



Дерев'янюк В. М.



Гришко Г. М.



Дубов Т. М.

Дерев'янюк В. М., д. т. н., професор,
Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій,
Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, вул.
Архітектора Олега Петрова, 24-а, 49005, Дніпро, Україна
✉ viktorderevianko2017@gmail.com ☎ +38 (067) 490 13 99,
ORCID ID: 0000-0002-9733-9558

Гришко Г. М., к. т. н., доцент,
Кафедра цивільної інженерії, технологій будівництва і захисту довкілля,
Дніпровський державний аграрно-економічний університет,
вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, Дніпро, Україна,
✉ hryshko.h.m@dsau.dp.ua ☎ +38 (098) 950 48 81
ORCID ID: 0009-0002-3872-6555

Дубов Т. М., к. т. н., доцент,
Кафедра цивільної інженерії, технологій будівництва і захисту довкілля,
Дніпровський державний аграрно-економічний університет,
вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, Дніпро, Україна,
✉ dubov.t.m@dsau.dp.ua ☎ +38 (068) 766 25 37
ORCID ID: 0000-0003-1740-9251

Viktor Derevianko, Dr. Sc. (Tech.), Professor,
Department of Technology of Construction Materials, Products and De-
signs, Prydniprov's'ka State Academy of Civil Engineering and Architec-
ture, 24-a, Architect Oleh Petrov St., Dnipro, 49005, Ukraine
✉ viktorderevianko2017@gmail.com ☎ +38 (067) 490 13 99,
ORCID ID: 0000-0002-9733-9558

Hanna Hryshko, Cand. Sc. (Tech.), Ass. Professor,
Department of Civil Engineering, Construction Technologies and Environ-
mental Protection, Dnipro State Agrarian-Economic University, 25 Serhii
Efremov St., 49600, Dnipro, Ukraine
✉ hryshko.h.m@dsau.dp.ua ☎ +38 (098) 950 48 81
ORCID ID: 0009-0002-3872-6555

Taras Dubov, Cand. Sc. (Tech.), Ass. Professor,
Department of Civil Engineering, Construction Technologies and Environ-
mental Protection, Dnipro State Agrarian-Economic University, 25 Serhii
Efremov St., 49600, Dnipro, Ukraine,
✉ dubov.t.m@dsau.dp.ua ☎ +38 (068) 766 25 37
ORCID ID: 0000-0003-1740-9251

СТАБІЛІЗАЦІЯ ЕТРИНГІТОВОЇ ФАЗИ

ETRINGITE PHASE STABILIZATION

Анотація. Вперше встановлено послідовність процесу формування вторинного еtringіту і механізм впливу на структуру і властивості затверділої композиції. Подальшого розвитку набули теоретичне узагальнення стабілізації еtringітрової фази, що обумовлюють формування структури та фізико-механічні властивості, їх взаємозв'язок із складом початкових матеріалів і технологічним процесом отримання виробів. Теоретично встановлено і експериментально підтверджено оптимальний вміст сульфату кальцію (в межах 30-40% від маси композиції) позитивно впливаючого на кількість утворення еtringіту.

Ключові слова: композиційне в'язуче, модифікація, еtringіт, стабілізація еtringітрової фази, алюмінатні цементи, сульфоалюмінатні цементи.

Abstract. For the first time, sequence of the secondary ettringite formation process and the mechanism of influence on the structure and properties of the hardened composition were established. Theoretical generalization of the ettringite phase stabilization, which determines formation of the structure and physical and mechanical properties, as well as their relationship with composition of the initial materials and the technological process of obtaining products, has gained further development. The optimal content of calcium sulfate (within 30-40% of the composition mass) (which has a positive effect on the amount of ettringite formation) has been theoretically determined and experimentally confirmed.

Key words: composite binder, modification, ettringite, ettringite phase stabilization, aluminate cements, sulfoaluminate cements.

Актуальність проблеми

Важливим напрямом будівельного матеріалознавства є розробка розчинів спеціального призначення на основі композиційних в'язучих речовин. Такі розчини застосовуються для надання поверхням особливих властивостей, обумовлених умовами їх роботи: вогне- і жаростійкі, водонепроникні, радіаційнозахисні, ін'єкційні, тампонажні та інші. Властивості таких розчинів визначаються їх складом та технологією виробництва і одним із основних компонентів є мінеральні в'язучі речовини [1–2].

Створення нових різновидів цементів загально-будівельного та спеціального призначення – один з основних напрямів сучасних розробок в технології виробництва в'язучих речовин. У групі спеціальних цементів особливе місце займають глиноземисті, сульфоалюмінатні та інші. Основні пошукові роботи під

час розробки таких цементів здійснюють у напрямі створення нових композицій із заміною дефіцитних компонентів. За такого речовинного складу вартість композицій з властивостями глиноземистих цементів незначно перевищує рядові, але їх застосування покращує експлуатаційні характеристики виробів.

Узагальнивши нагромаджений досвід, зазначаємо, що нові ефективні композиції на основі глиноземистого цементу, гіпсу та відходів виробництва є досить ефективними в економічному і технічному плані [2–3]. Але недоліками таких композиційних в'язучих речовин є нестабільність еtringітрової фази, отриманої в процесі гідратації алюмінатів і сульфатів. Слід відзначити, що проблема стабільності складової еtringіта присутня і в виробках на основі портландцементу.

