

УДК 691.57+667.6

**ВПЛИВ КАЛЬЦІЙ ВМІЩУЮЧИХ МОДИФІКАТОРІВ НА ВОДОСТІЙКІСТЬ ТА НАБІР МІЦНОСТІ ГЕОЦЕМЕНТІВ**

**ВЛИЯНИЕ КАЛЬЦИЙ ВМЕЩАЮЩИХ МОДИФИКАТОРОВ НА ВОДОСТОЙКОСТЬ И НАБОР ПРОЧНОСТИ ГЕОЦЕМЕНТОВ**

**INFLUENCE OF CALCIUM-CONTAINING MODIFIERS ON THE WATER RESISTANCE AND THE STRENGTH DEVELOP OF GEOCEMENT**

**Киричок В.І., аспірант, м.н.с., Гузій С. Г., к.т.н., с.н.с., Кривенко П.В. д.т.н., проф.** (Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського, Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ)

**Киричок В.И., аспірант, м.н.с., Гузій С.Г., к.т.н., с.н.с. Кривенко П.В. д.т.н., проф.** (Научно-исследовательский институт вяжущих веществ и материалов им. В.Д. Глуховского, Киевский национальный университет строительства и архитектуры, г. Киев)

**Kyrychok V.I., postgraduate, junior researcher, Guzii S.G., candidate of technical sciences, senior researcher, Kryvenko P.V. doctor of technical sciences, prof.** (V.D. Glukhovsky Scientific Research Institute for Binders and Materials, Kiev National University of Civil Engineering and Architecture, Kyiv)

**Наведено результати експериментальних досліджень впливу кальцій вміщуючих модифікаторів геоцементу на міцність при стиску та водостійкість геоцементного каменю.**

**Приведены результаты экспериментальных исследований влияния кальций содержащих модификаторов геоцемента на прочность при сжатии и водостойкость геоцементного камня.**

**The results of experimental studies of the effect of calcium-containing modifiers for geocement on the compressive strength and water resistance of geocement stone.**

**Ключові слова:**

Геоцемент, бетон, захист, покриття, довговічність, міцність.

Геоцемент, бетон, защита, покрытия, долговечность, прочность.

Geocement, concrete, protection, coating, durability, strength.

**Вступ.** При експлуатації бетонних та залізобетонних будівель та споруд конструктивні елементи піддаються впливу агресивного навколишнього середовища, що призводить до різкого скорочення їх довговічності[1, 2]. Згідно з чинним ДСТУ Б В.2.6-145:2010 «Захист бетонних і залізобетонних конструкцій від корозії» існує два види захисту бетону від корозії – первинний та вторинний. Первинний захист – врахування впливу корозійного середовища на стадії проектування складу бетонної суміші: ущільнення структури бетону, зниження водо-цементного відношення, використання модифікуючих добавок та ін.. Вторинний захист – забезпечує довговічність конструкції за допомогою покриттів, мастик, облицювань, що дозволяє його виконання на будь-якій стадії створення конструкції. На відмінно від первинного захисту, який можливо виконати тільки на стадії проектування, вторинний – дозволяє захищати бетонні та залізобетонні конструкції, що уже експлуатуються або на стадії відновлення чи реконструкції.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** При відновленні та реконструкції бетонних та залізобетонних конструкцій використовують покриття на основі органічних і мінеральних в'язучих[1, 3], а також сумісних композицій. Використання покриттів на основі органічних речовин для захисту бетонних поверхонь не є раціональним в зв'язку з руйнуванням при дії агресивних середовищ самого в'язучого, як внаслідок – руйнації покриття. Також відомо велика кількість неорганічних покриттів на основі портландцементу, які при довготривалій експлуатації в агресивних середовищах втрачають адгезію до бетонної поверхні, тому ефективні тільки для короткотривалого захисту конструкцій, що призводить до необхідності частого поновлення.

