

УДК 691.3

ВПЛИВ ГКЖ-11К ТА ТОНКОМЕЛЕНОГО ДОЛОМІТУ НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА МІЦНІСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ З ОБ'ЄМНОЮ ГІДРОФОБІЗАЦІЄЮ.

THE INFLUENCE OF GKZH-11K AND FINE-GROUND DOLOMITE ON STRUCTURE FORMATION AND COMPRESSIVE STRENGTH OF CEMENT STONE WITH VOLUMETRIC HYDROPHOBIZATION

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

Shpyrko N.V. Doctor of Technical Sciences, Head of Department, Trofimova I. A., postgraduate student, Bondarenko S.V. PhD, Associate Professor (Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture)

В даній роботі представлені результати досліджень, які підтверджують, що набір міцності цементного каменю з домішкою ГКЖ-11К (30% -вий розчин в кількості 0,7% від маси цементу) здійснюється за участю процесів активації розчинення мінералів та диспергування поверхні часток цементу за рахунок додаткового утворення протонів H^+ в результаті дисоціації H_2O , яка каталізується катіоном K^+ , що знаходиться в рідинній фазі цементного тіста. Таким чином процес розчинення мінералів за участю гідролізу диспергування поверхні зерен цементу та наступною гідратацією може бути віднесений до автокаталізу, тому що не відбувається регенерації основного каталізатора розчинення протона H^+ , катіонів K^+ .

This paper presents the results of researches that confirm that the strength gain of cement stone with GKZh-11K additive (30% solution in the amount of 0.7% of the mass of cement) is carried out with participation of processes of activation of dissolution of minerals and dispersion of the surface of cement particles due to additional formation of H^+ protons as a result of H_2O dissociation, which is catalized by the K^+ cation located in the liquid phase of the cement paste. Thus, the process of mineral dissolution involving the hydrolysis of the surface dispersion of cement grains and subsequent hydration can be attributed to autocatalysis, because the main catalyst for the dissolution of H^+ protons and K^+ cation does not regenerate.

Ключові слова: Гідрофобні добавки, автокаталіз, протонізація, об'ємна гідрофобізація, гідроліз, диспергація.

Hydrophobic additive, autocatalysis, protonization, volumetric hydrophobization, hydrolysis, dispergation

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 початкові терміни.

Аналіз останніх досліджень та публікацій: Для нівелювання цього процесу дослідники пропонують кремнійорганічні речовини попередньо капсульовані, або адсорбовані на неорганічних дисперсних носіях вводити 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 метилсиліконатами калію, натрію та метилсилоксановою 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%. Вищенаведена інформація привела до висновку, що для об'ємної гідрофобізації цементного каменю треба прийняти ГКЖ-11К.

Виділення невирішених частин проблеми: 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, що зазвичай приводить до зниження міцності. Тому в даній 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 метилсиліконатом 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 активних центрів у вигляді K^+ в рідинній фазі цементного тіста. Це забезпечить дисоціацію води та утворення протонів

H^+ , які в свою чергу сприятимуть каталітичному розчиненню за участю гідролізу і диспергування поверхні часток цементу з подальшою гідратацією.

Формування структури цементного каменю з концентрованої цементної суспензії складний фізико-хімічний процес, в якому можна виділити три основні стадії. Перша стадія 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, що 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'єднуватись 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, що показано на Рис.1 [4]

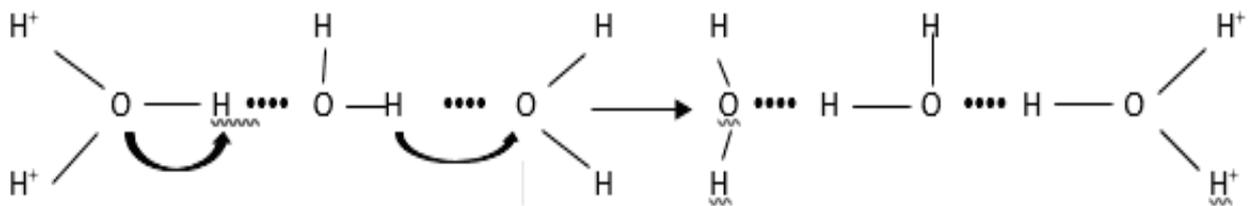


Рис.1 Схема переносу протону H_3O

Аналогічно протон молекули води може переміщатись уздовж водневого зв'язку та одночасно взаємодіяти з іоном OH^- , див. Рис.2 [4]

