

УДК 691(075)

**ФОРМУВАННЯ МІКРОДИСПЕРСНИХ СТРУКТУР БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ**

**FORMATION OF MICRO-DISPERSION STRUCTURES OF CONSTRUCTION MATERIALS**

**Коверніченко Л.М., к.т.н, доцент., (КНУ, м.Кривий Ріг)**

**Kovernichenko L.M., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, (KNU, Kryviy Rih)**

За допомогою добавок поверхнево-активних речовин, тепловим режимом, зміною характеру ущільнення представляється можливим направлено регулювати формування структури з урахуванням хіміко-мінералогічного складу застосовуваного цементу

When using inorganic binders, the processes of their interaction with water or aqueous solutions of salts are most characteristic. In order for the corresponding interaction processes to proceed sufficiently intensively, a high reactivity of binders to water or aqueous solutions of salts is necessary. This is achieved, in particular, due to the large specific surface area of the finely ground binder, the creation of a favourable temperature and humidity regime, addition of additional ingredients, if necessary, etc. When using organic binders, the most characteristic processes during structure formation and hardening are micellization, solvation, diffusion in films, polymerization and evaporation of liquid hydrocarbons. The aim of the research is the chemical interaction of cement with water, the rate of change of the pH of the cement paste, the processes of hydrolysis and hydration of Portland cement. The research objectives are the processes of hydrolysis and hydration of Portland cement, hydrated neoplasms and their concentration in an aqueous alkaline medium. The processes of hydrolysis and hydration of Portland cement, as well as other binders relate to heterogeneous, exothermic ones and occur, as a rule, in non-isothermal conditions, therefore, the main chemical reactions accompanied by a change in pH are associated with the simultaneous occurrence of heat transfer and mass transfer, i.e. with phase changes. The occurrence of a phase from supersaturated solutions underlies the formation of condensation-crystallization structures during hardening of mineral binders. The raw materials in powder form are mixed with water until a paste is obtained, which after a while hardens. Clinker minerals do not interact with water at the same speed. Calcium aluminates interact with water faster than the others. Thus, with the help of additives of surface-active substances, thermal regime, by changing the nature of compaction, it seems

**possible to directionally control the formation of the structure taking into account the chemical and mineralogical composition of the cement used.**

**Ключові слова:** структура, в'язучі, вода, процес, міцелоутворення, сольватація, дифузія, полімеризація, поліконденсація, гідроліз, гідратація, новоутворення. Structure, binders, water, process, micelle formation, solvation, diffusion, polymerization, polycondensation, hydrolysis, hydration, neoplasms

**Вступ.** При застосуванні неорганічних в'язучих найбільш характерними є процеси взаємодії їх з водою або водними розчинами солей. Щоб відповідні процеси взаємодії протікали в достатній мірі інтенсивно, необхідна висока реакційна здатність в'язучих речовин до води або водних розчинів солей. Цього досягають, зокрема, за рахунок великої питомої поверхні тонко подрібненого в'язучого, створення сприятливого температурно-вологісного режиму, введення при необхідності додаткових інгредієнтів і т.п.

У загальному випадку неорганічні порошкоподібні в'язучі можна розглядати як певні комплекси метастабільних сполук, які в процесі взаємодії з водою або водним розчином солей, а також в присутності добавок утворюють нові більш термодинамічно стійкі сполуки. Останні в залежності від характеру з'єднання і стадії фізико-хімічного процесу можуть перебувати в станах гелю або повної кристалізації. У свою чергу, гелевидний стан є метастабільним і прагне до повнокристалічного і, отже, термодинамічного стійкого стану.

**Аналіз останніх досліджень.** При застосуванні органічних в'язучих найбільш характерними процесами в період структуроутворення і твердіння є міцелоутворення, сольватація, дифузія в плівках, полімеризація і випаровування рідких вуглеводнів. При певних умовах можливі також процеси кристалізації з виділенням органічних кристалів з вуглеводнів насиченого ряду, нафталіну, а також аморфної частини в гелевої структури в'язучої речовини.

Більшість дослідників вважає, що процеси гідратації можуть проходити як топохімічески з безпосереднім приєднанням води до твердої фази, так і шляхом попереднього розчинення клінкерних мінералів у водному середовищі з подальшою кристалізацією новоутворень.

