

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТВЕРДЕНИЯ И СОСТАВА  
ГЕОЦЕМЕНТОВ НА ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА**

**Киричок В.И., аспирант, м.н.с., Кривенко П.В., д.т.н., проф.,  
Гузий С.Г., к.т.н., с.н.с.**

*Киевский национальный университет строительства и архитектуры,  
Научно-исследовательский институт вяжущих и материалов  
им. В.Д. Глуховского*

Строительство и реконструкция существующих объектов гражданского и промышленного назначения связана с использованием бетонных и железобетонных конструкций. Условия эксплуатации строительных конструкций зависят от функциональных свойств строительных конструкционных материалов, которые объединяют физические и физико-механические свойства. Бетонные и железобетонные конструкции, изготовленные с соблюдением всех технических требований, могут длительное время противостоять негативным воздействиям атмосферно-климатической и агрессивной внешней среды. При эксплуатации они постепенно изменяют свои физико-механические и структурные свойства вследствие физико-химических процессов взаимодействия цементного камня и арматуры с внешней средой [1,2]. Химические и физико-химические процессы, которые проходят на поверхности бетона при контакте с окружающей средой, приводят к нарушению его функциональных свойств [3,4]. Поэтому актуальным вопросом современного строительного материаловедения является обеспечение надежной эксплуатации и высокой долговечности бетонных и железобетонных изделий и конструкций за счет защиты бетона от воздействия внешней агрессивной среды покрытиями.

Исследования ученых НИИВМ показали, что наиболее целесообразно при восстановлении и защите бетонных конструкций, поврежденных в результате воздействия внешней среды, использовать композиции на основе геоцементов [5-7]. Однако использование геоцементов в качестве связующего для покрытий приводит к усложнению технологии и увеличение стоимости строительных работ, так как для структурообразования геоцементной матрицы требует длительного прогрева защищенной поверхности бетона [5, 6].

Целью данной работы является исследование влияния температуры твердения и состава геоцементов на процессы структурообразования и их физико-механические свойства.

**Материалы и методы.** Для получения геоцементов структурной формулы  $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (5 \div 7)SiO_2 \cdot 15H_2O$  использовали метакаолин, микрокремнезем и растворимое натриевое стекло, калиевую составляющую вводили с помощью гидроксида калия. Расчет соотношения основных оксидов геоцемента при  $R_2O = (Na_2O + K_2O) / Al_2O_3 = 1$ ,  $H_2O / Al_2O_3 = 15$ ,  $Na_2O = 0.7 \div 1.0$  (фактор  $X_1$ ) и  $SiO_2 / Al_2O_3 = 5 \div 7$  (фактор  $X_2$ ) и оптимизацию его состава с целью синтеза водостойких гидратных фаз осуществляли с учетом рекомендаций [8, 9]. Оптимизацию состава геоцемента осуществляли с помощью двухфакторного трехуровневого метода планирования эксперимента. В качестве функций отклика были выбраны прочность при сжатии и водостойкость геоцементов.

Твердение образцов геоцементного камня размерами  $20 \times 20 \times 20$  мм происходило в течении 28 суток. Первые 12 часов после приготовления алюмосиликатной связки образцы твердели при различных температурах – 20, 40, 60, 80°C и  $W = 60 \div 85\%$ , после этого твердения образцов продолжалось при температуре 20°C и  $W = 60 \div 85\%$ . После твердения часть образцов испытывали на прочность при сжатии, а остальную часть взвешивали и помещали в ванны с дистиллированной водой и выдерживали до полного водонасыщения таким образом, чтобы обеспечить равномерное доступ воды к образцам со всех сторон при соотношении объема воды в кубических сантиметрах в  $1 \text{ см}^2$  поверхности образца не менее 5: 1. Необходимое количество образцов для оценки показателя водостойкости каждого состава геоцемента и температуры твердения было не менее 3.

