

**ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ  
ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ, МОДИФІКОВАНОГО  
КОМПЛЕКСНОЮ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНОЮ ДОБАВКОЮ**

**Шейніч Л.О.<sup>1</sup>, д.т.н., проф., Іонов Д.С.<sup>1</sup>, м.н.с.,  
Сопов В.П.<sup>2</sup>, д.т.н., доц.**

<sup>1</sup>*Державне підприємство «Науково-дослідний інститут будівельних  
конструкцій», Київ, Україна*

<sup>2</sup>*Харківський національний університет будівництва та архітектури,  
Україна*

Утворення композиційних матеріалів підпорядковується законам самоорганізації структури [1, 2]. Для каменю, що твердіє, процеси самоорганізації будуть пов'язані з упорядкуванням процесів формування тріщин, пор і інших дефектів структури [3].

Оскільки пористість відіграє важливу роль у формуванні основних властивостей цементного каменю та бетону, то для оцінки розподілу пор за розмірами, об'ємом та формою використовують різні фізичні методи, що відповідають певному рівню дисперсності структури цементного каменю. Нижче наведені дослідження виконані за методикою [4].

При проведенні досліджень, оцінку параметрів порової структури цементного каменю, виконано на основі термодинамічного аналізу процесу кристалізації порової рідини при заморожуванні.

У даній роботі були використані наступні матеріали: портландцемент ПЦ П/Б-Ш-400, зола-винесення Ладигенської ДРЕС, полікарбонатний суперпластифікатор SKY 593 та поліетиленгліколь з молекулярною масою 1500 (ПЕГ – 1500). Для вивчення порової структури були досліджені склади цементного тіста, наведені у табл. 1.

Дослідження порової структури штучного каменю проводили після твердіння зразків протягом 28 і 56 діб. Отримані результати представлені у вигляді кривих, побудованих з використанням програмного забезпечення «Excel».

Графіки зміни порової структури штучного каменю на основі досліджених сумішей, що тверділи протягом 28 діб, наведені на рисунках 1 і 2.

Таблиця 1

Склади цементного тіста, досліджені за допомогою методу термoporометрії на основі диференціальної скануючої мікрокалориметрії

Портландцемент (ПЦ), г	Зола-винесення (З), г	SKY 593, г	ПЕГ-1500, г
100	0	0	0
88	12	0	0
88	12	0,7	0
88	12	0,63	0,07

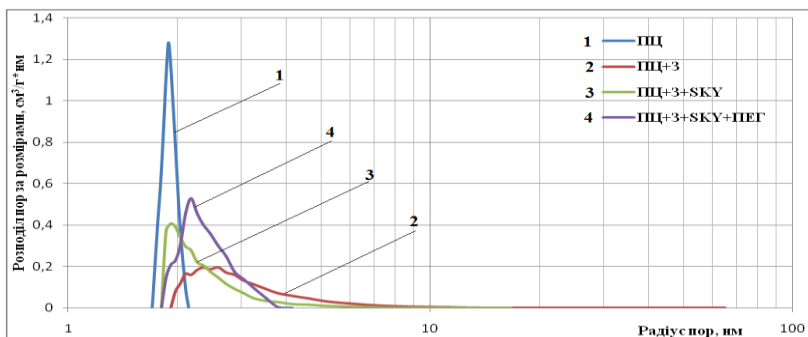


Рис. 1. Кількісна характеристика розподілу пор за розмірами залежно від їх радіусу в структурі штучного каменю після твердіння досліджених сумішей протягом 28 діб

Згідно даних, представлених на рис. 1, можна відмітити, що у структурі каменю, отриманого на основі ПЦ, найбільша кількість пор скупчена в одному діапазоні, і вони мають радіус біля 1,9 нм. Характер зміни пористості каменю, отриманого на основі цементно-зольної композиції не має чітко вираженого піку на графіку (рис. 1), що свідчить про нерозвиненість нанопористості у структурі такого матеріалу. Це негативно впливає на цементний камінь, оскільки невизначеність наноструктури знижує технологічні властивості каменю і сповільнює швидкість набору міцності порівняно з міцністю каменю на основі портландцементу (табл.2).