У початковий період твердіння новоутворення виникають у вигляді гелів, частки яких суттєво відрізняються за своєю величиною, що залежить від розчинності вихідних речовин і новоутворень, кількості рідкого середовища, температури і деяких інших чинників. Швидше за інших кристалізуються  $C_3A$  і  $CH$ , але ще тривалий час після цього малорозчинні у воді, тим більше в розчині  $Ca(OH)_2$ , гіросилікати кальцію будуть знаходитися в стані високодисперсних частинок. Останні за розмірами знаходяться в широкому інтервалі, наприклад від 5-20 до 100-200 мкм.

При застосуванні полімерних речовин в якості в'язучої частини найбільш типовими процесами структуроутворення є полімеризація і поліконденсація, особливо інтенсивно протікають в присутності кристалічних або спеціальних добавок-затверджувачів. Для рідких розплавів - шлаків, каменю, скла і

кераміки - найбільш характерними процесами при їх затвердінні є кристалізація з переходом розплавів в тверді сплави через евтектичний стан і.т.д.[1.2]

**Постановка мети і задач досліджень.** Метою досліджень є хімічна взаємодія цементу з водою, швидкість зміни рН цементного тіста, процеси гідролізу і гідратації портландцементу.

Задачі досліджень – процеси гідролізу і гідратації портландцементу, гідратні новоутворення і концентрація їх у водно лужному середовищі.

Процеси гідролізу і гідратації портландцементу, як і інших в'язучих речовин, відносяться до гетерогенних, екзотермічних і протікають, як правило, в неізотермічних умовах, тому основні хімічні реакції, що супроводжуються зміною величини рН, пов'язані з одночасним протіканням процесів тепло - і масообміну, тобто з фазовими змінами.

**Методика досліджень.** Дослідити виникнення фази з пересичених розчинів, яка лежить в основі утворення конденсаціо-кристалізаційних структур при твердненні мінеральних в'язучих матеріалів. Початкову сировину в порошкоподібному стані змішують з водою до отримання тістоподібної маси, яка через деякий час твердне. При виготовленні бетонів і інших будівельних матеріалів в'язучі речовини змішують з різними мінеральними наповнювачами (пісок, гравій, щебінь, шлак), а потім з водою. В результаті твердіння утворюється монолітна маса, в якій частки наповнювача міцно пов'язані затверділою в'язучою речовиною.

Метастабільні з'єднання цементу, що знаходяться в тонкодисперсному стані, створюють з водою або деякими сольовими розчинами пересичені системи, що завершується повільно або швидко протікають з утворенням термодинамічно стійких гідратів. Виникає нова складна дисперсна система, що складається з гідратних новоутворень різної дисперсності і фазових складів, концентрація яких в водно - лужному середовищі збільшується до граничного насичення.

Новоутворення взаємодіють між собою і продовжують реагувати з вихідними клінкерними матеріалами. Процеси гідролізу і гідратації клінкерних мінералів протікають по всій поверхні контакту їх з водою, але поширюються порівняно на незначну глибину, наприклад на 3-5мкм через 7-28 днів взаємодії, що в значній мірі залежить від температури і концентрації окису кальцію у водному середовищі системи. Внаслідок великої щільності і щодо малої реакційної здатності зерен цементного клінкеру їх гідратація починається з поверхні, повільно і більш-менш рівномірно поширюючись в глиб зерен. Кількість новоутворень виявляється як би пропорційним діючої поверхні цементних зерен.

Формування структури починається ще на стадії змішування підготовлених і віддозованих вихідних матеріалів. Безпосередньо і найбільш інтенсивно ці процеси протікають у в'язучої частини. Відповідно до сучасних уявлень портландцемент при додаванні до нього води негайно

адсорбує її та зерна його повністю або частково ізолюються водними прошарками. Портландцемент вступає з водою в хімічну взаємодію, тому рН цементного тіста з цього моменту зростає з більшою швидкістю за рахунок розчинення гідрату окису кальцію, що виходить при гідролізі трьох кальцієвого силікату.

У наступний період швидкість зміни рН зменшується, а величина рН стабілізується до періоду схоплювання цементного тіста по Віку, а потім знижується до деякого сталого мінімуму в залежності від складу цементу, як би відповідаючи рН насиченого розчину гідрату окису кальцію, тобто до величини 12,5 при 25°C.

Інтенсивність гідролізу і гідратації цементу не залишається постійною, а змінюється під впливом швидкості інтегрального тепловиділення, теплоти змочування, адсорбції, кристалізації. Частина цементних зерен може залишитися непрогідратованою, причому вона завжди більше у цементу грубого помелу і зменшується при підвищенні дисперсності частинок цементу. Причиною неповної гідратації цементу є те, що на поверхні цементних часток буквально ж з перших хвилин взаємодії з водою утворюється шар з продуктів гідратації. У міру зростання його товщини він стає своєрідним екраном, що запобігає доступу води до прореагованої частини цементного зерна. Швидкість реакції сильно сповільнюється, і з плином часу реакції припиняються значно раніше, ніж реагує весь цемент з водою. Практично до 30% і вище може залишитися цементу в непрореагованому стані, тобто як би в стані звичайного мікронаповнювача, що залежить від його первісної дисперсності, тривалості та умов твердіння.

