

УДК 691.5

*Червенко Є.М., ас. кафедри будівельних матеріалів.,  
Гасан Ю.Г., кандидат технічних наук, професор,  
Київський національний університет будівництва та  
архітектури, Україна, м. Київ*

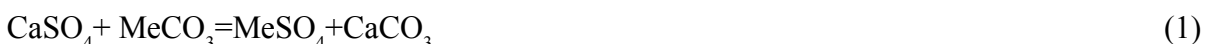
## **ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШТУЧНОГО КАМЕНЮ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОЇ ГІПСОЦЕМЕНТНОПУЦОЛАНОВОЇ В'ЯЖУЧОЇ РЕЧОВИНИ**

В основу проектування складу модифікованої гіпсоцементнопуцоланової в'язучої речовини (ГЦПВ) було покладено визначення здатності мікрокремнезему - БС-100 зв'язувати вільний кальцій, що міститься в системі у вигляді оксидів і гідроксидів, які утворюються в результаті гідратації мінералів клінкеру [1]. За результатами титрування було визначено необхідну кількість БС-100 і досліджена швидкість зв'язування вільного СаО в системі та перевірено ступінь водостійкості штучного каменю з такої в'язучої речовини.

Опираючись на отримані дані, можна зробити висновок про те, що для підвищення водостійкості гіпсової в'язучої речовини недостатньо її модифікувати тільки портландцементною складовою з БС-100 в будь-яких співвідношеннях. Тому необхідно спробувати модифікувати в'язучу речовину добавками карбонату лужноземельного металу (добавка №1) і оксиду металу, що проявляє амфотерні властивості (добавка №2) [2], здатними підвищити міцність та водостійкість штучного каменю в'язучої речовини.

Головним функціональним призначенням добавки №1 є підвищення водостійкості штучного каменю, виготовленого з модифікованої ГЦПВ. Додатковим ефектом може бути підвищення міцності.

В основу дії добавки №1 в ГЦП системі була покладена хімічна реакція:



Така взаємодія компонентів, як правило, протікає у водних розчинах або суспензіях. Оскільки перехід ГЦП композиції з пластичного стану в каменеподібний відбувається досить швидко, добавка №1 не встигає прореагувати повністю. Також неповне його реагування може бути пов'язане з особливим впливом силового поля інших твердих тіл системи (часточки клінкеру, БС-100 тощо). Однак, при експлуатації виробів, виготовлених з модифікованої ГЦПВ, передбачається їх зволоження від впливу атмосферних опадів та підвищеної вологості повітря, що приведе до закінчення реакції між двогідратом сульфату кальцію і добавкою №1 та підвищить водостійкість матеріалу. За рахунок дореагування добавки №1 у вже утвореній структурі можливе армування цієї структури новоутвореннями, що приведе до підвищення міцності штучного каменю.

Підставою для застосування добавки №2 служать теоретичні відомості можливого позитивного його впливу на показники водостійкості, і проведені попередні експерименти, які показали доцільність застосування в ГЦП системі такого компонента.

Дослідження характеристик модифікованої ГЦПВ та штучного каменю на її оніві показує наступні результати. Ввівши до складу композиції портландцемент з БС-100 в кількості 26,15%, отримуємо мінімальний час початку тужавлення. Підвищення вмісту добавки №1 у складі модифікованої ГЦПВ, хоча і в незначній мірі, посилює вплив на початок тужавлення

портландцементу з БС-100. Характер впливу добавки №2 показує, що підвищення її кількості в системі, в незначній мірі, веде до скорочення часу тужавлення.

Отримані результати показують, що вирішальне значення для термінів тужавлення має спільний вміст портландцементу з БС-100. Дослідження показують, що для певного терміну тужавлення кількість добавки №1 та добавки №2 може коригуватися в досить широких межах, що дозволить гнучко регулювати властивості штучного каменю без впливу на реологічні властивості суміші.