Вирішення проблеми можливе використанням сучасних технологій – модифікуванням сульфоалюмінатів кальцію. Це дасть змогу цілеспрямовано регулювати швидкість його гідратації та узгодити в часі процес структуроутворення і підвищити стабільність еtringітової фази (основної складової цементного каменю). Тому актуальними з погляду теорії і практики є дослідження, спрямовані на вивчення впливу добавок різної природи на гідратаційну активність системи $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ і здатність регулювати напруження та інші властивості затверділої структури.

Мета досліджень

Встановити фактори впливу на стабільність еtringіту в процесі гідратації системи $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Аналіз літератури

Аналіз проведених досліджень в області бетонознавства підтверджує, що вирішення проблеми ціленаправленого управління структурою та властивостями тверділої композиційної системи на основі мінералу C_3A , а також глиноземистого цементу та гіпсу можна досягти шляхом створення багаторівневої структури композитів [4–6].

При гідратації алюмінатних цементів в присутності гіпсу систему хімічних реакцій $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ можна розділити на дві системи:

а) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$; б) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CaSO}_4$

В результаті утворюється по другій частині ТГСАК і МГСАК, а по першій C_3AH_6 , CAH_{10} , C_2AH_8 , C_4AH_{13} , $\text{Ca}_2(\text{OH})_2$. По першій і другій частині є процес утворення $\text{Al}_2(\text{OH})_3$.

На другому етапі, особливо після тужавлення спостерігається перехід гідроалюмінатів (крім C_2AH_6) в гідросульфоалюмінати, що і приводить до впливу на величину зміни об'єму в системі.

Процеси, утворення еtringітової фази пов'язані з ущільненням структури та збільшенням міцності цементного каменю. Далі, уже в затверділій системі, внаслідок взаємодії еtringіту з безводними алюмінатами кальцію відбувається утворення моносульфатної форми ГСАК, що викликає внутрішні напруження та руйнування цементного каменю.

В системі $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ процес гідратації більш складний. По-перше відбувається формування первинної структури та одночасне формування гідроалюмінатів і гідросульфоалюмінатів ТГСАК і МГСАК, CAH_3 .

По-друге, результатами взаємодії гідроалюмінатів з сульфатами кальцію, є формування вторинних мінералів — ТГСАК і МГСАК. Процес утворення вторинних мінералів впливає на зміну структури та визначає основні фізико-механічні властивості, внутрішні напруження та розширення. Проблема, що потребує рішення на даному

етапі — установлення співвідношення утворення на першому етапі SnAmHx і ТГСАК, МГСАК та визначення поверхні формування. Вирішення цієї проблеми дає змогу визначити протікання фізико-хімічних процесів системи в часі [7–9].

Стабільність еtringіта необхідна при використанні ПЦ, САЦ, композиційних в'язучих речовин на основі глиноземистого цементу та гіпсу, а також при модифікації гіпсових в'язучих речовин глиноземистим цементом.

Останній варіант є досить малодослідженим напрямом в зв'язку з енерговитратами на виробництво і придання спеціальних властивостей за рахунок формування еtringіту [10–12].

Основний матеріал і результати

На основі аналізу літературних даних розроблено методологію проведення досліджень. Вона базується на гіпотетичному методі і включає наступне: в методології проведення досліджень передбачено визначення факторів впливу і залежність стабільності еtringіту від них. Методика досліджень базувалась на використанні рентгенофазового, диференційно-термічного і електронно-мікроскопічного аналізу, а також визначенні основних властивостей затверділих розчинів.

У зв'язку з тим, що виробництво сульфоалюмінатних цементів, через відсутність бокситів в Україні відсутнє запропоновано гіпотезу виробництва композиції сульфоалюмінатних цементів системи $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ на основі глиноземистого цементу і гіпсових в'язучих речовин. Згідно методології досліджень, проведено визначення основних властивостей сировинних матеріалів ГЦ-400 турецького і польського виробників і гіпсових в'язучих речовин по методикам ДСТУ.

Методика досліджень полягала в дослідженні чистого мінералу C_3A (табл. 1) та штучним утворенням еtringіту шляхом модифікування напівводного гіпсу спочатку мінералом C_3A , потім — глиноземистим цементом. При цьому визначалась оптимальна кількість модифікатора для підвищення фізико-механічних властивостей, а також впливу мінералогічного складу модифікованого в'язучого на процес гідратації.

В дослідженнях для створення композиційних в'язучих матеріалів з метою стабілізації еtringітової фази було використано напівводяний гіпс марки Г-5, якісні показники якого відповідають ДСТУ Б В.2.7-82:2010. Визначення нормальної густини (НГ) гіпсового тіста приведено в таблиці 2. Основні фізико-механічні властивості приведені в таблиці 3.

Початок тужавлення гіпсового тіста — 7 хв 45 сек. Кінець тужавлення гіпсового тіста — 14 хв 5сек.

В таблиці 4 приведена межа міцності на стиск гіпсового в'язучого.

Таблиця 1.

Хімічний склад мінералу C_3A

Вміст оксидів, мас. %					
Al_2O_3	CaO	св. CaO	SiO_2	Fe_2O_3	п.п.п
37,36	61,80	0,38	сл.	сл.	0,28

Таблиця 2.

Визначення НГ гіпсового тіста

№ п/п	Маса гіпсу, г	Маса води, мл	В/Г	Разплив тіста, мм
1	300	168	0,56	215
2	300	153	0,51	175
3	300	156	0,52	180
4	300	159	0,53	190

Основні фізико-механічні властивості напівводняний гіпс марки Г-5

№	Найменування показників	Показники якості	Випробовування
1	Міцність на стиск/згин, МПа	5,0/2,5	Відповідає
2	Масова частка нерозчинних в соляній кислоті речовин, %, не більше	0,05	0,05
3	Масова частка кислоти H ₂ SO ₄ , %, не більше	0,02	0,02
4	Масова частка заліза, %, не більше	0,01	0,01
5	Масова частка важких металів, %, не більше	0,001	0,001
6	Масова частка важких металів, %, не більше	0,002	0,002
7	Тонина помелу, %, не більше	4,4	відповідає

Таблиця 4.

