

ШЛЯХИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДОВГОВІЧНОСТІ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ

WAYS TO ENSURE DURABILITY OF CONCRETE

**Шишкіна О.О., к.т.н., доц, Шишкін О.О., д.т.н., проф.
(Криворізький національний університет)**

**Shyshkina O.O., Candidate of technical science, Associate professor,
Shyshkin O.O., Doctor of Technical Sciences, Professor (National University
of Kryvyi Rih)**

Одним з основних напрямків технічного прогресу в галузі будівництва є створення бетонів високої якості та довговічності.

Дуже показова в цьому плані ретроспективна схема розвитку бетону, що наводиться у різних джерелах та варіантах [1]. Динаміка зміни максимальної міцності та усередненого В/Ц важкого бетону така: початок ХХ ст. – до 30 МПа (В/Ц \approx 0,6), 1990-2000 р.р. – до 150 МПа (В/Ц \approx 0,25). Виразно проглядається тенденція збільшення міцності бетону та зниження в ньому значень водоцементного відношення [1].

Отримання високоякісних бетонів на цей час у багатьох випадках вирішується за допомогою хімічних добавок – модифікаторів різної природи та механізму дії. Створення та освоєння випуску суперпластифікаторів (СП) дозволило успішно вирішити проблему отримання групи спеціальних в'язучих зі зниженим вмістом клінкеру та високими будівельно-технічними властивостями.

Висока ефективність СП не викликає сумнівів. Але разом з тим залишається в тіні питання - що ж відбувається з добавкою (СП) після закінчення дії пластифікації? Ще одна проблема – наслідки браку води при значеннях В/Ц \leq 0,3 для здійснення гідратації та розвиток внаслідок цього аутогенної усадки [2].

За даними [3], у передіндукційний період цементне тісто із СП при В/Ц = 0,3 відрізняється інтенсивнішими виділеннями тепла порівняно з цементним тістом без добавок. Дещо інакше ніж при В/Ц = 0,3 відбувається процес хемосорбції та утворення первинного гідрату на поверхні зерен цементу при В/Ц = 0,5. У цьому випадку, навіть без добавки СП, за рахунок підвищеної кількості води, також відбувається часткова дезагрегація цементу, що і збільшує його реакційно-активну поверхню і відповідно тепловиділення в порівнянні з складом з В/Ц = 0,3 без добавок. Разом з цим цементне тісто з СП при В/Ц = 0,5 має знижене тепловиділення в порівнянні зі цементним тістом при В/Ц = 0,3 [3].

Підвищене В/Ц (більше 0,3) призводить до збільшення вмісту портландиту в цементному камені в усі терміни гідратації та твердіння цементу, тобто підвищене В/Ц вимагає більшої кількості Ca(OH)₂ для

створення рН середовища ≈ 12 , необхідного для гідратації цементу та стабільного існування всіх гідратних фаз. У свою чергу підвищена кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вимагає більше часу на накопичення іонів кальцію, це підтверджує збільшений індукційний період і уповільнення активної стадії гідратації цементу при підвищеному В/Ц [3].

Так як при підвищеному В/Ц для пересичення рідкої фази та утворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потрібно більше іонів кальцію, то гідросилікати кальцію сформується зі знизеним відношенням CaO/SiO_2 . Тобто при підвищеному В/Ц гідросилікати кальцію мають дещо знижену основність (відповідно й більшу міцність), порівняно з гідросилікатами, що формуються за низького В/Ц. Але міцнісні показники цементного каменю при $\text{В/Ц} = 0,5$ набагато нижчі ніж при $\text{В/Ц} = 0,3$, що пов'язано з підвищеними пористістю цементного каменю та вмістом портландиту, який, як відомо, має міцність суттєво нижчу, ніж міцність інших гідратних фаз [3].

