

MgSO<sub>4</sub> переводит активную известь в интерактивный гипс, не мешающий твердению. При использовании MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O образуется нерастворимая тончайшая взвесь гидрооксида магния, препятствующая твердению.

Сульфат магния можно производить в виде порошка, представляющего собой MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и использовать вместе с каустическим магнезитом или доломитом для получения сухих строительных смесей. При их производстве можно реализовать еще одно преимущество сульфата магния: довести соотношение между ним и оксидом магния до 0,6:1,5. При таких соотношениях изделия получают более прочными.

Как и другие вяжущие, МВВ следует использовать в смеси с заполнителями и наполнителями, поскольку они не только увеличивают объем смеси, но и снижают нежелательные изменения линейных размеров при твердении. Кроме традиционных – песок, щебень, отходы древесины – следует применять доломит, серпентинит, микрокремнезем. В качестве наполнителя может использоваться цементно-тонкоизмельченный керамический кирпич, которая активна по отношению к МВВ и повышает водостойкость изделий на их основе [8]. Наполнителем для МВВ могут быть алюмосиликатные полые микросферы, выделяемые из золошлаковых отвалов, образующихся при сжигании некоторых видов каменных углей. Диаметр микросфер 30–350 мкм, толщина стенки 2–10 мкм, ρ<sub>он</sub> = 250–500 кг/м<sup>3</sup>, R<sub>сж</sub> = 10 МПа, λ = 0,05–0,1 Вт/мК. Такие наполнители пригодны для изготовления теплоизоляционных изделий.

Основываясь на вышеизложенном, можно утверждать, что оксид магния может быть выведен из разряда дефицитных веществ. Поэтому разработка нормативных документов является актуальным направлением совершенствования строительной отрасли. Так, в России доломитом особо богата центральная часть – Московская, Нижегородская, Владимирская области.

Рассмотренные выше предложения по изменению документов Российскими учеными являются актуальными также и в Украине. Так как в Украине отсутствует запас природного магнезита, то альтернативой могут быть следующие варианты получения оксида магния:

- из промстоков Перекопско-Армянского узла на основе рапы Сиваша (Крым);
- из бишофитов Полтавской и Черниговской нефтегазовых площадей;
- из хлормagneиевых растворов Стебниковского калийного завода (Львовская область).

УДК 691:542+547.1:54-724

Колесник Д.Ю., канд. техн. наук, НВП «Крок»;

Шейніч Л.О., доктор техн. наук, ДП «Науково-дослідний інститут будівельних конструкцій»;

Файнлейб О.М., доктор хім. наук, с.н.с., Інститут хімії високомолекулярних сполук НАНУ;

Сахно В.І., доктор фіз.-мат. наук, Інститут ядерних досліджень НАНУ, м. Київ

## **СТРУКТУРНІ ЗМІНЕННЯ В ЦЕМЕНТНОМУ КАМЕНІ, ПРОСОЧЕНОМУ СИЛІКОНАМИ ТА ОПРОМІНЕНОМУ ПРИСКОРЕНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ**

Цементний камінь є джерелом утворення капілярно-пористої структури у бетоні, яка багато в чому визначає його фізико-механічні властивості. Підвищена пористість цементного каменю знижує міцність бетону, його атмосферостійкість і у підсумку – довговічність [1].

Для вторинного захисту бетону широко використовуються різні кремнійорганічні матеріали. В основному це гідрофобізатори та лакофарбові матеріали, що знижують водопоглинання бетону. Вони викривають внутрішню поверхню

Таким образом, проведенный анализ требований к магнезиальному вяжущему позволяет сделать **следующие выводы:**

а) состав технических требований и их количественные характеристики в существующих нормативных документах должны быть пересмотрены;

б) в качестве основной характеристики необходимо ввести показатель равномерности изменения объема, который дает сведения о склонности вяжущего к растрескиванию;

в) необходимо изменить требование к срокам начала схватывания;

г) следует ввести в стандарт показатель насыпной плотности при дополнительном вибрировании и принять его равным ρ<sub>он</sub> = 1115–1250 кг/м<sup>3</sup>, который в сочетании с равномерностью изменения объема позволит контролировать пригодность магнезиального вяжущего для применения в строительстве;

д) необходимо ввести в стандарт показатель активности магнезиального вяжущего по прочности при сжатии в возрасте 1 сутки и характеристику прочности при сжатии в возрасте 28 суток.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Крамар Л.Я. О требованиях стандарта к магнезиальному вяжущему строительного назначения // Строительные материалы. – №1. – 2006 – С. 54–56.

