

*Досліджено вплив модифікаторів на процеси гідратації, фазо- і структуроутворення цементного каменю на ранніх стадіях твердіння. Встановлено вплив триполіфосфату натрію і комплексного модифікатора, що містить триполіфосфат натрію та суперпластифікатор, на змінення швидкості гідратації та мікроструктуру цементного каменю, показники властивостей і мікроструктуру низькоцементного корундового бетону*

*Ключові слова: низькоцементний бетон, кальційалюмінатний цемент, гідратація, модифікатор, аморфна фаза, кристалогідрати, мікроструктура*

*Исследовано влияние модификаторов на процессы гидратации, фазо- и структурообразование цементного камня на ранних стадиях твердения. Установлено влияние триполифосфата натрия и комплексного модификатора, содержащего триполифосфат натрия и суперпластификатор, на изменение скорости гидратации и микроструктуру цементного камня, показатели свойств и микроструктуру низькоцементного корундового бетона*

*Ключевые слова: низькоцементный бетон, кальцийалюминатный цемент, гидратация, модификатор, аморфная фаза, кристаллогидраты, микроструктура*

# ВПЛИВ МОДИФІКАТОРУ НА ТВЕРДІННЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ І ВЛАСТИВОСТІ ВОГНЕТРИВКОГО БЕТОНУ

**В. В. Пісчанська**

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: v\_peschanska@mail.ru

**Г. С. Войтюк**

Аспірант\*

E-mail: makaronchik2@yandex.ru

**Я. М. Пітак**

Професор, доктор технічних наук

Кафедра хімічної технології кераміки, вогнетривів, скла і емалей

Національний технічний університет

"Харківський політехнічний інститут"

вул. Фрунзе 21, м. Харків, Україна, 61002

E-mail: pyarn1@rambler.ru

\*Кафедра хімічної технології кераміки і вогнетривів

Національна металургійна академія України

пр. Гагаріна 4, м. Дніпропетровськ, Україна, 49005

## 1. Вступ

Реалізація стратегічного напрямку розвитку вогнетривкої галузі України щодо раціонального використання паливно-енергетичних і матеріальних ресурсів, спрямована на зростання об'ємів виробництва неформованих вогнетривів, до яких відносяться низькоцементні вогнетривкі бетони. Ефективне поєднання фізико-хімічних властивостей низькоцементних бетонів з високою адаптаційною здатністю до температурних умов експлуатації, суттєві техніко-економічні переваги використання мономіцних футеровок обумовили застосування цих бетонів практично на всіх переділах металургійного виробництва [1–4].

Низькоцементні бетони представляють собою багатоконпонентну композиційну систему і містять у речовинному складі зернистий та тонкодисперсний вогнетривкий заповнювач, кальційалюмінатний цемент з вмістом оксиду алюмінію понад 70 %, хімічні, мінеральні та органо-мінеральні добавки, які за рахунок дефлокуляції цементної складової та пластифікації бетонних мас забезпечують низьку водопотребу сумішей і необхідні реологічні властивості бетонних мас, сприяють їх ущільненню і формуванню міцної структури композиції в умовах твердіння і термічного нагріву [5].

Зважаючи на поліфункціональну дію дефлокулянтів та пластифікаторів актуальним завданням щодо подальшого удосконалення і розвитку технології вогнетривких бетонів з високим експлуатаційним ресурсом є спрямоване регулювання процесів фазо- та структуроутворення цементного каменю шляхом використання ефективних модифікуючих добавок.

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Прогрес у галузі матеріалознавства вогнетривких композиційних матеріалів на гідравлічних в'язучих сприяв поглибленню вивчення хімічних аспектів процесів гідратації кальційалюмінатних цементів, мінералогічний склад яких представлено моноалюмінатом кальцію  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (CA), діалюмінатом кальцію  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (CA<sub>2</sub>),  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>) і корундом [6–8]. Дослідженнями системи «кальційалюмінатний цемент – вода» встановлено, що швидкість утворення тих чи інших гідратних фаз:  $\text{C}_2\text{AH}_8$  ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{C}_2\text{AH}_8$  ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) і аморфної фази алюмогелю [9] або структур типу C–A–H [10], механізм їх подальшого перетворення у  $\text{C}_2\text{AH}_8$  і  $\text{C}_3\text{AH}_6$  ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) та гібсит  $\text{AH}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) [11, 12] визначається мі-

нералогічним складом цементу і його гідралічною активністю, водоцементним співвідношенням, рН дисперсійного середовища і температурою навколишнього середовища тощо.

Введення у бетонні суміші дефлокулюючих добавок суттєво змінює механізм та кінетику процесів гідратації клінкерних мінералів, що потребує визначення їх впливу на процеси гідратації кальційалюмінатних цементів і корегування вмісту модифікаторів для забезпечення реотехнологічних характеристик бетонних мас та заданих показників властивостей бетонів в процесі термічної обробки [7, 13, 14].

