

DOI: 10.6084/m9.figshare.9788729

УДК 666.97

Клапченко Василь ІвановичКандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри фізики, orcid.org/0000-0002-4093-5500

Київський національний університет будівництва і архітектури, Київ

Краснянський Григорій ЮхимовичКандидат фізико-математичних наук, доцент, orcid.org/0000-0002-2421-1270

Київський національний університет будівництва і архітектури, Київ

Азнаурян Ірина ОлександрівнаДоцент, orcid.org/0000-0002-7085-7291

Київський національний університет будівництва і архітектури, Київ

Кузнецова Ірина ОлександрівнаАсистент, orcid.org/0000-0003-1800-1733

Київський національний університет будівництва і архітектури, Київ

УПРАВЛІННЯ СТРУКТУРОЮ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЯ З ТОНКОМЕЛЕНИМИ МІНЕРАЛЬНИМИ ДОБАВКАМИ

***Анотація.** Для вибору оптимальних за якістю і вартістю одержуваного матеріалу обсягів добавок-наповнювачів, що вводяться в цемент, необхідне знання механізмів їх впливу на будівельно-технічні властивості матеріалу. Об'єктами дослідження були цементні камені на основі портландцементного клінкеру з наповнювачем – тонкомеленим кварцевим піском. Зразки випробовувалися на міцність і досліджувалися методом термограм-сушки для визначення питомої поверхні твердої фази. На підставі аналізу отриманих результатів запропоновано механізм впливу наповнювача на властивості цементного каменю, що полягає в утворенні за певної концентрації добавки локально-кластерних структур у цементному тісті, що твердне. Це приводить до появи особливих умов в мікрооб'ємах цементного тіста, що твердне, за рахунок зв'язування між собою зерен наповнювача коагуляційно-кристалізаційною структурою продуктів гідратації цементу, що росте на активній поверхні зерен. В результаті повинні відбуватися істотні зміни структури сформованого цементного каменю з більшою питомою поверхнею. В рамках запропонованої моделі отримані вирази для розрахунку концентрацій наповнювача, що приводять до максимальних показників міцності матеріалу. Наведені результати дають змогу призначати концентрації тонкомеленого наповнювача, що забезпечують оптимальні фізико-технічні характеристики бетону.*

***Ключові слова:** мінеральні добавки; цементний камінь; питома поверхня твердої фази; характеристики міцності; кластерні структури*

Вступ

Тонкомелені інертні добавки-наповнювачі, що вводяться в цемент для економії матеріалів і поліпшення властивостей цементного каменю, набувають широкого застосування при виробництві бетону. Для вибору оптимальних за якістю і вартістю одержуваного матеріалу обсягів наповнювача необхідне знання механізмів впливу цього наповнювача на будівельно-технічні властивості матеріалу.

Постановка проблеми

Загальні принципи управління властивостями наповнених матеріалів-композитів викладені в багатьох роботах [1 – 6].

Найбільший інтерес з точки зору розглядуваних питань представляють матеріали з матрицею типу речовини, що полімеризується, властивості і кінетика тверднення якої не змінюються за наявності тонкомелених добавок [1]. Таку матрицю можна назвати «незмінною». Застосування положень [1] до матеріалів з матрицею на основі в'язучих речовин вимагає врахування впливу наповнювача на властивості цементного каменю і матриці, яку в цьому випадку можна назвати «матрицею, що формується».

У цій роботі запропоновано механізм впливу наповнювача на властивості цементного композиту. Автори виходили з гіпотези про те, що введення наповнювача в матрицю, що формується, яка складається з цементного клею, змінює сформовану

кінцеву мікроструктуру самої матриці, а отже, її властивості. Розглянутий механізм не виключає суто механічного впливу, який ґрунтується на уявленні про наповнювач і матрицю як про неперервні середовища, і суто хімічного впливу, при якому відбувається зміна розмірів і форми наповнювача в присутності матриці. У реальному матеріалі, ймовірно, співіснують всі три механізми, причому розглядуваний нами механізм в ряді випадків відіграє істотну роль.

Мета статті

Метою статті є встановлення механізму впливу тонкомеленої мінеральної добавки-наповнювача на властивості цементного каменю та отримання в рамках запропонованої моделі виразів для розрахунку концентрацій наповнювача, що забезпечують оптимальні фізико-технічні характеристики бетону.