Водостойкость геоцементов определяли по изменению прочности образцов при сжатии после полного водонасыщения, и оценивали по коэффициенту водостойкости, который вычисляли по формуле:

$$K_c = \frac{R_{28}^{H_2O}}{R_{28}^{сух}}, \quad (1)$$

где:  $K_c$  - коэффициент водостойкости геоцемента;

$R^{28}$  - прочность при сжатии сухих образцов, МПа;

$R^{H_2O}$  - прочность при сжатии водонасыщенных образцов, МПа;

**Результаты.** Матрица планирования эксперимента и результаты ее реализации в виде функций отклика приведены в Табл.1 и Рис.1, Рис.2.

Табл.1 Матрица планирования и результаты реализации эксперимента

№	Na <sub>2</sub> O/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> X <sub>2</sub>	Прочность при сжатии, МПа				Коэффициент водостойкости			
			20°C	40°C	60°C	80°C	20°C	40°C	60°C	80°C
1	0,70	7,00	<u>8,6</u> 4,5	<u>10,3</u> 6,6	<u>26,9</u> 23,7	<u>31,5</u> 30,2	0,52	0,64	0,88	0,96
2	0,85	7,00	<u>11,5</u> 6,2	<u>13,8</u> 9,0	<u>28,4</u> 25,6	<u>34,6</u> 34,3	0,54	0,65	0,90	0,99
3	1,00	6,00	<u>15,4</u> 10,2	<u>18,5</u> 13,9	<u>28,0</u> 24,9	<u>32,9</u> 31,9	0,68	0,75	0,89	0,97
4	1,00	5,00	<u>17,9</u> 14,1	<u>20,4</u> 16,7	<u>28,6</u> 27,2	<u>33,7</u> 33,0	0,79	0,82	0,95	0,98
5	0,85	5,00	<u>21,1</u> 17,3	<u>24,0</u> 20,9	<u>30,8</u> 30,2	<u>36,8</u> 36,8	0,82	0,87	0,98	1,00
6	0,70	6,00	<u>15,2</u> 10,8	<u>16,1</u> 12,6	<u>27,9</u> 25,4	<u>32,8</u> 32,1	0,71	0,78	0,91	0,98
7	0,70	5,00	<u>18,9</u> 15,1	<u>22,8</u> 19,2	<u>29,2</u> 28,3	<u>34,4</u> 34,1	0,80	0,84	0,97	0,99
8	0,85	6,00	<u>16,3</u> 12,4	<u>19,6</u> 15,9	<u>29,9</u> 27,8	<u>35,2</u> 35,2	0,76	0,81	0,93	1,00
9	1,00	7,00	<u>9,6</u> 4,6	<u>11,5</u> 7,0	<u>24,8</u> 21,3	<u>30,2</u> 29,0	0,48	0,61	0,86	0,96

\*Примечание: R<sub>2</sub>O=Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O=1 и R<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1

В результате обработки данных получены уравнения регрессии (2-5), описывающие математические модели влияния состава алюмосиликатной связки на прочность геоцементного камня при сжатии в зависимости от температуры твердения (2) 20°C, (3) 40°C, (4) 60°C, (5) 80°C соответственно.

$$R_{28} = -1770,8+4316,2 \cdot x_1-2564,4 \cdot x_1^2+587,6 \cdot x_2-49,2 \cdot x_2^2-1405,33 \cdot x_1 \cdot x_2+116,4 \cdot x_1 \cdot x_2^2+833,3 \cdot x_1^2 \cdot x_2-68,8 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 \quad (2)$$

$$R_{28} = -75,5+624,4 \cdot x_1-595,5 \cdot x_1^2+23,1 \cdot x_2-3,4 \cdot x_2^2-172,4 \cdot x_1 \cdot x_2+16,4 \cdot x_1 \cdot x_2^2+175,5 \cdot x_1^2 \cdot x_2-15,5 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 \quad (3)$$

