетона как капиллярно-пористого материала и расчет его состава. - Ереван, 1979, 98 с.
11. Аракелян А.А. О некоторых физико-механических свойствах растворов кладки древних сооружений Армении. Изв. АН Арм. ССР, т. 3, N1, 1950. - с. 103-108.
12. Аракелян А.А. и др. Некоторые свойства бетонов на капиллярно-пористых заполнителях: Всесоюзная конференция по легким бетонам. - Минск, 1970. - с. 19-22.
13. Аракелян А.А., Рафаелов А.К. Прочностные и деформативные свойства некоторых природных пористых камней. - В сб.: Исслед. по гидротехническому бетону. - Ереван, 1971.
14. Аракелян А.А. О деформационных свойствах цементных растворов. - Изв. АН. Арм. ССР, сер. техн. наук, том 15, N3, 1962.

15. Астахова М.А., Штейерт Н.П. и др. Взаимодействие щелочносодержащих цементов с различными заполнителями. - Цемент, N 9, 1972, - с. 14-15.
16. Агагорцян З.А. Исследование свойств и применение вулканических туфов в строительстве: Автореферат докт. диссерт. - Тбилиси, 1966.
17. Агагорцян З.А. Электронномикроскопическое изучение вулканических туфов: Тр. ин-та камня и силикатов, вым. IV, Ереван, 1968. - с. 87-89.
18. Багдасарян Л.Б. О методике дериватографического определения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в цементном камне. Термический анализ: Тезисы докл. VII Всесоюзного совещания, том II. - Рига, 1979. - с. 94-95.
19. Багдасарян Л.Б., Захаров Л.А. О природе активных минеральных добавок вулканического происхождения: Сб. тр. ЕрПИ, сер. хим., том 34, вып. III.- Ереван, 1971. - с. 169-178.
20. Багдасарян Л.Б. О природе активности вулканических добавок. - Изв. АН Арм.ССР, сер. техн. наук, том 24, N4. - Ереван, 1971. - с. 56-59.
21. Багдасарян Л.Б. Исследование гидравлических свойств активных минеральных добавок вулканического происхождения месторождений Армянской ССР. Автореферат канд. диссерт. - Ереван, 1972. - 28 с.
22. Баженов Ю.М., Комар А.Г. Технология бетонных и железобетонных изделий. - М.: Стройиздат, 1984. - 672 с.
23. Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. - Л-д: АН СССР, 1961. - 68 с.
24. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. - М.: Недра, 1976. - 344 с.
25. Бернштейн Ю.И. и др. Кристаллизация гидратных новообразований цементного камня на карбонатной подложке: Тр. Моск. химико-технолог. ин-та им. Д.И. Менделеева, вып. 68.- М.: 1971.
26. Бондарь А.М., Михайлов Н.М. Протонный магнитный резонанс в вулканических стеклах. - В сб.: Перлиты. - М.: Наука, 1981. - с. 153-166.
27. Брек В. Цеолитовые молекулярные сита. - М.: Мир, 1976. - 778 с.
28. Бужевич Г.А. Вопросы структуры, прочности и деформативности легких бетонов на пористых заполнителях. - Структура, прочность и деформации легкого бетона. - М., 1973.
29. Бужевич Г.А. и др. Адгезия пористого карбонатного заполнителя и цементного камня. - М., 1973.
30. Бутт Ю.М. и др. Гидротермальная обработка бетона при атмосферном давлении. - М., 1964.
31. Ванштейн М.З. Влияние свойств пористых заполнителей на прочность и объемный вес легких бетонов: Всесоюзная конференция по легким бетонам. - Минск, 1970. - с. 29-35.