У практиці низькоцементних бетонів в якості регуляторів реологічних властивостей бетонних мас і речовин – учасників високотемпературного синтезу вогнетривких фаз використовують різноманітні хімічні добавки і мінеральні речовини: фосфати натрію [6, 15, 16], полікарбоксилатні ефіри [17], суперпластифікатори [15, 16, 18], реактивний глинозем [6, 19], мікрокремнезем [6, 13, 16, 20]. Із хімічних добавок найбільше поширення набув триполіфосфат натрію (ТПФН), який використовується як індивідуальний дефлокулянт, так і у складі гібридних модифікаторів [6–8, 13, 15, 16, 18, 21].

Дослідженнями процесів гідратації кальційалюмінатних цементів з добавкою ТПФН встановлено уповільнення розчинення клінкерних мінералів цементу внаслідок поверхневих реакцій та змінення співвідношення  $Ca^{++}:Al(OH)$  у розчині за рахунок утворення осаду фосфатів кальцію, які блокують розчинення мінералів та знижують швидкість гідратації. При цьому наявність у складі бетонних сумішей реакційних добавок (наприклад, мікрокремнезем) та температурні умови приготування бетонних мас і твердіння бетону, вимагають корегування кількості ТПФН у бік незначного його надлишку для запобігання рефлокуляції мас внаслідок утворення фосфатів кальцію [6–8]. Позитивний вплив ТПФН на міцність цементного каменю обумовлено утворенням в результаті хімічної реакції взаємодії між фосфат-іонами і алюмінатами кальцію клінкерних мінералів цементу алюмофосфатного гелю типу С–А–Р–Н, який знижує ефект конверсійних реакцій, ущільнює структуру та підвищує міцність цементного каменю на ранніх стадіях твердіння [22].

Доцільність використання гібридних модифікаторів, що містять триполіфосфат натрію, підтверджується покращенням реологічних властивостей бетонних мас та суттєвим зростанням механічної міцності бетону [13, 15, 16], що на думку авторів [13] обумовлено утворенням при гідратації кальційалюмінатних цементів у складі бетонів з обмеженою вологістю значної кількості наноструктур, які при висушуванні ущільнюються та утворюють міцний скелет, руйнування якого відповідає.

Але недостатня визначеність впливу гібридних модифікаторів на морфологічні особливості і характеристики наноструктур, що утворені з їх участю при гідратації кальційалюмінатних цементів, їх роль у формуванні мікроструктури низькоцементного бетону в умовах термічного нагріву обумовлюють необхідність проведення досліджень в цьому напрямку.

### 3. Ціль та задачі дослідження

Проведені дослідження ставили за мету визначити особливості процесів твердіння та структуроутворення цементного каменю з індивідуальним та комплексним модифікатором та формування в умовах термічної обробки структури низькоцементного корундового бетону, яка забезпечує покращення фізико-механічних властивостей композиту.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі: визначити вплив триполіфосфату натрію, суперпластифікатор та комплексного модифікатору на змінення характеру процесів тужавлення, фазо- і структуроутворення цементного каменю на ранніх стадіях твердіння при різних значеннях водоцементного співвідношення; встановити особливості формування мікроструктури термообробленого низькоцементного корундового бетону, що містить триполіфосфат натрію і комплексний модифікатор, у взаємозв'язку з фізико-механічними показниками властивостей бетону.

### 4. Дослідження впливу модифікаторів на процеси твердіння цементного тіста, мікроструктуру та властивості низькоцементного корундового бетону

Дослідження проводили з використанням кальційалюмінатного цементу «Gorkal-70» і модифікаторів – поверхнево-активних речовин (ПАР): триполіфосфату натрію (ТПФН), суперпластифікатору органічного походження С-3 («Поліпласт», Росія) і комплексного дефлокулянту, що містить ТПФН і С-3. Опосередковану оцінку впливу модифікаторів на кінетику твердіння цементу при водоцементному співвідношенні (В/Ц) 0,31, і 0,27 здійснювали за результатами визначення термінів тужавлення на приладі Віка, фіксуючи у часі глибину занурення у цементне тісто голки приладу. Визначення впливу модифікаторів на твердіння цементного каменю на ранніх стадіях проводили на зразках цементу з В/Ц 0,31, 0,27 і 0,2. Дослідження морфологічних особливостей частинок, фазового складу і структури цементного каменю проводили з використанням рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-3), електронної мікроскопії (електронний мікроскоп «РЭМ-106И») та інфрачервоної спектроскопії (спектрофотометр Spectrum One (Perkin Elmer). Експериментальні зразки бетону готували з бетонних сумішей, що містять 75 % електрокорунду фракції 6 – 0,063 мм (фр. 6–3 мм – 18 %, фр. 3 – 0,063 мм – 57 %) і 25 % матричного компонента (електрокорунд – 71 %, цемент – 29 %). Компоненти бетонної суміші зволожували до вологості 5,0–5,2 % і перемішували масу 4 хв. Добавки вводили водним розчином із розрахунку ТПФН – масу бетонної суміші, С-3 – на масу цементу. Експериментальні зразки-куби з ребром 50 мм виготовляли методом вібраційного формування, які після твердіння на повітрі протягом 3-х діб термообробляли при 110 °С (24 год) та при температурі 1550 °С (витримка 5 год). Дослідження мікроструктури бетону проводили з використанням поляризаційного мікроскопу (МИН-8). Визначення показників властивостей бетонних зразків: уявна щільність ( $\rho$ ), відкрита пористість ( $P$ ),