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

3. Колбасов В.М., Леонов И.И., Сулименко Л.М. Технология вяжущих материалов – М.: Стройиздат. 1987 – 432 с.

4. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. Рига «Зинатие», 1971. – 543 с.

5. Логвиненко А.Г., Савинкина М.А. Процессы гидратации вяжущих материалов, подвергнутых механической активации // Гидратация и твердение вяжущих: Тез. докл. и сообщ. Всесоюзного совещания – Уфа 1978. – С. 319–320.

6. Данилов В.В. Кислотно-основной аспект гидратации цемента // Твердение цемента: Тезисы доклад. и сообщ. все союз совещания. Уфа, 1974. – С. 36–39.

7. Войтович и др. Способ получения оксида магния. Патент России № 2198842. Оpubл. бюл. 2003 №5.

8. Килессо С.И., Иванова А.Е. Пеномагнезит, его свойства и технология производства. М.: Изд-во Мин-ва коммуна. хоз-ва РСФСР, 1974. – 30 с.

пор бетону або кальматують її, практично не підвищуючи міцність бетону [1, 2].

Раніше [3] нами було показано, що просочення цементного каменю силіконовими мономерами з наступною їх полімеризацією під дією прискорених електронів не лише суттєво знижує водопоглинання зразків, але і підвищує їх показники міцності.

Метою даної роботи є дослідження зміни структури цементного каменю в результаті його просочення низькомоле-

кулярними силіконами з наступним опроміненням потоком прискорених електронів, що викликає їх полімеризацію та закріплення в порах і капілярах.

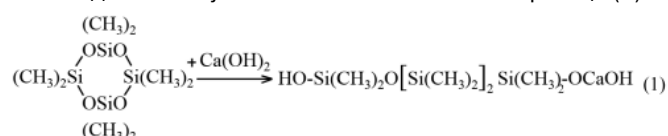
Зразки у вигляді циліндрів висотою та діаметром рівними 22 мм виготовляли з цементного тіста нормальної густини В/Ц 0,27 з портландцементу марки 500 тип I. У віці 28 днів їх висушували при 105 °С до постійної маси і занурювали в дослідні рідини на 24 години.

В якості силіконових мономерів використовували: суміш вінілгептаметилциклотетрасилоксану (ВЦС) з октаметилциклотетрасилоксаном (D4) при співвідношенні ВЦС/D4 = 75/25 мас. %; або суміш ВЦС з диалілдиметилсиланом (ДАДМС) складу ВЦС/ДАДМС = 99,5/0,5. В якості зразка порівняння використовували широко відому гідрофобізуючу силіконову рідину ГКЖ-94М.

Твердіння силіконів в масі цементного каменю проводили шляхом опромінення на прискорювачі електронів ІЯД НАНУ [4] при енергії 4...5 Мев, щільності струму 200...300 мА/см<sup>2</sup>, в діапазоні доз 50...200 кГр.

Електронномікроскопічні знімки поверхні відколів цементних зразків, що були напилені золотом для зняття електростатичної напруги, одержані в ІНМ ім. В.М. Бакуля НАНУ за допомогою скануючого електронного мікроскопу ZEISS EVO 50XVP виробництва фірми ZEISS, укомплектованого енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCA450 з детектором INCAPentaFETx3 та системою HKL CHANNEL-5 виробництва фірми OXFORD для дифракції відбитих електронів.

На електронномікроскопічних знімках поверхні відколу цементного каменю просоченого сумішшю ВЦС/D4 і опроміненого потоком електронів дозою 50 кГр виявляються кристали гідроокису кальцію (портландиту), краї яких розмиті (рис. 1), на відміну від контрольних зразків. Даний факт може свідчити про протікання хімічної взаємодії між компонентами цементного каменю і композиції просочування. Подібна картина не є характерною для решти зразків. Зіставляючи хімічний склад просочень, слід припустити, що у взаємодії з Ca(OH)<sub>2</sub> вступає D4. Це припущення добре узгоджується з літературними даними. Відомо [5], що в присутності лугів відбувається розщеплення силосанового зв'язку циклу D4. Взаємодія може бути описана схемою хімічної реакції (1).