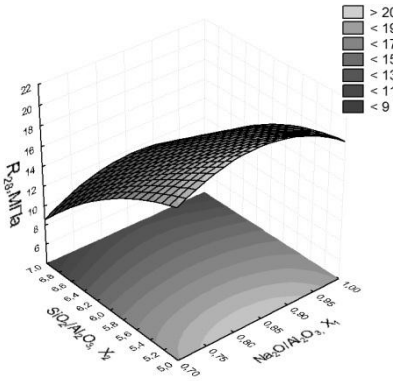
$$R_{28} = -156,7+589,3 \cdot x_1-440,0 \cdot x_1^2+50,7 \cdot x_2-5,0 \cdot x_2^2-169,3 \cdot x_1 \cdot x_2+15,9 \cdot x_1 \cdot x_2^2+132,2 \cdot x_1^2 \cdot x_2-12,22 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 \quad (4)$$

$$R_{28} = -852,9+2273,2 \cdot x_1-1411,1 \cdot x_1^2+287,1 \cdot x_2-25,3 \cdot x_2^2-735,2 \cdot x_1 \cdot x_2+64,3 \cdot x_1 \cdot x_2^2+457,8 \cdot x_1^2 \cdot x_2-40,0 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 \quad (5)$$

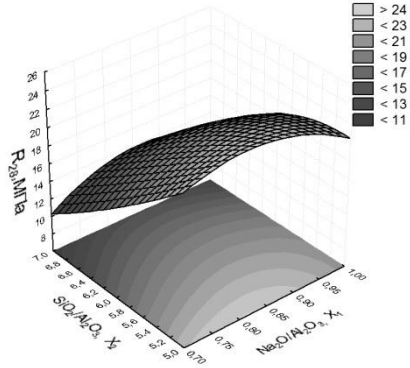
Анализ уравнений регрессии (2-5) показывает, что при низких температурах твердения (20÷40°C) соотношения оксидов SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >5

(фактор  $X_2$ ) приводит к уменьшению прочности при сжатии геоцементного камня.

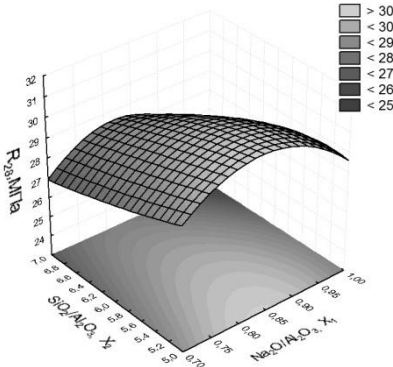
а)



б)



в)



г)

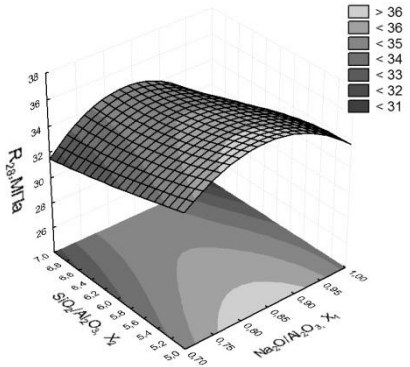


Рис.1 Диаграммы изменения прочности при сжатии  $R_{28}$ , при температуре твердения а)  $20^{\circ}\text{C}$ , б)  $40^{\circ}\text{C}$ , в)  $60^{\circ}\text{C}$ , г)  $80^{\circ}\text{C}$ , геоцементов состава  $(1 \div 0,7\text{Na}_2\text{O} + 0 \div 0,3\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (5 \div 7)\text{SiO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

На Рис.1 видно, что при количестве  $0,15 \div 0,2\text{K}_2\text{O}$ , в системе  $R_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 1$ , прочность при сжатии геоцементного камня максимальная. Также стоит отметить, что повышение температуры твердения  $> 50^{\circ}\text{C}$  способствует резкому возрастанию прочности при сжатии геоцементов не зависимо от состава.