При спільному застосуванні в складі модифікованої ГЦПВ добавки №1 та добавки №2 вплив компонентів на міцність дещо змінюється. При підвищенні вмісту портландцементу з БС-100 до 39,5% спостерігається збільшення міцності; при подальшому підвищенні вмісту з 40,25% до 50% спостерігається зниження міцності. Кількість добавки №2 практично не впливає на міцність у такому віці. У складі суміші, що має мінімальну міцність штучного каменю, збільшення кількості добавки №1 веде до незначного зниження міцності, а в складі суміші, що має максимальну міцність штучного каменю, збільшенні кількості добавки №1 веде до незначного підвищення міцності.

Результати досліджень показують, що характер впливу на міцність компонентів і добавок, які досліджуються, як у випадку окремого застосування добавки №1 та добавки №2, так і при спільному їх застосуванні, при продовженні тверднення штучного каменю з 28 діб до 360 діб практично не змінюється. Позитивною рисою є те, що добавка №2 у складах, які характеризуються максимальною міцністю, сприяє підвищенню міцності штучного каменю. Зниження інтенсивності впливу на міцність добавки №1 та добавки №2 у часі говорить про те, що станом на 360 добу вони практично повністю прореагували. Однак, швидше за все, їх потенціал повністю не вичерпаний, оскільки спостерігається подальше зростання міцності штучного каменю як при окремому, так і при спільному застосуванні таких добавок.

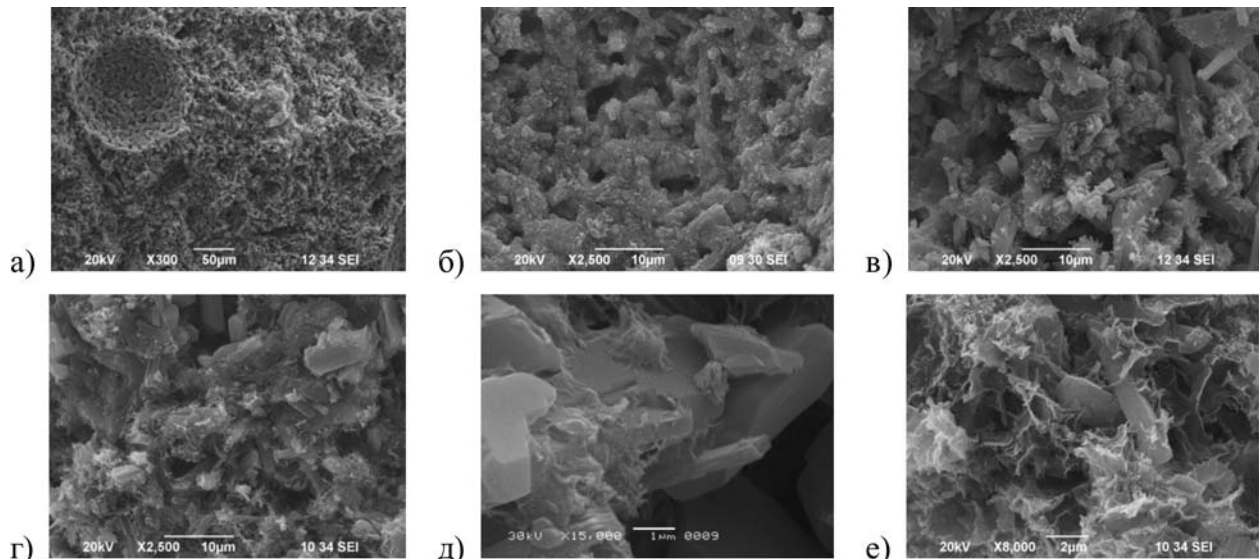
Поєднання в одному складі гіпсової в'язучої речовини, портландцементу з БС-100, добавки №1 та добавки №2 показує, що приріст ступеню водостійкості штучного каменю внаслідок підвищення вмісту в системі портландцементу з БС-100 спостерігається до вмісту 36,65%, при якому ступінь водостійкості становить  $K_v = 0,939$ . Подальше підвищення вмісту в системі портландцементу з БС-100 призводить до зниження водостійкості. Це пов'язано, в основному, з тим, що в складі істотно знижується кількість гіпсової складової, підвищення водостійкості якої покладено на дію добавки №1 та добавки №2. Також зниження ступеню водостійкості при підвищенні вмісту в системі портландцементу з БС-100 пов'язано з тим, що власна водостійкість штучного каменю на основі портландцементу складає  $K_v = 0,8...0,9$  а в даному випадку його властивості змінені іншими компонентами системи, що також призводить до зниження водостійкості. Слід зауважити, що при максимальному вмісті портландцементу з БС-100, в складі модифікованої ГЦПВ, мінімальна ступінь водостійкості штучного каменю становить  $K_v = 0,83$ . Це, в свою чергу, є достатнім для застосування такого в'язучої речовини при виготовленні елементів архітектурного декору, призначених декорувати фасади будівель та інтер'єрів приміщень з підвищеною вологістю.

