

ВПЛИВ ЗМОЧУВАННЯ ВЕЛИКИХ ЗАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТНИХ БЕТОНІВ

EFFECT OF WETTING OF COARSE AGGREGATES ON THE PROPERTIES OF CEMENT CONCRETE

Толмачов С.М., д.т.н., професор, ORCID: 0000-0003-1011-3861, (Національний автомобільно-дорожній університет, м.Харків), **Толмачов Д.С., к.т.н., докторант, ORCID: 0000-0002-5408-1542,** (Національний університет міського господарства, м.Харків)

Tolmachov S., doctor of technical sciences, professor, ORCID: 0000-0003-1011-3861, (Kharkiv National Automobile and Highway University), **Tolmachov D., doctoral student, ORCID: 0000-0002-5408-1542,** (Kharkiv National University of Urban Economy)

У статті розглянуто особливості процесів змочування великих заповнювачів для цементобетону, різного мінерального складу розчинами хімічних добавок. Для цього використана оригінальна методика визначення змочування. Показано взаємозв'язок між змочуванням заповнювачів та міцністю бетону на цих заповнювачах.

The article analyzes the literature on the effect of filler wetting on the processes of structure formation and physical and mechanical properties of concrete. It is shown that the weakest element of the concrete structure is the interphase transit zone (ITZ) between the hardened cement stone and the filler. The quality of this zone largely depends from the wetting of fillers with water or aqueous solutions of chemical additives. It is known that the wetting efficiency is affected by the quality of the filler surface, its porosity and W/C. However, there is no correlation between the wetting of the filler surface and the strength and durability of concrete. There are also no data on the effect of the mineral composition of fillers and the type of wetting liquid on the nature of wetting. Therefore, the article presents the experimental results of determining the contact angle of wetting of fillers by different mineral composition with water and aqueous solutions with superplasticizers of different concentrations. In addition, the wettability of fillers with cement - water suspensions of different concentrations with and without superplasticizers was studied. One of the criteria for good wetting of aggregates is the formation of high-quality ITZ. This leads to an increase in the strength of concrete. The article presents data on the effect of the wetting angle of aggregates on the strength of concrete. The relationship between

wetting and mixing time of concrete mixture is established. This allowed us to establish that by improving wetting, the time of concrete mix preparation can be reduced. The conducted studies showed that in order to increase the strength of concrete and the efficiency of its preparation technology, it is necessary to select a specific type of wetting liquid for each type of filler.

Ключові слова: заповнювачі, мінералогічний склад, підкладки, змочування, кут змочування, добавки, міцність, стиск, згин
fillers, mineralogical composition, substrate, wetting, wetting angle, superplasticizer, strength, compression, bending

Вступ. В даний час у всьому світі значну увагу приділяють дослідженням, пов'язаним із використанням будівельних відходів та рециклованих матеріалів. Це пов'язано з тим, що відходи займають великі території, а також із виснаженням природних заповнювачів для будівництва та необхідністю їх заміни. Для України, в якій накопичилася величезна кількість матеріалів, зруйнованих під час війни вибухами будівель та споруд, це особливо актуально. Основною проблемою використання відходів є низька якість поверхні таких заповнювачів. Це веде до порушення фізико-хімічних процесів на межі розділу фаз «заповнювач – цементний камінь, що затвердів». Насамперед це стосується змочування та гідратації. Відомо, що поліпшення зони контакту призводить до підвищення міцності і довговічності бетонів і розчинів, насамперед тих, які експлуатуються в агресивних середовищах. Тому дослідження, спрямовані на покращення властивостей цієї зони контакту в бетонах на природних заповнювачах або будівельних відходах, є актуальними. Це особливо важливо, якщо розглядати бетони, як систему, що піддається в процесі експлуатації адаптації під дією агресивних факторів.

Аналіз останніх досліджень. В роботі [1] зазначено, що у початковій стадії твердіння мінерального в'язучого відбувається чергування зміни сумарних обсягів системи. Це пов'язано з процесами поглинання в'язучим води замішування та фізико-хімічною взаємодією між ними. Причому зі збільшенням кількості адсорбційної вологи проявляється контракція і далі усадка. У початковий період під впливом внутрішніх та зовнішніх процесів об'єм цементного тесту починає збільшуватися. Однак, далі, при уповільненні гідратації та перекристалізації новоутворень, продовження контракції, та можливої повітряної усадки, відбувається зменшення об'єму системи. Такі об'ємні зміни можуть бути основою тріщиноутворення..