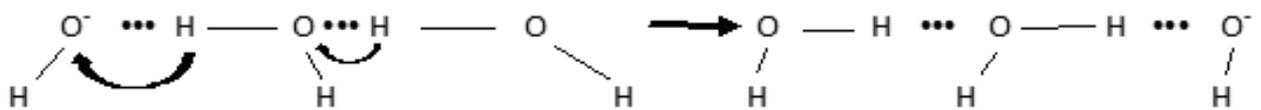


Рис. 2 Схема переносу протону молекули води

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^+ і OH^- в рідинну фазу та на поверхні цементного зерна утворюються дефекти, в які заходить вода. Згідно Рис. 2 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 наночасток, протонізації та гідратації.

В процесі диспергації відбувається незначне розчинення поверхні диспергованих наночасток 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 наночасток від зовнішнього переходить до внутридифузійного. Для трьохкальцієвого силікату та чотирьохкальцієвого алюмосилікату розчинення супроводжується їх частковим гідролізом. Ймовірно, в гідратованому трьохкальцієвому силікаті з вищенаведеної причини та малорозчинності, шари $\text{Ca}(\text{OH})_2$ розташовуються між гідратованими шарами C-S-H. Також вищенаведені іони присутні в розчиновій фазі між гідратованими наночастками в поверхневих шарах зерен цементу. Взаємодія цих іонів утворює різні з'єднання у вигляді кристалів або аморфних наночасток. В процесі формування структури цементного каменю в поверхневому шарі гідратованих зерен цементу із гідратованих наночасток 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 скрізьрозчинового формування, а зі зниженням 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 [3]. Кремнійорганічна рідина це 30%-вий розчин метилсиліконату калію з водневим показником рН13-14. В 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. Схема утворення з мономерами може мати наступний вигляд:

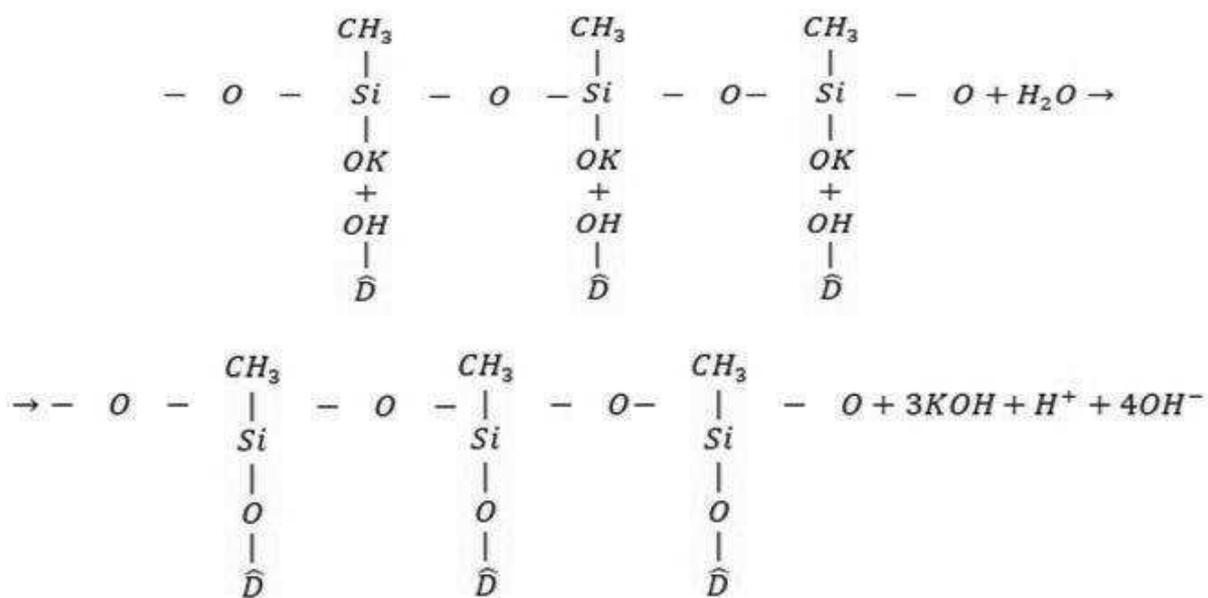


Рис.3 Схема утворення гідрофобної плівки на поверхні дисперсії відходів доломіту, де D – поверхня зерен доломіту.

