

УДК 691

DOI: 10.30838/J.BPSACEA.2312.140723.59.955

МОДИФІКОВАНІ КОМПОЗИЦІЙНІ ЦЕМЕНТИ СИСТЕМИ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$

ДЕРЕВ'ЯНКО В. М.¹, докт. техн. наук, проф.,

ГРИШКО Г. М.^{2*}, канд. техн. наук, доц.,

ВАТАЖИШИН О. В.³, асп.

¹ Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, вул. Архітектора Олега Петрова, 24-а, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: yiktorderevianko2017@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

^{2*} Кафедра цивільної інженерії, технологій будівництва і захисту довкілля, Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, Дніпро, Україна, e-mail: hryshko.h.m@dsau.dp.ua, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

³ Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, вул. Архітектора Олега Петрова, 24-а, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: oleksandrvtazisin@gmail.com

Анотація. Постановка проблеми. Одне з найважливіших питань сьогодення – це реконструкція, посилення будівель та споруд, а також створення новітніх будівельних матеріалів із необхідними фізико-механічними властивостями. Вирішення цього питання можливе через управління та регулювання властивостями вихідних компонентів бетонної суміші, збільшення кількості поверхневих компонентів на межі розділу фаз. Управляти властивостями будівельних матеріалів, а отже і одержувати цементний камінь із заданими фізико-механічними показниками можливо шляхом використання у складі цементного каменю різноманітних мінеральних та поверхнево-активних добавок. Розробка сульфоалюмінатних композицій на основі сульфатів кальцію, глиноземистого цементу та поверхнево-активних речовин дає можливість значно розширити сировину базу і сферу застосування. **Мета дослідження** – одержання композиційного в'язучого, з підвищеною щільністю, водостійкістю та поліпшеними технологічними факторами. **Висновки.** В роботі використано глиноземистий цемент Г-40, 50 і гіпс Г-5-II у кількості 30–70 %, основний мінерал якого – півводний гіпс. Проведено визначення їх властивостей і оптимального співвідношення компонентів для отримання заданого мінералогічного складу з максимальним вмістом хімічно зв'язаної води. Дослідженнями встановлено, що збільшення вмісту сульфату кальцію позитивно впливає на кількість утворення еtringіту й оптимальна величина становить 30–40 % від маси композиції. Точне співвідношення компонентів можна визначити за їх мінералогічними складами й умовами процесу гідратації. За співвідношення ГЦ-40/Г % – 70/30 % залишається досить значна кількість гідроалюмінатів кальцію, міцність на стиск і згин становлять відповідно 14 і 10 МПа. Дослідженнями встановлено вплив пластифікаторів на основні технологічні та фізико-механічні властивості композиційних в'язучих: найбільший пластифікувальний ефект має добавка Sika Viscocrete G. Композиційні в'язучі речовини, представлені вище, можна використовувати для виготовлення небезпечних споруд.

Ключові слова: композиційне в'язуче; поверхнево-активні речовини; поверхнева енергія; модифікація; еtringіт; стабілізація еtringіту; алюмінатні цементи; сульфоалюмінатні цементи

MODIFIED COMPOSITE CEMENTS IN THE SYSTEM $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$

DEREVIANKO V.M.¹, Dr. Sc. (Tech.), Prof.,

HRYSKO H.M.^{2*}, Cand. Sc. (Tech.), Assos. Prof.,

VATAZHISHIN O.V.³, Postgrad. Stud.