Наші дослідження частково підтвердили висловлені авторами теоретичні положення щодо причин тріщиноутворення за рахунок зміни об'ємів у мікро- та мезоструктурі бетону, а також те, що очевидно, що в основі цих процесів лежить змочування заповнювачів [2]. Тому, покращення змочування всіх компонентів бетону для мінімізації плівок вільної та адсорбційної вологи на

частинках може дозволити зменшити вплив різних видів усадки та набухання.

Було показано, що текстура частинок заповнювача впливає на міцність контакту між ними та цементним тестом, а також загальну міцність та усадку цементних композитів [3]. Частинки з шорсткою поверхнею мають міцніший контакт із затверділим цементним тестом, ніж частинки, які мають гладку поверхню. Це забезпечено за рахунок фізико-хімічної та механічної взаємодії. В результаті, грубошорсткі частинки мають тенденцію забезпечувати більш високу міцність і зменшувати усадку цементних композитів. У той же час, шорсткі поверхні мають тенденцію збільшувати водопотребу бетонних і розчинних сумішей для забезпечення заданої зручноукладальності. Тим самим знижується міцність розчинів та бетонів. На думку деяких дослідників, дрібні заповнювачі з дуже низькою абсорбцією, але гарною змочуваністю зазвичай утворюють менш міцні зв'язки та дають менш міцні розчини. При цьому кореляція між міцністю та довговічністю бетону та абсорбцією у заповнювачі цементного тесту нестабільна, оскільки міцність зв'язки збільшується у міру збільшення абсорбції, тоді як довговічність бетону навпаки. Тому абсорбційні характеристики заповнювачів не можуть бути надійним показником зчеплення, оскільки капіляри малого розміру можуть не допускати проникнення суспензії в заповнювачі, але забезпечують значне проникнення води. Причому вплив форми зерен та пористості частинок на плинність розчинних та бетонних сумішей був більшим, ніж вплив кількості цементу.

При цьому, якщо врахувати, що масообмін водних розчинів хлористих солей всередину структурних елементів бетону і з них відбувається швидше, ніж води, то це слід враховувати як можливий елемент деструкції бетону в період експлуатації, зумовлений змочуванням [4].

У роботі [5] показана важлива роль зони міжфазного переходу, ЗМП, (ITZ - interfacial transition zone), оскільки вона є найслабшою ланкою в структурі бетону і фактично визначає його міцність і довговічність. Тому актуальне питання про її вдосконалення. Введення тонкомолотих наповнювачів призвело до зменшення товщини ЗМП та збільшення її щільності, але це збільшило різницю у властивостях ЗМП та затверділого цементного тесту в об'ємі. Найкращий ефект дає модифікація поверхні заповнювача, наприклад, хімічної обробки, що, ймовірно, покращує змочуваність. Однак, пояснення цьому механізму поки що немає. Проведені роботи з визначення товщини та властивостей ЗМП показали, що її величина може змінюватися від 40 до 90 мкм [6,7]. ЗМП, яка розташовується навколо заповнювача, є слабким шаром, який домінує над міцністю бетону. Можна сказати, що мікроструктура ЗМП залежить від властивостей цементного тесту, наявності пуццоланових матеріалів, виду заповнювача та віку бетону. В іншій роботі показано, що при однаковому внутрішньому В/Ц, та віці бетону, а також, зменшенні середнього розміру заповнювача з 4,75 до 2,36 мм пористість ЗМП має

тенденцію до збільшення. У ній також збільшується вміст негідратованих частинок в області, що оточує заповнювач [8]. Також було показано, що при зменшенні В/Ц з 0,55 до 0,40 пористість ЗМП знижується. ЗМП є тонкими шарами цементного тесту навколо заповнювачів. Властивості ЗМП інші, ніж у цементного тіста в об'ємі бетону (об'ємне цементне тісто) [9]. Це зумовлено тим, що при перемішуванні відбувається контакт цементних зерен з поверхнею заповнювача, які обмежують рух води в цій галузі, і ця вода після гідратації клінкерів цементних призводить до утворення пористості. Цей ефект називається пристіночним ефектом. Оскільки в цій галузі підтримується велика кількість води, виникає великий об'єм пористості. Товщина ЗМП становить від 20 до 50 мкм, і деякі експериментальні дослідження показали, що вона відповідає середньому радіусу цементних зерен. Причому зазначено, що без урахування петрографії та морфології заповнювача, його реакційної здатності щодо цементного тесту прогнозування структури ЗМП неможливе.