Оцінка характеру впливу на водостійкість добавки №1 та добавки №2, при їх сумісному застосуванні у складі модифікованої ГЦПВ показує, що збільшення вмісту добавки №1 від 1% до 5% приводить до підвищення водостійкості. Для штучного каменю, що має низький коефіцієнт розм'якшення, збільшення кількості добавки №1 інтенсивніше впливає на підвищення водостійкості, ніж для штучного каменю, що має високий коефіцієнт розм'якшення. Вміст та добавки №2 в межах від 0,8% до 1,16% для штучного каменю, що має низький коефіцієнт розм'якшення, та в межах від 1,16% до 2% для штучного каменю, що має високий коефіцієнт сприяє підвищенню водостійкості. Такі особливості впливу на водостійкість добавки №1 та добавки №2, швидше за все, пов'язані зі зміною кількості гіпсової складової в складі суміші.

Таким чином, на основі проведених експериментально-статистичних досліджень, можливо гнучко корегувати склад в'язучої речовини для того, щоб отримати необхідні її технологічні характеристики та мати прогнозовані в часі властивості штучного каменю. Адже для основних, принципово відмінних між собою, технологій формування деталей архітектурного декору необхідні різні технологічні характеристики в'язучої речовини, які є особливими окремо для кожної технології.

Для встановлення впливу добавки №1 та добавки №2 та їх суміші на вид новоутворень та пояснення механізму підвищення міцності і водостійкості штучного каменю в досліджуваному матеріалі, виконано комплекс фізико-хімічних досліджень, а саме: рентгенофазовий аналіз, електронну мікроскопію, диференціально-термічний аналіз і петрографічні дослідження.

Введення добавки №1 та добавки №2 до складу ГЦПВ спричиняє утворення в штучному камені додаткової кількості різних за складом гідросилікатів кальцію пониженої основності, які конденсуються на поверхні кристалів  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1 а, б, в, д) та з'єднуються (рис. 1 г, е) в процесі перекристалізації, що зумовлює підвищення їх зв'язуючих властивостей. Відповідно, така добавка позитивно впливає на швидкість і ступінь конденсації кремній-кисневих аніонів та зміну їх конфігурації, внаслідок чого спостерігається підвищення міцності та водостійкості штучного каменю.



**Рисунок 1** – Знімки електронного мікроскопа поверхні сколу штучного каменю на основі ГЦПВ, модифікованої добавкою №1 та добавкою №2, при збільшенні: а -  $\times 300$  крупна пора, б -  $\times 2500$  поверхня штучного каменю, в, г -  $\times 2500$ , д -  $\times 15000$ , е -  $\times 8000$ .