Про цю взаємодію свідчать дані аналізу ІЧ спектрів (рис. 2) отриманих на приладі Tensor 37 фірми Bruker. В коливальному спектрі вихідного цементного каменю спостерігаються смуги валентних коливань OH-груп гідроокису кальцію і кристалогідратів при 3643 см<sup>-1</sup>, та вузькі смуги 875 і 713 см<sup>-1</sup> віднесені до валентних коливань зв'язку Ca-O [6]. Після просочення цементного каменю складом ВЦС/D4 і його опро-

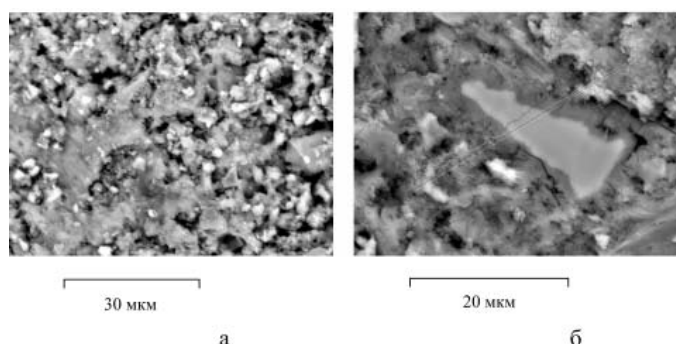


Рис. 1. Фотографії мікроструктури цементних зразків: а – контрольного; б – просоченого сумішшю ВЦС/D4 та опроміненого дозою в 50 кГр

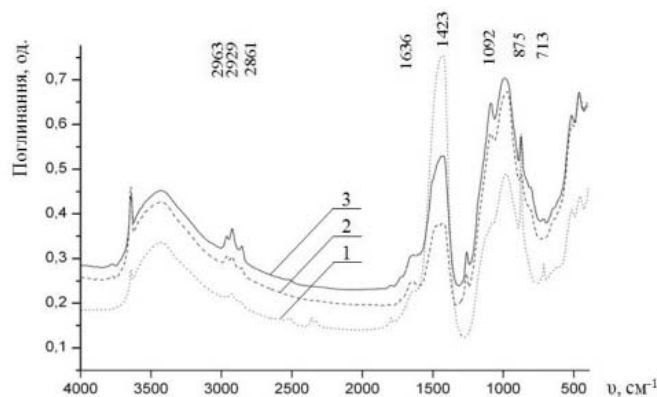


Рис. 2. ІЧ спектри поглинання вихідного цементного каменю (1), і просоченого сумішшю ВЦС/D4 після опромінення, кГр: 100 – (2), 200 – (3)

мінення змінюється інтенсивність поглинання гідроксильних груп. Відбувається зміщення смуги поглинання гідроксидів з максимумом при 3430 см<sup>-1</sup> та її розширення, що свідчить про наявність в системі OH груп з різною енергією, крім того на 8–12 см<sup>-1</sup> зміщуються в короткохвотну область смуги валентних коливань зв'язку Ca-O.

Для ВЦС подібні перетворення, у вивчених умовах, не є характерними, що обумовлено, вірогідно, ступенем напруженості його циклу і перерозподілом електронної щільності в молекулі.

За допомогою зондового мікроаналізу був визначений розподіл хімічних елементів по поверхні кристалу гідроокису кальцію, краї якого розмиті (рис. 3).

Аналіз результатів свідчить, що в перехідному (розмитому на фотографії) шарі кристалічного утворення (зона В) вміст кальцію вище, ніж в цементній масі, що його оточує (зона С), але нижче, ніж в центральній частині відколу кристалу (зона А). При цьому концентрація кремнію в перехідній зоні (В) мінімальна. Нерівномірний розподіл кремнію на поверхні, що зондується, може бути обумовлений не лише заповненням пор і мікротріщин імпрегуючим складом ВЦС/D4, але і його хроматографічним розділенням на цементному камені. У зв'язку з різною сорбуючою здатністю і, відповідно, різною швидкістю переміщення компонентів імпрегуючої суміші по активній поверхні цементного каменю дуже вірогідне накопичення D4 біля поверхні кристалів Ca(OH)<sub>2</sub> та протікання реакції (1), що і призводить до утворення перехідної зони В.

Той самий час, загальним явищем для зразків I – III є закономірне зниження сумарної долі кальцію в зразках і підвищення вмісту кремнію (табл. 1), що обумовлено просоченням цементного каменю силіконовими рідинами.