Цементний камінь, у тому числі виготовлений із низьким водоцементним відношенням, не є повністю інертним матеріалом. Процеси гідратації цементу, хоч і мляво, тривають (звісно, за наявності вологи) роками. Куди надходять новоутворення? І чи не призведуть вони до руйнування матеріалу завдяки виникненню деформацій, що розклинають, і знизенням його міцнісних та інших супутніх характеристик? На можливість існування названого явища при відносному вмісті води в цементному тісті менше 0,63 вказував Й. М. Ахвердов [4].

Грунтуючись на поглядах Т. К. Пауерса [5] про те, що об'єм гелю в 2,2 рази перевищує вихідний об'єм цементу, С. С. Гордон [6] отримав формулу, що пов'язує витрату цементу з мінімальним водоцементним відношенням, при якому в затверділому бетоні не виникають великі внутрішні напруги. О. В. Волженський [7,8] отримав формулу для розрахунку об'ємної концентрації продуктів гідратації в цементному камені. В результаті аналізу формули було зроблено висновок, що при водоцементних відношеннях 0,35 і нижче, руйнування цементного каменю починається при об'ємній концентрації новоутворень 0,70-0,78.

На основі викладеного можна зробити такий висновок. Для кожного цементу, який має певний мінералогічний та гранулометричний склад, за певних характеристик навколишнього середовища, в умовах якого відбувається гідратація цього цементу, існує величина водоцементного відношення $[\text{В/Ц}]_m$ зменшення В/Ц менше якої призводить до небезпеки виникнення великих внутрішніх напруг, які обумовлюють можливість саморуйнування цементного каменю, тобто до зменшення його довговічності. Ліквідація ж недоліків системи «цемент – вода» при $\text{В/Ц} \geq [\text{В/Ц}]_m$ таких як підвищена пористість та підвищений вміст портландиту, дозволить отримати високоміцні та довговічні бетони.

Одним з шляхів вирішення означеної задачі є введення в систему «цемент – вода» мінеральних або органічних, активних до іонів кальцію

Органічні і мінеральні в'язучі та дорожні бетони на їх основі

речовин (АД), які мають розміри часток співставні з розмірами часток цементу (наприклад, мікрокремнезем) [9-11]. АД необхідно вводити в систему у вигляді попередньо приготованої емульсії або суспензії стабілізованої СП або гіперпластифікатором (ГП). Тобто у вигляді міцел СП або ГП наповнених АД. Така технологічна підготовка АД «запустить» механізм міцелярного каталізу в системі «цемент – вода» [12]. За рахунок міцелярного каталізу взаємодії АД з мінералами цементу, а також відкритого доступу води до мінералів цементу (так як міцели не покривають повністю поверхню частинок цементу) досягається висока швидкість і ступінь гідратації цементу, що зменшує кількість порожнин та портландиту в системі і, як наслідок, підвищує міцність цементного каменю. Досліди показали, що у даному випадку міцність цементного каменю досягає 200% відносно міцності цементного каменю без добавок.

Іншим шляхом зменшення (ліквідації) недоліків системи «цемент – вода» при $V/C \geq [V/C]_m$ є використання «Ефекту надмалих доз» [9, 13]. У даному випадку використовується ефект структурування води надмалими дозами різноманітних речовин від вуглецевих нанотрубок до сполук різних металів [14] та органічних речовин [15,16]. Встановлено, що введення гідрофобних ПАР, поліспиртів, інших вуглеводнів, а також мінеральних речовин в надмалих дозах (0,0002...0,002 %) призводить до утворення рівномірно розподілених пір в цементному камені, в які мігрують портландит і етtringіт, що утворюються. В результаті формується структура цементного каменю з підвищенням вмістом високоміцних низькоосновних гідросилікатів кальцію.