Межа міцності на стиск гіпсового в'язучого без добавки

№ п/п	Розмір зразка, см						m, г	ρ, кг/м ³	R _{ст1} , МПа	R _{ст2} , МПа	R _{ст заг.} , МПа	R _{виг} , МПа
	Верхньої грані		Нижньої грані									
1	16,0	4,0	4,0	16,0	4,0	4,0	444	1756	4,0	4,1	4,1	3,5
2	16,0	4,0	4,0	16,0	4,0	4,0	462	1805	3,7	3,6	3,7	4,0
3	16,0	4,0	3,9	16,0	4,0	3,9	447	1791	3,6	3,5	3,5	3,9
4	15,9	4,0	4,1	15,9	4,0	4,1	456	1749			R_{ст ср}	R_{виг ср}
5	15,9	4,0	4,1	15,9	4,0	4,1	456	1749			3,8	3,8
6	16,1	4,0	4,0	16,1	4,0	4,0	452	1755				

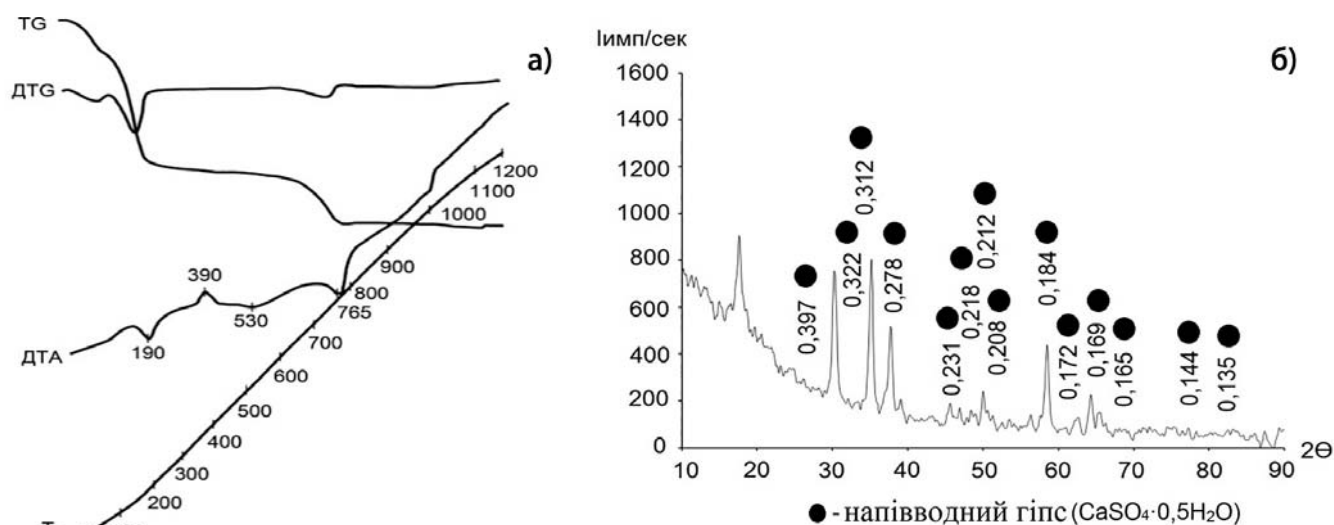


Рис. 1. Криві ДТА (а) та рентгенівська дифрактограма (б) гіпсу Г-5-II

Криві ДТА (а) та рентгенівська дифрактограма (б) гіпсу Г-5-II приведені на рис.1.

Мінеральний склад напівводного гіпсу представлений напівводняним гіпсом ($d/n=0,397; 0,322; 0,312; 0,278; 0,231; 0,218; 0,212; 0,184; 0,172; 0,169; 0,165; 0,144; 0,135$).

Рітвельдівська діаграма твердіння гіпсу приведена на рисунку 2.

Кількісний рентгенофазовий аналіз за методом Рітвельда приведений в таблиці 5.

Для отримання етрингіту проведені дослідження на основі композиційної суміші гіпс+глиноземистий цемент з реалізацією композиційної в'язучої речовини з максимальним вмістом хімічно зв'язаної води. Молекулярна маса — 233,4 г/моль. $\rho = 4,5$ г/см³.

Цементна матриця відіграє головну роль при формуванні структури будівельних композитів та міцних властивостей. В процесі проведення досліджень в якості вихідної в'язучої речовини було використано глиноземистий цемент ГЦ-400, ГЦ-500. Хімічний склад глиноземистого клінкеру представлений в табл. 6.

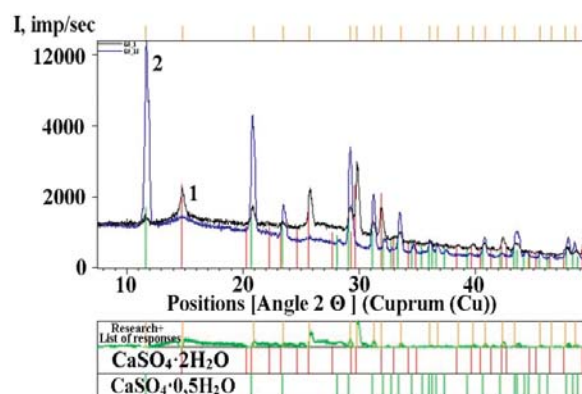


Рис. 2 Рітвельдівська діаграма твердіння в часі гіпсу Г-5: 1 – після 1 циклу; 2 – після 18 циклів

До основних фізико-механічних властивостей глиноземистих цементів, згідно з ДСТУ Б В 2.7-46:2010, належать: тони́на помелу, терміни тужавлення та міцні властивості. Відповідно до ДСТУ були досліджені вищезгадані основні характеристики (табл. 7-8).