Аналогічно гідрофобні плівки на поверхні зерен доломіту утворюються і з димерів (Рис.4)

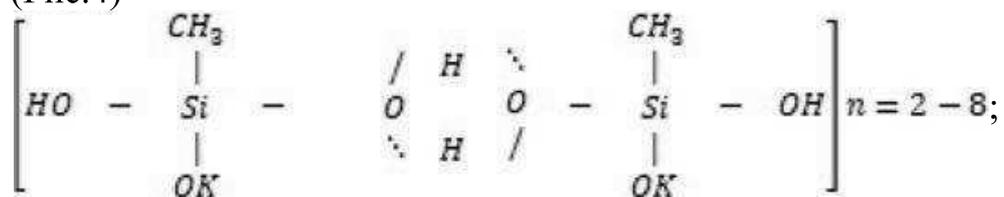


Рис.4 Димер метилсиліконату калію

Після введення гідрофобізованих дисперсій доломіту в цементне тісто, де присутні іони кальцію, можливі наступні взаємодії з мономерами:

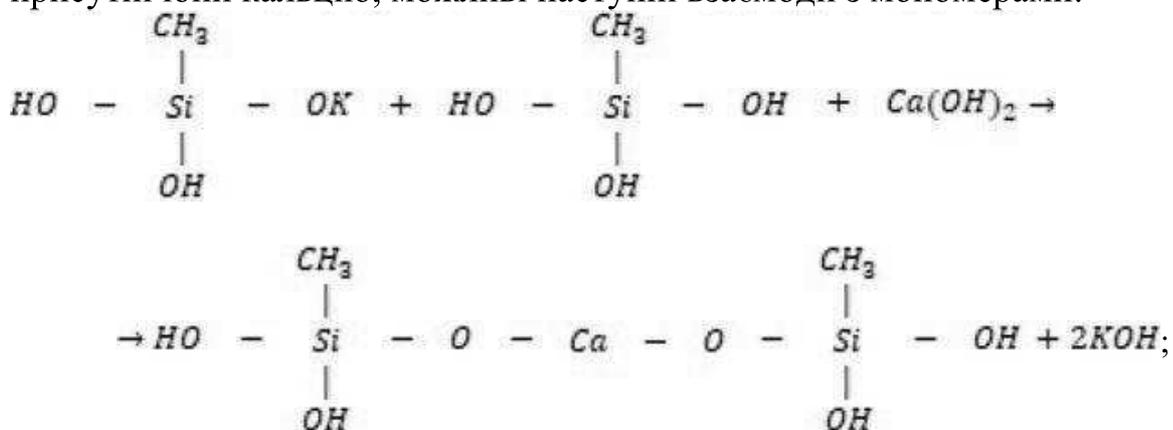


Рис.5 Схема утворення гідрофобної плівки за участю з'єднань кальцію

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 наночасток та іонів Ca^{2+} , $H_2SiO_6^{2-}$. 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.

Виклад основного матеріалу: Для вирішення поставлених задач було виготовлено 3 види зразків цементного каменю

- контрольний – без добавок;
- з добавкою тонкомеленого доломіту;
- з добавками ГКЖ -11К і тонкомеленого доломіту.

Також були виготовлені цементно-піщані зразки з відповідними домішками розміром 4x4x16см та випробувані на міцність при згині та міцності на стиск. В якості в'язучого використано портландцементи ПЦІ - 500Н Кам'янського цементного комбінату та ПЦ ІІ/А-Ш-400 Криворізького цементного комбінату. Хімічний склад цементів представлений в табл.1

Таблиця 1

Хімічний склад цементів.