Виклад основного матеріалу

Об'єктами дослідження були цементні камені на основі портландцементного клінкеру (помел до питомої поверхні $S_k = 2700 \text{ см}^2/\text{г}$) з наповнювачем – кварцевим піском, розмеленим до $S_n = 1100 \text{ см}^2/\text{г}$. Зразки розрізнялися кількістю добавки піску C і водоцементним відношенням (B/C). Зразки були випробувані на міцність у віці 28 діб і досліджені методом термограм сушки для визначення питомої поверхні твердої фази S_1 по воді і S_2 по толуолу (в перерахунку на одиницю маси цементу). Зміни S_1 і S_2 відповідають змінам середнього розміру кристалітів і новоутворень цементного гелю відповідно [7], так що більші значення S_1 і S_2 відповідають цементному каменю з більшою кількістю більш дрібних кристалітів і новоутворень.

Вимірювання питомої поверхні показали, що S_1 цементної матриці значно (майже в 2 рази) і немонотонно змінюється залежно від кількості наповнювача. В області $C = 20 - 30\%$ спостерігаються максимуми S_1 , а в області $C = 30 - 40\%$ – мінімуми. Аналогічні залежності отримані і для S_2 , що свідчить про глибокі зміни в мікроструктурі цементного каменю, що твердне, з добавками наповнювача.

Пояснити таку значну і, головне, немонотонну зміну S_1 і S_2 появою додаткових центрів кристалізації на поверхні піщинок [9], так само як і зміною ефективного B/C при додаванні меленого піску, неможна, оскільки обидва ці фактори повинні приводити до монотонної зміни S_1 і S_2 . Отримані результати дають підставу припустити дію якогось іншого механізму значного впливу тонкомеленого наповнювача на об'ємні процеси, що відбуваються в матриці, яка твердне.

Пропонований механізм впливу тонкомеленого піску полягає в такому. Активні центри на поверхні свіжозмеленого кварцевого піску завдають орієнтуючого впливу на продукти гідратації цементу, причому новоутворення набувають структури типу «вусів», зростаючих від поверхні зерен піску (така картина зафіксована за допомогою скануючого електронного мікроскопа). За певної концентрації добавки піску, при якій товщина перешийків між зернами піску дорівнює глибині проникнення орієнтуючої дії на коагуляційно-кристалізаційну структуру цементного тіста, «вуса», що ростуть на сусідніх піщинках, зростаються і утворюють просторово-замкнені локально-кластерні структури.

Виникнення локальних кластерів в цементному тісті обумовлює додаткове утиснення умов тверднення в мікрооб'ємах (армoeфект), що має призводити до суттєвої зміни структури сформованого цементного каменю з більшою питомою поверхнею [8]. Особливістю локальних кластерів є те, що вони утворюються на ранніх стадіях твердіння цементного каменю і є достатньо рихлими. Такі кластери здатні до подальшої перебудови під впливом подальшої гідратації і допускають контракцію цементного каменю (аналогією можуть бути алюмінатний і силікатний каркаси, що утворюються при твердінні цементу без добавок [9]).

Таким чином, армoeфекту композиційному в'язучому полягає в появі додаткових утиснених умов в мікрооб'ємах тверднучого цементного тіста за рахунок зв'язування між собою зерен наповнювача коагуляційно-кристалізаційною структурою продуктів гідратації цементу, яка росте на активній поверхні зерен.

Розглянута модель дає змогу пояснити також зменшення питомої поверхні цементного каменю при подальшому збільшенні кількості добавки. Коли концентрація добавки стає такою, що безпосередні контакти піщинок між собою утворюють систему, яка пронизує весь матеріал (великий кластер), то композиційний матеріал, не втрачаючи здатності до розширення, втрачає можливість контракції. При цьому в усьому об'ємі матеріалу створюється від'ємний (розтягуючий) тиск, зниження утиснених умов і погіршення мікроструктури цементного каменю (зниження S_1 і S_2). Таким чином, виникнення великого кластеру зменшує прояв армoeфекту і є в певному розумінні «антиармoeфектом».

Необхідно особливо підкреслити, що такі кластерні структури є лише необхідною умовою прояву розглянутого вище армoeфекту. Його основою є орієнтуюча дія поверхні кварцу на

новоутворення цементного каменю, тобто фізико-хімічний вплив добавки.