Криві ДТА (а) та рентгенівська дифрактограма (б) глиноземистого цементу ГЦ-500 приведені на рисунку 3.

Мінеральний склад глиноземистого цементу представлений мональбітом ($d/n=0,275; 0,243; 0,229; 0,213; 0,204; 0,1988; 0,1893; 0,1727; 0,1574; 0,1490; 0,1455$).

Проведені дослідження гідратації чистого мінералу СзА при утворенні гідроалюмінату шестиводного (C_3AH_6) показують, що в процесі експлуатації при зміні вологості Кр знижується, а це один із факторів, що при наявності сульфатів веде до утворення етрингіту

Для розробки складів композиційних сульфо-алюмінатних цементів на основі глиноземистого цементу і

гіпсу використовували методи планування експериментів (симплекс-градчатий і ПФС 2n) і на основі результатів дослідження визначені співвідношення основних компонентів.

Розрахунок сировинної суміші СзА та вода проводиться виходячи з рівняння:

$$162 \text{ г/моль} + 108 \text{ г/моль} = 270 \text{ г/моль}$$

$$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$150\text{г}$$

Молярні маси:

$$m(3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3) = 162 \text{ г/моль};$$

$$m(6 \text{ H}_2\text{O}) = 108 \text{ г/моль};$$

$$m(3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 270 \text{ г/моль}.$$

$$1. X_{C_3A} = (150\cdot 270)/162 = 250\text{г}.$$

$$2. X_{H_2O} = (108\cdot 250)/270 = 100 \text{ мл}.$$

$$150 + 100 = 250\text{г}.$$

$$B/T = 0,4.$$

Таблиця 5.

Кількісний рентгенофазовий аналіз за методом Рітвельда

Цикли процесу твердіння	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄	Домішки
Мінералогічний склад після 1 циклу твердіння напівводного гіпсу, крива 1	24	67	4	5
Мінералогічний склад після 18 циклу твердіння напівводного гіпсу, крива 2	5	86	4	5

Таблиця 6.

Хімічний склад глиноземистого клінкеру ГЦ-400

Вміст оксидів, мас. %			
Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
50	35	10	5

Таблиця 7.

Результати визначення НГ цементного тіста (Глиноземний цемент)

№ п/п	Маса цементу, г	Маса води, мл	В/Ц	Глибина занурення товлкачика, мм
1	400	160	0,4	40
2	400	120	0,3	25
3	350	115,5	0,33	33
4	350	112	0,32	23
5	350	108,5	0,31	25
6	350	122,5	0,35	40
7	350	119	0,34	40

Таблиця 8.

Результати визначення фізико-механічних властивостей глиноземистого цементу

Глиноземистий цемент Спит, м ² /кг	А008, %	НГТ, %	Терміни тужавлення, год-хв		Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб		
			початок	кінець	1	3	28
398	92	33	60 хв 56сек	12 годин 5 хв 10сек	30,52	36,41	41,23

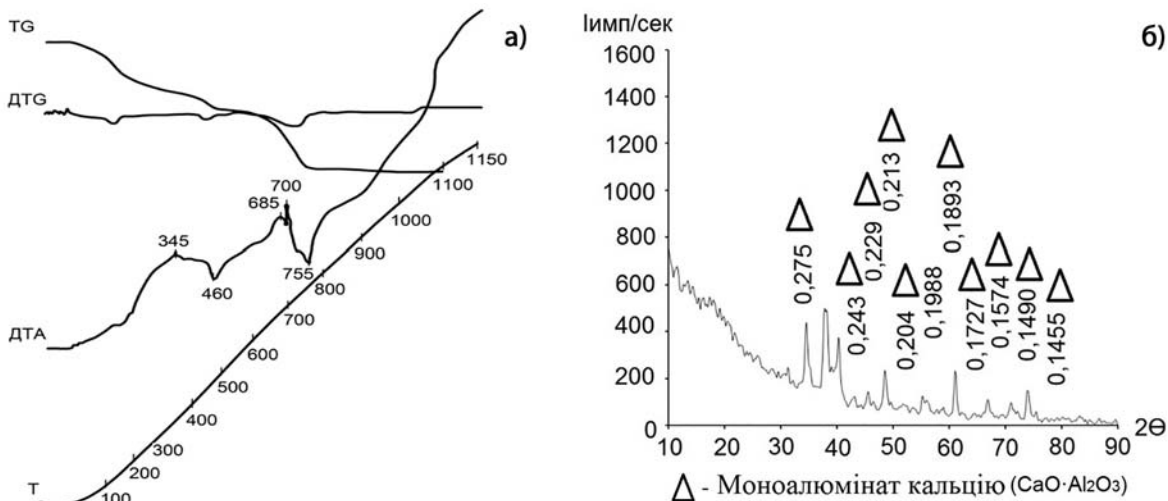


Рис. 3. Криві ДТА (а) та рентгенівська дифрактограма (б) глиноземистого цементу ГЦ-500

На основі розрахунку приготували суміш мінералу C_3A та води.

В таблиці 9 приведена межа міцності на стиск мінералу C_3AH_6 .