32. Виноградов Б.Н. Влияние заполнителей на свойства бетона. - М.: Стройиздат, 1979. - 223 с.
33. Виноградов Б.Н. Реакционная способность искусственных пористых заполнителей и ее влияние на свойства легких бетонов: Всесоюзное совещание по легким бетонам. - Минск, 1970. - с. 35-43.
34. Воларович М.П., Леонтьева А.А. Исследование вязкости обсидианов в связи с вопросом генезиса пемзы. - ДАН СССР, 17, N 8, 1937.
35. Волженский А.В. и др. Влияние температуры твердения на свойства портландцемента. - Цемент, N8, 1969. - с. 3-5.
36. Выровой В.Н. и др. Механизм деформаций и усадки в твердеющем композите: Тр. III Научной конференции по механике и технологии композиционных материалов. - София: Болгарская АН, 1982. - с. 444-447.
37. Гасан Ж.Г. К вопросу о роли крупных заполнителей в процессе структурообразования бетона. Управление структурообразованием в производстве строительных материалов. - Киев: Будивельник, 1968. - с. 81-85.
38. Гаспарян Г.А., Овчан В.Н. Анодное поведение стали в цементном камне, содержащем реакционноспособные вулканические породы. - Арм. хим. журнал, N 10, 1979.
39. Гаспарян Г.А., Степанова В.Ф. Причины коррозионного повреждения железобетонных плит покрытия из туфобетона. - В кн. "Коррозионно-стойкие бетоны и железобетонные конструкции". - М., НИИЖБ, 1981 г.
40. Гаспарян Г.А. Защитная способность по отношению к арматуре бетонов на некоторых пористых заполнителях месторождений Армянской ССР. Автореферат канд. диссерт. - Ереван-Москва, 1981\* - 29 с.
41. Геология Армянской ССР, том VII. Неметаллические полезные ископаемые. - Ереван: АН Арм.ССР, 1966. - 575 с.
42. Горлов Ю.П., Меркин А.П., Устенко А.А. Технология теплоизоляционных материалов. - М.: Стройиздат, 1980. - 397 с.
43. Горшков А.И. и др. Электронномикроскопическое изучение неоднородности вулканических стекол. - В сб. Перлиты. - М.: Наука, 1981. - с. 194-200.
44. Данилов В.В. Труды VI Международного конгресса по химии цемента, т. II, кн. I. - М.: Стройиздат, 1976 - с. 73.
45. Дарбинян М.В., Саакян Э.Р. Химическая активность заполнителей бетона из пористых вулканических стекол: Тр. Института Камня и силикатов, вып. IV. - Ереван, 1968. - с. 223-226.
46. Донней Г. и др. Структурный механизм термических и концентрационных превращений в силикатах. - В сб.: Физика минералов. - М., 1964. - с. 31-37.
47. Ершов П.Д., Тимофеева А.С. Влияние щелочей на процессы гидратации и прочности портландцементов. - Цемент, N 10, 1972. - с.17-18.

48. Жуков А.В. Искусственные пористые заполнители из горных пород. - Киев: Стройиздат, УССР, 1962. - 309 с.
49. Захаров Л.А. Активные минеральные добавки к вяжущим веществам. - Геология Армянской ССР. Неметаллические полезные ископаемые. - Ереван, АН Арм. ССР, 1966. - с. 215-223.
50. Зиборова Т.А. Состояние воды и гидроксила в природных стеклах по данным ИК - спектроскопии. - В сб.: Перлиты. - М.: Наука, 1981. - с. 177-187.
51. Иванов И.А. Легкие бетоны на основе зол электростанций. - М.: Стройиздат, 1972. - 127 с.
52. Иванов И.А. Технология легких бетонов на искусственных пористых заполнителях. - М.: Стройиздат, 1974\* - 287 с.
53. Иванов И.А., Макридин Н.И. Деформативные особенности искусственных пористых заполнителей. - Строительные материалы, N3, 1968. - с. 15-16.
54. Израелян В.Р. К вопросу изучения структуры вулканических стекол кислого состава. - Изв. АН Арм.ССР, Науки о земле, N 5. - Ереван, 1970. с. 53-62.
55. Израелян В.Р. и др. Электронномикроскопическое изучение перлитовых пород Лусаванского месторождения. - Научн. тр. НИГМИ, вып. IX, Ереван, 1971. - с. 401-411.
56. Израелян В.Р. К вопросу изучения тонкопористой структуры легких заполнителей методом электронной микроскопии. - Сб. тр. АИСМ: "Исследования по строительной физике", вып. 21. - Ереван, 1973. - с. 78-85.
57. Израелян В.Р. К методике электронномикроскопического исследования формирования структуры цементного камня в начальные сроки твердения: Материалы V Республ. совещания по неорганической химии. - Ереван, изд. ЕрГУ, 1977. - с. 77-79.
58. Израелян В.Р. и др. О процессах твердения легких мелкозернистых бетонов в присутствии поверхностно-активных веществ /ПАВ/: Материалы VI Республ. совещания по неорганической химии. - Ереван, изд. ЕрГУ, 1978. - с. 110-113.
59. Израелян В.Р. К изучению микроструктуры пропаренного цементного камня: Материалы VII Республ. совещания по неорганической химии. - Ереван, изд. ЕрГУ, 1982. - с. 11-13.
60. Израелян В.Р. и др. Некоторые особенности поведения вулканогенных заполнителей в бетоне. - Сб. тр. АрмНИИСА к IV Всесоюз. конференции по повышению эффективности и качества бетона и железобетона. - Ташкент, 1983. - Ереван, изд. Айастан, 1983. - с. 63-71.
61. Израелян В.Р. Исследование структуры кислых водосодержащих вулканических стекол месторождений Армянской ССР в качестве сырья для производства вспученного перлита. Автореферат канд. диссерт. - Ереван, 1971, 25 с.