Пропонована модель допомагає зробити кількісні розрахунки концентрацій добавки, при яких спостерігається максимальний армoeфект або настає дія антиармoeфекту.

Якщо позначити глибину орієнтуючої дії поверхні добавки h , то концентрація C_1 , при якій найбільш суттєво повинен проявлятися армoeфект, може бути обчислена за формулою

$$C_1 = \left(\frac{\rho_n}{\rho_k} + \frac{\rho_n}{\rho_g} \cdot \frac{B}{\Pi} \right) \frac{D}{1-D}, \quad (1)$$

де

$$D = 0,74 \left(1 + \frac{2hS_n\rho_n}{3} \right)^{-3}, \quad (2)$$

а ρ_n , ρ_k , ρ_g – густини піску, клінкера та води відповідно. Співвідношення (1) і (2) виведені для зерен наповнювача і цементу кулеподібної форми.

Розрахунок концентрації наповнювача C_2 , при якій є можливою поява великого кластеру і відповідно починає проявлятися антиармoeфект, може бути здійснений на підставі співвідношень теорії протікання [10; 11] за формулою

$$C_2 = 0,19 \left(\frac{\rho_n}{\rho_k} + \frac{\rho_n}{\rho_g} \cdot \frac{B}{\Pi} \right). \quad (3)$$

Концентрації C_1 і C_2 , розраховані за формулами (1) – (3) для досліджених зразків у припущенні, що h дорівнює діаметру зерна клінкера, показані в таблиці. Тут наведені також концентрації C_3 , які відповідають сталому водотвердому відношенню, а отже, оптимальним умовам отримання цементної матриці без урахування впливу добавок. При концентраціях добавок C_1 і C_3 можна очікувати появу максимумів міцності композиційного в'язучого, а при концентрації добавок C_2 повинно відбуватися зменшення міцності.

Таблиця – Залежність концентрацій тонкомеленого піску (%), які відповідають прояву армoeфекту C_1 , прояву антиармoeфекту C_2 та оптимальному B/T C_3 , від B/Π цементного каменя

B/Π	C_1	C_2	C_3
0,29	23	31	10
0,32	24	32	20
0,37	26	35	40
0,45	29	39	60

Порівняння даних таблиці з кривими міцності (рисунок) підтверджує, що експериментальні результати в цілому відповідають пропонованій моделі. Так, в області концентрацій наповнювача 20 – 30% на всіх кривих міцності спостерігається максимум, що відповідає армoeфекту. Мінімум, що відповідає антиармoeфекту, виражений у різних зразках з різною чіткістю залежно від того, де розташований (на осі концентрацій) максимум, який відповідає C_3 .

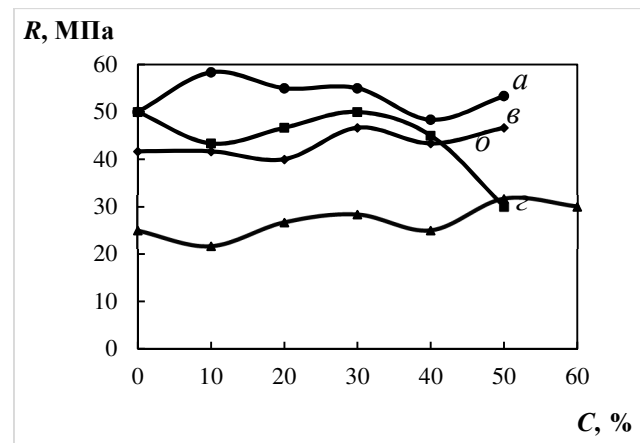


Рисунок – Залежність міцності R цементного каменя з B/Π 0,29 (а), 0,32 (б), 0,37 (в) та 0,45 (г) від концентрації добавки піску C , %

Відзначимо також, що концентрації C_1 і C_3 , при яких спостерігається зростання міцності матеріалу, залежать від різних технологічних факторів. Це відкриває можливість, змінюючи B/T та інші параметри, наприклад, дисперсність наповнювача і властивості його поверхні, досягати однакових значень C_1 і C_3 , що дасть змогу найбільш ефективно використовувати тонкомелені добавки, що вводяться в цемент.

