

8. Більченко А.В., Кіслов О.Г., Синьковська О.В., Ігнатенко А.В. Довговічність залізобетонних конструкцій є основою життєвого циклу мостових споруд. *Науковий вісник будівництва*. Харків: ХНУБА, 2019. Т. 93. № 3. С. 140-144.
9. Эйтель В. *Физическая химия силикатов*. М.: Издательство иностранной литературы, 1962. 1055с.
10. Алексеев С. Н. *Коррозия и защита арматуры в бетоне*. М.: Стройиздат, 1968. 232 с.
11. Герасимов В. В., Москвичев Г. С. О пассивности металлов. *Журн. прикл. химии*. 1964. 37. Вып. 1. С. 1121-1129.
12. Аринушкина Е.В., Аракеля Ф.Б. Методика определения водорастворимых веществ. *ВЦНИЛКР. Сообщения*. М., 1969. С. 24-25.
13. Сарсенбаев Б.К. *Шлакощелочные бетоны на основе электротермофосфорных шлаков для сельского строительства*: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. К.: 1987. 16 с.
8. Bilchenko A.V., Kislov O.H., Synkovska O.V., Ihnatenko A.V. Dovhovichnist zalizobetonnykh konstruktssii ye osnovoiu zhyttievoho tsykladu mostovykh sporud. *Naukovyi visnyk budivnytstva*. Kharkiv: KhNUBA, 2019. T. 93. № 3. S. 140-144.
9. Ejtjel', V. *Fizicheskaya himiya silikatov*. M.: Izdatel'stvo inostranoj literatury, 1962. 1055 s.
10. Alekseev S.N. Korroziya i zashchita armatury v betone. M.: Strojizdat, 1968. 232 s.
11. Gerasimov V.V., Moskvichev G.S. O passivnosti metallov. *ZHurn. prikl. himii*. 1964. 37. Vyp. 1. S. 1121-1129.
12. Arinushkina E.V., Arakelya F.B. Metodika opredeleniya vodorastvorimyh veshchestv. *VCNILKR. Soobshcheniya*. M., 1969. S. 24-25.
13. Sarsenbaev B.K. *Shlakoshchelochnye betony na osnove elektrotermofosfornyh shlakov dlya sel'skogo stroitel'stva*: Avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.23.05. K.: 1987. 16 s.

Boiko O.V., Kovalchuk A.Yu., Krivenko P.V. ROLE OF Al_2O_3 IN THE SLAG COMPOSITION ON REINFORCEMENT CORROSION PREVENTION IN IN SLAG ALKALI ACTIVATED CONCRETE. The article is devoted to the study of the influence of the composition of blast-furnace slag on the corrosion of reinforcement in slag-alkaline concretes and the basic principles of preventing the corrosion process by binding free SO_4^{2-} and Cl^- ions. The research methodology is considered and the direct influence of the quantitative content of chemical elements of the slag, namely Al, on the corrosion of reinforcement in the slag-alkali concrete is determined. The main directions of research are determined and the importance of the expected results is justified.

Keywords: alkali activated concrete, reinforcement, reinforced concrete, corrosion, alkali, sulfates, chlorides.

doi.org/10.29295/2311-7257-2021-103-1-144-149

УДК 691.54

Дьоміна О.І., Деденьова О.Б., Бондаренко О.І., Костюк Т.О., Салія М.Г.

Харківський національний університет будівництва та архітектури

(вул. Сумська 40, Харків, 61002, Україна; e-mail: bmiv@kstuca.kharkov.ua; orcid.org/0000-0002-5982-8983, orcid.org/0000-0001-7801-0792, orcid.org/0000-0002-5640-6486, orcid.org/0000-0002-9246-2899, orcid.org/0000-0002-2414-9016)

ЗМІНА МОРФОЛОГІЇ СІЛКАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ ПРИ ВВЕДЕННІ АКТИВОВАНИХ КАРБОНАТНИХ СУСПЕНЗІЙ

