

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ  
ЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ, МОДИФІКОВАНИХ ОРГАНО-  
КРЕМНЕЗЕМИСТИМИ ДОБАВКАМИ**

**Пушкарьова К.К., д. т. н., професор,  
Каверин К.О.аспірант, Дмитров М.С.інж.**

*Київський національний університет будівництва і архітектури*

**Вступ**

В світовій літературі існує велика кількість публікацій щодо з'ясування механізму дії мікрокремнезему в портландцементних системах. Встановлено [1-3], що при введенні до цементної матриці мікрокремнезему основним фактором, що визначає його дію, є реакція взаємодії діоксиду силіцію і гідроксиду кальцію з утворенням низькоосновних гідросилікатів типу CSH(I). Також відмічається, що міцність контактної зони зростає при збільшенні кількості введеного мікрокремнезему, але питання сумісності роботи мікрокремнезему з різними видами суперпластифікаторів, які використовують у сучасних в'язучих системах, досліджено частково. Особливо актуальним це питання стає при оптимізації складу матриці високоміцних легких бетонів, оскільки міцнісні показники в цьому випадку визначаються саме цементною матрицею, а не заповнювачем.

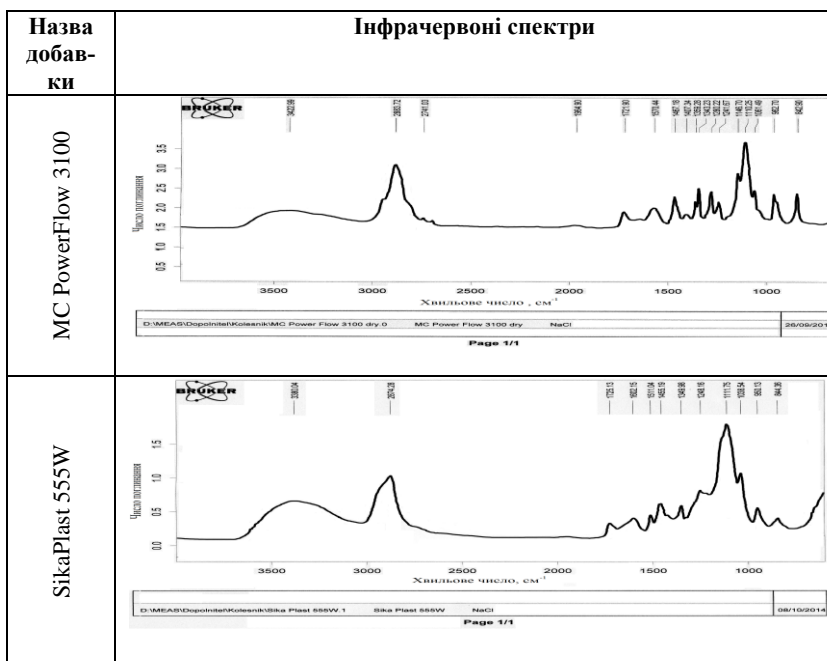
Зазвичай процес твердіння цементногетіста (розчину, бетону) складається з двох періодів. Як відомо, протягом першого періоду, коли відбувається тужавлення і в'язуча система знаходиться в пластичному стані, процеси формування структури проходять досить повільно і цементне тісто без погіршення своїх властивостей може витримувати різну технологічну обробку: перемішування, укладання, вібрування. На другому етапі починається зміцнення структури, тобто кристалізаційне твердіння, коли механічні порушення в структурі твердіючого матеріалу не мають зворотного характеру[3-8].