62. Израелян В.Р. и др. О необходимости дополнений стандартов на добавки к цементам. - Цемент, №6, 1984. - с. 22.

63. Израелян В.Р., Чугурян В.В. О применении вспученных обсидианов в строительстве храма Звартноц. - II Международный симпозиум по искусству Армении, т. II, с. 75-81, изд. АН Арм.ССР. - Ереван, 1978.

64. Израелян В.Р. Исследование структуры обсидианов и перлитов месторождений Армянской ССР. - В кн.: Перлиты, М.: Наука, 1981, - с. 187-194.

65. Израелян В.Р. Метод микродифракции при изучении стекловатых систем. - Тезисы докл. XII Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Сымы, 1982. - с. 179-180.

66. Израелян В.Р. Исследование кислых вулканических стекол, используемых как заполнитель бетона. - Тезисы докл. IX Всесоюзного совещания по рентгенографии минерального сырья. - Казань, 1983. - с. 97-99.

67. Израелян В.Р. Электронномикроскопическое исследование обсидианов. - Изв. АН. Арм.ССР, Науки о земле, 36. №6. - Ереван, 1983. - с. 74-79.

68. Израелян В.Р. О природе химической активности вулканогенных пород в бетоне. - ДАН Арм.ССР, Ереван, 1984. - с. 130-135.

69. Израелян В.Р., Абуева З.А., Багдасарян Л.Б. Способ определения химической /гидравлической/ активности заполнителей бетона. - Авт. св-о N1134913 от 15.01.85 г.

70. Израелян В.Р., Абуева З.А., Багдасарян Л.Б. Выбор материалов для растворной составляющей легких бетонов. - Бетон и железобетон, №8, 1984, с. 25-26.

71. Израелян В.Р. и др. Микроструктура контактных зон в легком бетоне. - Тезисы докл. Сессии-семинара "Применение легкого бетона в Арм.ССР и задачи дальнейшего повышения эффективности его использования". - Ереван, 1986. - с. 38-40.

72. Израелян В.Р., Абуева З.А., Багдасарян Л.Б. Физико-химические особенности поведения вулканогенных заполнителей в бетоне. - Ереван, изд. Айастан, 1986. - 110 с.

73. Илорн Г.М. Гидратация портландцементного теста при повышенной температуре и атмосферном давлении: V Международный конгресс по химии цемента. - М.: 1973. - с. 311-321.

74. Исследования по долговечности строительных конструкций и материалов. - Научн. сообщения АИСМ, вып. 17, под. ред. Худавердяна В.М. - Ереван, 1972.

75. Карамян К.О., Гусаков В.Н. Исследование деформации предварительно напряженных изгибаемых элементов и тяжелого силикатного бетона: Тр. ВНИИСТРОМ, №4 /82/, М., 1985.

76. Карамян К.О. Температурные деформации и напряжения армированных легкобетонных призм. - Сб. тр. АИСМ, вып. 12 /1/, Ереван, 1969.