Різні дослідники проводили роботи з поліпшення якостей ЗМП. Наприклад, у роботі [10] було запропоновано міняти до 25% природних заповнювачів легкими пористими, або переробленими заповнювачами. Висока поглинаюча здатність таких наповнювачів дозволяє прискорити гідратацію в ЗМП, зменшити пористість і проникність цієї зони і тим самим підвищити міцність композиту. Використання переробленого заповнювача також може знизити теплоту гідратації та усадку бетонів та розчинів у порівнянні з розчинами на природному заповнювачі. Аналогічні дані отримані у роботі [11].

Іншим напрямом є дослідження, пов'язані із попереднім змочуванням заповнювачів (насамперед рециклованих), які сьогодні незаслужено забуті. Таке змочування дозволяє не тільки поліпшити властивості ЗМП, але й забезпечити запас води для гідратації, що продовжується, а також повторної гідратації (при необхідності) [12].

З наведеного вище огляду можна зробити висновок про те, що в основі підвищення властивостей бетону лежить принцип поліпшення властивостей ЗМП. Насамперед це можна забезпечити за рахунок поліпшення змочування заповнювача водою та водними розчинами. Однак цьому в літературі приділено недостатньо уваги.

Метою цього дослідження є вивчення особливостей змочування заповнювачів водними розчинами, що містять добавки. Для досягнення цієї мети **в роботі вирішували такі завдання:** аналіз літератури з питань впливу зони контакту «заповнювач - цементний камінь, що затвердів» на властивості бетонів; вплив різних змочуючих рідин на змочування заповнювачів; взаємозв'язок змочування та фізико-механічних властивостей бетонів.

Методика досліджень. Для проведення дослідження змочування підкладок з різним мінеральним складом використовували простий метод,

який запропоновано на кафедрі технології дорожньо - будівельних матеріалів ХНАДУ. Дослідження проводили за допомогою горизонтального проектора.

Зі шматків гірських порід вирізали пластини розміром 100 x 100 мм (по 3 зразка). Потім грані цих підкладок шліфували на колі стирання. Всі матеріали мали одну якість поверхні. Підкладку ретельно протирали спиртом. Методика виміру полягала в наступному: підкладку розміщували на підставці, в якій знаходився пісок; підкладку вирівнювали за допомогою рівня, щоб вона була розташована горизонтально; після цього включали проектор, промінь якого проходить через систему лінз (рис.1) і промінь світла проектує контур підкладці на міліметровий папір у горизонтальній площині; за допомогою піпетки розміщали на поверхні підкладці краплю рідини (води чи хімічної добавки або суспензії); потім контур краплі за допомогою олівця описували на міліметровому папері; знаходили кут змочування між краплею та підкладкою, описували його та вимірювали за допомогою транспортиру.

При визначенні кута змочування використовували дистильовану воду.

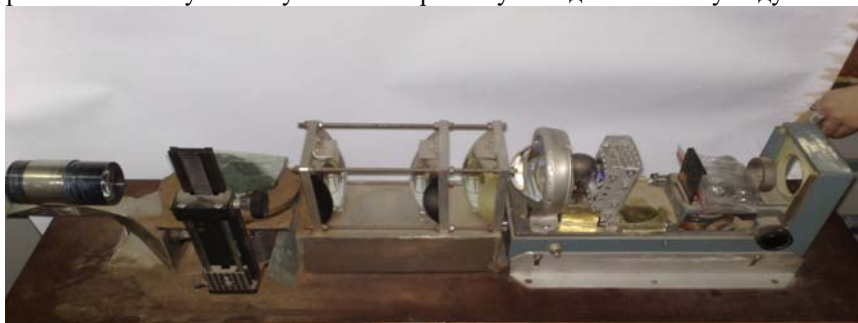


Рис.1 Прилад для вимірювання кута змочування

У дослідженнях використовували підкладки з сірого граніту, сієніту, мармуру та кварциту. В якості хімічних добавок застосовували пластифікатори: «Релаксол -Лідер» - суперпластифікатор з комбінованим розріджуючим та прискорюючим ефектом, виробник ООО «Будіндустрія, ЛТД», Запоріжжя; і Dynamon SR2 - суперпластифікатор на основі модифікованого акрилового полімеру, виробник «Мареу», Італія.

