

**ВПЛИВ КОМПЛЕКСНОЇ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНОЇ ДОБАВКИ  
НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ ТА  
ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ**

**К.К.Пушкарьова, К.О.Каверин, В.П.Яким**

*Київський національний університет будівництва і архітектури*

Відомо, що однією з умов утворення довговічного штучного каменю є направлене формування гелевидної фази з оптимальним співвідношенням кристалічної та аморфної фаз [1].

Дослідженню підлягали композиції, отримані на основі портландцементу ПЦ І 500–Н, модифікованого полікарбоксилатними суперпластифікаторами різних торгових марок (SikaPlast 555W, MC PowerFlow 3100) та тонкодисперсними кремнеземистими добавками, а саме: продуктом торгової марки Elkem Microsilica Grade 940–U ( $S_{\text{пит}} = 24795 \text{ см}^2/\text{г}$ ) та трепелом Коноплянського родовища, помеленим до питомої поверхні ( $S_{\text{пит}} = 21300 \text{ см}^2/\text{г}$ ) [2].

Для виявлення механізму формування фазового складу цементних композицій були проведені рентгенофазові (РФА) і диференційно-термічні аналізи (ДТА), а також електронно-мікроскопічні дослідження мікроструктури цементного каменю [1,3-6]. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-3М, диференціально-термічний аналіз — на дериватографі системи Р.Паулік, І. Паулік, Л. Ердей фірми МОМ (Будапешт), а електронно-мікроскопічні дослідження структури штучного каменю — на мікроскопі РЕММА-102.

Відомо, що при гідратації портландцементу, в тому числі ПЦ І 500–Н після 28 діб твердіння в складі новоутворень фіксується портландит  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d = 0,493; 0,311; 0,263; 0,193; 0,179 \text{ нм}$ ) і частково гідросилікати кальцію С-S-H(I) ( $d = 0,304; 0,277; 0,182; 0,162 \text{ нм}$ ), С-S-H(II) ( $d = 0,49; 0,304; 0,278; 0,271; 0,191 \text{ нм}$ ), тоберморит  $11,3\text{Å}$  ( $d = 0,307; 0,215; 0,207; 0,176 \text{ нм}$ ). Наявність вище вказаних сполук підтверджується також нашими дослідженнями (рис.1, крива 1).

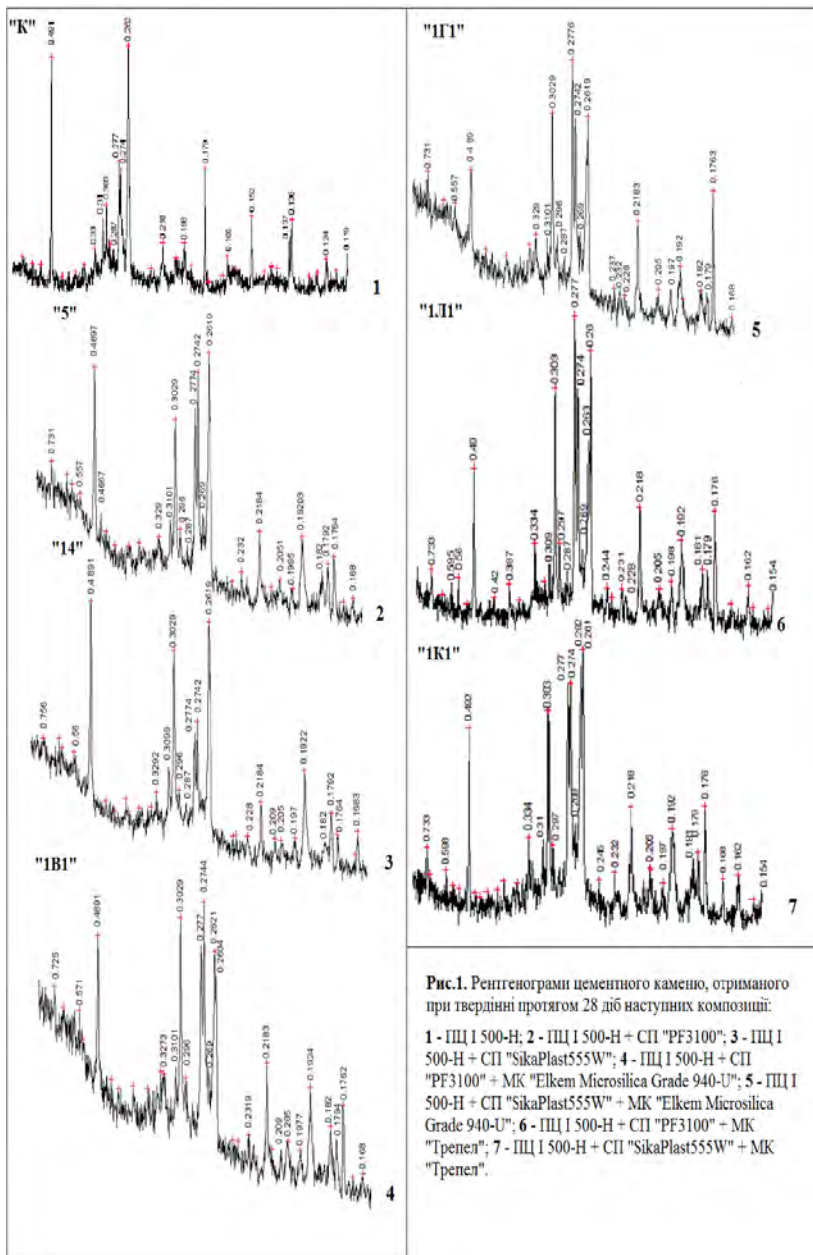
При введенні до портландцементу суперпластифікаторів (рис.1, крива 2, 3) має місце деяке збільшення інтенсивності піків гідросилікатів кальцію різної основності, що дозволяє стверджувати про збільшення їх кількості.