77. Карамян К.О., Даниелян М.К. О температурных напряжениях в легкобетонных ограждениях с базальтовой облицовкой: Материалы VI Объединенной сессии НИИ Закавказских республик по строительству. - Ереван, 1969.

78. Карамян К.О. и др. Напряженно-деформированное состояние легкобетонных облицовочных плит при температурно-влажностных воздействиях: Материалы VII Объединенной сессии НИИ Закавказских республик по строительству, Баку, 1971.

79. Карамян К.О. Температурно-влажностные деформации и напряжения ограждающих конструкций из легкого бетона. - Ереван, изд. Айастан, 1976. - 307 с.

80. Карапетян С.Г. Особенности строения и состава новейших липаритовых вулканов Армянской ССР. - Ереван, АН Арм.ССР, 1972. - 195 с.

81. Карапетян С.Г., Израелян В.Р., Акопян Г.Г. Влияние генезиса кислых вулканических стекол на их структуру и технологические свойства. - В сб.: Закономерности формирования и размещения месторождений вулканических стекол. - М.: Наука, 1969. - с. 184-191.

82. Кашкай М.А., Мамедов А.И. Исследование летучей фазы в вулканических стеклах. - В сб.: Закономерности формирования и размещения месторождений вулканического стекла. - М.: Наука, 1969. - с. 119-122.

83. Комохов П.Г. Механико-технологические основы торможения процессов разрушения бетонов ускоренного твердения: Автореферат докт. диссерт. - 1979. 38 с.

84. Корнилович Ю.Е. Исследования прочности растворов и бетонов. - Киев: Гос. изд. по строит. и архитектуре УССР, 1960. - 232 с.

85. Коста У., Масаца Ф. Факторы, влияющие на реакцию пуццолановых материалов с известью: IV Международный конгресс по химии цемента, т. III. - М., 1976. - с. 222-227.

86. Красильников К.Г., Ярлушкина С.Х. Физико-химические особенности адгезии и контактного взаимодействия цементного вяжущего и заполнителя в бетонах: Тезисы докл. VII Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физ.-хим. механики. - Минск, 1977.

87. Кудяков А.И. Влияние вида заполнителя на твердение цементных композиций. - Новые неорганические материалы. - Томск: Инженерно-строит. институт, 1979.

88. Курасова Л.П. Методика измерения микротвердости цементного камня и бетона: Тр. НИИЖБ, вып. 7. - М., 1972, - с. 107-114.

89. Ларионова З.М., Никитина Л.В., Гарашин В.Р. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона. - М.: Стройиздат, 1977. - 261 с.

90. Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Физические свойства магматических расплавов. - М.: Наука, 1979. - 199 с.

91. Леонтьева А.А. Исследование физических свойств обсидианов в связи с вопросом пороодообразования: Тр. ин-та геолог. наук АН СССР, вып. V, сер. петрогр., N4, 1938.
92. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона. - М.: Госстройиздат, 1961. - 645 с.
93. Лыков А.В. Теория сушки. - М.: Гостройиздат, 1950. -
94. Любимова Т.Ю., Ребиндер П.А. Исследование кристаллизационной структуры твердеющих минеральных вяжущих веществ в зоне контакта с заполнителем методами сканирующей и оптической микроскопии. - ДАН СССР, т. 205, 5. - М., 1971.
95. Малеев М.Н., Димитров М.И. Электронномикроскопическое изучение типов воды в перлите: Докл. Болгарской АН, 1977, 30, N1.
96. Мальквиори Д. Пуццолановый поргландцемент: IV Международный конгресс по химии цемента. - М., 1964. - с. 576-587,
97. Маслов В.Н., Зотов Ю.А. Вода как полупроводниковый материал. - Успехи химии, т. XXXVII, вып. 4. - М., 1968.
98. Казнина Л.И. Влияние физико-химической природы заполнителей на свойства бетонов: Сб. научн. тр. Пермского ПИ, N 91. - Пермь, 1971.
99. Мчедлов-Петросян О.П. и др. Сравнение статистическими методами результатов измерений микротвердости цементного камня в зоне контакта с минералами заполнителя. - Изв. ВУЗ-ов. Строительство и Архитектура, N2. - Новосибирск, 1973. - с. 71-75.
100. Мчедлов-Петросян О.П., Угинчус Д.А. Изменение удельной поверхности цементного камня в различных условиях твердения: V Международный конгресс по химии цемента. - М.: Стройиздат, 1973. - с. 275-277.
101. Наседкин В.В. Водосодержащие вулканические стекла кислого состава, их генезис и изменения: Тр. ИГЕМ, 98. - М., 1963.
102. Наседкин В.В., Фролова К.Е. Микроструктура обсидиана по данным электронной микроскопии. - Изв. АН СССР, сер. геолог., N3. - М., 1975.
103. Наседкин В.В., Панеш В.И. Гидроксил и вода в некоторых разновидностях природных и искусственных силикатных стекол. - В сб.: Вулканические стекла и минералы. - М.: Наука, 1967.
104. Новохотский И.А. и др. О механизме диффузии водорода в шлаках. - ДАН СССР, 1961, т. 136, N4. - с. 868-870.
105. Нудельман В.И., Смирнова А.А. Изменение некоторых свойств искусственных пористых заполнителей в процессе твердения легкого бетона. - Строительные материалы, N5, 1963. - с. 34-36.
106. Папкова Л.П., Геворкян Х.О., Мчедлов-Петросян О.П. О вяжущих материалах некоторых древних сооружений Армении. - Изв. АН Арм.ССР, сер. техн. наук, ХУП, N2, 1964. - с. 61-66.
107. Петров В.П. Вулканическое стекло и цеолитообразование. - В сб.: Водные вулканические стекла и минералы. - М.: Наука, 1967.