¹Department of Technology of Construction Materials, Products and Designs, Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture, 24-a, Architect Oleh Petrov St., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: yiktorderevianko2017@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

^{2*} Department of Civil Engineering, Construction Technologies and Environmental Protection, Dnipro State Agrarian-Economic University, 25, Serhii Efremov St., Dnipro, 49600, Ukraine, e-mail: hryshko.h.m@dsau.dp.ua, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

³Department of Technology of Construction Materials, Products and Designs, Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture, 24-a, Architect Oleh Petrov St., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: oleksandrvtazisin@gmail.com

Abstract. Problem statement. One of the most important issues today is the reconstruction, reinforcement of buildings and structures, as well as the creation of new construction materials with the required physical and mechanical properties. The solution to this problem is possible through controlling and regulating the properties of the initial components of the concrete mixture, increasing the amount of surface components at the interface. To control the properties of construction materials, and thus to obtain the cement stone with the specified physical and mechanical properties is possible by means of using various mineral and surface-active additives in the composition of hardened cement stone. Development of sulfoaluminate compositions based on calcium sulfates, alumina cement and surface-active substances (surfactants) makes it possible to significantly expand the raw material base and the scope of application. **The purpose of article** – obtaining a composite binder with increased density, water resistance and improved technological factors. **Conclusions.** Alumina cement G-40, 50 and gypsum G-5-II in the ratio of 30–70 % (with hemihydrate gypsum being its main material) have been used in the research to achieve the set purpose. Their properties have been determined as well as the optimal ratio of components for obtaining a specific mineralogical composition with the maximum content of chemically bound water is carried out. Studies have shown that increased content of calcium sulfate has a positive effect on the amount of ettringite and that the optimal value is in the range of 30–40 % by weight of the composition. The exact ratio of components can be determined based on their mineralogical compositions and hydration process conditions. At the ratio of AC-40/G % – 70/30 % a considerable amount of calcium hydroaluminates remain; compressive and flexural strength is 14 and 10 MPa, respectively. When conducting research, the effect of plasticizers on the main technological and physical and mechanical properties of composite binders has been established: the Sika Viscocrete G additive has the greatest plasticizing effect. The composite binders presented above can be used for the manufacture of dangerous structures.

Keywords: *composite binder; surface-active substances (surfactants); surface energy; modification; ettringite; ettringite stabilization; aluminate cements; sulfoaluminate cements*

Постановка проблеми. Одне з найважливіших питань сьогодення – це реконструкція, посилення будівель та споруд, а також створення новітніх будівельних матеріалів із необхідними фізико-механічними властивостями [1].

Вирішення цього питання можливе через управління та регулювання властивостями вихідних компонентів бетонної суміші, збільшення кількості поверхневих компонентів на межі розділу фаз.

Управляти властивостями будівельних матеріалів, а отже й одержувати цементний камінь із заданими фізико-механічними показниками можливе шляхом використання у складі цементного каменю різноманітних мінеральних добавок.

Аналіз публікацій. У свою чергу, мінеральні добавки прийнято класифікувати на активні та неактивні [1]. Активні мінеральні добавки сприяють підвищенню міцних властивостей. Неактивні мінеральні добавки не впливають і навіть дещо знижують як міцнісні властивості, так і витрату цементу для приготування бетонної суміші. Тобто використання активних

мінеральних добавок – це управління властивостями цементного каменю. Використання неактивних мінеральних добавок – це економія в'язучого в цементному камені.

Досліджень факторів впливу на деформативні властивості бетону замало.

У працях [2; 3] досліджено та зроблено висновки про те, що введення мінеральних добавок до складу цементного каменю буде знижувати його деформативність.

Усадка гідросилікату кальцію можлива шляхом уведення у кристалічну ґратку іонів SO_4^{4-} , Ca^{2+} , Na^+ , Al^{2+} .

Ще один спосіб управління властивостями цементного каменю – зменшення кількості води.

Відомо, що вода, яка не вступила в хімічний зв'язок із мінеральними частками цементу з утворенням міцних мінералів, випаровується, знижуючи щільність, підвищуючи пористість цементного каменю та спричинює усадку.

У статті [4] наводяться доводи, узагальнення та висновки, що для бетонів краще використовувати в'язуче, яке здатне

зв'язувати максимальну кількість води за незначної контракції.

Також через збільшення кількості води відбувається зниження стійкості бетону до деформацій під навантаженням [5; 6].