За гранулометричним складом щебінь є фракції 5-10 мм. Пісок кварцовий з $M_{кр} = 1.35$. Цемент ПЦ І - 500 (СЕМ І - 42.5).

Результати досліджень. Останнім часом різко збільшилося число суперпластифікаторів, що поставляються на будівельний ринок. Вважаємо, що визначальним моментом при дії добавок є їх змочуюча здатність. Нами запропоновано використовувати для цього методику визначення змочування за оцінкою крайового кута змочування підкладки водним розчином добавок, а також цементно-водною суспензією на їх основі.

Таблиця 1

Змочування підкладок добавкою Marei Dynamon SR-2

Підкладка	Кут змочування, град. при концентрації добавки, С, %				
	вода	0.5	1.0	1.5	2.0
Граніт	27.5	20.0	27.0	37.5	37.5
Мармур	35.0	21.0	30.0	30.0	30.0
Кварцит	36.0	10.0	11.0	15.0	15.0

Дослідження показали, що зі збільшенням концентрації водного розчину добавки поліакрилового суперпластифікатора SR-2 відбувається збільшення крайового кута змочування на всіх підкладках (табл.1). Таке збільшення можна пояснити збільшенням гідрофобності розчинів добавки зі збільшенням концентрації. Очевидно також, що залежність кута змочування має яскраво виражений мінімум, при концентрації 0.5%, менший, ніж кути змочування підкладок водою. Відповідно до досліджень різних авторів ця концентрація може відповідати точці ККМ (критичної концентрації міцелоутворення). У цій точці різко знижується в'язкість водних розчинів ПАР, що відбивається на характері змочування.

Таблиця 2

Змочування підкладок цементо-водними суспензіями з добавкою Marei Dynamon SR-2

Підкладка	Кут змочування суспензій, град. при концентрації					
	10%			20%		
	вода	1% SR-2	2% SR-2	вода	1% SR-2	2% SR-2
Граніт	44.0	40.0	38.0	40.5	38.0	38.0
Мармур	29.0	35.0	38.0	31.5	34.5	38.0
Кварцит	37.0	33.0	25.0	36.0	31.0	28.0

Для дослідження кута змочування цементоводних суспензій використовували розчини добавки 1% і 2% концентрації (табл.2).

Кут змочування цементоводними суспензіями на підкладці з граніту при введенні поліакрилатної добавки SR-2 зменшується і далі залишається постійним. Найбільшою мірою це характерно для 10%-них суспензій. Ще сильніше та постійне зменшення кута змочування при введенні SR-2 відзначено для суспензій обох концентрацій на підкладці з кварциту. Подібні закономірності можна пояснити тим, що у складі сірого граніту кількість кварцу зазвичай перевищує 65%.

Зворотна закономірність спостерігається при змочуванні мармурових підкладок. Для цієї підкладки відбувається збільшення кута змочування зі збільшенням концентрації розчину SR-2. Змочування мармуру суспензіями, що містять SR-2, погіршується.

Таблиця 3

Змочування підкладок добавкою Релаксол Лидер (РЛ)

Підкладка	Кут змочування, град. при концентрації добавки, С, %			
	вода	0.5% РЛ	1.0% РЛ	1.5% РЛ
Граніт	42.5	40.0	38.0	38.0
Мармур	35.0	32.5	30.0	27.5
Кварцит	38.5	36.0	36.0	36.0
Сієніт	40.0	36.0	30.0	26.0

Для сравнения рассматривали смачивание тех же подложек растворами и суспензиями, в составе которых находился суперпластификатор Релаксол Лидер (табл.3). Эта добавка на основе сульфированных меламинформальдегидов и в качестве ускоряющего и противоморозного компонента содержит роданид аммония. Для этой добавки наблюдается иная, чем для SR-2 закономерность. На граните при увеличении концентрации РЛ, в области ККМ (0.5%), происходит уменьшение угла смачивания и последующая его стабилизация при увеличении концентрации раствора добавки. Аналогичная зависимость наблюдается и для подложки из кварцита. Но на подложке из сиенита, в котором отсутствует кварц, и на мраморе происходит постоянное уменьшение угла смачивания, что свидетельствует о его улучшении.