Дослідження вчених НДІВМ показали, що найбільш доцільно при відновленні і захисті бетонних та залізобетонних конструкцій, пошкоджених в результаті впливу зовнішнього середовища, використовувати композиції на основі геоцементів [5-7]. Це зумовлене наявністю в продуктах їх гідратації цеоліто-подібних новоутворень які стійкі до впливу агресивних середовищ [5-7]. Проте використання геоцементів в якості в'язучого для покриттів призводить до ускладнення технології та збільшення вартості будівельних робіт, так як для структуроутворення геоцементної матриці вимагає тривалого прогріву захищеної поверхні бетону [5, 6].

Тому для можливості використання геоцементів в якості в'язучого за нормальних умов актуальною задачею сьогодення є пошуки шляхів зниження температури структуроутворення геоцементної матриці з метою отримання корозійностійких цеоліто-подібних новоутворень. Одним із таких шляхів є введення кальцій вміщуючих модифікаторів в склад лужної алюмосилікатної композиції для інтенсифікації цеолітоутворення в геоцементній матриці.

**Мета роботи.** Метою даної роботи є визначення впливу кальцій вміщуючих модифікаторів на набір міцності геоцементного каменю при твердінні за нормальних температур.

**Задачі досліджень.** Основними задачами є дослідження впливу виду кальцій вміщуючих модифікаторів на фізико-механічні характеристики геоцементного каменю та визначення оптимальних умов тверднення з метою отримання водостійких цеолітоподібних фаз.

**Методика та матеріали досліджень.** Для отримання геоцементу структурної формули  $(0,8\text{Na}_2\text{O}+0,2\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4,5\text{SiO}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  використовували: метакаолін, мікрокремнезем та рідинне натрієве скло, калієву складову вносили за допомогою гідроксиду калію. Розрахунок співвідношення основних оксидів геоцементу, при  $\text{R}_2\text{O}=(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3=1$  та  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=15$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,5$  його складу з метою синтезу водо- та корозійностійких гідратних фаз здійснювали з урахуванням рекомендацій [8, 9]. В якості кальцій вміщуючих модифікаторів використовували: портландцемент ПЦ І-500 ПАТ «Волинь цемент», мелений доменний шлак Дніпродзержинського металургійного комбінату і глиноземистий цемент ГЦ 50 ТМ «ІСТРА» (Хорватія), усереднений хімічний склад яких наведений в табл. 1. Модифікатори додавали у кількості 5% від маси геоцементу шляхом ретельного перемішування з сухими компонентами.

Таблиця 1

Хімічний склад кальцій вміщуючих модифікаторів

Назва модифікатора	Хімічний склад, %					
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>
ПЦ І-500	66,80	5,71	21,8	4,11	0,95	0,63
Шлак Дніпродзержинськ	48,24	6,70	37,2	1,35	4,78	1,73
ГЦ 50	39,82	50,31	5,86	2,27	1,42	0,32

Твердіння зразків геоцементного каменю розмірами 20x20x20мм відбувалось протягом 28 діб при температурі  $T=20\pm 2^\circ\text{C}$  та різній вологості середовища  $W=50\div 60\%$  і  $W=95\div 100\%$ . Випробування зразків на міцність при стиску проводились на 2, 7 і 28 добу твердіння. Після твердіння (7 та 28 діб) частину зразків випробовували на міцність, а іншу частину зважували та поміщали у ванни з дистильованою водою таким чином, щоб забезпечити рівномірний доступ води до зразків з усіх сторін при співвідношенні об'єму розчину в кубічних сантиметрах до  $1\text{ см}^2$  поверхні зразка не менше 5:1. Витримували зразки до повного водонасичення після чого проводили випробування на міцність при стиску, та порівнювали з міцністю зразків які продовжували твердіти. Необхідна кількість зразків для оцінки показника водостійкості кожного складу геоцементу було не менше 3.

Водостійкість геоцементів визначали за зміною міцності при стиску зразків після повного водонасичення і оцінювали за коефіцієнтом водостійкості, який обчислювали за формулою:

$$K_c = \frac{R^{H_2O}}{R^c}, \quad (1)$$

де:  $K_c$  - коефіцієнт водостійкості геоцементних зразків;

$R^c$  - міцність сухих зразків, МПа;

$R^{H_2O}$  - міцність зразків після водонасичення, МПа.