Одним із рішень задачі одержання ефективних та міцних силкатних композитів щільної структури є використання карбонатних відходів в якості наповнювачів. У роботі наведені результати експериментального дослідження закономірностей формування мікроструктури в'язучого, що містить активований $CaCO_3$. Було визначено реологічні властивості і процеси гідратації силкатних композитів в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР). Показано, що при гідродинамічній активації карбонатної суміші істотно збільшується питома поверхня дисперсного матеріалу. Показана доцільність введення в суспензію пластифікуючих добавок (С-3) з метою зниження ефекту агрегації карбонатної складової. Оптимальним часом активації є $t = 2$ хвилини. Методом фізико-хімічного аналізу ДТА, РФА та електронної мікроскопії встановлено, що введення активованої карбонатної суспензії до складу в'язучого надає активуючий вплив на процеси гідратації цементного в'язучого. Це проявляється в отриманні більш однорідної щільної структури цементного каменю. При цьому відзначається підвищений вміст гідросилікатів кальцію і зміна морфології портландцементу в композиції, що твердне.

Ключові слова: силкатні системи, карбонатні наповнювачі, гідродинамічна активація, карбонатна суспензія, поверхнево-активна добавка, електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз, термографічний аналіз.

Вступ. Одним із шляхів використання карбонатних відходів є введення їх в якості наповнювачів в силікатні системи. Цією проблемою займалися вчені: М.Я. Лівшиць, Н.А. Попов, П.І. Боженів, Е.Р. Пінус, В.А. Якубович та ін. В даний час карбонатні наповнювачі застосовуються в різних видах бетонів: важкому, крупнопористому і дрібнозернистому. Дослідження властивостей в'язучих з карбонатними наповнювачами проводилися такими вченими як В.Н. Юнг, А.С. Пантелєєв, Ю.М. Бут, В.В. Тімашов, І.М. Грушко, К. Такемото, Н. Учикава, С. Хосіно та іншими [1-8]. Авторами відзначається позитивна роль карбонатного наповнювача в формуванні щільної і міцної структури композиту, позитивний вплив його на фізико-хімічні характеристики контактної зони.

За даними їх досліджень гелеподібна маса, що знаходиться поблизу поверхні наповнювача, твердне значно швидше, ніж гелеподібна маса, яка перебуває далеко від наповнювача. Було встановлено, що карбонатні наповнювачі не є інертними добавками до цементного в'язучого.

Досліджуючи портландцемент з карбонатними наповнювачами, Колбасов В.М. показав [9], що якщо в систему портландцемент-вода-заповнювач ввести карбонатний наповнювач, то швидкість затвердіння і міцність системи зростає до тих пір, поки практично всі частинки наповнювача залишаються оточеними продуктами гідратації. При цьому утворюється комплексна сполука $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (гідрокарбоалюмінат кальцію). Ця сполука є продуктом хімічної взаємодії між гідроалюмінатами і карбонатами кальцію. У ньому на 1 молекулу C_3A припадає 11 молекул води, а не 6 молекул, як в з'єднанні $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, яке зазвичай утворюється при гідратації портландцементу. Цим пояснюється збільшення міцності бетону в ранні терміни твердіння.

Дослідженнями встановлено, що в цементно-карбонатних композиціях утворюються комплексні солі, що містять карбоалюмінати і карбонітроалюмінати лужних металів [10- 12]. Ці солі є стійкими, оскільки цементні композити мають марку за морозостійкістю більше F100. У зв'язку з цим можна припустити, що названі солі утворюються і в цементному каменю, завдяки чому підвищується сульфатостійкість силікатного композиту і усувається можливість утворення висолів на його поверхні. Також встановлено, що в'язучий компонент бетону, що містить 10-15% крейди або мергелю, при рівній міцності з еталоном, характеризується підвищеною стійкістю не тільки в сульфатних, але і в магнезійних рідких середовищах [13-14].

Метою цієї статті є по-перше встановлення закономірностей формування мікроструктури в'язучого, що містить CaCO_3 . По-друге, дослідження реологічних властивостей і процесів гідратації силікатних композитів в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР).