Гідросилікати кальцію за рахунок сил адсорбції, частково або повністю покривають кристали гіпсу в залежності від ступеню їх полімеризації та місця утворення. В крупних порах та на поверхні штучного каменю (рис. 1) ці новоутворення повністю покривають та з'єднують кристали гіпсу і переходять в більш стабільну кристалічну форму. В об'ємі матеріалу спостерігається менш щільне покриття кристалів гіпсу гідросилікатами кальцію, проте вони утворюються у вигляді найтонших пелюсток та зв'язують кристалічний каркас.

Відомо [3], що внаслідок впливу іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  на кристалічну решітку гідросилікату кальцію гіпс діє як прискорювач процесу гідратації  $\text{C}_3\text{S}$ , збільшуючи кількість утвореного гелю, однак протилежним чином впливає зменшення ступеню полімеризації структури. За результатами досліджень [3] встановлено, що розвиток питомої поверхні гідросилікатів кальцію вказує на зниження їх основності. Підвищення міцності зв'язків у структурі, і, як наслідок, міцності

штучного каменю, пов'язано з процесом полімеризації  $\text{SiO}_4$ -тетраєдрів, який знижує основність гідросилікатів кальцію з підвищенням міцності зв'язків у структурі. Кількість складних радикалів збільшується за рахунок зростаючого переходу острівних силікатів в стрічкові.

За результатами електронної мікроскопії встановлено, що при введенні запропонованих добавок збільшується питома поверхня новоутворень гідросилікатів кальцію. Комплексна поліфункціональна добавка спонукає розвитку розгалуженої системи новоутворень, ідентифікованих як низькоосновні гідросилікати кальцію, які мають чітко виражену просторову будову.

Наявність в штучному камені еtringіту обумовлено особливостями складу та структуроутворення ГЦП систем. Первинний каркас штучного каменю головним чином представлений кристалами  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , які викристалізуються з пересиченого розчину сульфату кальцію та приводять до тужавіння і зміцнення структури. На ранніх стадіях гідратації мінералів портландцементу виникає значна кількість призматичних кристалів еtringіту [4]. Його спонтанна кристалізація полегшується присутніми в рідинній фазі численними частками різноманітних домішок, які служать, ймовірно, зародками (центрами) кристалів. В якості таких зародків можуть бути добавка №1 та добавка №2. В подальшому відбувається зростання призм еtringіту завдяки розчиненню метастабільних дрібних кристалів і стабілізації більших. Ці кристали випадають з розчину еtringіту, розташовуючись радіально по відношенню до поверхні вихідних зерен і в процесі росту з'єднують їх в єдиний кристалізаційний каркас. Разом з тим структура набуває значної жорсткості за рахунок контактів зрощення між кристалами двогідрату сульфату кальцію, еtringіту та зернами портландцементу і БС-100. Цьому значною мірою сприяє заповнення порожніх ділянок каркасу волокнистими гідросилікатами кальцію.

Таким чином первинну структуру штучного каменю, виготовленого з модифікованої ГЦПВ, можна виразити як новоутворення, які складаються із залишків зерен вихідних компонентів та з'єднують ці зерна, кристалів двогідрату сульфату кальцію і еtringіту, які переплітаються між собою та волокнистих кристалів гідросилікатів кальцію, що заповнюють міжкристалічні пустоти. Міцність первинної структури повинна залежати, головним чином, від міцності кристалів гіпсу та еtringіту, міцності кристалів волокнистих гідросилікатів кальцію і від числа контактів утворених кристалів з вихідними зернами цементу.

Вищевикладене та відсутність будь-яких ознак деструктивних процесів в штучному камені дає підстави вважати, що еtringіт утворився на початковій стадії структуроутворення, що цілком обґрунтовано та прийнятно для даної системи.

Наведені результати підтверджують створення умов стабільного існування еtringіту, який утворився на початкових етапах структуроутворення штучного каменю, що пов'язано з впливом комплексної добавки. Дія даної добавки пов'язана з її впливом на зниження розчинності двоводного гіпсу і як наслідок підвищенням стійкості кристалів еtringіту.