Високу стійкість до дії агресивних середовищ мають низькоосновні гідросилікати.

Найбільшу кількість води здатні пов'язувати гідросульфоалюмінати: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot(31\div 32)\text{H}_2\text{O}$ і $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

При цьому тригідросульфоалюмінат здатний пов'язувати значну кількість води, що викликає підвищення щільності, міцнісних показників, модуля пружності та корозійної стійкості.

Недолік полягає в тому, що високомолекулярна формула гідросульфоалюмінату кальцію термодинамічно нестійка.

У дослідженнях [7–9] підтверджується, що спочатку утворюється первинний еtringіт і тільки через декілька років після твердіння бетону відбувається утворення вторинного еtringіту [7–9].

Під час процесів гідратації та структуроутворення мінеральних систем за присутності ПАР останні конденсуються на поверхні твердих частинок портландцементу (дисперсної фази).

Існують три схеми проходження адсорбції ПАР на поверхні еtringіту (трикальцієвого алюмінату):

1. За концентрації ПАР вище порога міцелоутворення.
2. За концентрації ПАР достатньої для покриття трикальцієвого алюмінату.
3. За неповного покриття ПАР трикальцієвого алюмінату.

На процеси гідратації впливає концентрація ПАР у системі та довжина дисперсних ланцюгів ПАР. Збільшення довжини ланцюгів ПАР за однакової їх концентрації в системі спричинює сповільнення процесів гідратації.

Для здійснення процесу гідратації потрібне зменшення концентрації ПАР у системі та збільшення довжини вуглеводневих радикалів.

Адсорбовані ПАР на поверхні трикальцієвого алюмінату викликають зменшення кількості води і таким чином вуглеводневі радикали виступають як мікроанкери.

Механізм гідратації та структуроутворення в дисперсній системі портландцемент–ПАР ґрунтується на відомих механізмах структуроутворення та формування поверхні [9–11].

Механізм гідратації можна подати як комплекс перетворень дисперсної фази та дисперсного середовища.

Перша стадія пов'язана зі здійсненням адсорбційних процесів на поверхні трикальцієвого алюмінату [11].

Спочатку на поверхні трикальцієвого алюмінату будуть адсорбуватися частинки гідрофільної грубодисперсної ПАР, далі на їх поверхні адсорбуються молекули дифільної лужної молекулярно-колоїдної ПАР.

Таким чином на частинках трикальцієвого алюмінату утворюється подвійний шар ПАР, який сповільнює його гідратацію. Відбувається гідратація тільки трикальцієвого силікату.

До особливостей умов структуроутворення слід віднести те, що лужність середовища проявляється відразу.

Оксид кальцію, вступаючи в реакцію з дифільно-лужною молекулярно-колоїдною ПАР, модифікує оболонку.

За наявності сульфатних, карбонатних, силікатних комплексів, іонів хлору утворюються стійкі мінерали, що пов'язують значну кількість води.

Гідратація системи цемент – ПАР має свої особливості:

- 1) на початковому етапі адсорбована ПАР у два шари на поверхні трикальцієвого алюмінату викликає його блокування та сповільнення самого процесу гідратації;
- 2) усмоктування всієї системи відбувається за наявності грубодисперсної ПАР.

Таким чином ПАР модифікує структуру дисперсної системи та підвищує міцнісні показники в ній.

Підвищення міцності пов'язане з утворенням багатоводневих сполук, що є результатом взаємодії ПАР і трикальцієвого алюмінату та мікроармування системи вуглецевими радикалами з довгими ланцюгами.

Формування контактної зони матеріалів із дисперсною системою включають низку фізичних та хімічних взаємодій, а також адгезійних процесів.

Мета дослідження – одержання композиційного в'язучого з підвищеною щільністю, водостійкістю та поліпшеними технологічними факторами.

Результати досліджень. Добавки – пластифікатори різноманітного походження дозволять шляхом регулювання водогіпсового відношення отримати в'язуче із щільною структурою та необхідною водостійкістю.