границя міцності при стиску ( $\sigma$ ) здійснювали згідно до вимог стандартів України.

Порівняльний аналіз результатів визначення термінів тужавлення цементного тіста (В/Ц 0,31) свідчить про значене прискорення часу початку тужавлення тіста у разі використання інактивного ТПФН та комплексного модифікатора (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив поверхнево-активних речовин на індекс розтікання та терміни тужавлення цементного тіста

№	Вид і кількість модифікатора, %		Терміни тужавлення, год.-хв.	
	ТПФН	С-3	початок	кінець
1	-	-	2-21 -	4-19 -
2	0,15	-	0-35 0-05	6-39 1-33
3	-	0,05	2-17 0-09	7-03 2-10
4	0,15	0,05	0-12 0-07	4-40 1-40

Примітка: чисельник - В/Ц 0,31; знаменник - В/Ц 0,27.

Закономірним є подовження часу кінця тужавлення модифікованого цементу, що обумовлено диспергуючою дією ТПФН та утворенням адсорбційних шарів на поверхні клінкерних мінералів, які уповільнюють процеси дифузії іонів гідроксидів та утворення кристалогідратів. Слід зазначити, що комплексний модифікатор у порівнянні з індивідуальною добавкою ТПФН та С-3 прискорює в 1,4–1,5 рази час завершення тужавлення. При зниженні В/Ц до 0,27 за рахунок дефлокулюючої дії модифікаторів і розрідження цементного тіста [23] за ступенем прискорювальної дії на терміни тужавлення, добавки можна розташувати у наступний ряд С-3 → комплексний модифікатор → ТПФН (табл. 1).

За експериментальними даними визначення швидкості тужавлення цементного тіста (рис. 1) виділено періоди, які відповідають глибині занурення у цементне тісто голки приладу Віка на 10 мм, 20 мм, 30 мм і 38–39 мм.

Перший період тужавлення цементного тіста (глибина занурення голки – 10 мм) характеризується різким підйомом кривих і при В/Ц 0,31 триває 196 хв.; 55 хв. і 20 хв. для цементу без добавок (рис. 1, крива 1), з добавкою ТПФН (рис. 1, крива 2) та комплексним модифікатором (рис. 1, крива 3) відповідно. Уповільнення процесів гідратації та тужавлення модифікованого тіста при В/Ц 0,31 відрізняє другий та третій періоди (рис. 1, криві 2 і 3), які відповідають глибині занурення голки на 20 мм і 30 мм. Присутність добавок ПАР призводить до зростання загальної тривалості цих періодів до 296 хв. і 215 хв., при практично однаковій швидкості їх протікання, внаслідок підвищення в'язкості гелеподібних новоутворень та зниження проникності адсорбційних шарів, що оточують зерна цементу та знижують швидкість процесів гідратації. На відміну від модифікованого цементу, другий та третій періоди тужавлення цементного тіста (рис. 1, крива 1) складають 30 хв. і

5 хв. відповідно. Кінцевий (четвертий) період тужавлення, також протікає у 1,7–1,8 разів швидше, ніж з добавками, що пов'язано з процесами кристалізації та підвищення концентрації новоутворень кристалогідратів, розвитку кристалізаційних контактів та формуванням кристалічного зростку. При зниженні В/Ц до 0,27 спостерігається скорочення тривалості першого періоду для цементного тіста з ТПФН на 36 хв. (рис. 1, крива 4) і з комплексним модифікатором – на 12 хв. (рис. 1, 5), що обумовлено прискореною дією ПАР на іонно-обмінні процеси та більш швидким розчиненням клінкерних мінералів. Значне зміння характеру кінетичних кривих тужавлення модифікованого цементного тіста спостерігається при зниженні В/Ц до 0,27 (рис. 1, криві 4 і 5). Незалежно від виду і кількості добавок ПАР тривалість першого і четвертого періодів тужавлення цементу однакова. У порівнянні з цементним тістом, що містить ТПФН, комплексний модифікатор сприяє скороченню другого періоду на 11 хв., але на 18 хв. подовжує тривалість третього періоду. Зіставлення термінів тужавлення (табл. 1) та тривалості періодів твердіння модифікованого цементу з різним В/Ц (рис. 1) свідчить про прискорення процесів тужавлення цементного тіста.