В результате обработки данных исследования получены уравнения регрессии (6-9), описывающие математические модели влияния состава геоцемента на водостойкость геоцементного камня.

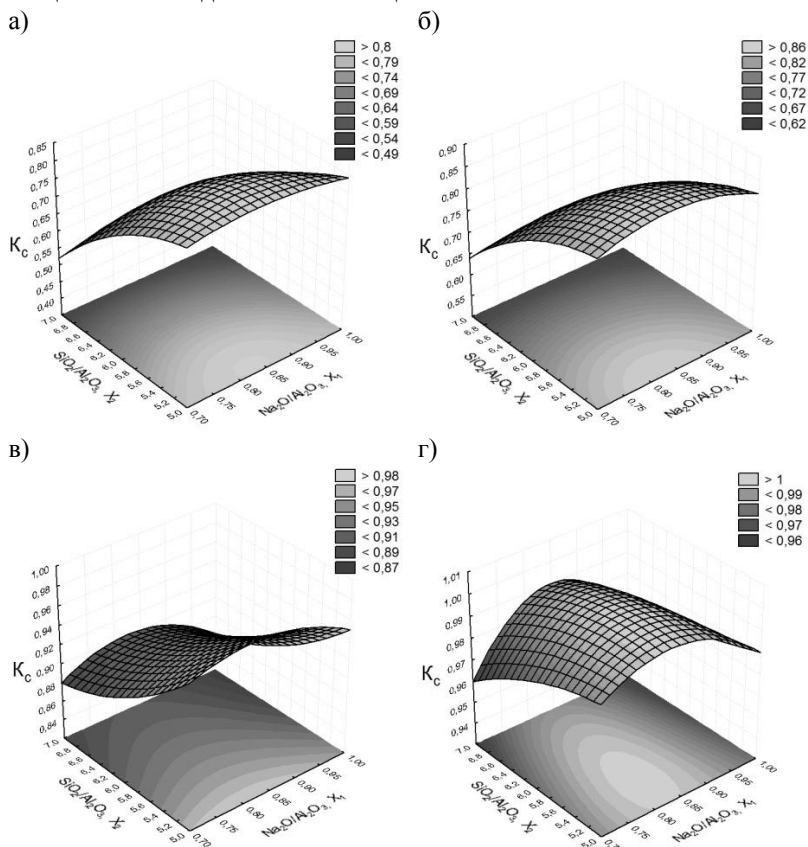


Рис.2 Диаграммы изменения коэффициента водостойкости  $K_c$ , при температуре твердения а) 20°C, б) 40°C, в) 60°C, г) 80°C, геоцементов состава  $(1 \div 0,7Na_2O + 0 \div 0,3K_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot (5 \div 7)SiO_2 \cdot 15H_2O$

$$K_c = 34,91 - 86,13 \cdot x_1 + 51,1 \cdot x_1^2 - 11,71 \cdot x_2 + 0,95 \cdot x_2^2 + 29,78 \cdot x_1 \cdot x_2 - 2,43 \cdot x_1^2 \cdot x_2 - 17,67 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 1,44 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 \quad (6)$$

$$K_c = 10,72 - 26,61 \cdot x_1 + 16,01 \cdot x_1^2 - 3,91 \cdot x_2 + 0,33 \cdot x_2^2 + 10,55 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,93 \cdot x_1^2 \cdot x_2 - 6,33 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 0,55 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 \quad (7)$$

$$K_c = 7,36 - 13,66 \cdot x_1 + 8,01 \cdot x_1^2 - 2,25 \cdot x_2 + 1,71 \cdot x_2^2 + 4,91 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,37 \cdot x_1^2 \cdot x_2 - 2,89 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 0,22 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 \quad (8)$$

$$K_c = 3,98 - 7,84 \cdot x_1 + 4,89 \cdot x_1^2 - 0,99 \cdot x_2 + 0,061 \cdot x_2^2 + 2,65 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,17 \cdot x_1 \cdot x_2^2 - 1,67 \cdot x_1^2 \cdot x_2 + 0,11 \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 \quad (9)$$