Спочатку провели дослідження впливу пластифікаторів на водостійкість гіпсового в'язучого.

За результатами досліджень встановлено, що додавання пластифікаторів спричинює зменшення водогіпсового відношення. Одержано такі результати з використанням гіпсу Г5-Н-11 та пластифікаторів: у разі додавання пластифікатора Sika Viscocrete G водогіпсове співвідношення зменшилося на 18,7 %, MC-Power Flow 2695 – 14 %, STАНЕPLAST 156 – 13 %, Power Flow 7915 – 10 %, Корал N4Sm – 9 %, Sika Plastimen 1135 – 7 %.

Дослідженнями встановлено вплив пластифікаторів на основні технологічні та фізико-механічні властивості композиційних в'язучих: найбільший пластифікувальний ефект має добавка Sika Viscocrete G.

Під час проведення другого етапу досліджень розроблено в'язучі речовини з підвищеною кількістю хімічно зв'язаної води – композиційні цементні системи $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ [1; 2]. Розробка таких в'язучих речовин дає можливість у процесі гідратації формувати розчин із високим

умістом еtringіту ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$), мінералу, в якому кількість хімічно зв'язаної води досягає 46 %.

З метою збільшення кількості хімічно зв'язаної води, що значно залежить від умісту еtringіту, проведено дослідження щодо розроблення композиційного цементу системи $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (глиноземистий цемент-гіпс): а) 70÷30; б) 50÷50; в) 30÷70.

Технологія розроблення композиційних в'язучих речовин ГЦ-40+Г5-Н-11 така: дослідження властивостей сировинних матеріалів, розроблення складів глиноземно-гіпсових композицій та визначення основних властивостей (вміст хімічно зв'язаної води, міцність, водопоглинання), наномодифікація складів розчинів на основі розробленої в'язучої композиції, визначення механічних характеристик.

Побудовані діаграми впливу співвідношення глиноземистого цементу та гіпсу на водогіпсове відношення та водопоглинання композиційних в'язучих матеріалів залежно від умісту глиноземистого цементу та гіпсу системи $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (табл. 1, рис. 1, 2) дають можливість диференційного визначення оптимальних характеристик для розроблення складів для певних умов експлуатації.

Дослідження показують, що збільшення вмісту сульфату кальцію збільшує кількість утворення еtringіту і оптимальна величина перебуває в межах 30–40 % від маси композиції.

Слід зазначити, що точне співвідношення компонентів можна визначити за їх мінералогічними складами й умовами процесу гідратації.

Так, за співвідношення ГЦ-40/Г % 70/30 % залишається досить значна кількість гідроалюмінатів кальцію, які можуть сформувати еtringіт, і тоді величину хімічно зв'язаної вологи можна збільшити на 5–10 %.