Таблиця 4

Змочування підкладок цементно-водними суспензіями з добавкою Релаксол Лидер (РЛ)

Підкладка	Кут змочування суспензій, град. при концентрації					
	10%			20%		
	вода	1% РЛ	2% РЛ	вода	1% РЛ	2% РЛ
Граніт	44.0	43.0	39.0	40.5	38.5	36.5
Мармур	28.5	34.0	34.0	32.5	34.0	35.0
Кварцит	37.0	38.5	40.0	29.0	34.0	36.0
Сієніт	37.0	32.0	27.0	34.0	33.0	28.0

При змочуванні граніту суспензіями з добавкою РЛ відбувається деяке зниження кута змочування, як зі збільшенням концентрації добавки, і зі збільшенням концентрації суспензії (табл.4). Ця закономірність аналогічна закономірності змочування граніту суспензіями добавкою SR-2 (див. табл.2). Однак для кварциту спостерігається кардинально інша закономірність, ніж при змочуванні кварциту суспензіями з SR-2 (див. табл.2). Для підкладки із кварциту відбувається збільшення кута змочування, що свідчить про його погіршення у присутності добавки РЛ. Цікаво, що таке ж погіршення змочування відбувається для підкладки з мармuru. Це також схоже характер змочування мармурової підкладки розчинами добавки SR-2 (див. табл.2).

Найкраще змочування спостерігається для суспензій із добавкою РЛ на підкладці із сієніту. При збільшенні концентрації розчину РЛ у суспензіях відбувається суттєве зниження кута змочування, що відповідає характеру змочування цієї підкладки водними РЛ розчинами.

Таблиця 5

Міцність бетону на розтяг при згині				
Підкладка	Добавка	Міцність при згині (МПа) при часі перемішування		
		30 сек	60 сек	90 сек
Сієніт	-	5.15	5.63	5.93
	1% РЛ	6.00	6.45	6.73
	1,5% РЛ	6.15	6.80	6.85
Граніт	-	4.95	5.25	5.74
	1% РЛ	5.15	5.74	6.10
	1,5% РЛ	5.25	5.90	6.20
Кварцит	-	4.60	4.75	4.90
	1% РЛ	3.80	4.85	5.24
	1,5% РЛ	4.10	5.05	5.35

Поліпшення змочування поверхні наповнювачів, як було показано вище, повинно призводити до відповідного поліпшення властивостей бетону, наприклад, міцності (табл.5,6).

Таблиця 6

Міцність бетону при стиску				
Підложка	Добавка	Міцність при стиску (МПа) при часі перемішування		
		30 сек	60 сек	90 сек
Сієніт	-	30.0	33.5	36.7
	1% РЛ	34.1	39.6	39.0
	1,5% РЛ	35.5	41.3	42.0
Граніт	-	28.8	32.2	35.5
	1% РЛ	31.1	34.6	35.2
	1,5% РЛ	32.3	36.5	37.1
Кварцит	-	26.7	29.4	31.6
	1% РЛ	25.8	29.1	31.9
	1,5% РЛ	27.0	29.8	32.2

Виходячи з даних табл. 3 і 4 для оцінки міцності бетонів були взяті підкладки з граніту, сієніту і кварциту, а як змочуючий розчин - розчин суперпластифікатору Релаксол Лідер. Склад бетону: Ц – 360 кг/м³, П – 560 кг/м³, Щ – 1260 кг/м³, В/Ц = 0.5. Для оцінки впливу змочування на міцність бетонів застосовували роздільну технологію виготовлення бетонних сумішей. Спочатку змішувач завантажували великий заповнювач і 3% від маси щебеню (3% = 38 літрів) води або водного розчину добавки РЛ. Загальна кількість добавки РЛ при цьому становила 0.1% маси цементу для розчину С=1% і 0.2% для розчину С=2%. Далі перемішували щебінь з водою протягом 10 секунд. Після цього змішувач завантажували пісок, щебінь і залишок води і перемішували бетонну суміш протягом 30, 60 або 90 секунд. З суміші виготовляли зразки – балочки розміром 40х40х160 мм, які випробовували на згин та стиск у віці 28 діб природного твердіння.