Тип і марка цементу	ППП	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O+K ₂ O
ПЦ ІІ/А-Ш-400	1,07	20,38	3,92	4,84	65,57	2,39	0,79	-
ПЦ ІІ/А-Ш-400	1,12	26,80	2,37	4,69	58,17	3,69	2,37	0,72
ПЦІ-500Н	1,19	21,89	3,32	4,34	64,73	1,48	2,17	0,68

В якості мінеральної домішки, якою заміщували частину цементу було використано тонкомелений доломіт, отриманий в лабораторних умовах з відходів видобутку Докучаївського кар'єру. Хімічний склад тонкомеленого доломіту представлений в табл.2

Таблиця 2

Компоненти	ППП	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	Σ
Склад %	45,92	2,15	0,60	0,52	29,33	20,13	1,2	100,0

Зерновий склад отриманого доломіту[7] представлена на Рис.6

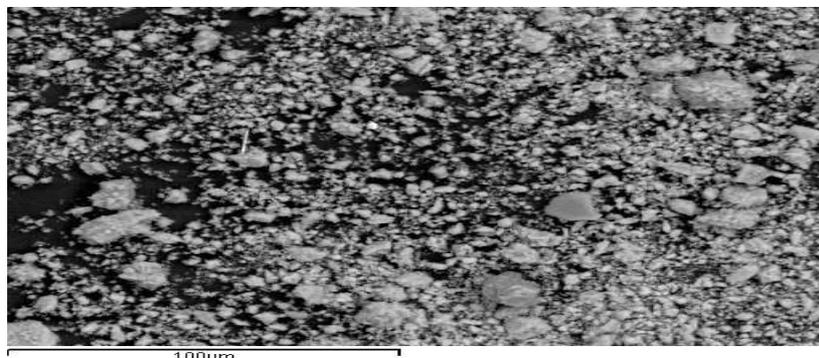


Рис. 6. Зерна тонкомеленого доломіту

Зразки цементного каменю були досліджені методом растрової мікроскопії з мікроаналізом хімічних елементів.(Рис. 7,8,9)

Результати досліджень приведені на Рис.7,8,9 та в таблицях 3,4,5,6.

Результати випробувань цементно-піщаних зразків на міцність при згині та стиску приведені в табл. 3

Таблиця 3

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 + 0,7% ГКЖ-11К+10% Д	35,96	7,56
ПЦ400 контрольний	21,42	7,026
ПЦ400 + 10% Д	19,74	6,11
ПЦ400 + 0,7% ГКЖ-11К+ 10%Д	32,6	7,14

Аналіз мікроструктури представленого зразку цементного каменю засвідчує про те, що контрольний зразок без домішок на Рис. 7 висвітлює зону, яка вміщує АF фазу, а міжзерновий простір ймовірно заповнений голчастими зростками гідросульфатоалюмінатів та гідросилікатів кальцію. При чому під час формування просторового каркасу між зернами новоутворень сталася усадка, яка призвела до появи нанотріщин шириною 140-150 нм.

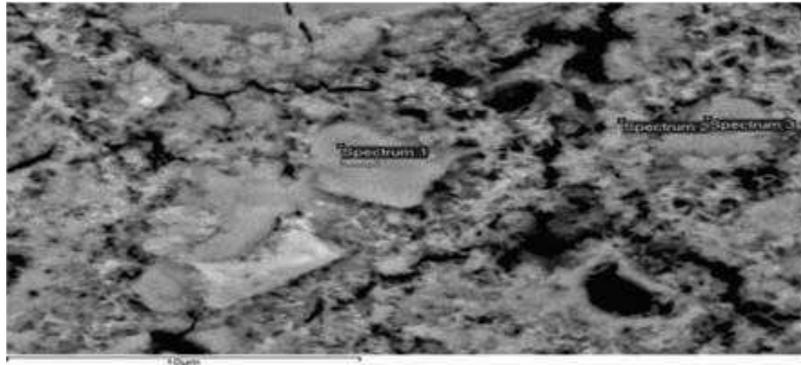


Рис.7. Мікроструктура цементного каменю без домішок

Таблиця 4

Мікроаналіз цементного каменю без домішок.