Означений ефект виникає через зміну структури води наведеними речовинами у визначеній концентрації, яке призводить до виникнення у воді значної кількості протонів. Протони, як активні речовини, мігрують всередину кристалічних ґрат цементних мінералів, руйнуючі їх. Одночасно протони вступають в реакції іонного обміну з катіонами Ca^{2+} . В результаті чого поряд з гідроксилами утворюються аквакомплекси кальцію і первинні молекули портландиту. Поява, в наслідок протонізації мінералів цементу, активних частинок (Ca^{2+} , $(SiO_4)^4-$, H_3O^+ , OH^- , H^+ та ін.), їх швидкоплинна взаємодія і є причиною прискорення гідратації цементу та формуванню структури цементного каменю, яка має високу міцність (практично в 2 рази більшу ніж у цементного каменю без добавок).

Ще одним шляхом зменшення (ліквідації) недоліків системи «цемент – вода» при $V/C \geq [V/C]_m$ є використання суміші вод різної структури [16].

Досліди показали, що у даному випадку міцність цементного каменю досягає 260% відносно міцності цементного каменю без добавок.

Через достатньо високу кількість води в системі в усіх наведених випадках, кількість введення СП та ГП зменшується. Вони починають виконувати тільки свою безпосередню функцію – підвищення пластичності

цементного тіста, практично не впливаючи на формування міцної та довговічної структури цементного каменю.

Список використаних джерел

1. Ушеров-Маршак А.В. Современный бетон и его технологии. Бетон и железобетон. 2009. 2. С. 20- 25.
2. Ушеров-Маршак А.В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы. *Строительный журнал*, октябрь 2006. С. 6-12.
3. Иванов И.М., Матвеев Д.В., Орлов А.А., Крамар Л.Я. Влияние водоцементного отношения и суперпластификаторов на процессы тепловыделения, гидратации и твердения цемента. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2017, vol. 17, 2, P. 42–49
4. Ахвердов, И. Н. Основы физики бетона. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.
5. Пауэрс Т. К. Физические свойства цементного теста и камня: четвертый Международный конгресс по химии цемента, 1964. С. 402–438.
6. Гордон С. С. О технологии тяжелых долговечных бетонов для сборных изделий: матер. VI конференции по бетону и железобетону. 1966. С. 29–38.
7. Волженский, А. В. Карпова Т. А. Влияние низких водоцементных отношений на свойства камня при длительном твердении. *Строительные материалы*. 1980. 7. С. 18–20.
8. Волженский, А. В. Влияние дисперсности портландцемента и В/Ц на долговечность камня и бетона. *Бетон и железобетон*. 1990. 10. С. 16, 17.
9. Беличенко Е.А., Толмачев С.Н., Особенности активационных способов впливу на структурні рівні цементних бетонів. *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*, 2015, вип.155. С.173-179.
10. Kurdowski W. Chemistry of cement and concrete. Scientific Publishing PWN. Warsaw, 2010. 728 p.
11. Пушкарьова К. К., Павлюк І. М. Швидкотверднучі композиційні в'язучі речовини, модифіковані комплексною добавкою сульфатнокарбонатного складу. *Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка*. 2009. Вип. 33. С. 36–40.
12. Шишкіна О.О. Міцелярний каталіз в технології бетонів нового покоління: Монографія. Кривий Ріг: КНУ, 2016. 300 с.
13. Shishkina A. Shishkin A. Application of the easy concentration effect in concrete technology. *Innovative Technology in Architecture and Design (ITAD 2020)*. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 907 (2020) 012038.
14. Тевяшев А. Д., Шитиков Е. С. О возможности управления свойствами цементобетон с помощью наномодификаторов. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2009. 4/7 (40). С. 35-40.
15. Шишкіна О.О., Шишкін О.О. Вплив виду наномодифікатора на міцність бетону. III Міжнародна конференція «Інноваційні технології в науці та освіті. Європейський досвід» (12-14 листопада 2019 р., Амстердам, Нідерланди): Дніпро-Амстердам, 2019. С. 394-398.
16. Шишкіна О.О., Шишкін О.О. Керування структурою води, призначеної для виготовлення бетону. Матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції «Теорія і методи будівельного матеріалознавства» (Харків, 5-6 листопада 2020 р.). С. 23-28.