Аналіз даних таблиць 5 і 6 показує, що зі збільшенням часу з 30 до 60 секунд і з 60 до 90 секунд перемішування бетонної суміші з водою відбувається зростання міцності бетонів на 6...9% при згині і на 9...11% при стиску. При змочуванні кварцитового заповнювача розчинами добавки РЛ зміни міцності від поліпшення змочування практично не відбувається. Підвищення міцності при збільшенні часу перемішування суміші в цьому випадку таке ж, як при використанні як змочувача води.

Міцність бетону на гранітному щебені підвищується на 8-12% вже при перемішуванні протягом 30 секунд. Ще більше збільшення міцності за цей період відмічено у бетонах на сієнітовому щебені – до 18%. Це пояснюється кращим змочуванням сієнітового та гранітного заповнювачів водним розчином суперпластифікатора Релаксол Лідер.

Висновки. Показано, що важливий вплив на властивості бетону має його структура і, в першу чергу, зона міжфазного переходу (ЗМП), яка є найслабшою ланкою структури. Її якість залежить від ефективності змочування наповнювачів водними розчинами добавок. Встановлено, що ефективність змочування залежить від хімічного складу змочувача, концентрації речовин в ньому, а також від виду мінерального складу поверхні, що змочується. Показано, що чим менший крайовий кут змочування великого заповнювача, тим вища міцність бетону.

1. В.Вировой, О.Коробко, В.Суханов, Н.Казмірчук, С.Макарова Структурування та руйнування будівельних композитів // Навчальний посібник.- Одеса: ОДАБА, 2020 – 172с.

2. Tolmachov S., Belichenko O., Tolmachov D., Turba Yu. Current problems of hardening monolithic road and aerodrome cement concrete curing / Theory and Building Practice. Vol. 4, No. 2, 2022. P. 98 – 104. <https://doi.org/10.23939/jtbp2022.02.098>

3. Pedro Nel Quiroga, David W. Fowler The effects of aggregates characteristics on the performance of portland cement concrete // Research report ICAR – 104-1F, 2003, 358 s.

4. Kai Wu, Linglin Hu, Geert de Schutter, Huisheng Shi, Guang Yi Influence of Interfacial Transition Zone and Interconnection on Chloride Migration of Portland Cement

Mortar // Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.13, 169-177p.p., March 2015

5. Hu S., Yang T. & Wang F. The characteristics of ITZ between function aggregate and cement paste // Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures - Assessment, Durability, Monitoring and Retrofitting of Concrete Structures 2010 Korea Concrete Institute, Seoul, ISBN 978-89-5708-181-5, Proceedings of FraMCoS-7, May 23-28, 2010.-p.p.1216-1218

6. Elsharief A., Cohen M.D. and Olek J., "Influence of aggregate size, water cement ratio and age on the microstructure of the interfacial transition zone", Cement Concrete Research, Vol. 33, 2003, p. 1837–1849

7. Liaoa K.Y., Chang P.K., Peng Y.N. and Yang C.C., "A study on characteristics of interfacial transition zone in concrete", Cement Concrete Research, Vol. 34, 2004, p. 977-989

8. Amir Elsharief Menashi, D.Cohen, Jan Olek Influence of aggregate size, water cement ratio and age on the microstructure of the interfacial transition zone // Cement and Concrete Research, Vol.33, Issue 11, 2003, p.p.1837-1849. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00205-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00205-9)

9. Frédéric Grondin, Mohammed Matallah How to consider the Interfacial Transition Zones in the finite element modelling of concrete?// Cement and Concrete Research, Elsevier, 2018, 58, pp.67-75. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01006934>

10. Lidiane Fernanda Jochem, Diego Aponte, Marilda Barra Bizinotto, Janaíde Cavalcante Rocha Effects of pre-wetting aggregate on the properties of mortars made with recycled concrete and lightweight aggregates // REVISTAMATERIA, V.24, n.2, 2019, ISSN 1517-7076 articles e-12362

11. Jakub Hodul, Rostislav Drochytka, Tomáš Žlebek Chemically Resistant Concrete Coating Systems with Secondary Raw Materials // L. Czarnecki et al. (Eds.): ICPIC 2023, 61, pp. 347–355, 2025, https://doi.org/10.1007/978-3-031-72955-3_35

12. Eliane Khoury, Bogdan Cazacliu, Se’bastien Remond Impact of the initial moisture level and pre-wetting history of recycled concrete aggregates on their water absorption // Materials and Structures · October 2017, 12s., DOI: 10.1617/s11527-017-1093-8.