**Результати досліджень.** У табл. 2 і на рис.1 наведені результати дослідження набору міцності геоцементного каменю в залежності від умов твердіння.

Таблиця 2

Міцність при стиску геоцементних зразків

Назва модифікатора	Міцність при стиску $R_{ст}$ , МПа					
	2 доба	7 доба	28 доба	2 доба	7 доба	28 доба
5% ПЦ I-500	13,1	22,1	23,9	11,2	23,6	26,1
5% ШЛАК	8,2	19,8	28,8	7,6	22,2	30,8
5% ГЦ 50	5,1	9,1	11,2	4,2	6,5	9,5
Умови твердіння	T=20±2°C; W=50÷60%			T=20±2°C; W=95÷100%		

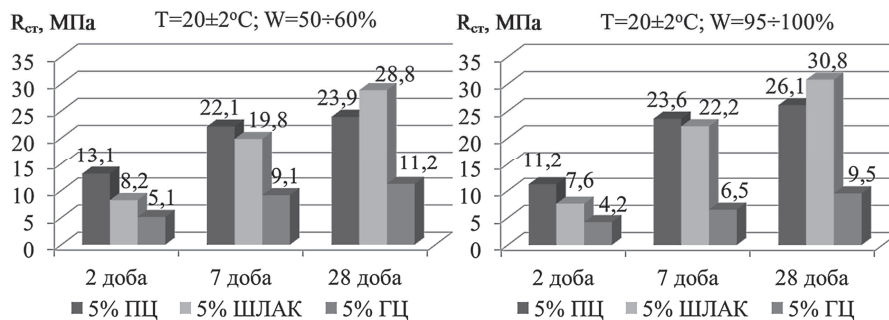


Рис.1. Гістограми набору міцності геоцементного каменю в залежності від умов твердіння

Аналіз гістограм (рис. 1) показує, що в ранні строки на 2 і 7 добу тверднення, геоцементний камінь показує найвищу міцність при додаванні 5% ПЦ I-500. При введенні 5% шлаку до геоцементної суміші показники міцності на 2 добу нижчі на 30-35% порівняно з міцністю при додаванні 5% ПЦ I-500. Проте міцність геоцементного каменю в подальші строки зростає, і на 28 добу перевищує міцність зразків з додаванням 5% ПЦ I-500 на 20%. Міцнісні характеристики геоцементного каменю з додаванням 5% ГЦ 50 нижчі в 2-3 рази порівняно з додаванням шлаку чи портландцементу. Середовище при вологості повітря  $W=95\div 100\%$  підвищує міцність геоцементного каменю модифікованого 5% ПЦ I-500 і 5% шлаку, порівняно з вологістю середовища  $W=50\div 60\%$ , на 2-7%.

Таблиця 3

## Водостійкість геоцементних зразків

Назва модифікатора	Коефіцієнт водостійкості, $K_c$			
	7 доба	28 доба	7 доба	28 доба
5% ПЦ I-500	1,00	1,02	0,90	1,06
5% ШЛАК	1,13	1,15	1,18	1,20
5% ГЦ 50	0,72	0,85	0,71	0,78
Умови твердіння	$T=20\pm 2^\circ\text{C}; W=50\div 60\%$		$T=20\pm 2^\circ\text{C}; W=95\div 100\%$	