При вивченні процесів гідратації композицій на основі портландцементу, модифікованого одночасно мікрокремнеземом та суперпла-

стифікаторами, можна відмітити подібність новоутворень, а відповідно, і отриманих рентгенограм та термограм незалежно від виду використаних добавок. Зміна фазового складу новоутворень має майже однакову тенденцію порівняно з фазовим складом продуктів гідратації немодифікованого портландцементу (рис.1, крива 1). Як свідчать дані РФА (рис.1, крива 4-7) фіксуються гідросилікати кальцію різної основності: С-S-H(I) ( $d = 0,304; 0,277; 0,182; 0,162$  нм), С-S-H(II) ( $d = 0,49; 0,304; 0,278; 0,271; 0,191$  нм), тоберморит  $11,3\text{\AA}$  ( $d = 0,307; 0,215; 0,207; 0,176$  нм), а також присутні дифракційні відображення портландиту  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d = 0,493; 0,311; 0,263; 0,193; 0,179$  нм), кальциту  $\text{CaCO}_3$  ( $d = 0,304; 0,228; 0,263; 0,209; 0,191$  нм). В той же час наявність дифракційних відображень ( $d = 0,303; 0,271; 0,214; 0,197; 0,176$  нм) свідчить про утворення плазоліту  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2(\text{SiO}_2\cdot\text{CO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та гідрогранатів ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ( $d = 0,278; 0,227; 0,202$  нм) [3,4, 7-12]. Утворення вищевказаних гідросилікатних фаз підтверджується даними диференційно-термічного аналізу (рис.2). На термограмах цементного каменю поряд з традиційними ендотермічними ефектами:  $100\dots 150^\circ\text{C}$  (видалення адсорбційно-зв'язаної води з продуктів гідратації);  $530\dots 550^\circ\text{C}$  (дегідратація  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ),  $760\dots 900^\circ\text{C}$  (декарбонізація  $\text{CaCO}_3$ ), зафіксовані додаткові екзо- та ендоефекти в інтервалах температур  $330\dots 380$  і  $800\dots 830^\circ\text{C}$ , що свідчить про присутність тобермориту  $11,3\text{\AA}$ . Поряд з цим наявність ендоефекту в інтервалі температур  $490\dots 530^\circ\text{C}$  обумовлена розкладанням гідрогранатів [6,13-14].

За даними РФА та ДТА слід відмітити, що при введенні кремнеземистих добавок до складу портландцементу спостерігається зв'язування  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  у гідросилікати кальцію, що підтверджується зниженням інтенсивності дифракційних відображень цієї сполуки (рис.1. кр.4-7) та зменшенням ендоефекту в інтервалі температур  $530\dots 535^\circ\text{C}$  (рис.2. кр.4-7). При гідратації портландцементу з добавкою мікрокремнезему має місце утворення не тільки голчастих низькоосновних гідросилікатів кальцію, а також гідрогранатів ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) та плазоліту  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2(\text{SiO}_2\cdot\text{CO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , що позитивно буде впливати на фізико-механічні властивості у часі як цементного каменю, так і бетону. Це також підтверджується даними [14].