Визначаємо залежність K_p від середовища зі змінною вологістю зразків мінералу C_3AH_6 (рис.4).

Визначаємо зміну температури, pH, та об'ємних деформацій процесу гідратації в часі мінералу C_3AH_6 (рис. 5).

Дослідний зразок мінералу C_3AH_6 має фіолетовий колір.

Стабілізацію штучного еtringіту визначали по результатам топонімічних реакцій переходу системи з макро- в мікро- та наносистему при зміні часу, проводячи дослідження через 7, 14 та 28 діб.

Розрахунок сировинної суміші для отримання еtringіту проводився виходячи з рівняння:

$$270 \text{ г/моль} + 516 \text{ г/моль} + 468 \text{ г/моль} = 1254 \text{ г/моль}$$



50г

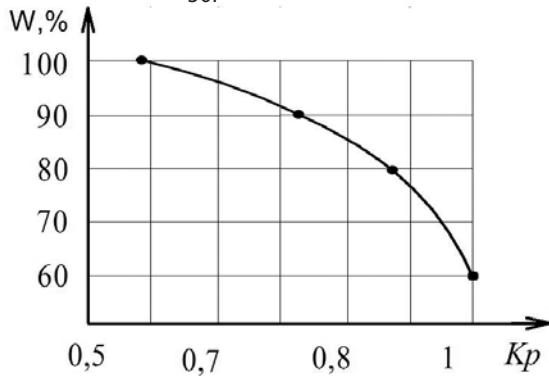


Рис. 4. Графік залежності K_p від середовища зі змінною вологістю зразків мінералу C_3AH_6

Молярна маса еtringіту: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$.

$$m(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O) = 270 \text{ г/моль};$$

$$m(3CaSO_4 \cdot 2H_2O) = 516 \text{ г/моль};$$

$$m(26 H_2O) = 468 \text{ г/моль};$$

$$m(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O) = 1254 \text{ г/моль}.$$

$$1. X_{C_3A} = (50 \cdot 1254) / 270 = 232 \text{ г}.$$

$$2. X_{3CaSO_4 \cdot 2H_2O} = (232 \cdot 516) / 1254 = 95,4 \text{ г}.$$

$$3. X_{26 H_2O} = (468 \cdot 232) / 1254 = 86,5 \text{ г}.$$

$$50 + 95,4 + 86,5 = 232 \text{ г}.$$

$$C_3A + \text{гіпс} + \text{вода} = \text{етрингіт}.$$

Кількість фактично введеної води складає 72 мл.

На основі розрахунку приготували суміш мінералу C_3A та двухводного гіпсу ($C_3AS_3H_{32}$). В таблиці 10 приведена межа міцності на стиск мінералу $C_3AS_3H_{32}$.

Визначаємо вплив зміни вологості на процеси гідратації та міцність зразків мінералу $C_3AS_3H_{32}$ (рис.6).

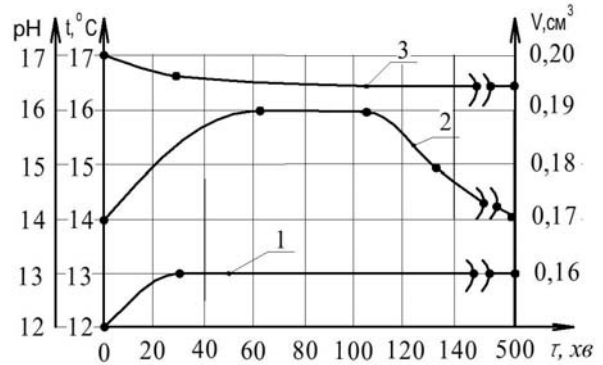


Рис. 5. Графіки залежностей:

1 — pH процесу гідратації в часі мінералу C_3AH_6 ;

2 — температури процесу гідратації в часі мінералу C_3AH_6 ;

3 — об'ємних деформацій системи в процесі гідратації в часі мінералу C_3AH_6

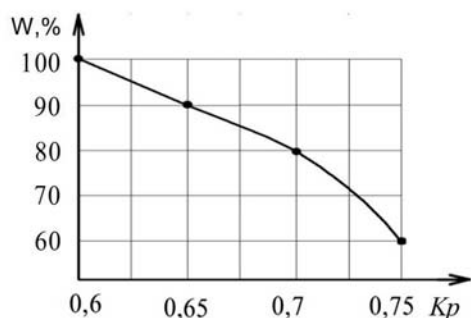
Таблиця 9.

Межа міцності на стиск мінералу C_3AH_6

№ п/п	Розмір зразка, мм						$m_{\text{сух}}, \text{ г}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$m_{\text{вол}}, \text{ г}$	W, %	R _{ст сух.} , МПа	R _{ст нас.} , МПа	K _p
	Верхньої грані			Нижньої грані									
1	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	16,0	2000	17,0	6,3			
2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	16,0	2000	17,0	6,3	6,85		0,59
3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	16,0	2000	17,0	6,3			
4	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	16,0	2000	17,0	6,3	6,85		0,59
5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	14,0	1750	15,0	7,1			
6	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	15,0	1875	16,0	6,7		4,03	
7	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	15,0	1875	16,0	6,7			
8	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	13,0	1625	14,0	7,7		4,03	
9	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	13,0	1625	14,0	7,7		4,03	
10	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	15,0	1875	16,0	6,7	6,87		0,59
11	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	14,0	1750	15,0	7,1	6,87		
12	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	15,0	1875	16,0	6,7			
								1854		6,78	6,86	4,03	0,59