108. Пономарев И.Ф., Азелицкая Р.Д., Черных В.Ф. Взаимодействие щелочесодержащих цементов с заполнителями в мелкозернистом бетоне. - Бетон и железобетон. №6, 1966. - с. 20-23.
109. Пинус Э.Р. Контактные слои цементного камня в бетоне и их значение. Структура, прочность и деформация бетона. - Сб. под ред. А.Е. Десова. - М.: Стройиздат, 1966. - с. 290-293.
110. Рихарти В. Электронномикроскопическое исследования взаимосвязи структуры и прочности цементного камня: Тр. V Международного конгресса по химии цемента. - М.: Стройиздат, 1973. - 282 с.
111. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы. - М.: Стройиздат, 1983. - 270 с.
112. Руководство по обеспечению сохранности арматуры в конструкциях из бетона на пористых заполнителях. - НИИЖБ Госстроя СССР. - М., 1979, - 30 с.
113. Рыбьев И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ. - М.: Высшая школа, 1979. - 308 с.
114. Рыскин Я.И. Связи водорода в кристаллах гидросиликатов и их аналогов. - В сб: Проблемы силикатов. - Л.: Наука, 1974. -
115. Сазонов А.М., Сычев М.М. и др. Состояние воды в цементных и кварцевых пастах. - ЖПХ, 51, №8, 1978. - с. 1717-1720.
116. Серсале Г., Орсини П.Дж. Изучение реакций между  $\text{CaO}$  или  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и золой пылеугольного топлива, применяемого на силовых электростанциях в гидротермальных условиях: V Международный конгресс по химии цемента. - М., 1973. - с. 420-421.
117. Симонов М.З. Основы технологии легких бетонов. - М.: Стройиздат, 1973. - 584 с.
118. Скрябин В.Г. и др. Влияние водяных паров на вязкость окисных расплавов. - В кн.: Электрохимия и расплавы. - М.: Наука, 1974. - с. 240-247.
119. Степанова В.Ф. Бетоны на природных пористых заполнителях для агрессивных сред. - Бетон и железобетон, №2, 1983. - с. 25-27.
120. Степанян В.А. Нормальное сцепление раствора с камнем. - Ереван: АН Арм.ССР, 1950. - 235 с.
121. Сычев М.М. Проблемы развития исследований по гидратации и твердения бетона. - Цемент, №1, 1981. с. 7-9.
122. Сычев М.М. Некоторые вопросы механизма гидратации цементов. - Цемент, №8, 1981. - с. 8-10.
123. Тимофеева А.С. Химическая активность легких заполнителей. - Строительные материалы, детали, изделия, Республ. межвузовский научно-техн. сб., вып. 17, 1973.
124. Тихонов В.А., Корышовска И.О. Влияние условий твердения на прочность сцепления портландцементного камня с карбонатами и сульфатными заполнителями в бетонах и растворах. - Весты. Львовского ПИ,