**Результати досліджень.** Мінерали клінкеру ні з однаковою швидкістю взаємодіють з водою. Швидше за інших вступають у взаємодію з водою алюмінати кальцію, до головним представникам яких у портландцементях відносять трьохкальцієві алюмінати ( $C_3A$ ). Утворюється чотирьохкальцієвий алюмінат складу  $C_4AH_{13}$ , потім шестиводний трьохкальцієвий алюмінат  $C_3AH_6$  швидко знижують пластичні властивості цементного тіста і створюють в ньому пухку кристалізаційну структуру, не забезпечуючи, однак скільки-небудь значної міцності системи. Для уповільнення реакції  $C_3A$  з водою в портландцемент, як відомо, додається гіпс. У присутності його виділяється важкорозчинний гідросульфоалюмінат кальцію типу еттрінгіта (кристалів видовжено-призматичної форми), кристалізуються з 30-32 молекулами води

( $C_3AC_2H_{30-32}$ ), що запобігає появі вільного гідроалюмінату кальцію і передчасне загустіння цементного тіста або конгломератної сформованої суміші. У портландцементу міститься найбільша кількість трьохкальцієвого силікату ( $C_3S$ ). При взаємодії його з водою виділяються важкорозчинний чотирьохводний двухкальцієвий силікат ( $C_2SH_4$ ) і гідрат окису кальцію ( $CH$ ). Вода розчиняє вільну гідроокис кальцію до насичення, внаслідок чого

гальмується процес структуроутворення. При подальшій гідратації  $C_2S$  і  $C_3S$  утворюється суміш тоберморітових фаз кристалічного (голчастого) типу  $C_5S_6H_5$ ; напівкристалічного (у вигляді фольги) типу CSH (A) при  $C / S = 0.8-1.5$  і волокон типу CSH (B) при  $C / S = 1.5$  і вище, а також у псевдоаморфних станах. (Рис.1)

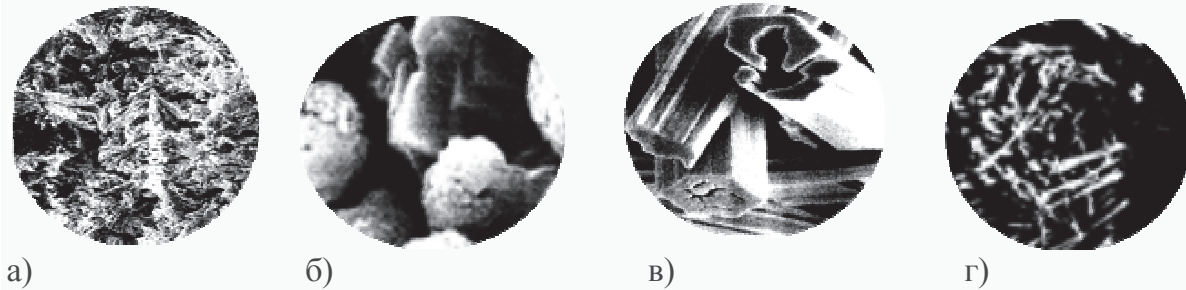


Рис.1

а).Кальцит і арагоніт б).Кальцит і ватеріт в). Еттрингіт г). Голчатий еттрингіт

Самим термодинамічно стійким станом тоберморита є  $C_5S_6H_5$ , зустрічається у вигляді природного мінералу в гірських породах. При інших станах тоберморит менш стійкий, знаходиться в метастабільних станах і здатний до подальшої модифікації і мікроструктуроутворенням і твердіє в цементному тісті і камені під впливом зміни зовнішніх умов, особливо температурних, і внутрішніх, наприклад змінної концентрації твердої фази у водному середовищі.

При твердінні цементних виробів в умовах автоклавної обробки виділяється велика кількість вільного гідроокису кальцію за рахунок гідролізу кальцієвих силікатів. І тоді стає важливим хімічно зв'язати вільне гідратне вапно з кварцовим піском зазвичай або меленим з утворенням гідросилікатів кальцію ( $C_nSH_m$ ).