Висновки

На підставі досліджень залежностей фізико-технічних характеристик цементного каменю від вмісту тонкомеленого наповнювача запропоновано механізм його впливу на властивості матеріалу. Отримано вирази для розрахунку концентрацій наповнювача, що приводять до максимальних показників міцності. Отже, наведені результати допомагають призначати концентрації тонкомеленого мінерального наповнювача, що забезпечують оптимальні фізико-технічні характеристики бетону.

Список літератури

1. Соломатов В.И. Элементы общей теории композиционных строительных материалов // Известия вузов. Сер. «Строительство и архитектура». – 1980. – №8. – С. 61 – 70.
2. Баженов Ю.М. Технология бетона. – М.: Изд-во АСВ, 2007. – 501 с.
3. Структура и свойства бетонов с наномодификаторами на основе техногенных отходов / Ю.М. Баженов, Л.А. Алимов, В.В. Воронин. – М.: МГСУ, 2013. – 204 с.
4. Красный И.М. О механизме повышения прочности бетона при введении микронаполнителя [Текст] // Бетон и железобетон. – 1987. – №5. – С. 10 – 11.
т. *Concr. and Aggr.* – 1984. – в.6. – №1. – Р. 33 – 37.
6. Уманець І.М. Дослідження параметрів технологічного процесу влаштування сануючої вапняно-перлітової штукатурки [Текст] // Управління розвитком складних систем. – 2014. – №17. – С. 180 – 186.
7. Уровни микропористой структуры цементного камня / Ф.Д. Овчаренко, В.А. Волошин, В.М. Казанский, В.И. Клапченко // Доклад АН СССР. – 1980. – Т.252. – №5. – С. 1180 – 1182.
8. Штакельберг Д.И. Самоорганизация в дисперсных системах / Д.И. Штакельберг, М.М. Сычев // Рижский политехнический институт. – Рига: Зинатне, 1990. – 175 с.
9. Прогнозирование долговечности бетонов с добавками / Г. Добролюбов, В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1983. – 223 с.
10. Kirkpatrick S. Percolation and Conduction // *Rev. Mod. Phys.* – 1973. – в.45. – №4. – Р. 574 – 588.
11. Шкловский Б.М. Электрические свойства легированных проводников / Б.М. Шкловский, А.Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 126 с.

Стаття надійшла до редколегії 20.03.2019

Клапченко Василий ИвановичКандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой физики, orcid.org/0000-0002-4093-5500

Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев

Краснянский Григорий ЕфимовичКандидат физико-математических наук, доцент, orcid.org/0000-0002-2421-1270

Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев

Азнаурян Ирина АлександровнаДоцент, orcid.org/0000-0002-7085-7291

Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев

Кузнецова Ирина АлександровнаАссистент, orcid.org/0000-0003-1800-1733

Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев

**УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ
С ТОНКОМОЛОТЫМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ**

Аннотация. Для выбора оптимальных по качеству и стоимости получаемого материала объемов добавок-наполнителей, вводимых в цемент, необходимо знание механизмов их влияния на строительно-технические свойства материала. Объектами исследования служили цементные камни на основе портландцементного клинкера с наполнителем – тонкомолотым кварцевым песком. Образцы испытывались на прочность и исследовались методом термограмм-сушки для определения удельной поверхности твердой фазы. На основании анализа полученных результатов предложен механизм влияния наполнителя на свойства цементного камня, состоящий в образовании при определенной концентрации добавки локально-кластерных структур в твердеющем цементном тесте. Это приводит к появлению особых условий в микрообъемах твердеющего цементного теста за счет связывания между собой зерен наполнителя коагуляционно-кристаллизационной структурой продуктов гидратации цемента, растущей на активной поверхности зерен. В результате должны происходить существенные изменения структуры сформированного цементного камня с большей удельной поверхностью. В рамках предложенной модели получены выражения для расчета концентраций наполнителя, приводящих к максимальным прочностным показателям материала. Приведенные результаты позволяют назначать концентрации тонкомолотого наполнителя, обеспечивающие оптимальные физико-технические характеристики бетона.