Матеріали і методи досліджень. Для проведення досліджень були виготовлені зразки силікатних композитів з наступних компонентів. В'язуче – цемент марки ПЦІ-500Н. Дрібний заповнювач - кварцовий пісок з модулем крупності 1,1; середньою густиною – 1320-1400 кг/м³; істинною густиною – 2600 кг/м³. Крупний заповнювач - гранітний щебінь фракцій 5-10 і 20-40. В якості наповнювача використовувався пил каменедробіння карбонатного щебню. Хімічний склад карбонатного пилу представлений на 96-97% CaO , крім того, в межах 1% містяться оксиди кремнію, заліза, алюмінію, магнію. За гранулометричним складом карбонатний пил представлений в основному частинками розмірами 0,14- 0,071мм.

Для вивчення впливу карбонатного наповнювача на формування мікроструктури виготовлялися 4 серії зразків з рівно рухливих сумішей базового складу із заміною 20, 30 і 40% цементу карбонатною складовою. Карбонатна складова попередньо піддавалася активації у вигляді водо карбонатної суспензії зі співвідношенням тверде: рідке – Т:Р = 1:1. Активація здійснювалася в кульовому млині з уралітовими кулями протягом 2 хвилини.

Отримана активована суспензія вводилася в бетонну суміш при змішуванні її компонентів. Одним з головних результатів гідродинамічної обробки є подрібнення частинок твердої фази і, як наслідок, збільшення їх питомої поверхні. Контроль зміни питомої поверхні дисперсних частинок карбонатного наповнювача здійснювався методом повітропроникності після зневоднення суспензії ацетоном. Досліджувалася питома поверхня карбонатної пилу $S = 1500 \text{ мм}^2/\text{г}$.

У межах першого інтервалу гідродинамічної обробки наповнювача (від 0 до 2 хвилин) спостерігався інтенсивний ріст його питомої поверхні, що свідчить про процеси деагрегації і диспергації, що обумовлюють зростання кількості частинок. Після 2 хвилин активації питома поверхня наповнювача не збільшувалася.

З метою інтенсифікації подрібнення наповнювачів спільно з водою карбонатною суспензією вводилася поверхнево-активна добавка С-3 в кількості 0,5% в перерахунку на суху речовину. Було встановлено, що введення ПАВ сприяє підвищенню стійкості суспензії до седиментації.

Результати дослідження та їх обговорення. Дослідження карбонатної складової показало наступне. При розгляді ЕМ - фотографій (рис. 1, 2) видно, що подрібненню піддаються тільки частки неправильної форми, розміри яких у вихідному матеріалі досягають 10-20 мкм і більше, тоді як дрібні частинки округлої форми залишаються практично незмінними (рис. 2).

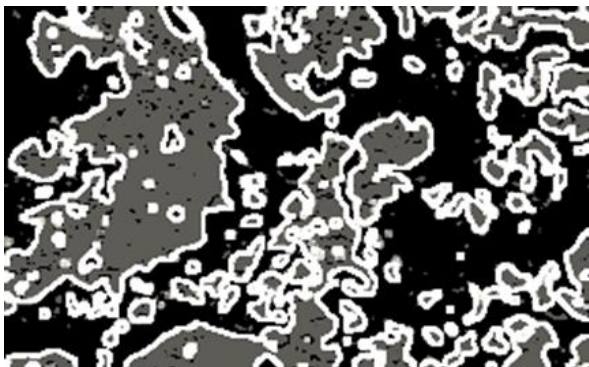


Рис. 1. ЕМ - фотографія вихідного карбонатного наповнювача

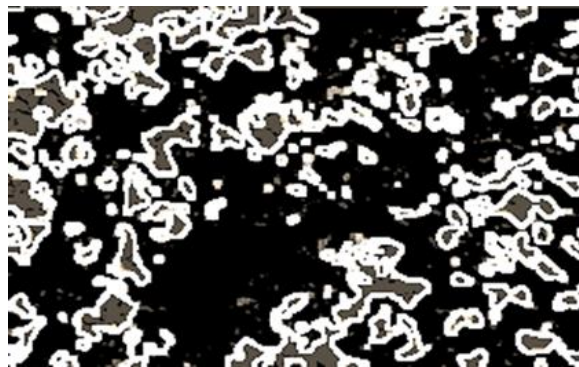


Рис. 2. ЕМ - фотографія активованого карбонатного наповнювача

Визначення фізико-хімічних характеристик цементного каменю проводилося методом рентгенографічного та диференційно-термічного аналізів.