**Об'єктом досліджень** обрано портландцемент ПЦІ-500Н, модифікований комплексною органо-мінеральною добавкою на основі полікарбоксилатів (SikaPlast 555W, MC PowerFlow 3100) та мікрокремнезему торгової марки Elkem Microsilica Grade 940-U ( $S_{\text{пит}} = 24795 \text{ см}^2/\text{г}$ ). Згідно результатам ІЧ-спектроскопії (табл. 1) дані суперпластифікатори отримані на основі поліетиленгліколів, а саме: MC PowerFlow 3100 містить поліетиленгліколь з молекулярною масою 3000, що в своєму

складі має поліетиленполіамін (ПЕПА), SikaPlast 555W — поліетиленгліколь з молекулярною масою 1000, що в своєму складі містить поліакриламід. Як критерії оцінки якості досліджуваних систем були використані характеристики пластичної міцності, індукційного періоду та міцності при стиску. Дослідження проводили на цементному тісті і на зразках-кубах цементного каменю 2×2×2 см.

Таблиця 1

Характеристика полікарбоксилатних добавок



Дослідження процесу структуроутворення цементного тіста, модифікованого органо-мінеральними добавками, були проведені за допомогою метода пластометрії (рис.1) [3-5]. Початок і кінець тужавлення визначали за допомогою приладу Віка за відомою методикою [4,6].

В основу методу пластометрії покладено визначення параметрів зачурення конуса під дією сталого навантаження  $F$ , що і дає умовну реологічну характеристику – криву, яка показує залежність швидкості

$\frac{dh}{dt}$  від дотичного напруження  $P_m$  при зсуві, що послідовно зменшується при поступовому зануренні конуса внаслідок збільшення площі його контакту з в'язучою композицією. Схема випробування наведена на рис.2.

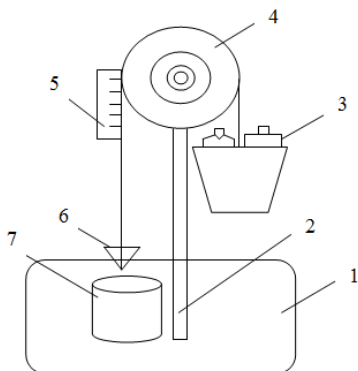


Рис. 1. Схема приладу для визначення пластичної міцності цементного тіста (1 – стіл для випробувань; 2 – штатив; 3 – гири; 4 – диск обертання; 5 – шкала відліку; 6 – конус для занурення; 7 – циліндр з цементним тістом)

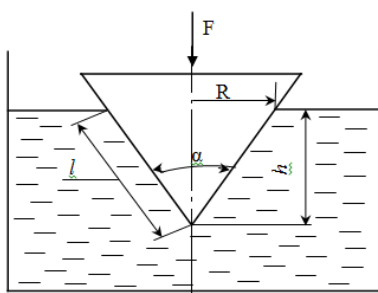


Рис. 2. Схема випробування цементного тіста методом кінчного пластоміра

Значення  $P_m$  визначають за величиною граничного заглиблення конуса під дією навантаження  $F$ . При цьому припускають, що при зануренні конуса має місце рух шару вздовж бокової поверхні конуса. Ця умова досягається в досить пластичних системах, тому напруження  $P_m$  при зсуві, що викликає цю течію, визначається проекцією сили  $F$ , яка діє на конус, на твірну  $l$  конуса, віднесена до одиниці площі  $S$  дотику конуса до середовища (рис. 2).

Граничне напруження зсуву визначають за формулою:

$$P_m = \frac{F_s}{S} = \frac{F \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\pi R l} \quad (1)$$

Зі співвідношення геометричних розмірів конуса на рис 2. випливає:

$$R = h \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha}{2}\right); \quad l = \frac{h}{\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)}; \quad S = \pi R l = \frac{\pi h^2 \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (2)$$

З урахуванням формул (2) рівняння (1) набуває вигляду:

$$P_m = K_\alpha \left(\frac{F}{h^2}\right)$$

де  $K_\alpha$  — константа конуса, яка залежить від кута  $\alpha$  при його вершині. Для визначення  $P_m$  використовували конус з кутом  $\varphi = \frac{\alpha}{2} = 30^\circ$ . Для виключення крайових ефектів досліджуваних в'язучу композицію розміщують в посудині достатньо великого об'єму.