Spectrum	In stats.	O	Al	Si	S	Ca	Fe	Total
1	Yes	60,59	7,54	0,43	2,93	18,72	9,79	100
2	Yes	58,12	3,29	2,27	1,19	31,76	3,37	100
3	Yes	66,23	8,11	0,97	3,22	17,84	3,62	100

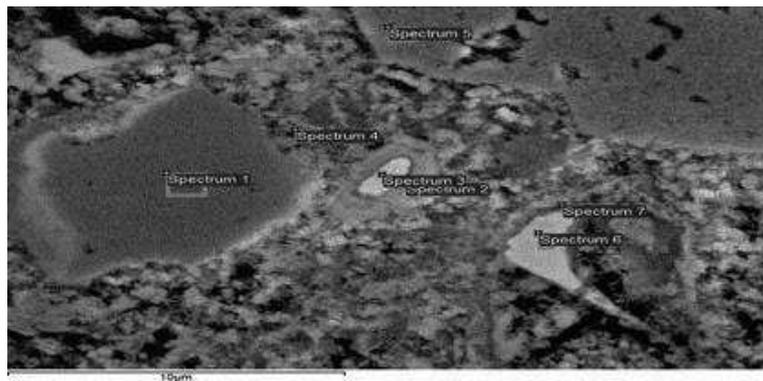


Рис.8 Мікроструктура цементного каменю з тонкомеленим доломітом.

Таблиця 5

Мікроаналіз цементного каменю з доломітом.

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	63,76	14,09	0,24	0,17	0,19	21,55		100
Spectrum 2	Yes	49,75	2,04	2,54	5,38	1,51	24,52	14,26	100
Spectrum 3	Yes	39,95	2,39	7,89	2,55		26,66	20,55	100
Spectrum 4	Yes	61,29	2,25	1,59	7,02	0,21	27,65		100
Spectrum 5	Yes	63,44	12,28		0,33		22,97	0,97	100
Spectrum 6	Yes	36,99	3,02	8,38	2,23		27,53	21,85	100
Spectrum 7	Yes	48,81	3,07	3,2	4,8	0,76	27,58	11,79	100

На приведеному Рис.8 чітко відображені великі зерна доломіту розміром 10мкм і більше (спектрум 1,5),вміст яких взагалом досягає 20%. В цілому мікроструктура цементного каменю з тонкомеленим доломітом має рівномірну зернистість, яка представлена двохосновними гідросилікатами кальцію (спектрум 4) та АF-фазами (спектрум 2,3,6,7). Структура в основному складається зі з'єднань розміром 0,5-0,7мкм та дрібними частками розміром 0,1-0,2мкм, що розташовані між ними.

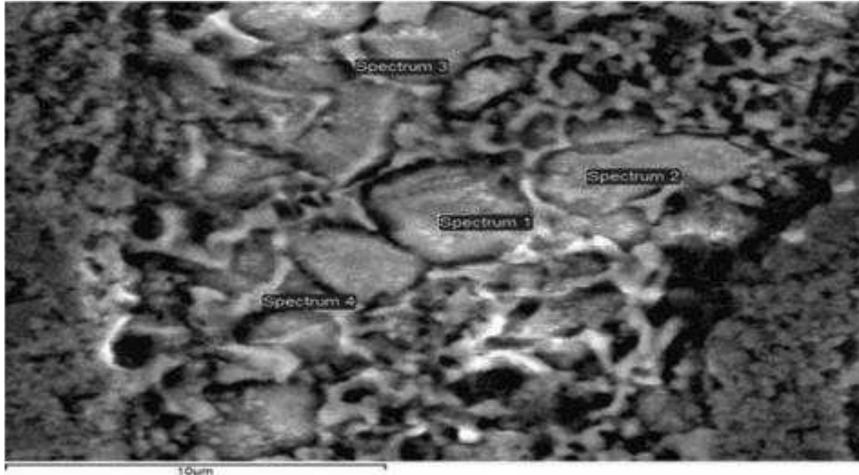


Рис.9. Мікроструктура цементного каменю з ГКЖ-11К та тонкомеленим доломітом.

Таблиця 6

Мікроаналіз цементного каменю з ГКЖ-11К та тонкомеленим доломітом.