Межа міцності на стиск мінералу $C_3AS_3H_{32}$

№ п/п	Розмір зразка, мм						m сух, г	ρ , кг/м ³	m вол, г	W, %	Rст сух., МПа	Rст нас., МПа	Kp
	Верхньої грані			Нижньої грані									
1	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	15,0	1875	16,0	6,7			
2	1,9	2,0	1,9	1,9	1,9	1,9	16,0	2216	17,0	6,3	8,94	4,91	0,55
3	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	13,0	1895	14,0	7,7			
4	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	15,0	2187	16,0	6,7			
5	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	13,0	1895	14,0	7,7			
6	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	15,0	2187	16,0	6,7	7,15	4,47	0,63
7	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	15,0	2187	16,0	6,7			
8	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	15,0	2187	16,0	6,7			
9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	16,0	2333	17,0	6,3	8,04	4,47	0,56
10	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	15,0	2187	16,0	6,7			
11	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	16,0	2333	17,0	6,3			
12	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	15,0	2187	16,0	6,7	10,50	7,15	0,68
								2139		6,73	8,66	5,25	0,60

Рис. 6. Графік залежності Kp від середовища зі змінною вологістю зразків мінералу $C_3AS_3H_{32}$

Визначаємо зміну температури, рН, та об'ємних деформацій процесу гідратації в часі мінералу $C_3AS_3H_{32}$ (рис. 7).

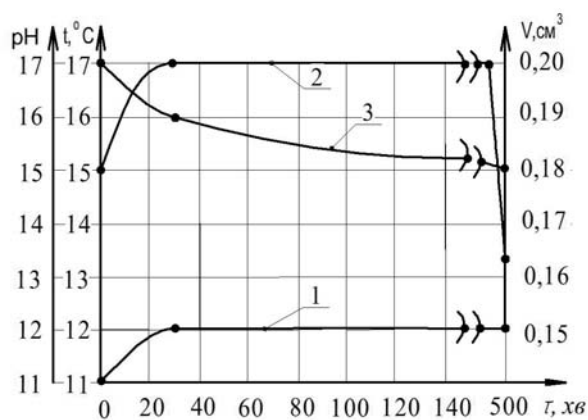


Рис. 7. Графіки зміни:

- 1 — рН процесу гідратації в часі мінералу $C_3AS_3H_{32}$;
- 2 — температури процесу гідратації в часі мінералу $C_3AS_3H_{32}$;
- 3 — об'ємних деформацій системи в процесі гідратації у часі мінералу $C_3AS_3H_{32}$

Дослідний зразок суміші мінералу $C_3AS_3H_{32}$ має темно-синій колір.

По вибраній методиці досліджень відбувалася модифікація напівводного гіпсу глиноземистим цементом. Експериментальним шляхом встановлено оптимальну кількість модифікатора — 70 % глиноземистого цементу, яка необхідна для підвищення фізико-механічних властивостей, а також формування необхідного мінералогічного складу модифікованого в'язучого.

При гідратації модифікованих в'язучих речовин на основі глиноземистого цементу та гіпсу відбувається утворення еtringіта, який дав можливість сформувати необхідну структуру з основними фізико-механічними властивостями.

В таблиці 11 приведена межа міцності на стиск зразків, що містять 70 % ГЦ+30 % гіпсу.

Визначаємо вплив зміни вологості на процеси гідратації та міцність зразків, що містять 70 % ГЦ+30% гіпсу (рис. 8).

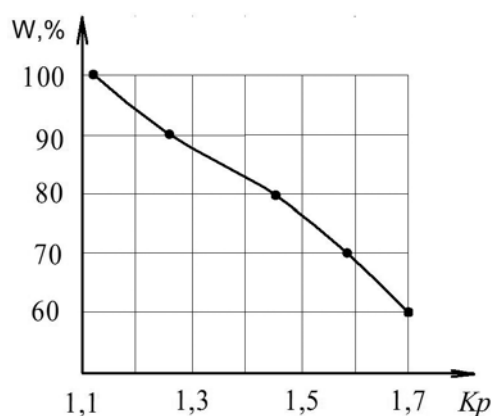


Рис. 8. Графік залежності Kp від середовища зі змінною вологістю зразків, що містять 70 % ГЦ+30% гіпсу

Межа міцності на стиск зразків, що містять 70 % ГЦ+30% гіпсу

№ п/п	Розмір зразка, мм						mсух, г	ρ, кг/м³	m вол, г	W, %	Rст сух., МПа	Rст нас., МПа	Kp
	Верхньої грані			Нижньої грані									
1	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	14,0	1750	15,0	7,1			
2	2,0	1,9	2,0	2,0	2,0	2,0	15,0	1974	16,0	6,7		16,08	1,16
3	1,9	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	15,0	1974	16,0	6,7	13,85		
4	2,0	2,0	1,9	2,0	2,0	2,0	14,0	1842	15,0	7,1			
5	2,0	2,0	1,9	2,0	2,0	2,0	14,0	1842	15,0	7,1			
6	2,0	2,0	1,9	2,0	2,0	2,0	14,0	1842	15,0	7,1			
7	2,0	2,0	1,9	2,0	2,0	2,0	14,0	1842	15,0	7,1		16,53	1,19
8	1,9	1,9	2,0	2,0	2,0	2,0	14,0	1939	15,0	7,1	13,85		
9	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	14,0	1750	15,0	7,1			
10	1,9	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	14,0	1842	15,0	7,1	16,08		1,00
11	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	14,0	1750	15,0	7,1			
12	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	14,0	1750	15,0	7,1		16,08	
								1841		7,06	14,60	16,23	1,12

Визначаємо зміну температури, рН та об'ємних деформацій процесу гідратації в часі зразків, що містять 70 % ГЦ+30% гіпсу (рис. 9).