Рентгенографічний аналіз здійснювався на дифрактометрі УРС-50 ІМ. За вершинами кутів відбиття розраховувалися міжплощинні відстані досліджуваних кристалічних зразків (рис. 3).

Диференційно-термічний аналіз здійснювався на дериватографі системи Ф. Паулік і Ж. Паулік, Л. Ердей. За допомогою цього методу вивчався фазовий склад досліджуваних зразків. Максимальна температура нагріву становила 1000°C , швидкість нагріву 10°C за хв. (рис. 4).

Дослідження карбонатоміських цементів за допомогою рентгенофазового аналізу не показали суттєвих відмінностей між пробами з активованою і неактивованою добавками (рис. 3). Відмінність в активності цементів імовірно пов'язана зі зміною морфології гідратних утворень і структури цементного каменю. Дослідження проб термографічного аналізу з активованою карбонатною складовою показали приріст вмісту гідросилікатів кальцію, який склав близько 7% за масою. Крім того, дериватограми відрізняються написанням ендотермічного ефекту при $190 - 200^\circ \text{C}$, який можна віднести до гідроалюмінатів кальцію (рис. 4).

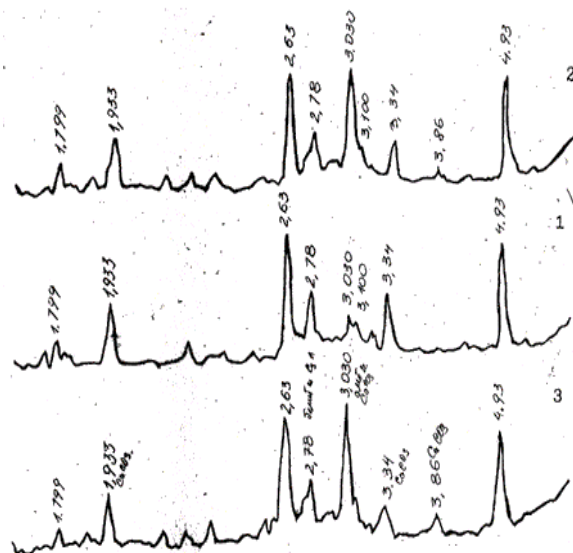


Рис. 3. Рентгенограми досліджуваних цементів: 1 – контрольний зразок; 2 – зразок з карбонатним наповнювачем; 3 – зразок з активованим карбонатним наповнювачем

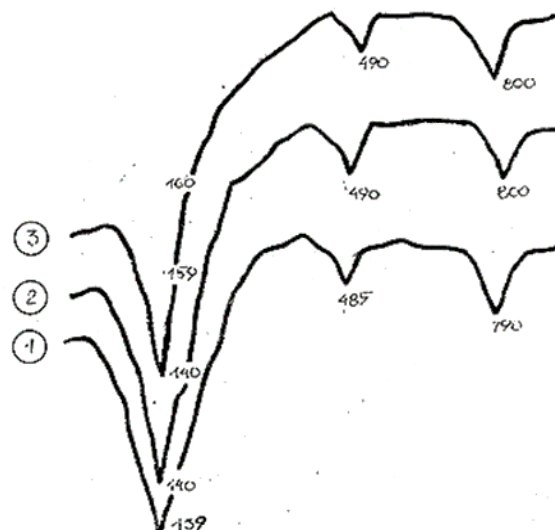


Рис. 4. Термограми цементного каменю: 1 – контрольний зразок; 2 – з активованою добавкою; 3 – з не активованою карбонатною добавкою

Однак присутність останніх та інших гідратних новоутворень і їх морфологія повинні добре фіксуватися за допомогою методу електронної мікроскопії (рис. 5 – 6).