При автоклавній обробці гідролізується не тільки  $C_3S$ , але і  $C_2S$ , за рахунок чого утворюється підвищена кількість гідросилікатів кальцію, а отже збільшена кількість гідралічного в'язучого речовини в суміші, наприклад в бетоні. Тому можна скоротити витрати цементу при автоклавній обробці без зниження міцності затверділого бетону.

Всі хімічні процеси з появою новоутворень в системі протікають паралельно з фізико-хімічними процесами мікроструктуроутворення, що виражаються в процесах молекулярного і колоїдного розчинення, колоїдації і кристалізації.

У період твердіння триває утворення додаткових гідратних з'єднань з високим ступенем їх дисперсності, укрупнення частинок гелю з деяким ослабленням їх сполучною здатністю внаслідок зменшення точок дотику між частинками і питомої поверхні частинок новоутворень. Старіння гелів супроводжується заміщенням контактування частинок через сольватні прошарки кристалічними зв'язками.

Пори в твердіючому і зміцнюючому цементному камені поступово заповнюються новими колоїдними і кристалічними фазами. В результаті

підвищуються міцнісні властивості і пружність цементного каменю, зменшується його здатність до незворотних деформацій (пластичності, повзучості).[3,4]

При наявності в портландцементі порошкоподібних активних компонентів з високим вмістом кремнезему у вигляді доломіту, трепелу, шлаку і т.п. процеси структуроутворення та пов'язані з ними твердіння і зміцнення відбуваються в більш тривалий період часу. Це викликається порівняно повільним хімічним зв'язуванням гідрату окису кальцію. На процес структуроутворення впливає також тепловий та вологісний режими навколишнього середовища. Зокрема, твердіння практично припиняється, якщо відбувається швидке висихання системи в жарких умовах або сильно знижується температура навколишнього середовища, менше мінус 3-4°C. Активність цементу при взаємодії з водою в першому наближенні характеризується інтенсивністю тепловиділення в результаті екзотермічних реакцій. У зимовий час виробництва бетонних робіт більш кращі і корисні алітові цементи з вмістом в них  $C_3S$  до 60% і при підвищеній екзотермії твердіння. Вони здатні виділяти до 50 ккал на 1 кг цементу за перші 5-7 діб. твердіння. У літню пору по тій же причині при алітовому цементі в бетоні масивних конструкцій виникають нерівномірні термічні напруги, що супроводжуються утворенням тріщин.

**Висновки.** 1. За допомогою добавок поверхнево-активних речовин, тепловим режимом, зміною характеру ущільнення представляється можливим направлено регулювати формування структури з урахуванням хіміко-мінералогічного складу застосовуваного цементу. 2. Слабкий розчин соляної кислоти, хлористий кальцій утворюють з гідратом окису кальцію водонерозчинні подвійні солі - гідрати хлористого азотнокислого кальцію, що прискорює гідролітичне розкладання трьохкальцієвого силікату.

1. Коверніченко Л.М. Заповнювачі для бетону і взаємодія їх з водою/Сучасні технології та методи розрахунків у будівництві. Випуск 8, Луцьк, 2017. -С.103-110.

Kovernichenko L.M. Zapovniuvachi dlia betonu i vzaiemodiia yikh z vodoiu/Suchasni tekhnolohii ta metody rozrakhunkiv u budivnytstvi. Vypusk 8, Lutsk, 2017. -S.103-110.

2 .Шишкін О.О., Хільченко О.П.Технологія бетону: Підручник для студентів вищих навчальних закладів.-Кривий Ріг: <<Видавничий дім >>, 2007 – 376 с.

Shyshkin O.O., Khilchenko O.P.Tekhnolohiia betonu: Pidruchnyk dlia studentiv vyshchuykh navchalnykh zakladiv.-Kryvyi Rih: <<Vydavnychiy dim >>, 2007 – 376 s.

3. Kovernichenko L, Shishkin A. Regulation of the influence of the structure of inorganic binders on their properties//Technology audit and production reserves.2018.№3/1(41).

4. Шишкін О.О. Спеціальні бетони для підсилення будівельних конструкцій, що експлуатуються в умовах дії агресивних середовищ/ Шишкін О.О. Навчальний посібник для студентів ВНЗ - Кривий Ріг: Мінерал, 2001. - 113 с.

Shyshkin O.O. Spetsialni betony dlia pidsylennia budivelnnykh konstruksii, shcho ekspluatuiutsia v umovakh dii ahresyvnykh seredovyshch/ Shyshkin O.O. Navchalnyi posibnyk dlia studentiv VNZ - Kryvyi Rih: Mineral, 2001. - 113 s.