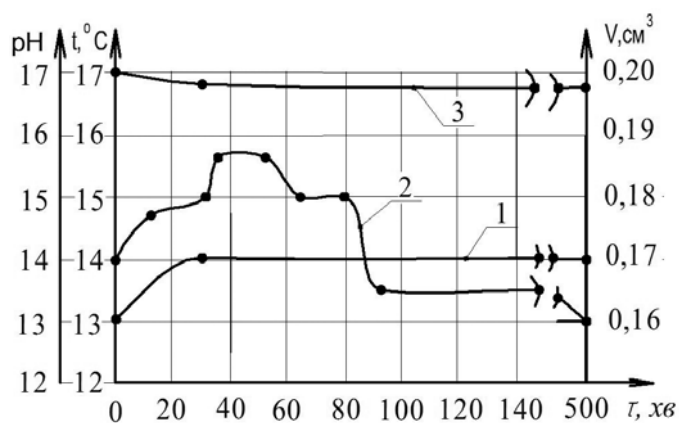


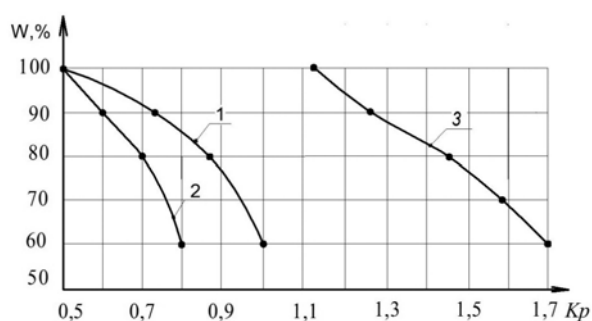
Рис. 9. Графіки зміни:

- 1 — рН процесу гідратації в часі зразків, що містять 70 % ГЦ + 30 % гіпсу;
- 2 — температури процесу гідратації в часі зразків, що містять 70 % ГЦ+30% гіпсу;
- 3 — об'ємних деформацій системи в процесі гідратації у часі зразків, що містять 70 % ГЦ + 30% гіпсу.

Дослідний зразок, що містять 70 % ГЦ+30% гіпсу має темно-синій колір, що переходить через 10 хвилин в фіолетовий.

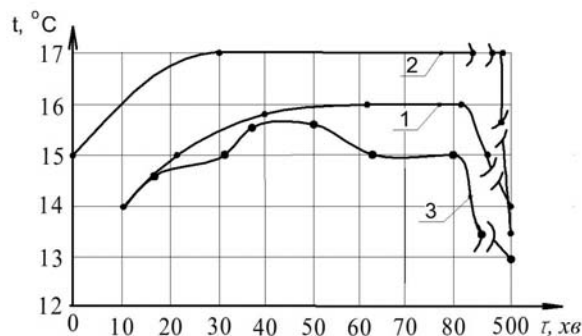
Визначаємо вплив зміни вологості на процеси гідратації та міцність зразків у часі що містять:

- 1) мінерал C_3AH_6 ;
- 2) мінерал $C_3AS_3H_{32}$;
- 3) 70 % ГЦ+30% гіпсу (рис.10).

Рис. 10. Графіки залежності Kp від середовища зі змінною вологістю зразків у часі, що містять: 1) мінерал C_3AH_6 ; 2) мінерал $C_3AS_3H_{32}$; 3) 70 % ГЦ+30% гіпсу

Стабілізацію етрингітової фази досліджували на чистому мінералі C_3A з додаванням води (C_3AH_6), штучно створеному етрингіті, який утворювали, відповідно до розрахунку з суміші мінералу C_3A , двухводного гіпсу та води ($C_3AS_3H_{32}$) та на композиті 70 % ГЦ + 30 % гіпсу.

Визначаємо зміну температури процесу гідратації у часі зразків, що містять: 1) мінерал C_3AH_6 ; 2) мінерал $C_3AS_3H_{32}$; 3) 70 % ГЦ + 30 % гіпсу (рис.11).

Рис. 11. Графік зміни температури процесу гідратації у часі зразків, що містять: 1) мінерал C_3AH_6 ; 2) мінерал $C_3AS_3H_{32}$; 3) 70 % ГЦ+30% гіпсу

Визначаємо вплив зміни часу на величину рН зразків, що містять:

- 1) мінерал C_3AH_6 ;
- 2) мінерал $C_3AS_3H_32$;
- 3) 70 % ГЦ+30% гіпсу (рис.12).

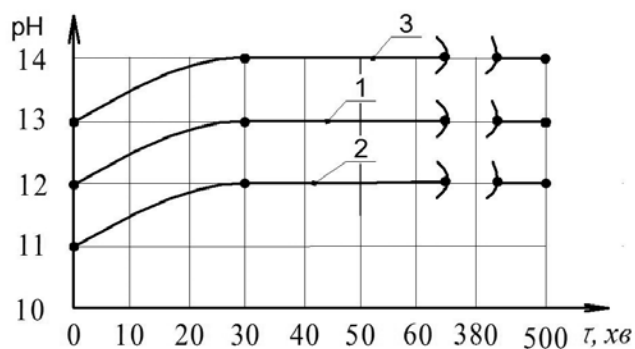


Рис. 12. Графік зміни рН процесу гідратації в часі зразків, що містять:

1) мінерал C_3AH_6 , 2) мінерал $C_3AS_3H_32$; 3) 70 % ГЦ+30% гіпсу

Визначаємо зміну лінійних деформацій в процесі гідратації зразків, у часі що містять:

- 1) мінерал C_3AH_6 ,
- 2) мінерал $C_3AS_3H_32$;
- 3) 70 % ГЦ + 30% гіпсу (рис.13).