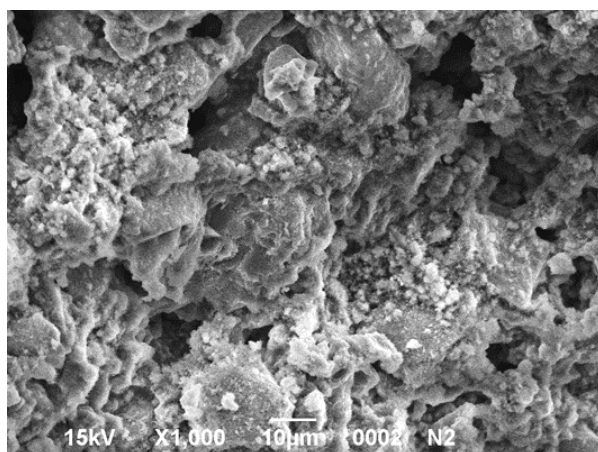


Рис.5. Зразок цементної пасти з неактивованим карбонатним наповнювачем

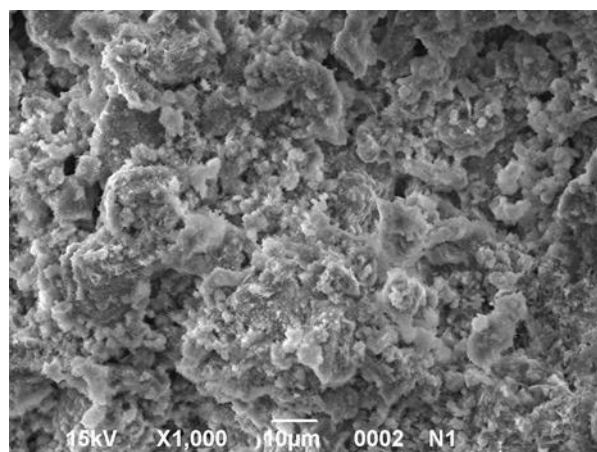


Рис.6. Зразок цементної пасти з активованим карбонатним наповнювачем

Введення до цементу карбонатної складової, яка не пройшла активацію, призводить до незначних змін в структурі цементного каменю.

Спостерігаються ті ж самі гідратні новоутворення, проте вони показують вже не тільки вихідні частинки цементу, а й зерна карбонату, серед яких великий відсоток крупних часток. За рахунок цього утворюється структура каменю з дещо ослабленими зв'язками між частинками системи, а це повинно позначитися і на синтезі міцності цементного каменю.

Однак слід зазначити, що при практично рівній частці портландіту у зразках за № 5 та №6, розміри кристалів набагато більші в пробах з необробленим карбонатом кальцію після 28 діб тверднення. Це негативно позначається на міцності, так як руйнування зразка відбувається швидше при наявності великих пластинчастих новоутворень.

Більш однорідна структура спостерігається в зразках з активованим карбонатом кальцію (рис. 6). Розміри кристалів набагато менші (порядку 5 мкм), що позитивно позначається на синтезі міцності цементного каменю. При проведенні досліджень проб в'язучого з активованим карбонатом кальцію було відзначено наявність пластинчастих гідратних новоутворень типу гідроалюмінату CaAH_{13} , спостерігаються гексагональні пластинки з гладкою поверхнею і гексагональні пластинки неправильної форми (рис. 5-6).

Висновки. 1. При гідродинамічній активації карбонатної суміші істотно збільшується питома поверхня дисперсного матеріалу. Показана доцільність введення в суспензію пластифікуючих добавок (С-3) з метою зниження ефекту агрегації карбонатної складової. Оптимальним часом активації є $t = 2$ хвилини.