Spectrum	In stats	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Total
Spectrum 1	Yes		34	1,42	1,09	14,27	0,23	31,83	17,16	100
Spectrum 2	Yes		44,01	1,73	1,07	14,21	0,35	33,9	4,73	100
Spectrum 3	Yes		54,29	0,71	11,1	3,79	0,95	25,81	3,35	100
Spectrum 4	Yes	4,02	34,83	1,12	7,68	1,73	0,9	27,04	22,68	100

Мікроструктура зразка з тонкомеленим доломітом та ГКЖ-11К Рис.9 представлена двохосновними гідросилікатами кальцію (спектрум 1,2) розміром ~ 4мкм, зоною у вигляді суміші з незначної кількості гідросилікатів кальцію, гідросульфоалюмінатів (спектрум 3) та вкрапленнями доломіту (спектрум 4). В порівнянні Рис.8 та Рис.9 структура останнього має більш конденсовану структуру з часток від 0,2 до 0,5 мкм, що свідчить про підвищення міцності цементного каменю. Таким чином, 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 кальцію, кальцію та протонів водню, що приводить до збільшення кількості конденсованих наночасток, гідросилікатів кальцію, тобто до збільшення кількості контактів в одиниці об'єму цементного каменю, зниженню розмірів

пор та їх формуванню замкнутого характеру, що зрештою приводить до зниження усадкових явищ та підвищенню міцності.

Висновки та пропозиції: 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 за рахунок присутності рідинній фазі цементної системи каталізаторів K^+ , H^+ , які забезпечують каталітичне розчинення. При цьому домішка ГКЖ-11К у вигляді 30% розчину використовується у кількості, що забезпечує найменшу гідрофільність.

Вплив домішки ГКЖ-11К та доломіту на структуроутворення цементного каменю приводить до утворення структури, яка має щільні конденсовані кластери, що також сприяє зміцненню цементного каменю.

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

Kosynov V.A. Rehulyrovanye svoistv tsementa modyfytsyrovannoi hydrofobyzyruiushchei dobavkoi. Avtoreferat dyssertatsyy.

2. Findpatent.ru/patent/2603/2608834.html

3. Аршинников Д.И., Свидерский 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 protsessu modyfykatsyy pryrodnoho osadochnoho kaltsyta kremnyiorhanycheskymy soedynenyiamy. <https://cyberleninka.ru/article/n/investigation-of-the-modification-process-of-natural-sedimentary-calcite-by-organosilicon-compounds/viewer>

4. Диссоциация воды и pH <http://Allaboutwater.ru/dissociation.php>

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

5. Павленко В.И., Черкашина Н.И., Павленко З.В. Синтез нанодисперсного наполнителя для полимерных композиционных материалов терморегулирующего назначения. <http://nanobuild.ru>

Pavlenko V.Y., Cherkashyna N.Y., Pavlenko Z.V. Syntez nanodispersnoho napolnytelia dlia polimernykh kompozytsyonnykh materyalov termorehulyruiushcheho naznachenyia. <http://nanobuild.ru>

6. І.А. Трофимова, М.В.Шпирько Дослідження впливу об'ємної гідрофобізації на формування фазового складу цементного каменю та його фізико-механічних властивостей :Східно-європейський журнал передових технологій 4/6(100) -2019 – С.32

I.A. Trofymova, M.V.Shpyrko Doslidzhennia vplyvu obiemnoi hidrofobizatsii na formuvannia fazovoho skladu tsementnoho kameniu ta yoho fizyko-mekhanichnykh vlastyvostei :Skhidno-yevropeyskyi zhurnal peredovykh tekhnolohii 4/6(100) -2019 – S32

7. І.А. Трофимова, М.В.Шпирько Дослідження впливу тонкомеленого доломіту на гранулометричний склад цементів та їх міцності: Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. Випуск 38 – 2020 – С291

I.A. Trofymova, M.V.Shpyrko Doslidzhennia vplyvu tonkomelenoho dolomitu na hranulometrychnyi sklad tsementiv ta yikh mitsnosti: Resursoekonomni materialy, konstruksii, budivli ta sporudy. Vypusk 38 – 2020 – S291