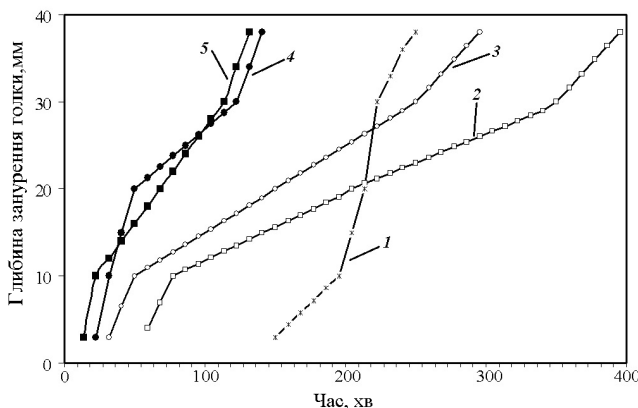


Рис. 1. Кінетика твердіння цементу: 1 – без добавок; 2, 4 – з ТПФН; 3, 5 – з комплексним модифікатором; 1, 2, 3 – В/Ц 0,31; 4, 5 – В/Ц 0,27

Результати визначення механічної міцності зразків цементного каменю на різних стадіях твердіння з В/Ц 0,31, 0,27 і віброформованих зразків з В/Ц 0,2 вказують на неоднозначний вплив модифікаторів на зміння механічної міцності (рис. 2).

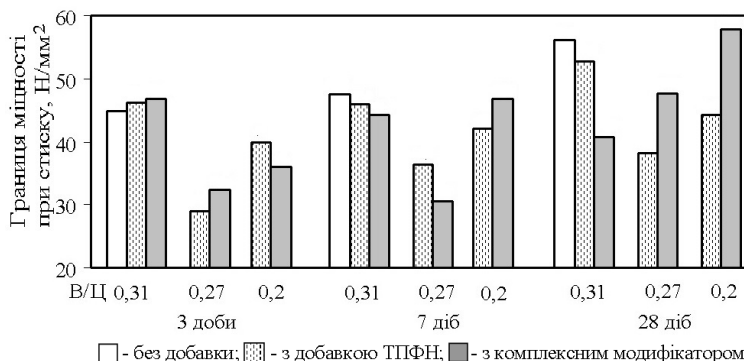


Рис. 2. Вплив В/Ц і модифікаторів на міцність зразків на різних стадіях твердіння цементного каменю

При В/Ц 0,31 міцність зразків із модифікаторами через 3 доби і 7 дб практично знаходиться на одному рівні в межах 44,4–47,5 Н/мм<sup>2</sup>, але через 28 дб міцність цементного каменю з комплексним модифікатором у 1,4 рази нижча, ніж у зразків із ТПФН і без модифікаторів. Зменшення В/Ц з 0,31 до 0,27 супроводжується зниженням механічної міцності модифікованого цементного каменю у віці 3 і 7 дб на 9,5–17,3 Н/мм<sup>2</sup>, а після 28 дб твердіння більш значне зростання міцності на 6,8 Н/мм<sup>2</sup> спостерігається для зразків з комплексним модифікатором. При подальшому зниженні В/Ц з 0,27 до 0,2 міцність зразків зростає на 3,6–16,3 Н/мм<sup>2</sup>, причому максимальне підвищення міцності на 11 Н/мм<sup>2</sup> і на 16,3 Н/мм<sup>2</sup> відповідає зразкам з ТПФН у віці 3 дб і з комплексним модифікатором у віці 7 дб.

За результатами рентгенофазового аналізу цементного каменю з В/Ц 0,31 і 0,2 у віці 3 дб (рис. 3) встановлено, що зниження В/Ц і введення модифікаторів змінює швидкість процесів гідратації та співвідношення вихідних мінералогічних фаз (СА – d(Å): 2,95, 2,73, 2,37, 1,92, 1,54; СА<sub>2</sub> – d(Å): 2,73, 2,51, 1,54; α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – d(Å): 3,48, 2,08, 1,74, 1,60, 1,40, 1,37), їх кристалогідратів (САН<sub>10</sub> – d(Å): 7,1, 3,4, 2,06, 1,94, 1,60; С<sub>2</sub>АН<sub>8</sub> – d(Å): 2,54, 2,36; С<sub>3</sub>АН<sub>6</sub> – d(Å): 2,57, 2,29, 2,03, 1,54), і аморфної фази (АН<sub>3</sub> – d(Å): 3,45, 2,37, 2,03, 1,79, 1,74, 1,68, 1,52, 1,45). При зниженні В/Ц інтенсивність піків вихідних фаз (СА, СА<sub>2</sub>) та САН<sub>10</sub> модифікованого цементу (рис. 3, лінії 2, 3, 4, 5) зменшується за рахунок утворення С<sub>2</sub>АН<sub>8</sub> і значної кількості АН<sub>3</sub>, причому більша дифузність дифрактограми зразку з комплексним модифікатором і В/Ц 0,2 (рис. 3, лінія 5) свідчить про утворення аморфних фаз, зокрема, САН і САНН, які неможливо ідентифікувати за методом рентгенофазового аналізу [22], проте їх присутність підтверджується ІЧ-спектроскопією.