2. Методом фізико-хімічного аналізу ДТА, РФА та електронної мікроскопії встановлено, що введення активованої карбонатної суспензії до складу в'язучого надає активуючий вплив на процеси гідратації цементного в'язучого. Це проявляється в отриманні більш однорідної щільної структури цементного каменю. При цьому відзначається підвищений вміст гідросилікатів кальцію і зміна морфології портландцементу в композиції, що твердне.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Юнг В. Н., Пантелеев А. С., Бутт Ю.М., Бубонин И. Г. О влиянии малых добавок известняка на качество портландцемента. *Цемент*. 1948, №3.
2. Грушко И. М., Ильин А. Г., Рашевский С. Г. *Прочность бетона на растяжение*. Харьков: изд-во ХГУ, 1973. 156 с.
3. Тимашев В. В., Кожемякин П. Г. Влияние добавок карбонатов кальция на процессы гидратации портландцемента. *Труды института МХТИ*. 1978. Выпуск №118. С.70-78.
4. Takemoto K., Uchikawa H. The pozzolanic reaction between clinoptilolite and portlandite: a time and spatially resolved IR study. *7th Intern. Congress of the Chemistry of Cement*, v. VI/ Theme IV, Paris. 1980. I-IV-2/1-2/29.
5. Uchikawa H., Hanahara S., Hirao H. Influence of microstructure on the physical properties of concrete prepared by substituting mineral powder for part of fine aggregate. *Cement and Concrete Research*. 1996. Vol. 26. P.101-111.
6. Hoshino S., Yamada K., Hirao H. XRD Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone. *Blended Cement Journal of Advanced Concrete Technology*. 2006. Vol. 4. № 3. P.357-367.
7. Sawicz Z., Heng S. S. Durability of concrete with addition of limestone powder. *Magazine of Concrete Research*. 1996. Vol. 48. P. 131-137.
8. Сивков С. П. Термодинамический анализ фазообразования при твердении карбонатсодержащих цементов. *Цемент и его применение*. 2008. №4. С.112-115.
9. Колбасов В. И. *Исследование влияния карбонатных пород на свойства цемента различного минерального состава*: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1960. 21 с.

REFERENCES:

1. Yung V. N., Panteleev A. S., Butt Yu.M., Bubonin I. G. O vliyaniy malyyih dobavok izvestnyaka na kachestvo portlandtsementa. *Tsement*. 1948, №3.
2. Grushko I. M., Ilin A. G., Rashevskiy S. G. *Prochnost betona na rastyazhenie*. Kharkov: izd-vo HGU, 1973. 156 s.
3. Timashev V. V., Kozhemyakin P. G. Vliyanie dobavok karbonatov kaltsiya na protsessy gidratatsii port-landtsementa. *Trudyi instituta MHTI*. 1978. Vyipusk #118. S.70-78.
4. Takemoto K., Uchikawa H. The pozzolanic reaction between clinoptilolite and portlandite: a time and spatially resolved IR study. *7th Intern. Congress of the Chemistry of Cement*, v. VI/ Theme IV, Paris. 1980. I-IV-2/1-2/29.
5. Uchikawa H., Hanahara S., Hirao H. Influence of microstructure on the physical properties of concrete prepared by substituting mineral powder for part of fine aggregate. *Cement and Concrete Research*. 1996. Vol. 26. P.101-111.
6. Hoshino S., Yamada K., Hirao H. XRD Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone. *Blended Cement Journal of Advanced Concrete Technology*. 2006. Vol. 4. № 3. P.357-367.
7. Sawicz Z., Heng S. S. Durability of concrete with addition of limestone powder. *Magazine of Concrete Research*. 1996. Vol. 48. P. 131-137.
8. Sivkov S. P. Termodinamicheskiy analiz fazoobrazovaniya pri tverdenii karbonat-soderzhaschih tsementov. *Tsement i ego primenenie*. 2008. № 4. S.112-115.
9. Kolbasov V. I. *Issledovanie vliyaniya karbonatnyih porod na svoystva tsementa razlich-nogo mineralnogo sostava*: dis. ... kand. tehn. nauk. M., 1960. 21 s.