З метою перевірки даних РФА та ДТА, а також уточнення особливостей процесів структуроутворення, що відбуваються при модифікації портландцементів комплексними органо-мінеральними добавками за допомогою електронної мікроскопії було досліджено поверхню сколу штучного каменю після твердіння протягом 28 днів (рис. 3).



**Рис.1.** Рентгенограми цементного каменю, отриманого при твердінні протягом 28 діб наступних композицій:

- 1 - ПЦ І 500-Н; 2 - ПЦ І 500-Н + СП "PF3100"; 3 - ПЦ І 500-Н + СП "SikaPlast555W"; 4 - ПЦ І 500-Н + СП "PF3100" + МК "Elkem Microsilica Grade 940-U"; 5 - ПЦ І 500-Н + СП "SikaPlast555W" + МК "Elkem Microsilica Grade 940-U"; 6 - ПЦ І 500-Н + СП "PF3100" + МК "Трепел"; 7 - ПЦ І 500-Н + СП "SikaPlast555W" + МК "Трепел".

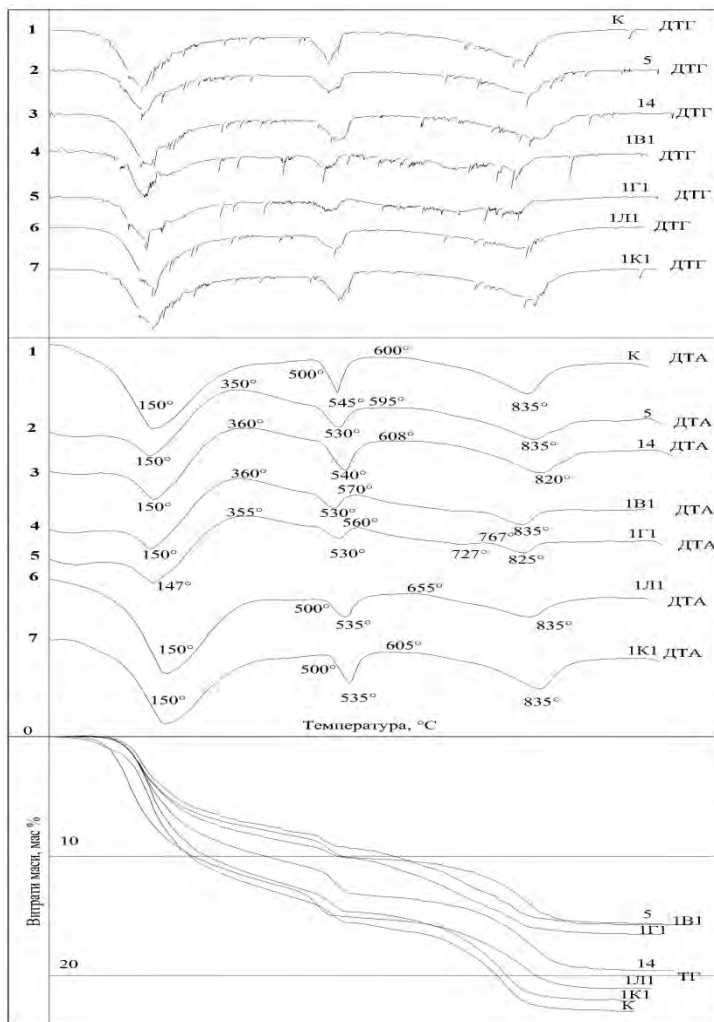
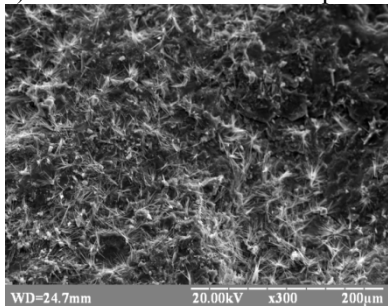


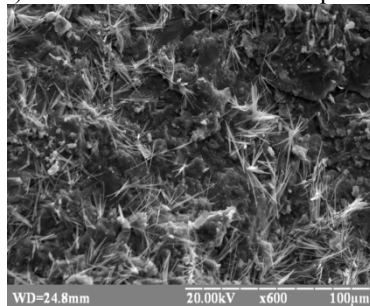
Рис.2. Дериватограми цементного каменю, отриманого при твердінні протягом 28 діб наступних композицій:

1 – ПЦ I 500-Н; 2 – ПЦ I 500-Н + СП «PF3100»; 3 – ПЦ I 500-Н + СП «SikaPlast555W»; 4 – ПЦ I 500-Н + СП «PF3100» + МК «Elkem Microsilica Grade 940-U»; 5 – ПЦ I 500-Н + СП «SikaPlast555W» + МК «Elkem Microsilica Grade 940-U»; 6 – ПЦ I 500-Н + СП «PF3100» + МК «Трепел»; 7 – ПЦ I 500-Н + СП «SikaPlast555W» + МК «Трепел»

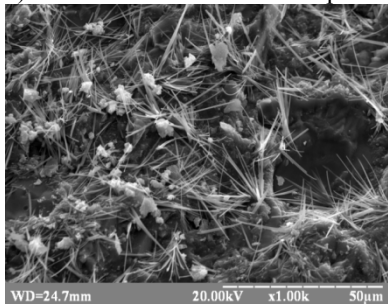
а) збільшення  $\times 300$  разів



б) збільшення  $\times 600$  разів



в) збільшення  $\times 1000$  разів



г) збільшення  $\times 3000$  разів

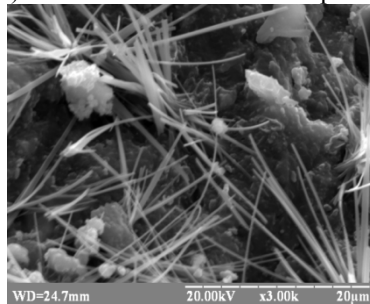


Рис.3. Фото мікроструктури цементного каменю, модифікованого комплексною орґано-кремнеземистою добавкою, що містить полікарбоксилатний суперпластифікатор «SikaPlast 555W» і мелений трепел Коноплянського родовища (час твердіння – 28 діб).

Згідно отриманим даним (рис. 3 а-г) на фотографіях сколу зразків фіксується утворення великої кількості модифікованих голкоподібних гідросилікатів кальцію довжиною 5...20 мкм, що відносяться до типу CSH (I) та тобермориту 11,3Å.

За результатами електронної мікроскопії видно, що крім голокоподібних гідросилікатів кальцію фіксуються кристали кубічної форми з довжиною ребра 2...3 мкм (рис.4), що відповідають гідроґранатам.

Як правило, наявність у складі продуктів гідратації в'язучих систем гідросилікатів кальцію CSH (I), тобермориту 11,3Å, плазоліту та гідроґранатів, здатних до повного зрощування з утворенням тривимірних структур, обумовлює отримання високоміцного каменю [15]. Згідно з [11,12,14] необхідною умовою зрощення кристалів за схемою Руайе-Фриделя є їх кристалохімічна подібність, яка оцінюється величиною відмінності параметрів кристалічних ґраток і не повинна

перевищувати 15%. Такі сполуки як CSH (I); тоберморит  $11,3\text{\AA}$ ; плазоліт та гідрогранати є кристалохімічно подібними по параметру “а” і можуть утворювати відповідні зрощення, що є передумовою для появи значної кількості контактів зрощування між новоутвореннями, які сприяють отриманню щільної структури з низькою пористістю та мають визначальний вплив на фізико-механічні властивості штучного каменю, в тому числі міцність [7,8].

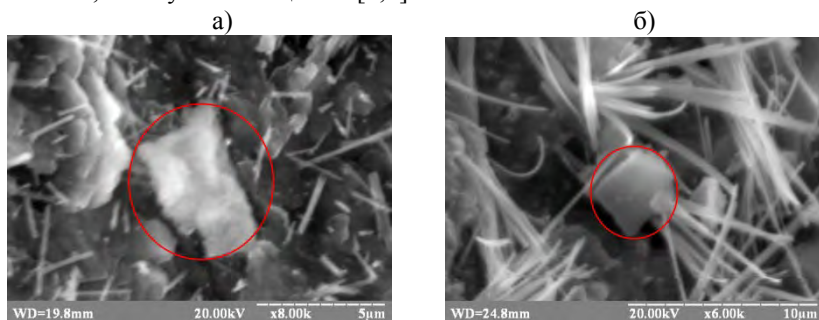


Рис.4. Електронно-мікроскопічні фотографії гідрогранатів, що утворилися при твердінні протягом 28 діб цементно-кремнеземистих композицій, модифікованих: а – мікрокремнеземом «Elkem Microsilica Grade 940-U»; б – трепелом Коноплянського родовища