**Результати дослідження** представлені в таблицях 2, 3. Кінетика нарощування міцності при формуванні структури твердіючого в'язкопластичного матеріалу (пластична або структурна міцність) характеризується зміною граничного напруження зсуву дисперсно-колоїдно-кристалічної системи  $P_m$ , що визначалась за методом заглиблення конуса у масу зразка. Конічний пластомір дозволяє фіксувати зміну пластичної міцності досліджуваної системи із самого початку і до кінця тужавіння в'язучої речовини.

Аналіз отриманих даних дозволяє зазначити, що при введенні органічно-кремнеземистих добавок до складу цементного тіста, має місце зниження пластичної міцності та подовження індукційного періоду на 1...4 години (табл. 2, склад № 2-13) порівняно з чистим портландцементним тістом.

При використанні суперпластифікаторів MC Power Flow 3100 і SikaPlast 555W в кількості 0,5%... 1,5% від маси в'язучої речовини (табл. 2, склад № 2, 3, 4,6, 7) спостерігається зменшення пластичної міцності майже до 1 МПа, а тривалість індукційного періоду складає від 3,5 до 8 годин. Якщо порівнювати дію даних суперпластифікаторів, то можна помітити, що чим повільніше система набуває пластичну міцність, тим краще відбувається зростання міцності у часі отриманого штучного

каменю (табл. 3). Вірогідно, що перехід в'язучої системи у в'язко-пластичний стан при подовженому індукційному періоді створює умови для синтезу більш досконалої структури цементного каменю.

Таблиця 2

Визначення зміни пластичної міцності у часі цементного тіста з добавками

№ складу	Цемент ПЦ І - 500 Н <sub>2</sub> мас. %	МК (ElkemGrade 940U) мас. %	Суперпластифікатор		В/Ц	Графічна залежність
			назва	мас. %		
1	100	-	-	-	0,32	
2	100	-	MC PF 3100	0,5		
3	100	-	MC PF 3100	1		
4	100	-	MC PF 3100	1,5		
5	100	-	Sika Plast 555w	0,5	0,24	
6	100	-	Sika Plast 555w	1		
7	100	-	Sika Plast 555w	1,5	0,24	
8	100	5	MC PF 3100	1		
9	100	10	MC PF 3100	1		
10	100	15	MC PF 3100	1	0,24	
11	100	5	Sika Plast 555w	1,5		
12	100	10	Sika Plast 555w	1,5		
13	100	15	Sika Plast 555w	1,5		

Таблиця 3

Склади в'язучих речовин, модифікованих полікарбоксилатними добавками та кінетика зміни міцності цементного каменю у часі