Елементний аналіз показав, що істотних змін вмісту алюмінію в зонах А-В-С не відбувається (рис. 3). Усереднений хімічний елементний аналіз поверхні відколів (за виключенням кристалів портландиту), просочених цементних зразків I – III (табл. 1) свідчить, що частка кисню закономірно зростає,

Таблиця 1

**Усереднений хімічний елементний аналіз складу поверхні відколу цементних зразків**

Зразок	Просочення	Доза, кГр	Елементний склад, мас. %					
			O	Mg	Al	Si	K	Ca
Контрольний	-	50	44,90	0,49	1,36	6,85	0,88	39,21
I	ВЦС/D4	50	47,27	0,39	1,44	9,36	0,51	35,27
II	ВЦС/ДАДМС	200	47,03	0,42	1,27	10,08	0,55	32,26
III	ГКЖ-94М	50	50,91	0,47	1,35	7,75	0,52	34,07

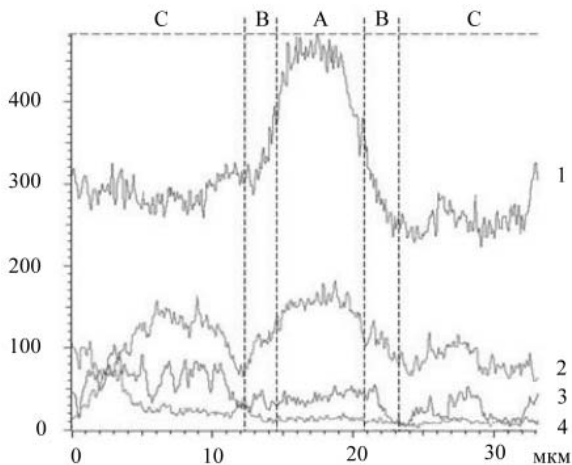


Рис. 3. Розподіл хімічних елементів по поверхні відколу кристалу портландиту: 1 – кальцій, 2 – кремній, 3 – кисень, 4 – алюміній

порівняно з контрольним завдяки наявності цього елементу в молекулах силіконів. Насичення цементного каменю силіконами призводить до падіння вмісту магнію і калію в модифікованих зразках (табл. 1).

Морфологічні особливості зразків, що досліджуються, вивчали методом скануючої електронної мікроскопії, використовуючи програмні комплекси AutoCad та Origin 7.5 [7]. Нами було визначено діаметр пор та виконано розрахунок функції їх розподілу за діаметром (рис. 4).

Математичний аналіз електронного зображення поверхні відколу контрольного зразка цементного каменю свідчить, що в ньому переважають дрібні пори з діаметром 0,75 мкм. При цьому максимальний діаметр пор досягає 3,5–4,0 мкм.

Просочення цементного каменю низьков'язкою сумішшю мономерів ВЦС/D4 з наступною радіаційною полімеризацією призводить до суттєвого зниження, практично в 2 рази, частки дрібних пор та зміщення максимуму розподілення пор за розмірами 0,62 мкм. При цьому максимальний діаметр пор не перевищує 2,2–2,5 мкм. Даний факт свідчить про значну кальматацию пор цементного каменю силіконами, вірогідно з перекриттям дрібних пор і зменшенням діаметру великих пор, що призводить до зниження пористості зразків.

Аналогічна картина спостерігається для зразків оброблених ГКЖ-94М. Великі пори практично зникають, подібно зразкам з ВЦС/D4. Порівняно з контрольним зразком доля дрібних пор зменшується на 44 %. Очевидно, що композиції ГКЖ-94М, маючи більшу в'язкість, ніж ВЦС/D4, менш ефективна при заповненні дрібних пор.