125. Томас Г. Электронная микроскопия металлов. - М.: Иностранная литература, 1963. - 351 с.
126. Тораманян Т. Строительные материалы и их использование в древней Армении /на арм. языке/. - Ереван, 1939.
127. Турричани Р. Вопросы химии пуццолан. - Химия цементов, под ред. Х.Ф. Тейлора. - М.: Стройиздат, 1969. - с. 353-366.
128. Угинчус Д., Либенко Ю. Порообразование в цементном камне при тепловом воздействии: VI Международный конгресс по химии цемента. - т. II, кн. I. - М.: Стройиздат, 1976. - с. 300-302.
129. Фаталиев С.А. Влияние реакционной способности горных пород на формирование фазового состава, микроструктуру и свойств искусственного камня в технологии силикатов: Автореферат докт. диссерт. - Харьков, 1974.
130. Фаталиев С.А. Исследование гравия и песка месторождений Азербайджана с целью выявления щелочных реакционноспособных пород и минералов: Сб. тр. АзНИИСтройматериалов и сооружений им. С.А. Дадашева, вып. 34. - Баку, 1970. - с. 306-309.
131. Челани А., Могги А., Рио А. Различный механизм действия пуццолановых материалов и шлаков в гидравлических вяжущих: V Международный конгресс по химии цемента. - М.: Стройиздат, 1973. - с. 422-473.
132. Черных В.Ф. и др. Влияние щелочей на процессы минералообразования и гидратации силикатов кальция. - Цемент, №5, 1963. - с. 7-9.
133. Швите Х. и др. Исследование поведения природных и искусственных пуццолан: V Международный конгресс по химии цемента. - М.: Стройиздат, 1973. - с. 421-422.
134. Шириян К.Г. Антропогенный вулканизм Армении. - В сб: Проблемы вулканизма. - Ереван: АН Арм.ССР, 1959.
135. Шириян К.Г. Вулканические туфы и туфолавы Армении. - Ереван: АН Арм.ССР, 1961. - 158 с.
136. Шмандий М.Д. Предельная деформативность легкого бетона. - Изв. ВУЗ-ов. - Строительство и Архитектура, №8, 1985. - Новосибирск. - с. 69-72.
137. Шпынова Л.Г. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня. - Львов: Высшая школа, 1981.
138. Яворский А.К., Виноградов Б.К. Гидравлическая активность керамзита в материалах автоклавного твердения. - Изв. ВУЗ-ов, Строительство и Архитектура, №7. - Новосибирск, 1966.
139. Ярлушкина С.Х., Еранян А.А., Ларионова З.М. Влияние минералогического состава заполнителей на формирование структуры и механические свойства контактной зоны бетонов: Тр. НИИЖБ, вып. 7. - М., 1972. - с. 114-121.
140. Aitken A., Taylor H.F.W. J.Appl. Chem., 1960, 10, 7.
141. "Handl I Sven. forskningsinst. Cen och. betong", No 43, 1972.