Цемент ПЦ I - 500 Н, мас.%	МК (Elkem Grade 940U) мас.%	Суперпластифікатор		В/Ц	Графічна інтерпретація зміни міцності у часі																				
		назва	мас. %																						
100	-	-	-	0,32																					
100	-	MC PF 3100	0,5	0,24	<table border="1"> <caption>MC PF 3100 - Strength vs Time</caption> <thead> <tr> <th>Time (days)</th> <th>1.50%</th> <th>1%</th> <th>0.50%</th> <th>0%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>3</td> <td>68.75</td> <td>64.92</td> <td>62.58</td> <td>14.40</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>81.60</td> <td>71.68</td> <td>63.00</td> <td>31.90</td> </tr> <tr> <td>28</td> <td>87.50</td> <td>78.90</td> <td>84.33</td> <td>47.7</td> </tr> </tbody> </table>	Time (days)	1.50%	1%	0.50%	0%	3	68.75	64.92	62.58	14.40	7	81.60	71.68	63.00	31.90	28	87.50	78.90	84.33	47.7
Time (days)	1.50%	1%	0.50%	0%																					
3	68.75	64.92	62.58	14.40																					
7	81.60	71.68	63.00	31.90																					
28	87.50	78.90	84.33	47.7																					
100	-	MC PF 3100	1	0,24																					
100	-	MC PF 3100	1,5	0,24																					
100	-	Sika Plast 555w	0,5	0,24	<table border="1"> <caption>Sika Plast 555w - Strength vs Time</caption> <thead> <tr> <th>Time (days)</th> <th>1.50%</th> <th>1%</th> <th>0.50%</th> <th>0%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>3</td> <td>58.75</td> <td>43.08</td> <td>52.08</td> <td>14.40</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>78.50</td> <td>64.33</td> <td>54.67</td> <td>31.90</td> </tr> <tr> <td>28</td> <td>100.9</td> <td>97.4</td> <td>86</td> <td>47.7</td> </tr> </tbody> </table>	Time (days)	1.50%	1%	0.50%	0%	3	58.75	43.08	52.08	14.40	7	78.50	64.33	54.67	31.90	28	100.9	97.4	86	47.7
Time (days)	1.50%	1%	0.50%	0%																					
3	58.75	43.08	52.08	14.40																					
7	78.50	64.33	54.67	31.90																					
28	100.9	97.4	86	47.7																					
100	-	Sika Plast 555w	1	0,24																					
100	-	Sika Plast 555w	1,5	0,24																					
100	5	MC PF 3100	1	0,24	<table border="1"> <caption>MC PF 3100 with MK - Strength vs Time</caption> <thead> <tr> <th>Time (days)</th> <th>15%</th> <th>10%</th> <th>5%</th> <th>0%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>3</td> <td>73.90</td> <td>70.00</td> <td>63.90</td> <td>75</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>87.40</td> <td>75.90</td> <td>74.10</td> <td>71.68</td> </tr> <tr> <td>28</td> <td>100.00</td> <td>92.70</td> <td>88.40</td> <td>87.5</td> </tr> </tbody> </table>	Time (days)	15%	10%	5%	0%	3	73.90	70.00	63.90	75	7	87.40	75.90	74.10	71.68	28	100.00	92.70	88.40	87.5
Time (days)	15%	10%	5%	0%																					
3	73.90	70.00	63.90	75																					
7	87.40	75.90	74.10	71.68																					
28	100.00	92.70	88.40	87.5																					
100	10	MC PF 3100	1	0,24																					
100	15	MC PF 3100	1	0,24																					
100	5	Sika Plast 555w	1,5	0,24	<table border="1"> <caption>Sika Plast 555w with MK - Strength vs Time</caption> <thead> <tr> <th>Time (days)</th> <th>15.00%</th> <th>10%</th> <th>5.00%</th> <th>0%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>3</td> <td>90.50</td> <td>88.70</td> <td>91.10</td> <td>58.75</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>89.10</td> <td>81.00</td> <td>91.30</td> <td>64.33</td> </tr> <tr> <td>28</td> <td>110.40</td> <td>103.10</td> <td>101.50</td> <td>100.9</td> </tr> </tbody> </table>	Time (days)	15.00%	10%	5.00%	0%	3	90.50	88.70	91.10	58.75	7	89.10	81.00	91.30	64.33	28	110.40	103.10	101.50	100.9
Time (days)	15.00%	10%	5.00%	0%																					
3	90.50	88.70	91.10	58.75																					
7	89.10	81.00	91.30	64.33																					
28	110.40	103.10	101.50	100.9																					
100	10	Sika Plast 555w	1,5	0,24																					
100	15	Sika Plast 555w	1,5	0,24																					

При одночасному введенні мікрокремнезему торгової марки Elkem Microsilica Grade 940-U в кількості (5 ... 15)% від маси в'язучої речовини та полікарбоксилатних суперпластифікаторів (табл. 2, склад № 8-13) має місце деяке скорочення індукційного періоду до 5...6,5 годин, причому в разі використання суперпластифікатора MC Power Flow 3100 це скорочення є більшим, ніж в разі використання суперпластифікатора SikaPlast 555W.

При додаванні мікрокремнезему в оптимальній кількості – 5% від маси портландцементу ПЦ І-500Н разом з суперпластифікатором (табл.2, склад № 8, 11) спостерігається плавне зростання пластичної міцності при скороченні індукційного періоду на 1,5 і 2 години, що загалом складає 6 і 6,5 годин відповідно, та супроводжується синтезом штучного каменю з найбільш ефективними показниками міцності у часі (табл. 3, склад № 8 – 100 МПа, склад № 11 – 110,4 МПа). Приріст міцності у разі використання комплексної органіано-кремнеземистої добавки на 3 добу складає до 55%, а на 28 добу — до 10 %.