За результатами ІЧ-спектроскопії (рис. 4) смуги поглинання в області частот 3680–3460 см<sup>-1</sup>, 2930–2850 см<sup>-1</sup>, 1640–1400 см<sup>-1</sup> відповідають валентним коливанням гідроксильних груп ОН, метиленових груп і деформаційним коливанням молекулярної води (Н–О–Н), а у діапазоні частот 1370–1420 см<sup>-1</sup> – карбонатним комплексам, що утворюються внаслідок адсорбції вуглекислоти і входять у структуру гідроалюмінатів кальцію [24]. ІЧ-спектри зразків мають смуги в діапазоні частот 900–1500 см<sup>-1</sup>, які характерні деформаційним коливанням зв'язків АlО–ОН в аломогелі Al(OH)<sub>3</sub>, а смуги в області частот 1000–1150 см<sup>-1</sup> та 600–700 см<sup>-1</sup> відповідають валентним та деформаційним коливанням зв'язків Al–O в алюмокисневому тетраєдрі [AlO<sub>4</sub>]. Область спектру 500–600 см<sup>-1</sup> представляє складні змішані комбінації зв'язків Al–O і Са–O характерні для Al–O–Са. Зіставлення інтенсивності, напівширини та ступеню дифузності смуг спектрів зразків свідчить про глибину проходження гідратаційних процесів. Так, більша інтенсивність і менша напівширина смуг зразків з добавками модифікаторів в області частот валентних коливань гідроксил-іону 3470–3680 см<sup>-1</sup> та смуга 1028 см<sup>-1</sup> (1027 см<sup>-1</sup>), смуги поглинання з частотами 3526 см<sup>-1</sup> і 3621 см<sup>-1</sup>, 3625 см<sup>-1</sup> (рис. 4, лінії 2 і 3), у порівнянні зі зразком без добавок (рис. 4, лінія 1) вказує на зростання кількості аморфної фази гідроксиду алюмінію. Смуга 960 см<sup>-1</sup> та смуги в області частот 1110–1211 см<sup>-1</sup> зразка з ТПФН відповідають коливанням групи PO<sub>4</sub><sup>3+</sup> і валентним коливанням

зв'язку Р–О (рис. 4, лінія 2 і 3). Смуги 533 см<sup>-1</sup> – 535 см<sup>-1</sup> у зразках модифікованого цементу (рис. 4, лінії 2 і 3) значно інтенсивніші, ніж у зразку без добавок (рис. 4, лінія 1), що свідчить про утворення аморфних структур типу С – А – Р – Н.