При анализе изопараметрических диаграмм Рис.2 и уравнений регрессии (6-9) можно утверждать о том, что геоцементный камень с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5,5$  является водостойким ( $K_c \geq 0,8$ ), при температуре  $\geq 50^\circ\text{C}$ . Для водостойкости камня, при соотношении  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5,5$ , есть необходимость в повышении температуры твердения геоцемента до  $60 \div 80^\circ\text{C}$ . При низких температурах твердения  $< 50^\circ\text{C}$  влияние количества оксида калия в системе  $R_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 1$  незначительно, однако увеличивает свою значимость при температуре  $60 \div 80^\circ\text{C}$ , наивысшими показателями водостойкости обладают составы с количеством  $0,15 \div 0,2 \text{K}_2\text{O}$ .

### **Выводы**

Для формирования водостойкого геоцементного камня состава  $R_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , при  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5,5$ , необходима температура твердения геоцемента около  $50 \div 60^\circ\text{C}$ . При соотношении  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5,5$  существует необходимость в повышении температуры твердения геоцемента до  $60 \div 80^\circ\text{C}$ . Для улучшения показателей прочности и водостойкости геоцементов было определено оптимальное количество оксида калия –  $0,15 \div 0,2 \text{K}_2\text{O}$ , в системе  $R_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 1$ . При температуре твердения  $> 50^\circ\text{C}$  прочность при сжатии и водостойкость геоцементного камня резко увеличиваются. Определено целесообразность проведения исследований направленных на снижение температуры структурообразования геоцементного камня путем модификации геоцементов добавками-интенсификаторами твердения.

### **Summary**

**The temperature for the formation of a water-resistant geocement stone composition of  $R_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5,5$  is about  $50 \div 60^\circ\text{C}$ . To improve the strength and water resistance of geocements was determined optimum amount of potassium oxide -  $0,15 \div 0,2 \text{K}_2\text{O}$ , in the system  $R_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 1$ . At a temperature hardened of geocement  $> 50^\circ\text{C}$  compressive strength and water resistance geocement stone sharply increases. Subsequent research will be aimed at lowering the temperature of formation the structure of geocement by modifying the additives-intensifiers hardening.**

## *Литература*

1. Jochen Stark, Bernd Wicht, Dauerhaftigkeit von Beton: Der Baustoff als Werkstoff, Weimar, Baupraxis, 2001, 122-144.
2. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. Под ред. В. М. Москвина. – М.: Строй-издат, 1980. – 536 с.
3. Алексеев С.Н., Иванов Ф.М., Модры С., Шисль П. / Долговечность железобетона в агрессивных средах: Совм. изд. СССР - ЧССР - ФРГ - М.: Стройиздат, 1990. - 320 с
4. R.L. Lloyd, J.L. Provis, J.S.J. Deventer, Acid resistant of inorganic polymer binders, Corrosion rate, J. Materials and Structure, No 45, 2012, pp. 1-4.
5. S.G. Guzii, R. Hela, V.I. Kirichok, Rehabilitation of Concrete Surfaces of Hydropower Engineering Structures Deteriorated by Soft Corrosion and Cavitation, Advanced Materials Research, Vol. 688, 2013, pp. 107-112.
6. P.V. Krivenko, S.G. Guzii, V.I. Kyrychok, 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, Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури, Випуск №54. - Одеса Зовнішнєкламсервіс, 2014. - С. 146-152
8. R.M. Barrer, D.A. Langley, Synthesis of a zeolite mineral with chabazite-like sorptive properties, J. Chem. Soc., 1958, pp. 3804-3817.
9. D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, Wiley, 1973, 771.