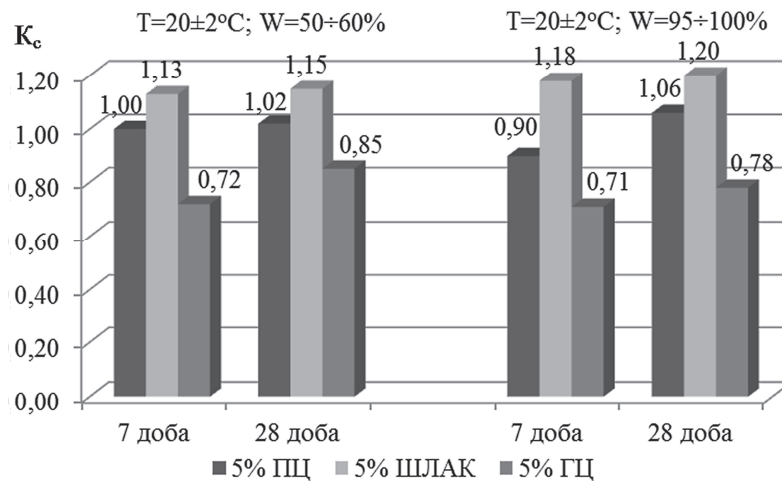


Рис.2 Водостійкість геоцементного каменю в залежності від умов твердіння

Аналіз даних табл. 3 і рис. 2 показує, що найвищі показники водостійкості геоцементу, як на ранніх строках так і на 28 добу, –  $K_c > 1,13$  досягаються введенням 5% шлаку. При введенні у геоцементну суміш 5% ПЦ I-500 – водостійкість каменю також забезпечена  $K_c > 0,9$ . Варто зазначити що модифікація геоцементу 5% ГЦ 50 не надає водостійкості геоцементному каменю за цих умов твердіння  $T=20\pm 2^\circ\text{C}; W=50\div 60\%$  і  $W=95\div 100\%$ .

Така нерівномірність результатів пояснюється різним мінералогічним складом кальцій вміщуючих модифікаторів, що представлений силікатами, алюмінатами та алюмосилікатами кальцію. Згідно з даними [10, 11] гідравлічна активність силікатів та алюмінатів кальцію зменшується в ряді  $C_3S > \beta\text{-}C_2S > \gamma\text{-}C_2S > C_3S_2 > CS$  і  $C_3A > C_{12}A_7 > CA > CA_2$  відповідно, та залежить від кристалохімічних особливостей структури.

Геоцементна суміш без модифікаторів на ранніх стадіях твердіння представлена N-A-S-H і K-A-S-H гелем, а також активними аніонними групами у вигляді тетрадрів  $[AlO_4]^{5-}$  та  $[SiO_4]^{4-}$  [5-7]. Тетраедри  $[AlO_4]^{5-}$  та

$[\text{SiO}_4]^{4-}$  в присутності лужного розчину утворюють більш складні системи з спільною вершиною – атому оксигену при конденсації компенсують свою валентність з переходом в стан з мінімальним запасом вільної енергії [11, 12]. Кінцевими продуктами новоутворень являються цеолітоподібні лужні гідроалюмосилікати натрію та калію типу –  $\text{N(K)AS}_x\text{H}_y$ .

Швидкий набір міцності геоцементного каменю при додаванні 5% ПЦ I-500 пояснюється великим вмістом в ПЦ I-500 активного трикальцієвого силікату  $\text{C}_3\text{S} > 50\%$ . Взаємодія  $\text{C}_3\text{S}$  з лужними компонентами композиції призводить до раннього утворення і підвищення ступеню кристалічності С-S-H гелю [11]. При взаємодії С-S-H і  $\text{N(K)-A-S-H}$  гелів та в присутності активних груп  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  і  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , утворюються суміжні новоутворення типу С-N-A-S-H та С-K-A-S-H [12], геоцементна суміш швидко тужавіє. Швидке тужавлення суміші обумовлює швидкий набір міцності і розвитку неоднорідної структури каменю, що пояснює невисокі показники міцності на 28 добу.

Основними алюмінатними фазами глиноземистого цементу ГЦ 50 є  $\text{CA}$  і  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , які згідно з даними [11] при взаємодії з лужними сполуками і в присутності аморфного кремнезему утворюють гідроалюмінати типу -  $\text{CAH}_x$  та гідрогранати -  $\text{C}_3\text{SAH}_4$ . Можна припустити, що при взаємодії з  $\text{N(K)-A-S-H}$  гелем та групами  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  і  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  утворення суміжних фаз – С-N(K)-A-S-H, при  $T=20\pm 2^\circ\text{C}$  не відбувається. Це пояснює утворення неводостійкого геоцементного каменю з невисокими фізико-механічними характеристиками.