Узагальнення отриманих результатів дозволило зробити наступні висновки:

1. Основними фазами досліджених композицій на основі напівводного гіпсу, портландцементу і БС-100 є двоводний гіпс, гідросилікати кальцію і кальцит, що утворився при карбонізації гідроксиду кальцію, утвореного внаслідок гідратації портландцементу.

2. Запропоновані добавки сприяють підвищенню ступеня гідратації портландцементної складової композиції з утворенням більшої кількості гідросилікатів кальцію різного ступеня основності.

3. Зменшення вмісту кальциту в композиціях з хімічними добавками пов'язано з їх позитивним впливом на процеси утворення гідросилікатів кальцію внаслідок взаємодії БС-100 з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , який виникає при гідратації портландцементу.

4. Процеси утворення еtringіту посилюються впливом добавок. Узагальнені результати досліджень дозволяють припустити, що в штучному камені створюються умови стабільного існування еtringіту, який утворюється на ранніх стадіях структуроутворення.

5. Підвищення ступеня гідратації при введенні хімічних добавок з утворенням додаткової кількості гідросилікатів кальцію приводить до формування більш щільної структури штучного каменю.

6. Найвища ступінь гідратації портландцементу з утворенням найбільшої кількості гідросилікатів кальцію і формуванням щільної структури штучного каменю визначено в композиції з одночасним введенням двох хімічних добавок.

Таким чином, отримані результати досліджень процесів структуроутворення показують, що міцність та водостійкість штучного каменю із застосуванням модифікованої ГЦПВ головним чином залежить як від виду новоутворень, які виникають в процесі гідратації та карбонізації складових, так і від розташування і просторової будови цих новоутворень та особливостей утвореного кристалізаційного каркасу. Відомо, що міцність гіпсового штучного каменю залежить від сумарної площі контакту між повздовжніми гранями кристалів двогідрату сульфату кальцію, яка суттєво впливає на загальну кількість контактів в структурі, що є нестійкими до розклинюючої дії водних плівок. Встановлене зменшення розмірів кристалів гіпсу та особливості їх просторового розташування в структурі штучного каменю, отриманого на основі ГЦПВ, модифікованої комплексною добавкою приводить до підвищення міцності та водостійкості. Дослідження показали, що в штучному камені кристали двогідрату сульфату кальцію розташовані, головним чином, окремо один від одного за рахунок їх взаємодії з гідросилікатами кальцію, які мають протилежний заряд відносно гіпсу та утворюють електрогетерогенні контакти, що сприяє підвищенню міцності та водостійкості. Ці показники покращуються внаслідок міжкристалічного армування просторово розвиненими гідросилікатами кальцію, які поряд з карбонатом кальцію впливають на порову структуру та частково або повністю закупорюють пори, змінюють наскрізні капіляри на тупикові і квазитупикові; змінюють поперечний переріз капілярів до стану, при якому виникає їх облітерація.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Волженский А.В., Стамбулко В.И., Ферронская А.В. - Гипсоцементнопуццолановые вяжущие, бетоны и изделия. Стройиздат 1971 - 318 с.
2. Червенко Є.М., Гасан Ю.Г. Композиційна гіпсовмісна в'язуча речовина. Патент України №511449 опубліковано 12.07.2010. - Бюл.№13/2010.
3. Пунагин В.В. Особенности структурообразования гидросиликатов кальция в активированной цементной системе. //Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Сучасні будівельні матеріали, 2011. - Вип. 2011-1(87). - С. 68-73.
4. Холодный А.Г. Исследование особенностей структурообразования при твердении портландцемента, рядового и быстротвердеющего шлакопортландцемента с применением электронномикроскопического метода. Автореф. дис. канд. техн. наук. Москва 1969.