

ЗМІНА МІЦНІСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ ВВЕДЕННЯМ ДОБАВОК І МЕЛЕНОГО ДОЛОМІТУ

CHANGING THE STRENGTH OF CEMENT STONE BY THE INTRODUCTION OF ADDITIVES AND GROUND DOLOMIT

Трофимова І. А., аспірант, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3962-7420>; **Шпирько М. В.**, д.т.н., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2166-4952>; **Бондаренко С. В.**, к.т.н., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9947-721X>. (Український державний університет науки і технологій, Навчально-науковий інститут Придніпровська державна академія будівництва та архітектури)

Trofimova I.A., postgraduate student, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3962-7420>; **Shpyrko M.V.** D T S, Associate Professor, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2166-4952>; **Bondarenko S.V.** Ph.D, Associate Professor, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9947-721X> (Ukrainian state university of science and technology, educational and scientific institute of the Dnipro state academy of construction and architecture)

Одним з ефективних способів захисту бетонної конструкції від дії навколишніх факторів є об'ємна гідрофобізація. Найбільше розповсюдження та більш дослідженими є кремнійорганічні речовини, недоліком яких є зниження набору міцності бетону в початкових термінах. В роботі представлені результати досліджень, які підтверджують, що набір міцності цементного каменю з домішкою ГКЖ-11К здійснюється за участю процесів активації розчинення мінералів та диспергування поверхні часток цементу за рахунок додаткового утворення протонів H^+ в результаті розпаду дисоціації КОН. Калій при об'ємній гідрофобізації виступає в ролі активного лужного центру. Таким чином процес розчинення мінералів диспергування поверхні зерен цементу з гідролізом та гідратацією може бути віднесений до псевдокаталізу тому що не відбувається регенерації основного каталізатора розчинення протона H^+ . За результатами досліджень встановлено, що додавання до цементного тіста доломітних дисперсій і домішки ГКЖ-11К в кількості більше ніж 0,2% від маси цементу, активізує процеси розчинення, що приводить до збільшення кількості наночасток гідросилікатів кальцію, кількості контактів в одиниці об'єму цементного каменю, зниженню розмірів пор, та формуванні їх замкнутого характеру, зниженню усадкових явищ, підвищенню міцності.

One of the effective ways to protect concrete structures from the effects of environmental factors is bulk hydrophobization. The most widespread and more studied are organosilicon substances, the disadvantage of which is a decrease in the initial strength of concrete. The paper presents the results of studies that confirm that the strength of cement stone with an admixture of GKZh-11K is carried out with the participation of the processes of activation of mineral dissolution and dispersion of the surface of cement particles due to the additional formation of H^+ protons as a result of the dissociation of KOH. Potassium in bulk hydrophobization acts as an active alkaline center. Thus, the process of dissolving minerals of the dispersion of the surface of cement grains with hydrolysis and hydration can be attributed to pseudocatalysis because the main catalyst for the dissolution of the proton H^+ does not regenerate. According to the results of the research, it was found that adding dolomite dispersions and GKZh-11K admixture to the cement dough in an amount of more than 0.2% of the cement mass activates the dissolution processes, which leads to an increase in the number of calcium hydrosilicate nanoparticles, the number of contacts per unit volume of cement stone, a decrease in pore size, and the formation of their closed nature, a decrease in shrinkage phenomena, and an increase in strength.

Постановка проблеми. Капілярно-пориста структура цементних бетонів конструкцій, що експлуатуються в умовах навколишнього середовища, піддається її впливу, внаслідок чого в бетоні відбуваються процеси корозії цементного каменю та його розтріскування та руйнування, що знижує морозостійкість, довговічність та експлуатаційні характеристики виробу. Одним з ефективних способів захисту бетонної конструкції від дії навколишніх факторів є об'ємна гідрофобізація. Найбільше розповсюдження та більш дослідженими є кремнійорганічні речовини, недоліком яких є зниження набору міцності бетону в початкових термінах.