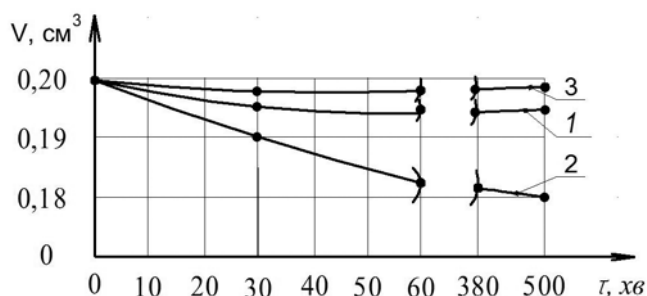


Рис. 13. Графік зміни лінійних деформацій системи в процесі гідратації у часі зразків, що містять:

1) мінерал C_3AH_6 , 2) мінерал $C_3AS_3H_32$; 3) 70 % ГЦ+30% гіпсу

Модифікування гіпсового в'язучого глиноземистим цементом дає можливість стабілізувати утворення еtringітової фази, збільшити водостійкість та зменшити лінійні деформації на 50 %.

Еtringіт з його витягнутими голчастими кристалами, забезпечує хороше армування структури цементного каменю; в процесі утворення еtringіту вплив надає значна кількість води і суттєво збільшується об'єм твердої фази, тим самим досягається зміцнення структури в перші терміни твердіння; еtringіт має більш високу стійкість в порівнянні з другими гідратами і менше підтверджений фазовим перетворенням, що забезпечує стабільність структури твердіння; гель гідрооксида алюмінія сприяє зниженню внутрішніх напружень при рості кристалів за рахунок більш еластичних зв'язків з кристалами, в результаті чого структура твердіння зберігає високу міцність і цілісність. В процесі збільшення кількості кристалічних фаз; на основі $АН_3$, більше утворюються інші гідратні фази, в тому числі еtringіт. $АН_3$ заповнює пори та капіляри, забезпечує високу щільність структури твердіння. Найбільш високий ефект досягається під час одночасного формування $C_6A_5S_3H_32$ на основі первинного і вторинного еtringіту.

Висновки та перспективи подальших розроблень

Вперше встановлено послідовність процесу формування вторинного еtringіту і механізм впливу на структуру і властивості затверділої композиції. Подальшого розвитку набули теоретичне узагальнення стабілізації еtringітової фази, що обумовлюють формування структури та фізико-механічні властивості, їх взаємозв'язок із складом початкових матеріалів і технологічним процесом отримання виробів.

Теоретично встановлено і експериментально підтверджено оптимальний вміст сульфату кальцію (в межах 30–40% від маси композиції) позитивно впливаючого на кількість утворення еtringіту.

Література:

1. Кучеренко О.А. Структурні та термодинамічні характеристики еtringіту / О.А. Кучеренко // Технології бетонів, № 9–10 (74-75), 2012, с. 60–63
2. Дерев'яно В.М., Курятник Т.С., Кондратьєва Н.В. Механізм утворення еtringіту та його вплив на структуру цементного каменю // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури Випуск 20, Одеса: "Місто майстрів", 2005, с. 67–79.
3. Кривенко П. В., Пушкарьова К. К., Барановський В. Б., Кочевих М. О., Хасан Є. Г., Константиновський Б. Я., Ракша В. О. Будівельне матеріалознавство : підруч. за ред. П. В. Кривенко. Київ : Ліра-К, 2015. 624 с.
4. Пушкарьова К. К., Кочевих М. О. Матеріалознавство для архітекторів та дизайнерів : навч. посіб. Київ : Вид-во Ліра-К, 2019. 424 с.
5. Kondofesky-Mintova L., Plank J. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete: Proceedings Tenth International Conference (October 2012, Prague, Czech Republic), p. 423.
6. Hansen T. Strength, elasticity and creep ad related to the internal structure of concrete. // Proceedings of the Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement, 1960, Washington, D. C. Vol. II, p. 709.
7. Rossetti A., Chiochio G., Paolini A. Expansive properties of the mixture $C_4A_5H_17 - 2C_5$. // Cement and Concrete Research, 1982, Vol. 12, № 6, p. 577–585.
8. Nakamura T., Sudoh G., Akaiwa S. Mineralogical Composition of Expansive Cement Clinker Rich in SiO_2 and its Expansibility. // Symposium on the Chemistry of Cement. – 1968, Tokyo, Vol. IV, p. 351–365.
9. Pushkarova K. Using of untreated carbon nanotubes in cement composition /Pushkarova K., Sukhanevych M., Marsikh A. // Materials Science Forum. Brno, Czech Republic, 2016, Vol. 865, p. 6–11.
10. Рунова, Р. Ф. В'язучі речовини / Р. Ф. Рунова, Л.Й. Дворкін, О.Л. Дворкін, Ю.Л. Носовський // Підручник. К.: Основа, 2012, 448 с.
11. Пашенко, О. О. В'язучі матеріали / Пашенко О.О. // Підручник. –К: Вища школа, 1995, 416 с.
12. Land G., The Acceleration of the Hydration of Cements with and without supplementary cementitious materials by C-S-H seeds / G. Land, D. Stephan // 19 Internationale Baustofftagung. 16–18 September, 2015. Bauhaus-Universität Weimar. Bundesrepublik Deutschland. Band 2, p. 1011–1017.