10. Демина О. И., Деденева Е. Б., Костюк Т. А., Салия М. Г. Влияние механической активации микронаполнителей на формирование свойств бетонов. *Науковий вісник будівництва*. Харків: ХНУБА; ХОТВ АБУ, 2011. №63. С. 230- 233.
11. Салия М. Г. Выбор добавок-наполнителей для улучшения свойств бетона. *Науковий вісник будівництва*. Харків: ХНУБА; ХОТВ АБУ, 2010. № 57. С. 212-217.
12. Плугин А. А., Костюк Т. А., Салия М. Г., Бондаренко Д. А. Применение карбонатных добавок в цементных составах для гидроизоляционных и реставрационных работ зданий и сооружений. «Сборник научных трудов» МГСУ посвященный 90-летию ф-та ПГС. М., 2011. С. 224-227.
13. Chepurna S. M., Plugin A. A., Borziak O. S. Structure formation of the cement stone in the presence of fine-grained calcite. *20 Internationale Baustofftagung (20 Ibausil)*. Weimar, 2018. Band 2, P. 479-485.
14. Чепурная С.Н., Плугин А. А., Борзьяк О. С. Повышение коррозионной стойкости бетона транспортных сооружений добавкой высокодисперсного кальцита. *Науковий вісник будівництва*. Харків: ХНУБА; ХОТВ АБУ, 2018. № 91 (1). С. 292-298.
10. Dyomina O. I., Dedeneva E. B., Kostyuk T. A., Saliya M. G. Vliyanie mehanicheskoy aktivatsii mikronapolniteley na formirovanie svoystv betonov. *Naukoviy visnik budivnitstva*. Kharkiv: KhNUBA; HOTV ABU, 2011. № 63. С. 230- 233.
11. Saliya M. G. Vyibor dobavok-napolniteley dlya uluchsheniya svoystv betona. *Naukoviy visnik budivnitstva*. Kharkiv: KhNUBA; HOTV ABU, 2010. № 57. S. 212-217.
12. Plugin A. A., Kostyuk T. A., Saliya M. G., Bondarenko D. A. Primenenie karbonatnykh dobavok v tsementnykh sostavah dlya gidroizolyatsionnykh i restavratsionnykh rabot zdaniy i sooruzheniy. «Sbornik nauchnykh trudov» MGSU posvyaschennyiy 90-letiyu f-ta PGS. M., 2011.
13. Chepurna S. M., Plugin A. A., Borziak O. S. Structure formation of the cement stone in the presence of fine-grained calcite. *20 Internationale Baustofftagung (20 Ibausil)*. Weimar, 2018. Band 2. P. 479-485.
14. Chepurnaya S.N., Plugin A. A., Borzyak O. S. Povyishenie korrozionnoy stoykosti betona transportnykh sooruzheniy dobavkoy vyisokodispersnogo kaltsita. *Naukoviy visnik budivnitstva*. Kharkiv: KhNUBA; HOTV ABU, 2018. № 91 (1). S. 292-298.

Demina O. I., Dedenyova E. B., Bondarenko A. I., Kostyuk T. A., Saliya M. G. CHANGE OF MORPHOLOGY OF SILICATE COMPOSITIONS DURING INTRODUCTION ACTIVATED CARBONATE SUSPENSIONS. One of the solutions to the problem of obtaining effective and strong silicate composites of the dense structure is the use of carbonate waste as fillers. The work presents the results of an experimental study of the patterns of formation of the microstructure of a binder containing activated CaCO₃. The rheological properties and hydration processes of silicate composites in the presence of surfactants were determined. It is shown that the hydro-dynamic activation of the carbonate mixture significantly increases the specific surface area of the dispersed material. The expediency of introducing plasticizing additives (C-3) into the suspension in order to reduce the effect of aggregation of the carbonate component is shown. The optimal activation time is $t = 2$ minutes. The method of physicochemical analysis of DTA, X-ray diffraction and electron microscopy revealed that the introduction of activated carbonate suspension into the binder has an activating effect on the hydration of cement binder. This is manifested in obtaining a more homogeneous dense structure of cement stone. There is an increased content of calcium hydro silicates and changes in the morphology of Portland cement in the curing composition.

Key words: silicate systems, carbonate fillers, hydrodynamic activation, carbonate suspension, surfactant, electron microscopy, X-ray phase analysis, thermography analysis.