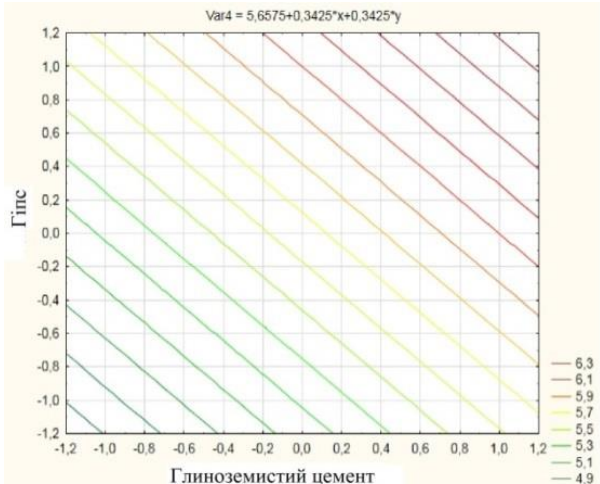
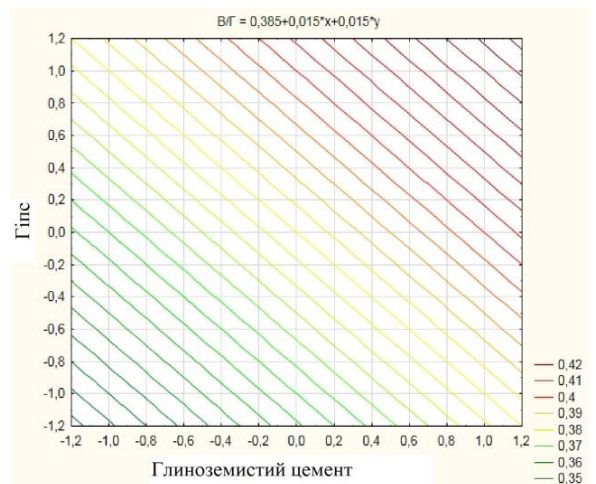
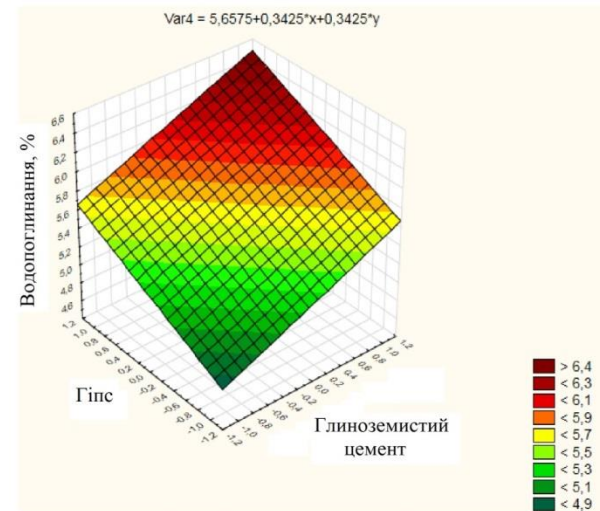
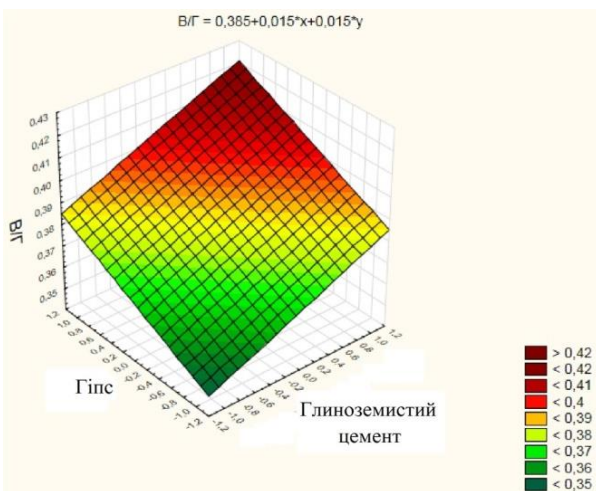
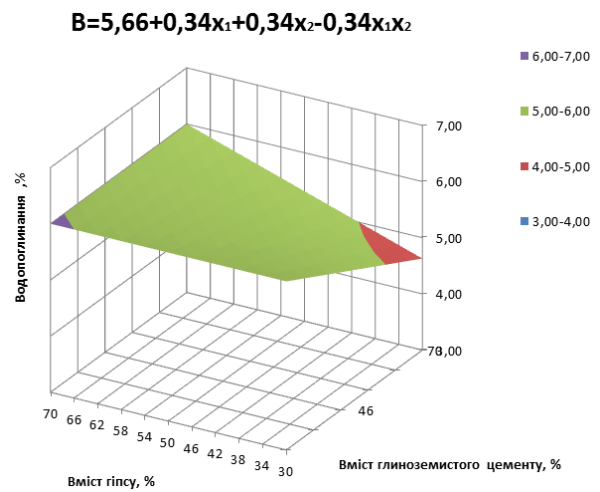
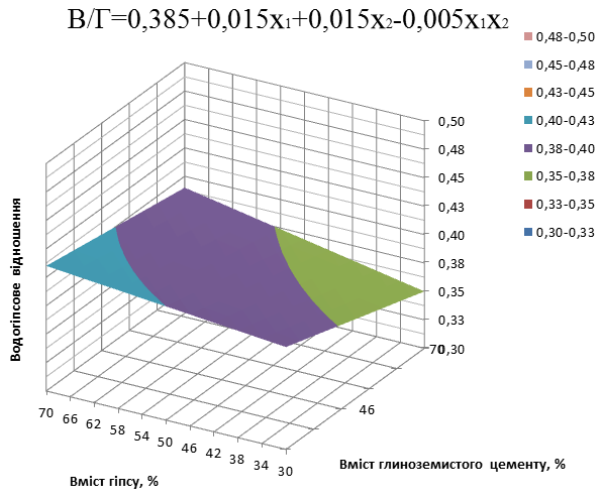