При збільшенні кількості введеного мікрокремнезему від 5 до 15 % незалежно від виду суперпластифікатора (табл.2, склад № 10, 13), має місце різке збільшення пластичної міцності і скорочення індукційного періоду до 5 і 5,5 годин, що негативно відбивається на кінетиці нарощування міцності цементного каменю у часі.

Так при введенні 15 % МК до складу пластифікованого цементного тіста спостерігається зменшення показників міцності утвореного штучного каменю, причому в разі використання суперпластифікатора MC Power Flow 3100 ця різниця є значно більшою (15...17%), ніж в разі використання суперпластифікатора Sika Plast 555W (1 ... 7%).

Згідно результатам фізико-хімічного аналізу в досліджуваних в'язучих системах сумісна дія портландцементу та комплексної органіано-кремнеземистої добавки обумовлена направленим процесом формування в структурі цементних композицій низько основних гідросилікатів кальціюCSH(I), причому цей процес більш ефективно протікає при подовженому індукційному періоді, що сприяє формуванню більш досконалої мікроструктури цементного каменю.

### ***Висновки***

1. При введенні полікарбоксилатних суперпластифікаторів до цементного тіста спостерігається подовження індукційного періоду до 7...8 годин, що позитивно впливає на формування структури цементного каменю. При додаванні суперпластифікаторів до складу цементного тіста найбільш ефективним з точки зору показників міцності ви-

явилися системи, які модифіковані суперпластифікатором MC Power-Flow 3100.

2. При одночасному додаванні мікрокремнезему та суперпластифікатора до складу цементного тіста відбувається скорочення індукційного періоду до 6 ... 6,5 годин, причому збільшення кількості МК до 15 % в складі органо-кремнеземистої добавки призводить до погіршення показників міцності у часі.

3. Аналіз кінетики зміни пластичної міцності в'язучої композиції та показників міцності затверділого цементного каменю дозволяє зазначити, що серед досліджуваних систем оптимальним слід вважати склад на основі ПЦ І-500 Н з додаванням 5% мікрокремнезему торгової марки Elkem Microsilica Grade 940-U і полікарбоксилатного суперпластифікатора Sika Plast 555W, що забезпечує отримання штучного каменю з найкращими показниками міцності у часі, а саме має місце збільшення міцності на 3 добу до 55% і на 28 добу до 10% порівняно зі зразками, що не містять мікрокремнезем.

### **Summary**

**The article presents the results of investigations of complex organic-silica admixtures on structure formation processes, including changing the plastic strength of the cement matrix.**

### *Литература*

1. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика, изд. 2-е, переработанное и дополненное. - М. 1998. - 768 с.
2. Дворкин Л. И. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Дворкин Л. И., Выровой В. Н. [и др.] — Киев, Будівельник, 1991. — 136 с.
3. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества / Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. — М.: Стройиздат, 1973. — 480 с.
4. Горшков В. Б. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / Горшков В. Б., Тимашев В. В., Савельев В. Г. — М.: Высшая школа, 1981. — 335 с.
5. Дворкин Л. Й. Фізико-хімічні і фізичні методи досліджень будівельних матеріалів / Дворкин Л. Й., Скрипник І. Г. — Рівне: НУВГП, 2006. — 220 с.
6. Кузьменков М. И. Химическая технология вяжущих веществ / Кузьменков М. И., Хотянович О. Е. — Учебное пособие для студентов вузов. Мн: БГТУ, 2008. — 264 с.
7. Пашенко О. О. В'язучі матеріали / Пашенко О. О., Сербін В. П., Старчевська О. О. — К.: Вища школа, 1995. — 416 с.
8. Полак А. Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ / Полак А. Ф. — М.: Стройиздат, 1966. — 208 с.