Порова структура каменю на основі композиції ПЦ+З+SKY має такий же недолік, як і структура попереднього зразка на основі цементно-зольної композиції (ПЦ+З). Але порова структура зразка складу ПЦ+З+SKY є більш розвинутою, причому в структурі переважають дрібні нанопори діаметром 2...3 нм. Це приводить до позитивного ефекту нарощування міцності при твердінні бетонів на 28

добу. Міцність підвищується на 17...20 % порівняно зі складами, що містять портландцемент з добавкою золи або без неї.

Таблиця 2

Склади бетонних сумішей і зміна міцності отриманого бетону у часі

№	Добавка, кг/м <sup>3</sup>	ОК, см	Міцність, МПа					
			3 діб	7 діб	28 діб	3 міс	6 міс	1 рік
1	Зола – 42 SKY 593 – 2,2 ПЕГ – 0,25	1-4	13	23	37	45	55	60
2	Зола – 42 SKY 593 – 2,45	1-4	15	25	37	42	54	58
3	Зола - 42	1-4	9	15	31	35	39	44
4	-	1-4	11	17	29	38	42	45

Штучний камінь, отриманий на основі портландцементу, золи-винесення та комплексної пластифікуючої добавки (SKY+ПЕГ) має розгалужену порову структуру з радіусами пор 1,9...4 нм. Це свідчить про формування порової структури, в якій збалансована кількість пор певного діаметра, що забезпечує стабільність властивостей отриманого штучного каменю у часі. Міцність каменю при твердінні композицій даного складу на 28 добу дорівнює міцності складу, що містить ПЦ+3+SKY (37 МПа).

Згідно даних, наведених на рис. 2, можна відмітити, що штучний камінь на основі ПЦ має найменшу загальну кількість nanopor, що говорить про нерозвиненість порової структури такого матеріалу і це може негативно впливати на його властивості. Наприклад, міцність на 28 добу є недостатньо високою (табл.2), порівняно зі складами, що містять хімічні добавки.

Структура каменю на основі золоцементної композиції (ПЦ+3) має найбільший загальний об'єм пор, що свідчить про надрозвинену порову структуру, і є небажаним, оскільки певна кількість пор, особливо великого радіусу, може переходити у мікро- та макропори, що будуть знижувати міцність каменю. Спостерігається знижена міцність на 7 добу і невисока міцність на 28 добу (31 МПа), що значно менше за міцність зразків, отриманих з додаванням полімерних добавок (табл.2).

Структура каменю на основі композиції (ПЦ+3+SKY) має менший загальний об'єм пор, ніж структура отримана на основі попереднього

складу (ПЦ+З), але діапазон пор за радіусами все ж таки залишається досить широким – 1,9...20 нм. Це позитивно впливає на міцність штучного каменю на 28 добу.

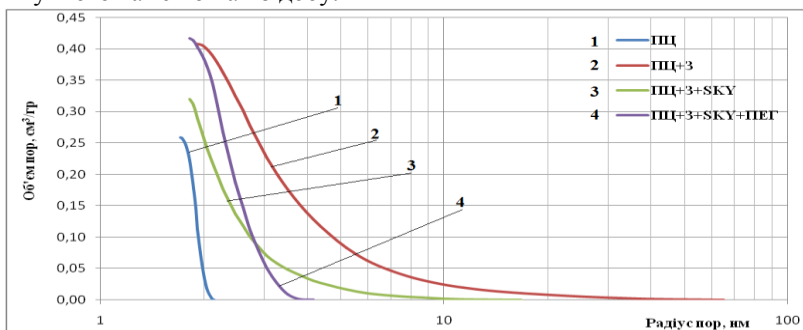


Рис. 2. Зміна об'єму пористості у структурі штучного каменю залежно від кількості пор певного радіусу після твердіння досліджених сумішей протягом 28 діб

Склад композиції на основі ПЦ+З+СКУ+ПЕГ забезпечує отримання штучного каменю з досить розвинутою системою пор, об'єм яких перевищує об'єм пор у структурі каменю на основі портландцементу, але при цьому діапазон пор за радіусами є ширшим ніж у структурі зразків на основі портландцементу і становить 1,9...4,2 нм.