Деяко інший характер має картина радіаційної полімеризації в цементному камені суміші ВЦС/ДАДМС. Аналіз

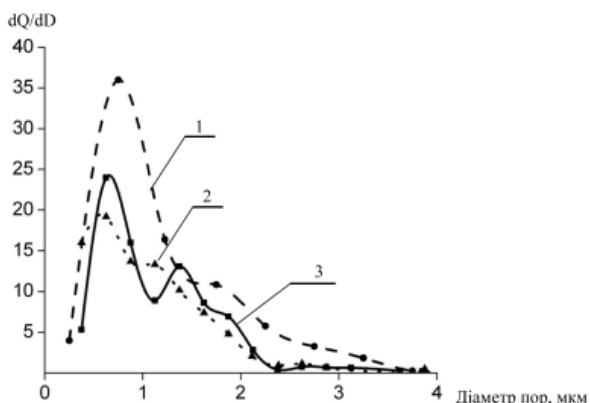


Рис. 4. Розподіл пор в поверхні відколу зразків цементного каменю контрольних – 1, модифікованих ВЦС/D4 – 2; ГКЖ-94М – 3

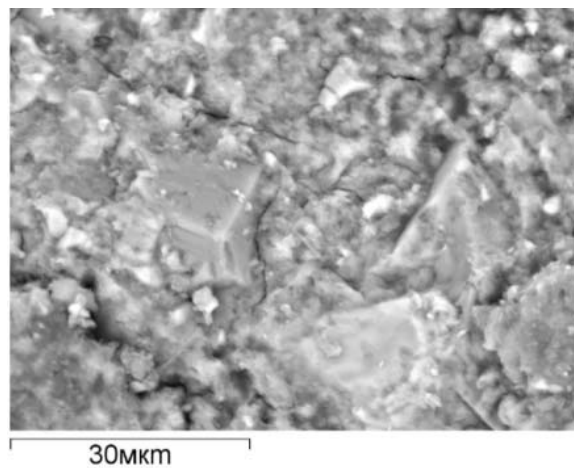


Рис. 5. Фотографія мікроструктури цементного каменю просоченого ВЦС/ДАДМС та опроміненого дозою в 50 кГр

мікрофотографії відколу (рис. 5) свідчить про майже повну кальматацию пор основи. Разом з тим на зображенні чітко простежуються тріщини довжиною 5–30 мкм з розкриттям 0,4–0,6 мкм, не характерні для контрольного зразка. Слід констатувати, що радіаційне тверднення суміші ВЦС/ДАДМС викликає суттєві внутрішні напруження в цементному камені, викликані, вірогідно, контракцією реакційної суміші, наслідком чого є утворення вказаних тріщин.

## ВИСНОВКИ

1. ІЧ спектроскопічним аналізом показано, що при радіаційному твердненні октаметилциклотетрасилоксана (D4) в цементному камені відбувається його хімічна взаємодія з гідроокисом кальцію.

2. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлена здатність силіконів кальматувати пори цементного каменю, в процесі його радіаційно-хімічної модифікації, на підставі аналізу розподілення пор за розмірами, показано, що найбільший інтерес представляє імпрегнуючий склад вінілгептаметилциклотетрасилоксана з октаметилциклотетрасилоксаном (ВЦС/D4 = 75/25), здатний суттєво знижати пористість зразків.

3. Показано, що силіконова суміш, що містить зшиваючий агент (діалілдиметилсилан) при радіаційно-хімічній полімеризації в цементному камені викликає внутрішні напруження, наслідком чого є виникнення сітки тріщин в об'ємі зразків.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Лучко Й.Й., Глагола І.І., Назаревич Б.Л. Методи підвищення корозійної стійкості та довговічності бетонних та залізобетонних конструкцій і споруд / К.: Каменяр, 1999. – 229 с.
2. Підвищення атмосферостійкості цементобетонних матеріалів поверхневою обробкою силіконовими композиціями / П.М. Коваль, Д.Ю. Колесник, В.Г. Сиченко, А.П. Баглай // Нові технології в будівництві. – 2005. – № 1(9). – С. 65–68.
3. Колесник Д.Ю., Сахно В.И., Файнлейб А.М. Органосилоксани при радиационно-химической санации бетона // Тез. Докл. XII Укр. к-ции по ВМС. – 2010. – 129 с.
4. Радиационная установка с ускорителем электронов ИЯИ НАН Украины / В.И. Сахно, И.В. Вишневицкий, А.Г. Зелинский и др. // Атомная энергетика. – 2003. – Т. 94. – № 2. – С. 163–166.
5. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь / Под ред. М.Г. Воронкова. Новосибирск: Наука, 1976. – 386 с.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Иностран. л-ра. – 1963. – 591 с.
7. О современных классификациях и методах исследования пористой структуры полимерных материалов / О.П. Григорьева, К.Г. Гусакова, О.Н. Старостенко, А.М. Файнлейб // Полимерный журнал. – 2011. – Т. 33. – №1. – С. 6–23.