Рис. 1. Визначення впливу співвідношення глиноземистого цементу та гіпсу на водогіпсове відношення

Рис. 2. Водопоглинання композиційних в'язучих матеріалів залежно від вмісту глиноземистого цементу та гіпсу

Висновки.

У роботі використано початкові матеріали: глиноземистий цемент Г-40, 50 і будівельний гіпс Г5. Проведено визначення їх властивостей і оптимального

співвідношення компонентів для отримання заданого мінералогічного складу з максимальним вмістом хімічно зв'язаної води. Дослідженнями встановлено, що збільшення вмісту сульфату кальцію

позитивно впливає на кількість утворення еtringіту й оптимальна величина перебуває в межах 30–40% від маси композиції. Точне співвідношення компонентів можна визначити за їх мінералогічними складами й умовами процесу гідратації. За співвідношення ГЦ-40/Г % – 70/30 %

залишається досить значна кількість гідроалюмінатів кальцію, міцність на стиск і згин становить відповідно 14 і 10 МПа.

Композиційні в'язучі речовини, наведені вище, можна використовувати для виготовлення небезпечних споруд.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Рунова Р. Ф., Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., Носовський Ю. Л. В'язучі речовини : підруч. Київ : Основа, 2012. 448 с.
2. Пащенко О. О. В'язучі матеріали : підруч. Київ : Вища школа, 1995. 416 с.
3. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Fischer H., Kondratieva N. Performance of low carbon modified composite gypsum binders with increased water resistance. *Chemistry & Chemical Technology*. 2019. Vol. 13, № 4. Pp. 495–502.
4. Sanytsky M., Usharov-Marshak A., Kropyvnytska T., Heviuk I. Performance of multicomponent Portland cements containing granulated blast furnace slag, zeolite and limestone. *Cement Wapno Beton*. 2020. № 25 (5). Pp. 416–427.
5. Plank J. Concrete Admixtures Where Are We Now and What Can We Expect in the Future? 19th Ibaasil. *Weimar*. 2015. PV03. 18 p.
6. Roy D., Daimon M. Effect of Admixtures upon Electrokinetic phenomena during hydration of C₃S. C₃A and portland cement. *7th intern Congr. Chem. Cements*. Paris, 1980. Vol. II. Pp. 242 – 246.
7. 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.
8. Пушкарьова К. К., Кочевих М. О. Матеріалознавство для архітекторів та дизайнерів : навч. посіб. Київ : Ліра-К, 2019. 424 с.
9. Kondofesky-Mintova L., Plank J. Superplasticizers and oth. Chemical Admixtures in Concrete : Proceedings Tenth International Conference (October 2012, Prague, Czech Republic). P. 423.
10. Sanytskyi M. A., Kondratieva N. V. *III All-Ukrainian Science and Technology Conference "Modern Trends in the Development and Production of Silicate Materials"*. (September 5-8). Lviv, 2016. P. 93.
11. Фізика і хімія поверхності. Кн. 1. За ред. М. Т. Картеля та В. В. Лобанова. Київ : Інститут хімії поверхні імені О. О. Чуйко НАН України – Інтерсервіс, 2015. 1085 с.
12. Shishkin A., Shishkina A., Vatin N. Low-shrinkage alcohol cement concrete. *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol. 633–634. 2014. Pp. 917–921.
13. Shishkina A., Shishkin A. Study of the effect of micellar catalysis on the strength of alkaline reactive powder concrete. *EEJET*. 2018. Vol. 3/6 (93). Pp. 46–51.