Аналіз останніх досліджень. Для нівелювання цього процесу дослідники пропонують кремнійорганічні речовини попередньо капсулюють, або адсорбують на неорганічних дисперсних носіях і тільки після цього вводять до бетонної суміші [1, 2, 3]. При цьому найкращі результати досягаються при адсорбції кремнійорганічних речовин на дисперсії карбонату кальцію [1, 3]. В роботі [1] встановлено, що введення до складу цементу капсульованих органічним полімером гідрофобізуючих домішок на мінеральному носії, дозволяє знизити негативний ефект гальмування процесів гідратації цементу, знизити деформації усадки, підвищити морозостійкість та корозійну стійкість. В [3] встановлено, що за рахунок механохімічної активації двох марок осадового кальциту метилсілконатами калію, натрію та метилсілоксановою рідиною досягнута найменша гідрофільність поверхні з ГКЖ-11К з концентрацією модифікатора на одній марці 0,4–0,7%, а на іншій – 0,6–0,7%. Наведена інформація привела до висновку, що для об'ємної

гідрофобізації цементного каменю треба прийняти ГКЖ-11К. Більшість досліджень підтверджує позитивний вплив на властивості цементного каменю та цементного бетону об'ємної гідрофобізації кремній-органічними домішками, зокрема на підвищення характеристик міцності, не зважаючи на те, що домішка ГКЖ -11К має повітрявтягувальний ефект, який приводить до зниження міцності. Тому в роботі зроблено спробу дати обґрунтування процесів, за рахунок яких відбувається набір міцності цементного каменю з об'ємною гідрофобізацією ГКЖ-11К.

Мета дослідження. Визначити, що об'ємна гідрофобізація цементного каменю метилсілконатом калію, вміст якого вище ніж 0,2% , активує процеси розчинення з гідролізом, диспергування поверхні зерен цементу, що більше вплине на підвищення ступеню гідратації цементної матриці та міцності за рахунок утворення на поверхні димерів, міцел, активних центрів у вигляді K^+ , які забезпечують дисоціацію води та утворення протонів H^+ , які в свою чергу сприяють каталітичному розчиненню за участю гідролізу і диспергування часток цементу.

Результати досліджень. Формування структури цементного каменю з концентрованої цементної суспензії складний фізико-хімічний процес, який складається з трьох основних стадій. Перша це взаємодія поверхні зерен цементу з водою, яка включає часткове розчинення за участю гідролізу і диспергацію їх поверхні. Друга стадія – протонізація і гідратація. Третя - утворення зв'язано-дисперсної системи, спочатку – коагуляційної, а потім конденсаційно-кристалізованої за рахунок Вандерваальсових сил, водневих зв'язків та електричних взаємодій. При замішуванні цементу водою вона адсорбується на поверхні зерен цементу, що включає $3CaSiO_2$, $2CaSiO_2$, $3CaAl_2O_3$, $4CaAl_2O_3Fe_2O_3$, тверді розчини та активні центри, які вміщують Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Si^{4+} . Вода в процесі автоіонізації (самовільної дисоціації) містить незначну кількість іонів H^+ , OH^- і є протонним розчинником. В 1мм^3 чистої води міститься 6×10^6 дісоційованих молекул. [4] В результаті іонізації, переносу, та приєднання протона від однієї молекули води до іншої утворюється іон гідроксонія, котрий може об'єднуватися з іншими молекулами води та утворювати гідратовані іони H_3O^+ , $H_5O_2^+$, H_7O_4 , H_9O_4 . Наявність у воді водневих зв'язків між молекулами сприяє швидкому аномальному переносу протонів. Іони H_3O^+ та OH^- більш рухливі, ніж іони Na^+ , Cl^- . [4]

Один з протонів іону H_3O^+ може переміщатися уздовж водневих зв'язків стрибками аналогічно протон молекули води може переміщатися уздовж водневого зв'язку та одночасно взаємодіяти з іоном OH^- . [4]

Дисоціативна адсорбція води на активні центри поверхонь зерен цементу спричиняє розрив хімічних зв'язків. Розрив зв'язків в поверхневому шарі мінералів призводить до переходу іонів Ca^{2+} і OH^- в рідинну фазу та на поверхні цементного зерна утворюються дефекти, в які заходить вода. В плівці води по дефектам переміщуються і протони H^+ , які призводять до

подальшого розриву зв'язків в структурі зерен цементу між мінералів та в них самих. Цей процес сприяє диспергації поверхневого шару з утворенням наночастинок, протонізації та гідратації [2].