Ключевые слова: минеральные добавки; цементный камень; удельная поверхность твердой фазы; прочностные характеристики; кластерные структуры

Klapchenko VasilyPhD (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of Physics, orcid.org/0000-0002-4093-5500

Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv

Krasnyansky GrigoryPhD (Eng.), Associate Professor, orcid.org/0000-0002-2421-1270

Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv

Aznauryan IrinaAssociate Professor, orcid.org/0000-0002-7085-7291

Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv

Kuznetsova IrinaAssistant, orcid.org/0000-0003-1800-1733

Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv

CONTROLLING OF STRUCTURE OF THE CEMENT STONE WITH FINELY GROUND MINERAL ADDITIVES

Abstract. To select the volumes of additives-fillers introduced into cement that are optimal in terms of the quality and cost of the material obtained, it is necessary to know the mechanisms of their influence on the construction and technical properties of the material. The objects of the study were cement stones based on Portland cement clinker with a filler – fine ground quartz sand. Samples were tested for strength and investigated by drying thermograms to determine the specific surface of the solid phase. Based on the analysis of the results obtained, a mechanism is proposed for the influence of the filler on the properties of the cement stone, which consists in the formation, at a certain concentration of an additive of locally cluster structures in hardening cement paste. This leads to the emergence of special conditions in the microvolumes of hardening cement paste due to the interconnection of the filler grains with the coagulation-crystallization structure of cement hydration products growing on the active surface of the grains. As a result, significant changes in the structure of the formed cement stone with a higher specific surface should occur. In the framework of the proposed model, expressions are obtained for calculating the filler concentrations leading to the maximum strength properties of the material. These results allow to assign concentrations of fine ground filler, providing optimum physical and technical characteristics of concrete.

Keywords: mineral additives; cement stone; specific surface of the solid phase; strength characteristics; cluster structures

References

1. Solomatov, V.I. (1980). *Elements of the General Theory of Composite Building Materials*. News of Universities. Ser. "Construction and Architecture", 8, 61 – 70.
2. Bazhenov, Yu.M. (2007). *Concrete Technology*. Moscow, Russia : ACB publishing house, 501.
3. Bazhenov, Yu.M., Alimov, L.A. & Voronin, V.V. (2013). *Structure and Properties of Concrete with Nanomodifiers on Man-made Waste*. Moscow, Russia : MGCU, 204.
4. Krasnyy, I.M. (1987). *Mechanism of Improving Durability of Concrete with the Introduction Microfiller*. Concrete and Reinforced Concrete, 5, 10 – 11.
5. Pistill, M.F. (1984). *Variability of Condensed Silica Fume from a Canadian Source and Influence on the Properties of Portland Cement*. Cem. Concr. and Aggr., 6(1), 33 – 37.
6. Umanets, I.M. (2014). *Investigation of the Parameters of the Technological process of Placing the Sanitary Lime Pearlite Plaster*. Management of Development of Complex Systems, 17, 180 – 186.
7. Ovcharenko, F.D. (1980). *Levels of the Microporous Structure of Cement Stone / F.D. Ovcharenko, V.A. Voloshin, V.M. Kazanskiy, V.I. Klapchenko // Report of the Academy of Sciences of the USSR*, 252(5), 1180 – 1182.
8. Stakelberg, D.I. & Sychev, M.M. (1990). *Self-organization in disperse Systems*. Riga, Latvia: Zinatne, 175.
9. Dobrolyubov, G., Ratinov, V.B. & Rosenberg, T.I. (1983). *Prediction of the Durability of Concrete with Additives*. Moscow, Russia : Stroyizdat, 223.
10. Kirkpatrick, S. (1973). *Percolation and Conduction*. Rev. Mod. Phys., 45(4), 574 – 588.
11. Shklovsky, B.M. & Efros, A.L. (1979) *Electrical Properties of Alloyed Conductors*. Moscow, Russia : Nauka, 126.

Посилання на публікацію

APA Klapchenko, Vasily, Krasnyansky, Grigory, Aznauryan, Irina & Kuznetsova, Irina. (2019). *Controlling of Structure of the Cement Stone with Finely Ground Mineral Additives*. Management of Development of Complex Systems, 38, 200 – 204, [dx.doi.org/10.6084/m9.figshare.9788729](https://doi.org/10.6084/m9.figshare.9788729).

ДСТУ Клапченко, В.І. Управління структурою цементного каменя з тонкомеленими мінеральними добавками [Текст] / В.І. Клапченко, Г.Ю. Краснянський, І.О. Азнаурян, І.О. Кузнецова // Управління розвитком складних систем. – 2019. – № 38. – С. 200 – 204, [dx.doi.org/10.6084/m9.figshare.9788729](https://doi.org/10.6084/m9.figshare.9788729).