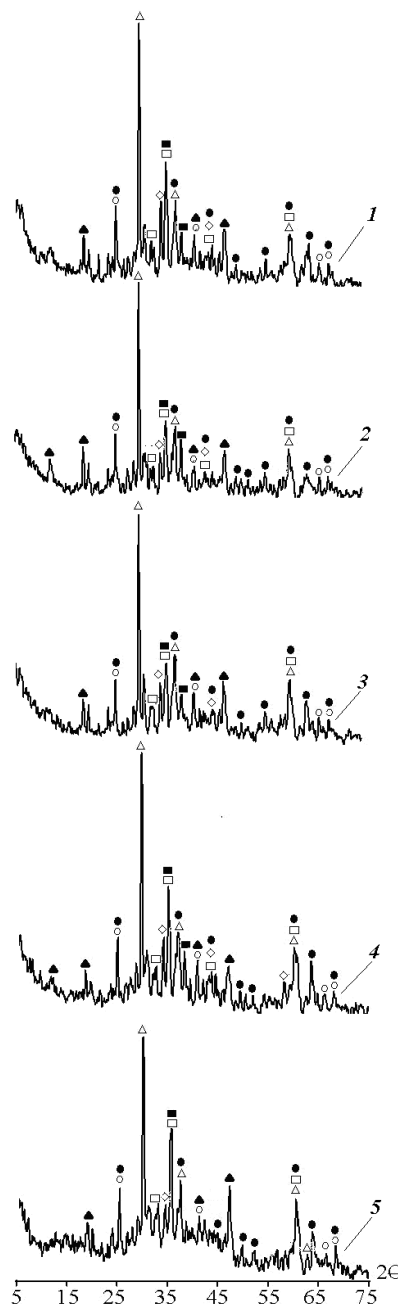


Рис. 3. Дифрактограми цементного каменю у віці 3 дб: 1, 2, 3 – В/Ц 0,31; 4, 5 – В/Ц 0,2; 1 – без добавки; 2, 4 – з ТПФН; 3, 5 – з комплексним модифікатором; ○ – α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; △ – СА; □ – СА<sub>2</sub>; ▲ – САН<sub>10</sub>; ■ – С<sub>2</sub>АН<sub>8</sub>; ● – АН<sub>3</sub>; ◇ – С<sub>3</sub>АН<sub>6</sub>

Електронно-мікроскопічні знімки зламу зразків модифікованого цементного каменю (В/Ц 0,2) у віці 3-х дб (рис. 5) ілюструють формування цеолітної структури, причому у разі модифікатору ТПФН (рис. 5, а) вона розподіляється по площині і характеризується новоутвореннями товщиною та довжиною



9–11 нм і 80–100 нм відповідно. Комплексний модифікатор надає структурам об'ємний, пухкий та більш щільний характер (рис. 5, б) з товщиною і довжиною новоутворень 5–8 нм і 66–100 нм, що пов'язано з переугрупованням полімерних структур молекул різної будови ТПФН і суперпластифікатору С-3.

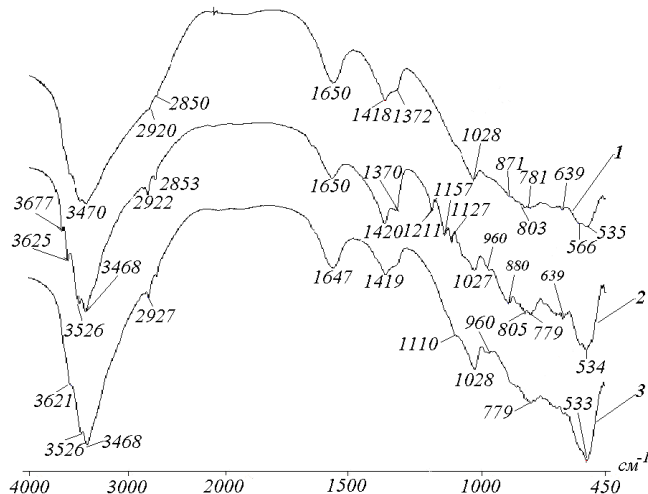
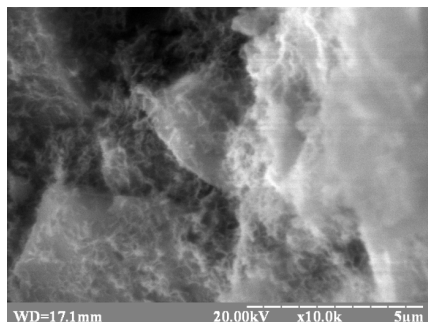
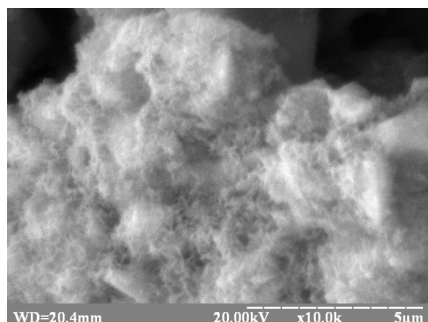


Рис. 4. ІЧ-спектри цементного каменю у віці 3-х діб:  
1 – без модифікатору (В/Ц 0,31); 2 – з ТПФН (В/Ц 0,2);  
3 – з комплексним модифікатором (В/Ц 0,2)



а



б

Рис. 5. Мікрофотографії цементного каменю: а – з ТПФН; б – з комплексним модифікатором

Особливості дії модифікаторів на мікроструктуру цементного каменю визначають їх вплив на змінення показників властивостей (табл. 2) та мікроструктуру низькоцементного корундового бетону після випалу (рис. 6). Використання комплексного модифікатору

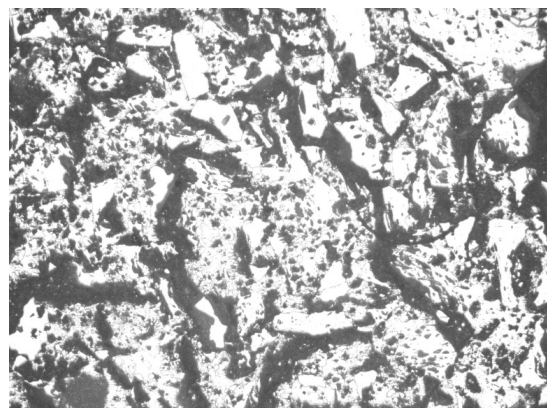
здійснює позитивний вплив на міцність бетону через 3 доби твердіння і після термічної обробки, але більш низькі значення відкритої пористості бетонних зразків забезпечуються при використанні індивідуального модифікатору ТПФН.