REFERENCES

1. Runova R.F., Dvorkin L.J., Dvorkin O.L. and Nosovs'kij Yu.L. *V'yazhuchi rehovini* [Binders]. Kyiv: Osнова Publ., 2012, 448 p. (in Ukrainian).
2. Pashchenko O.O. *V'yazhuchi materialy* [Binding materials]. Kyiv : Vishcha Shkola Publ., 1995, 416 p. (in Ukrainian).
3. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Fischer H. and Kondratieva N. Performance of low carbon modified composite gypsum binders with increased water resistance. *Chemistry & Chemical Technology*. 2019, vol. 13, no. 4, pp. 495–502.
4. Sanytsky M., Usharov-Marshak A., Kropyvnytska T. and Heviuk I. Performance of multicomponent Portland cements containing granulated blast furnace slag, zeolite and limestone. *Cement Wapno Beton*. 2020, no. 25 (5), pp. 416–427.
5. Plank J. Concrete Admixtures Where Are We Now and What Can We Expect in the Future? 19th Ibaasil. Weimar. 2015, PV03, 18 p.
6. Roy D. and Daimon M. Effect of Admixtures upon Electrokinetic phenomena during hydration of C₃S. C₃A and port - land cement. *7th intern Congr. Chem. Cements*. Paris, 1980, vol. II, pp. 242–246.
7. Kryvenko P.V., Pushkariova K.K., Baranovskiy V.B., Kochevyh M.O., Hasan Ye.G., Konstantynivskiy B.Ya. and Raksha V.O. *Budiveln'e materialoznavstvo : pidruchnik* [Materials Science in Construction : textbook]. Ed. by P.V. Kryvenko. Kyiv : Lira-K Publ., 2015, 624 p. (in Ukrainian).
8. Pushkariova K.K. and Kochevykh M.O. *Materialoznavstvo dlya Arhitektoriv ta Dizayneriv : navchal'nyy posibnyk* [Materials Science for Architects and Designers : textbook]. Kyiv : Lira-K Publ., 2018, 424 p. (in Ukrainian).

9. Kondofesky-Mintova L. and Plank J. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete : Proceedings Tenth International Conference. October 2012, Prague, Czech Republic, p. 423.

10. Sanytskyi M.A. and Kondratieva N.V. III All-Ukrainian Science and Technology Conference “Modern Trends in the Development and Production of Silicate Materials”. September 5-8, Lviv, 2016, p. 93.

11. *Fizyka i khimiya poverkhnosti. Kn. 1 Fizyka Poverkhnosti. Za red. M. T. Kartelya ta V. V. Lobanova* [Surface Physics and Chemistry. Book I. Surface Physics. Eds. M.T. Kartel and V.V. Lobanov]. Kyiv : O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NA.S. of Ukraine-Interservis LLC, 2015, 1085 p. (in Ukrainian).

12. Shishkin A., Shishkina A. and Vatin N. Low-shrinkage alcohol cement concrete. Applied Mechanics and Materials. 2014, vol. 633–634, pp. 917–921.

13. Shishkina A. and Shishkin A. Study of the effect of micellar catalysis on the strength of alkaline reactive powder concrete. EEJET. 2018, vol. 3/6 (93), pp. 46–51.

Надійшла до редакції: 05.05.2023.