В процесі диспергації відбувається незначне розчинення поверхні диспергованих наночастинок з переходом в рідинну фазу іонів Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{OH})^+$, $\text{H}_3\text{SiO}_4^{1-}$, $\text{H}_2\text{SiO}_6^{2-}$, HSiO_4^{3-} , HSiO_3^{1-} , SO_3^{2-} та ін. Із зростанням глибини проникнення води механізм розчинення наночастинок від зовнішнього переходить до внутрішнього дифузійного. Для трьохкальцієвого силікату та чотирьохкальцієвого алюмосилікату розчинення супроводжується їх частковим гідролізом. В процесі формування структури цементного каменю в поверхневому шарі гідратованих зерен цементу з гідратованих наночастинок утворюється колоїдно-кристалічна плівка гідросилікатів кальцію та інших з'єднань, а з самих гідратованих зерен формуються мікроагрегати (кластери), які надалі об'єднуються в просторовий каркас-моноліт. Залежно від температури та тиску при формуванні структури цементного каменю змінюється і механізм формування. В умовах підвищення температури збільшується ступінь скрізь розчинного формування, а при зниженні температури – ступінь топотактичного формування, про що свідчить різний вміст типів гідросилікатів в цементному камені. Для досліджень впливу на процеси формування структури цементного каменю з об'ємною гідрофобізацією обрана кремнійорганічна рідина ГКЖ-11К в кількості 0,7% від маси цементу, що забезпечує найменшу гідрофільність при адсорбції [2, 3]. Кремнійорганічна рідина це 30%-вий розчин метилсиліконату калію з водневим показником рН13-14. У водному розчині з'єднання калію розпадаються на реакційно здатні мономери та димери наномолекули розміром 10-20нм, які приймають участь в утворенні гідрофобного шару на поверхні зерен доломіту. Аналогічно гідрофобні плівки на поверхні зерен доломіту утворюються з димерів. Після введення гідрофобізованих дисперсій доломіту в цементне тісто, де присутні іони кальцію, можливі взаємодії з мономерами [2].

Таким чином, при об'ємній гідрофобізації цементної суміші з попереднім нанесенням ГКЖ-11К на відходи доломітних дисперсій в рідинній фазі завжди будуть присутні в більшій кількості з'єднання КОН, які характеризуються високою розчинністю. Тому в рідинній фазі концентрованої цементної суспензії, що є іонним розчином додатково присутні іони K^+ , H^+ . Іони K^+ , H^+ є каталізатори, що активують дисоціацію води, таким чином підвищують вміст H_3O^+ та H^+ . Протон H^+ в свою чергу каталізує часткове розчинення, гідроліз та наступну протонізацію і гідратацію наночастинок та іонів Ca^{2+} , $\text{H}_2\text{SiO}_6^{2-}$. В результаті процесів коагуляції, конденсації і кристалізації збільшується кількість контактів в одиниці об'єму цементного каменю та підвищується його міцність. Процес розчинення мінералів поверхні зерен цементу з гідролізом та диспергацією може бути віднесений до автокаталізу тому що не відбувається регенерації

основних каталізаторів протона H^+ і катіона K^+ , які в результаті реакцій входять до складу новоутворень.

Для вирішення поставлених задач було виготовлено 4(чотири) види зразків цементного каменю: контрольний – без добавок; з добавкою тонкомеленого доломіту; з добавкою ГКЖ -11К; з добавками ГКЖ -11К і тонкомеленого доломіту. Були виготовлені цементно-піщані зразки з відповідними домішками розміром 4х4х16см та випробувані на міцність при згині та міцності на стиск. В якості в'язучого використано портландцементи ПЦІ - 500Н Кам'янського цементного комбінату та ПЦІ ІІ/А-ІІІ-400 Криворізького цементного комбінату [2].

В якості мінеральної домішки, якою заміщували частину цементу було використано тонкомелений доломіт, отриманий в лабораторних умовах з відходів видобутку Докучаївського кар'єру. Зразки цементного каменю виготовлені з однаковим водо цементним відношенням В/Ц =0,4. Зразки цементного каменю були випробувані на міцність при стиску у віці 28діб. Зразки цементно-піщаних балочок виготовлені з В/Ц=0,4. Результати випробувань зразків цементного каменю на стиск та цементно-піщаних зразків на міцність при згині та стиску приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Результати випробувань зразків цементного каменю на стиск та цементно-піщаних зразків на міцність при згині та стиску