Таблиця 2

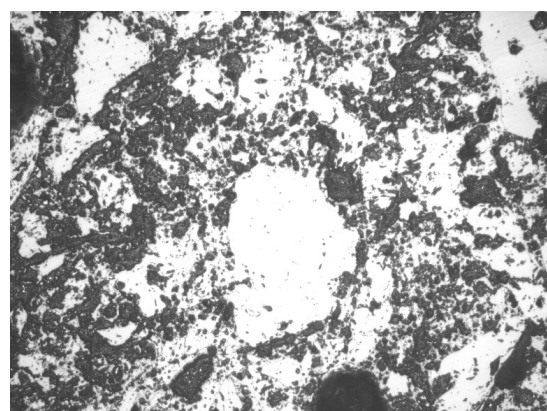
Вплив модифікаторів на властивості низькоцементного корундового вогнетривкого бетону

Вміст модифікатору, %		Границя міцності при стиску, Н/мм <sup>2</sup> , при твердінні протягом		Показники властивостей після термообробки		
ТПФН	С-3	1 доби	3 діб	П, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	σ, Н/мм <sup>2</sup>
0,15	-	20,5	30,8	11,91 12,88	3,19 3,37	39,5 146,7
0,15	0,05	18,7	38,6	12,35 13,68	3,24 3,33	47,3 185,9

Примітка: чисельник - температура 110 °С; знаменник - 1550 °С.



а



б

Рис. 6. Мікроструктура низькоцементного корундового бетону після випалу при 1550 °С (збільшення в 50 разів): а – з добавкою ТПФН; б – комплексною добавкою; чорне – пори

Мікроструктура бетону з добавкою ТПФН (рис. 6, а) представлена переважно дрібними капілярними мікротріщинами гіллястої форми шириною

50–90 мкм, та незначною кількістю ізольованих пор округлої форми розміром 90–180 мкм (місцями до 360 мкм). Між зернами кристалічних фаз спостерігаються сполучені пори шириною 180–270 мкм та щілиноподібні пори шириною 90–120 мкм. Бетон з комплексним модифікатором (рис. 6, б) відрізняє дрібнопориста структура, яка представлена однорідними за формою мікропорами розміром 18–90 мкм. Також спостерігаються крупні ізольовані пори округлої неправильної форми розміром 180–360 мкм, і декілька сполучених пор шириною 90–270 мкм. Більш дрібнопориста мікроструктура бетону з комплексним модифікатором (рис. 6, б) забезпечує підвищення механічної міцності корундового бетону на 39,2 Н/мм<sup>2</sup> у порівнянні з бетоном, що містить ТФПН (табл.2).

## 5. Висновки

Проведеними дослідженнями щодо впливу триполіфосфату натрію та комплексного модифікато-

ру, який складається з триполіфосфату натрію і суперпластифікатору С-3 органічного походження, на процеси тужавлення і твердіння, фазо- і структуроутворення цементного каменю на ранніх стадіях твердіння встановлено особливості просторової орієнтації та щільності наноструктур на поверхні гідратованих мінералів, які за рахунок перегрупування груп полімерних молекул триполіфосфату натрію і суперпластифікатору, суттєво змінюється щільність упаковки молекул в адсорбційному шарі, структуру і товщину поверхневого шару новоутворень на поверхні гідратованих фаз цементу, що визначає механічну міцність цементного каменю, властивості низькоцементного бетону та особливості його мікроструктури після високотемпературної термічної обробки.

Таким чином, дослідженнями показано можливість спрямованого регулювання процесів формування міцної структури низькоцементних бетонів шляхом використання комплексного модифікатору, який містить поверхнево-активні речовини, що суттєво відрізняються структурою молекул.