Шлак Дніпродзержинського металургійного комбінату відноситься до основних  $M_0=1,21 > 1$ , з вмістом склофази біля 75%. Основними фазовими складовими якого є сполуки мелілітового –  $\text{C}_2\text{MS}_2$ ,  $\text{C}_2\text{AS}$ ,  $\text{CAS}_2$  та ортосилікатного складу –  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}_2$ . При взаємодії  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  та  $\text{C}_3\text{S}_2$  з лужними сполуками в присутності аморфного кремнезему утворюється С-S-H гель і інші низькоосновні гідросилікати кальцію. Основність силікатів в порівнянні з фазами ПЦ I-500 нижча, що говорить про можливість утворення суміжних натрієвокальцієвих гідросилікатів, що підтверджують дані [11]. Алюмосилікати кальцію при взаємодії з лужними сполуками утворюють гідрогеленіт, гіроліт та гідрогранати кальцію [10, 11]. При меншій основності силікатів і присутності активних груп  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  і  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  у лужному середовищі підвищується кількість утворення суміжних гідратних фаз типу С-N-A-S-H і С-K-A-S-H [11, 12]. Високі міцнісні характеристики та водостійкість каменю можна пояснити присутністю в складі геоцементу суміжних гідратних фаз – С-N(K)-A-S-H.

#### **Висновки.**

Фізико-механічні властивості модифікованого геоцементного каменю залежать від фазового складу модифікаторів. Найкращі міцнісні характеристики та водостійкість показали геоцементи з вмістом 5% шлаку. Зниження вологості середовища твердіння з 95-100% до 50-60% погіршує властивості в середньому на 5%, що дозволяє можливість використання

геоцементу при пониженій вологості середовища. Для отримання водостійкого геоцементного каменю при нормальній температурі середовища  $T=20\pm 2^{\circ}\text{C}$ , рекомендується використовувати шлаки металургії продуктами тверднення яких є низькоосновні силікати та алюмосилікати кальцію.

Подальші дослідження будуть направлені на встановлення оптимального співвідношення поміж вище наведеними компонентами.

1. Jochen Stark, Bernd Wicht, Dauerhaftigkeit von Beton: Der Baustoff als Werkstoff, Weimar, Vaupraxis, 2001, 122-144. 2. Москвин В.М., Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. Под ред. В. М. Москвина. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с. 3. Долговечность железобетона в агрессивных средах: Совм. изд. СССР - ЧССР - ФРГ / [С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры, П. Шисль] - М.: Стройиздат, 1990. - 320 с. 4. Lloyd R.L., Provis J.L., Deventer J.S.J. Acid resistant of inorganic polymer binders, Corrosion rate, J. Materials and Structure, No 45, 2012, pp. 1-4. 5. Guzii S.G., Hela R., Kirichok V.I. Rehabilitation of Concrete Surfaces of Hydropower Engineering Structures Deteriorated by Soft Corrosion and Cavitation, Advanced Materials Research, Vol. 688, 2013, pp. 107-112. 6. Krivenko P.V., Guzii S.G., Kyrychok V.I. Geocement-based Coatings for Repair and Protection of Concrete Subjected to Exposure to Ammonium Sulfate, Advanced Materials Research, Vol. 923, 2014, pp. 121-124. 7. Киричок В.І. Оптимізація складу геоцементного покриття для захисту бетону від корозії в амонійних солях / В.І. Киричок // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури, Випуск №54. – О.: Зовнішрекламсервіс, 2014. - С. 146-152. 8. Barrer R.M., Langley D.A. Synthesis of a zeolite mineral with chabazite-like sorptive properties, J. Chem. Soc., 1958, pp. 3804-3817. 9. Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, Wiley, 1973, 771. 10. В'язучі речовини: Підручник. / [Р.Ф. Рунова, Л.Й. Дворкін, О.Л. Дворкін, Ю.Л. Носовський] – К.: Основа, 2012. – 448 с. 11. Кривенко П.В. Специальные шлакощелочные цементы / П.В. Кривенко. – Киев: - Будівельник, 1992. – 192 с. 12. Palomo A., Krivenko P., Garcia-Lodeiro I., Kavalerova E., Maltseva O., Fernández-Jiménez A. A review on alkaline activation: new analytical perspectives, Materiales de Construcción, Vol. 64(315), 2014, e. 022