цементно-піщані зразки	міцність на стиск, МПа	міцність при згині, МПа
ПЦ500 контрольний	29,63	7,53
ПЦ500 +10% Доломіту(Д)	26,47	7,2
ПЦ500 +20% Д	23,53	6,58
ПЦ500 + 0,7% ГКЖ-11К	35,4	7,24
ПЦ500 + 0,7% ГКЖ-11К+20% Д	34,61	6,83
ПЦ500 + 0,7% ГКЖ-11К+10% Д	35,96	7,56
ПЦ400 контрольний	21,42	7,026
ПЦ400 + 10% Д	19,74	6,11
ПЦ400 + 15% Д	19,11	5,91
ПЦ400 + 0,7% ГКЖ-11К	25,7	7,11
ПЦ400 + 0,7% ГКЖ-11К+ 15%Д	29,55	6,69
ПЦ400 + 0,7% ГКЖ-11К+ 10%Д	32,6	7,14

За результатами досліджень встановлено, що додавання до цементного тіста доломітних дисперсій і домішки ГКЖ-11К в кількості більше ніж 0,2% від маси цементу, активізує процеси розчинення за участю гідролізу катіонами калію, кальцію та протонів водню, що приводить до збільшення кількості наночасток гідросилікатів кальцію, до збільшення кількості контактів в одиниці об'єму цементного каменю, зниженню розмірів пор та їх

формуванні замкнутого характеру, що зрештою приводить до зниження усадкових явищ та підвищенню міцності [2].

Висновки та рекомендації. Сутність впливу об'ємної гідрофобізації метилсиліконатом калію це підвищення ступеню гідратації та міцності цементного каменю за рахунок:

додаткової активації процесу розчинення з гідролізом мінералів цементу, які знаходяться в його поверхневому шарі.

присутніх на поверхні активних каталітичних центрів, які забезпечують каталітичне розчинення. При цьому домішка ГКЖ-К у вигляді 30% розчину використовується у кількості значно вище критичної концентрації міцелоутворення (ККМ). Така домішка обрана у зв'язку з тим, що згідно даних роботи [2, 3], гідрофобізація метилсиліконатом калію дає меншу гідрофільність ніж метилсиліконат натрію.

іони калію, які перейшли від поверхні зерен цементу та присутні в концентрованому розчині цементної суспензії є каталізаторами процесів розчинення з гідролізом мінералів цементу.

вплив домішки ГКЖ-11К на структуроутворення цементного каменю приводить до утворення структури, яка має щільні конденсовані агломерати, що також сприяє зміцненню цементного каменю [2].

1. Косинов В.А. Регулирование свойств цемента модифицированной гидрофобизирующей добавкой. Автореферат диссертации.

Kosynov V.A. Rehulyrovanye svoistv tsementa modifytsyrovannoi hydrofobyzyruushchei dobavkoi. Avtoreferat dyssertatsyy.

2. М.В. Шпирько, І.А. Трофимова, С.В. Бондаренко Вплив ГКЖ-11К та тонкомеленого доломіту на формування структури та міцності цементного каменю з об'ємною гідрофобізацією/ Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. Збірник наукових праць Випуск 38 /Національний університет водного господарства та природокористування – Рівне: «Волинські береги», 2023 - 67-76с.

M.V. Shpyrko, I.A. Trofymova, S.V. Bondarenko Vplyv HKZh-11K ta tonkomelenoho dolomitu na formuvannya struktury ta mitsnosti tsementnoho kameniu z obiemnoiu hidrofobizatsiieiu/ Resursoekonomni materialy, konstruktсии, budivli ta sporudy. Zbirnyk naukovykh prats Vypusk 38 /Natsionalnyi universytet vodnoho hospodarstva ta pryrodokorystuvannya – Rivne: «Volynski berehy», 2023 - 67-76s.

3. Аршинников Д.И., Сви́дерский В.А., Миронюк А.В. Исследование процесса модификации природного осадочного кальцита кремнийорганическими соединениями. <https://cyberleninka.ru/article/n/investigation-of-the-modification-process-of-natural-sedimentary-calcite-by-organosilicon-compounds/viewer>

Arshynnykov D.Y., Svyderskyi V.A., Myroniuk A.V. Yssledovanye protsessa modifykatsyy pryrodnoho osadochnoho kaltsyta kremnyiorhanycheskymy soedyneniyamy. Dissotsiatsiya vody i pH <http://Allaboutwater.ru/dissociation.php>

Dyssotsyatsiya vody y rN <http://Allaboutwater.ru/dissociation.php>

4. І.А. Трофимова, М.В.Шпирько Дослідження впливу тонкомеленого доломіту на гранулометричний склад цементів та їх міцності.

I.A. Trofymova, M.V.Shpyrko Doslidzhennia vplyvu tonkomelenoho dolomitu na hranulometrychnyi sklad tsementiv ta yikh mitsnosti.