Так за результатами фізико-механічних випробувань при введенні комплексної орґано-кремнеземистої добавки, що представлена суперпластифікатором «SikaPlast555W» та мікрокремнеземом «Elkem Microsilica Grade 940-U» міцність штучного каменю становить 110,4 МПа, при використанні комплексної добавки на основі суперпластифікатора «SikaPlast555W» та трепелу Коноплянського родовища — 106,5 МПа. Міцність штучного каменю з добавкою суперпластифікатора «PowerFlow3100» та мікрокремнезему «Elkem Microsilica Grade 940-U» досягає 100 МПа, а при використанні добавки на основі суперпластифікатора «PowerFlow3100» і трепелу — 116,4 МПа, в той час як міцність контрольного зразка складає тільки 57,3 МПа [2, 16,17]. Розроблені цементно-кремнеземисті композиції використовуються для отримання високоміцних легких бетонів класів С20/25 ... С32/40 (В25...В40), при середній густині 1600...1800 кг/м<sup>3</sup>.

### **Висновки**

1. Досліджено фізико-механічні властивості цементних композицій, модифікованих комплексними орґано-кремнеземистими добавками та показано, що ефективність використання комплексної добавки досягає

100%, якщо порівнювати з чистим портландцементом та 30 %, якщо порівнювати з системами, що модифіковані тільки суперпластифікаторами.

2. Встановлено, що при введенні комплексної органо-кремнеземистої добавки до портландцементу, має місце тенденція зменшення кількості портландиту  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та збільшення фаз низькоосновних гідросилікатів кальцію С-S-H(I), С-S-H(II), тобермориту  $11,3\text{\AA}$ , а також фіксуються зародки гідрогранатів  $(3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})$  та плазоліту  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2(\text{SiO}_2\cdot\text{CO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , що є кристалохімічно подібними вищенаведеним сполукам, та забезпечують отримання щільної і високоміцної структури цементного каменю.

### Summary

**In the article established the impact of complex organic-mineral additives on the phase composition of cement compound and formation of structure of cement for to obtain of lightweight high-strength concrete.**

### *Література*

1. Тимашев В. В. Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов. – М.: Наука, 1986. – 424 с.

2. Пушкарьова К.К. Дослідження впливу органо-кремнеземистих добавок на міцність цементних композицій / Пушкарьова К.К., Каверин К.О. // Вісник Одеської Державної академії будівництва та архітектури № 57 – 2014. Одеса – с. 371-379.

3. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. - М.: Госгеолтехиздат, 1957.-867с.

4. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. -М.: Высшая школа, 1981. - 335 с.

5. Иванова В.П. Термический анализ минералов и горных пород / [В.П. Иванова [и др.]. – Ленинград: Недра, 1974. – 399 с.

6. Рамачандран В.С. Применение дифференциально-термического анализа в химии цементов. / Под ред.. В. Б. Ратинова // Пер. с англ. – М.: Стройиздат. – 1977. – 408 с.

7. Ларионова З.М., Никитина Л.В., Гаражин В.Р. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона. - М.: Стройиздат, 1977. - 262 с.

8. Физическая химия силикатов / Под ред. А.А. Пашенко. - М.:

Высшая школа. 1986.-268 с.

9. Минералогические таблицы: справочник / [Е.И. Семенов, О.Е. Юшко-Захарова, И.Е. Максимюк и др.]. – М.: «НЕДРА», 1981. – 399.

10. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ / Рид С. – М.: Мир, 1977. – 423 с.

11. Index (inorganic) to the Powder Diffraction File, 1969. – ASTM Publication PD IS – 19 i, American Society for Testing and Materials, York, Pennsylvania, 1969. – 253 p.

12. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея. – Л.: Недра, 1985. 511 с.

13. Бутт Ю.М., Тимашев В. В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов.– М.: Высшая школа. 1973. – 504 с.

14. Штарк И., Вихт Б. Цемент и известь / И. Штарк, Б. Вихт // Пер. с нем. – А. Тулаганова. Под. ред. П. Кривенко. Киев, 2008. – 480 с.

15. Труды VI Международного конгресса по химии цемента (1975, Москва). – М.: Стройиздат. – 1976. – Т. 2. – Кн. 1.

16. Пушкарьова К.К. Дослідження процесів структуроутворення цементних композицій, модифікованих органо-кремнеземистими добавками / Пушкарьова К.К., Каверин К.О., Дмитров М.С. // Вісник Одеської Державної академії будівництва та архітектури № 56 – 2014. Одеса – С.201-208.

17. Пушкарьова К.К. Особливості модифікації цементної матриці для отримання високоміцних легких керамзитобетонів / К.К. Пушкарьова, О.А. Гончар, К.О. Каверин // Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка, 2014. – Вип. 52. – С.43-48.