Такий об'єм пор при даному радіусі є оптимальним для створення досконалої структури цементного каменю, оскільки структурна сітка нанопор є досить розвинутою, причому переважають пори малого радіусу, що позитивно впливатиме на міцність і тріщиностійкість каменю. Графіки зміни порової структури штучного каменю на основі досліджених сумішей, що тверділи протягом 56 діб, наведені на рисунках 3 і 4.

Згідно даних (рис. 3) можна відмітити, що з часом, структура штучного каменю на основі портландцементу стає нестабільною і відбувається збільшення радіусу пор з 2 нм (28 доба) до 6 нм (56 доба). Така зміна пористості свідчить про початок деструктивних процесів, що будуть визначати збільшення кількості мікротріщин, особливо у масивних бетонних конструкціях.

У структурі каменю на основі золоцементних композицій (ПЦ+З) зберігається широкий діапазон зміни діаметрів пор - 1,9...22 нм.

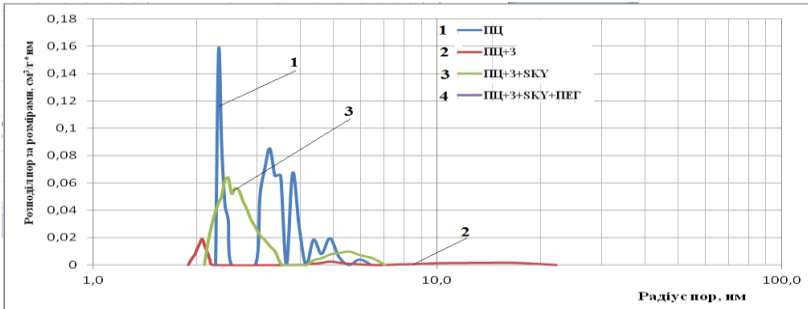


Рис. 3. Кількісна характеристика розподілу пор за розмірами залежно від їх радіусів у структурі штучного каменю після твердіння досліджених сумішей протягом 56 діб

Досить цікаві зміни мають місце у структурі каменю на основі портландцементу, а саме розширюється діапазон пор за радіусом, досягаючи значень, характерних для структури каменю на основі ПЦ+З+СКУ. Це свідчить про те, що пористість виходить з «нано» діапазону в «мікро», тобто нанопори поступово об'єднуються у пори більшого розміру, досягаючи з часом мікророзмірів.

Розглядаючи результати, наведені у табл. 2, можна відмітити, що перехід структури від нано- до мікропористості характеризується зниженням швидкості набору міцності і стабілізацією міцності у пізні терміни тверднення бетону (3, 6 і 12 міс.). Міцність бетону, у складі якого використана композиція (ПЦ+З+СКУ+ПЕГ), є найбільшою у пізні терміни твердіння (6, 12 міс.). Це пояснюється тим, що молекули поліетиленгліколю зв'язують гідратні новоутворення цементного каменю (наприклад, портландит) та молекули води у гідратні кальцій-полімерні сполуки. Саме ці сполуки на пізніх термінах твердіння і обумовлюють подовжений термін гідратації цементу у бетоні. Оскільки кальцій-полімерні сполуки на основі поліетиленгліколю представляють собою агрегати колоїдних розмірів, то навколо них утворюється подвійний електричний шар з молекул води. Таким чином з одного боку відбувається ущільнення порової структури цементної композиції, що підтверджується зникненням пор в структурі каменю на основі данної композиції (відсутня відповідна крива на рис. 3, 4), а з іншого боку наявність зв'язаної води в подвійний електричний шар запобігає її випаровуванню з бетону і є додатковим джерелом води, необхідним для набору міцності бетону у пізні терміни твердіння (табл.2).