142. Aarnes B.D., Diamond S. Initiation and propagation of cracks near portland cement paste-aggregation interfaces.-Proc. 2-nd Int.Conf.Mech.Behav. Mater.Boston Mass., 1976, SL 1976.
143. Burnham C.W., Davis N.F. "The role of H<sub>2</sub>O in silica melts, pt.2 Thermodynamic and phase relations in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O to 10 kbats and 700° to 1000°C.-J.Sci., 1974, v.902-940.
144. Czawarska D. Badanie warstwy stykowej na granicy zaczyny cementowego i kruszywa metoda mikrosondy elektronowej. "Cement Wapno Gips", 24, No 11, 1969.
145. Czawarska D. Badanie warstwy stykowej na granicy zaczyny cementowego i kruszywa metoda mikrosondy elektronowej. "Cement Wapno Gips", 24, No 11, 1969.
146. Dron R. Le gypse sode', ses possibilite's, ses limitea.-Bull. Liaison Labo. P. et Ch. Paris, 78, 1975, p. 45-52.
147. Dron R. Bases mineralogiques des selections des pouzzolanes. Bull. Liaison Labo. P. et Ch. Paris, M.92, 1977, p. 105-112.
148. Duncan M.A.G., Gillott J.E., Swensen E.G. Alkali-agregate reaction in Nowa Scotia. II Field and petrographic studies. "Cem. and concrete Res.", 1973, 3, No 2, p. 119-128.
149. Iwasaki N., Tomiyama Y. Bond and fracture mechanism of interface between cement paste and aggregate. Cem. Assoc. Jap. rev. 13-th Gen.Mert.Tech.Sesse", Tokyp, 1976, Sem.Gijuten Nempo 1976, Synop, Tokyo, 1976.
150. Javelas R., Masc J.C., Ollivier J.F., Thenor B. Observation directe au microscope electronique par transmission de la liasion pate de cement granilats dans mortiers de calcite et de quartz.-Cem.ind Concr. Res.No 4, 1975.
151. Kalousek G.L., Davis G.W., Schwartz W.E., J.Amer. Concr Inst., 1949, 45, 693.
152. Kalousek G.L., Prebus A.F. J. Amer. Ceram. Soc., 1958, 48, 124.
153. Keller W.D., Pickett E.E. Hydroxil and water in perlite from superior Arizona- Amer.Sci, 1954, 252, No 2.
154. Kozu S. Thermal studies of Obsidian pitschstone and perlite from Japan. Sci.Rep.Tohoku Univ., v.2, No 3m 1929.
155. Lea F. Building Research Technical Paper, No 27, 1940.
156. Libenko J., Maczunski K. Cement-Wapno-Gips., 29, No 5, p. 125-131, 1974.
157. Ludwig U.C., Pence S.A.-J. of ACI 52, p.673-682, 1956.
158. Mackenzie J.D. The discrete ion theory and viscous flow in liquid silicates.- Trans. Faraday Soc., 1957, v.53, p. 1488-1493.
159. Migley N.C. The determinations of calcium hydroxide in the Portland cements.- Cem.Concr.Res., 9, No 1, 1979.
160. Millet J., Hommey R., Brivot F. Dosage de la phase vitreuse dans

les materiaux pouzzoloniques-Bull.Liaison Labor.P.etCh. Paris, No 92, 1977.  
p. 101-104.

161. Mitscheldov Petrosian O.P., Phatalijev S.A.-Baustoffindustrie, B15,  
No 6, 1976.

162. Older J., Gebauer J., Zement-Kalk-Gips, 55m, p.276-281, 1966.

163. Pihajavaara S.E., Pihlman E. Effect of carbonation on microstruc-  
tural properties of cement stone.- Cem. and Concr.Res., 4, No 2, 1974.

164. Rehn G., Diem P. Rontgenanalyse des Zement teins im Berich der  
Zuchlage.- Dtsch., Ausschuss Stahl-Beton, No 283, 1977.

165. Rio A., Analli di Chimica Applicata, 44, 1954.

166. Stork J., Muchalkova S. An electron microscope study of the con-  
tact between aggregate and hardened cement pasta.- Mag. Concrete Res., 20,  
No 63, 1968.

167. Taplin J.H. Australian J. Appl. Sc.B. p.164-171, 162.

168. Tinturier M.H. Observation des pouzzolanes au microscope elec-  
tronique a balayage.-Bull. Liaison Labo.P. et Ch. Paris, No 92, p. 95-100,  
1977.

169. Verbeck G. Portland cement ass. Skokie, USA Res. Dept.Bull. 189,  
1965.

170. Veronelli D.J.E. Durabilidad del hormigon, 1976, 47, No 508, p.  
620-630, 633-637.

**Ваагн  
Рафаелович  
ИСРАЕЛЯН**

# **ВУЛКАНОГЕННЫЕ ПОРИСТЫЕ ЗАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ БЕТОНОВ**

**Особенности строения  
и поведения в бетонах**

*Издательский редактор*

**М. Г. Назарян**

*Художник*

**Г. А. Аванесов**

*Художественный редактор*

**С. С. Мкртчян**

*Технический редактор*

**К. Г. Саркисян**

**“Айастан”**

**Ереван**

**1998**

5518