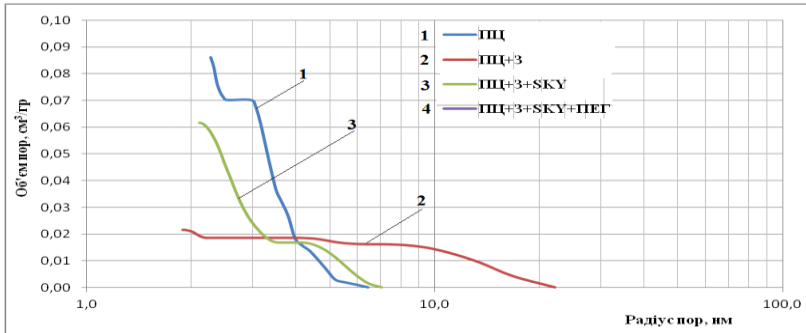


Рис. 4. Зміна об'єму пористості у структурі штучного каменю залежно від кількості пор певного радіуса після твердіння досліджених сумішей протягом 56 діб

Добавка поліетиленгліколю, вірогідно, кальмує пори у бетоні, що позитивно впливає на підвищення міцності (табл.2) та принципово змінює характер пористості утвореного штучного каменю, а саме відкрита пористість повністю переходить у закрити.

### **Висновок**

Узагальнюючи наведені дані згідно рис. (1-4) можна відмітити, що зі зменшенням радіусу пор (від 100 нм до 1 нм) загальний об'єм пор на нанорівні увесь час збільшується, тобто пори невеликого розміру займають у бетоні більший об'єм, ніж пори великого розміру. Аналіз процесів структуроутворення та формування пористої структури штучного каменю дозволяє зазначити, що зміна нанопористості у часі цементних композицій протікає за двома схемами – перехід розмірів пор з одномодальної площини у дві і більше та об'єднання нанопор у мікропори – все це свідчить про протікання процесів самоорганізації порової структури в напрямку її стабілізації. Аналіз проведеної роботи показує, що за допомогою розробленої комплексної добавки можна цілеспрямовано керувати процесами структуроутворення штучного каменя у напрямку отримання бетону з заданими властивостями.

Враховуючи визначені особливості формування пористої структури штучного каменю та кінетику нарощування міцності у часі при отриманні ефективних бетонів для монолітного будівництва як базову було обрано в'язучу композицію з заміною частини портландцементу золою-винесення у кількості 12 % і додаванням хімічного комплексу «поліетиленгліколь + SKY 593» у кількості 0,7 % (у співвідношенні - 1:9) від маси в'язучої речовини.

Керуючись вимогами нормативної бази були розроблені бетони для масивного монолітного будівництва класів В30...В40, які відрізняються низькою екзотермією, високою тріщиностійкістю, водонепроникністю (доW8) та морозостійкістю (F200).

### Summary

**To determine the interactions of polyethyleneglycol with mineral binders used model systems were prepared using slaked lime and fly ash. Studies were performed using X-ray diffraction and differential thermal methods. During the experiment, it was found that the introduction of PEG to the concrete mix in the early stages of the hardening process are slow hydration as in the later stages of solidification - binding observed in portlandite organo complexes.**

### *Література*

1. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Кластерообразование в высоконаполненных цементных системах //Всесоюзная научно-техн.конф. Теория, производство и применение искусственных строительных конгломератов в водохозяйственном строительстве.- Ташкент, май, 1985г., Ташкент, 1985.-с. 375-376.
2. Штакельберг Д.И., Сычев М.М. Самоорганизация в дисперсных системах. – Рига: Зинатне, 1990. – 175 с.
3. Шейнич Л.О. Структура и технология строительных композитов с пониженной анизотропией свойств, Дис. на соискание уч.ст.докт.техн.наук, 1994, с.300.
4. Сопов В.П., Ушеров-Маршак А.В. Термодинамическая оценка структурообразования цементного камня // Современные проблемы строительного материаловедения. - Пятые академические чтения РААСН, Воронеж, 1999. – С. 454-457.
5. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / Батраков В. Г.- Москва, 1998. – 768 с.
6. Ушеров-Маршак А.В. Термопорометрия цементного камня / А.В. Ушеров-Маршак, В.П. Сопов // Коллоидный журнал. - 1994. - Т. 56, №4. - С. 600-603.
7. Ушеров-Маршак А.В. Микроструктура цементного камня / А.В. Ушеров-Маршак, В.П. Сопов // Коллоидный журнал. - 1997. - Т. 59, №6. - С. 846-850.