## Література

1. Примаченко, В. В. Алюмосиликатные низкоцементные бетоны для футеровок элементов металлургических агрегатов [Текст] / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина, Л. Н. Солошенко // Металлургия и горнорудная промышленность. – 2003. – № 5. – С. 64–66.
2. Егоров, И. В. Опыт эксплуатации неформованных огнеупорных материалов и изделий производства ООО «Кералит» в тепловых агрегатах черной металлургии [Текст] / И. В. Егоров // Новые огнеупоры. – 2006. – № 7. – С. 12–18.
3. Мигаль, В. П. Неформованные огнеупорные материалы для металлургической промышленности [Текст] / В. П. Мигаль, А. П. Маргашвили, В. В. Скурихин, Г. В. Русакова, П. Е. Алексеев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 4–5. – С. 27–33.
4. Мигаль, В. П. Неформованные огнеупоры, выпускаемые ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» [Текст] / В. П. Мигаль, В. В. Скурихин, В. В. Булин // Новые огнеупоры. – 2011. – №10. – С.11–14.
5. Пивинский, Ю. Е. Неформованные огнеупоры: справоч. изд. в 2 т. Т.1. Книга 1. Общие вопросы технологии [Текст] / Ю. Е. Пивинский. – М.: Теплоэнергетик, 2005. – 448 с.
6. Mathieu, A. Aluminous cement with high alumina content and chemical binders [Text] / A. Mathieu // The engineering and use of monolithic refractorie South Africa, 1993.
7. Parr, C. The effect of ambient temperature upon the placing properties of deflocculated castables [Text] / C. Parr, C. Revais, B. Valdelievre, A. Namba // Presented at TARJ Conference. Japan, 2000.
8. Parr, C. The effect of environmental temperature conditions on the rheology of deflocculated refractory castable [Text] / C. Parr, G. Assis, H. Fryda, M. Liyama, A. Borovsky // Presented at Annual de Materias Primas, Montaje y Maquinaria de Refractorios» organizado por ANFRE, 2010.
9. Nilforoushan, M. R. The Hydration Products of a Refractory Calcium Aluminate Cement at Low Temperatures [Text] / M. R. Nilforoushan, N. Talebiaan // J. Chem. Chem. Eng. – 2007. – V. 26. – N. 2. – P. 71–76.
10. Payne, D. R. The Nature of the gel phase in calcium aluminate cements, the microstructure and chemistry of cement and concrete [Text] / D. R. Payne, J. H. Sharp // Presented at Aberdeen. – Scotland, 1989.
11. Cuney, T. Chemical Preparation of the Binary Coumpouns in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System by Self Propagating Combustion Synthesis [Text] / T. Cuney // J. Amer. Ceram. Soc. – 1998. – V. 81. – N 9. – P. 2853.
12. Scrivener, K. L. Historical and Present Day Application of Calcium Aluminate Cements [Text] / K. L. Scrivener // In Proc. of the 11th International Conference on Calcium Aluminate Cement. Edinburgh. – Scotland, 2001.
13. Antonovic, V. A review of the possible applications of nanotechnology in refractory concrete [Text]. / V. Antonovic, I. Pundiene, R. Stonys, J. Cesniene, J. Keriene // Journal of civil engineering and management. –2010. – № 16(4) – P. 595–602.
14. Fryda, H. Relation between setting properties of low cement castables and interactions within the binder system (CAC-Fillers-Additives-Water) [Text] / H. Fryda, K. Scrivener, Th. Bier, B. Espinosa // J. Amer. Ceram. Soc. – 1997. – V. 3. – P. 1315–1323.
15. Пивинский, Ю. Е. О влиянии разжижающих добавок на реотехнологические свойства ВКВС боксита [Текст] / Ю. Е. Пивинский, Ю. Н. Ермак, А. В. Череватова, Н. А. Шаповалов // Новые огнеупоры. – 2003. – №5. – С. 91–97.
16. Кащеев, И. Д. Влияние различных ПАВ на свойства алюмосиликатного бетона [Текст] / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. – 2012. – № 7. – С. 29–31.

17. Хоммер, Х. Применение поликарбоксилатных эфиров в качестве дефлокулянтов в огнеупорных бетонах [Текст] / Х. Хоммер, К. Вутц, Й. Зайерль // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 12. – С. 43–47.
18. Кашеев, И. Д. Регуляторы реологических свойств неформованных огнеупоров [Текст] / И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. – 2005. – №9. – С. 44–48.
19. Пивинский, Ю. Е. Диспергирующие (дефлокулирующие) глиноземы. [Текст] / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. – 2004. – №3. – С. 29–38.
20. Myhre, B. Substitution of reactive alumina with microsilica in low cement and ultra low cement castables [Text] / B. Myhre, Aase M. Hundere // Part I: Properties Related to Installation and Demoulding. – 1997. – № 4/7. – P. 91–100.
21. Песчанская, В. В. Низкоцементный корундовый бетон с модифицированным матричным компонентом [Текст] / В. В. Песчанская, А. С. Макарова, Я. Н. Питак // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 3/4. – С. 16–21.
22. Report on Advanced civil engineering materials based on inorganic polymers [Электронный ресурс] / P. W. Brown, D. Shi, W. Ma, J. Bothe, E. Gruczcinski, J. Dumm, J. Gulick, R. Dudenhoefer // Washington. – 1993. Режим доступа: URL: <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a270837.pdf>.
23. Писчанська, В. В. Вплив поверхнево-активних речовин на дефлокуляцію аломінаткальцієвого цементу [Текст] / В. В. Песчанская, О. С. Наумов, І. В. Голуб, Г. С. Макарова, Я. М. Пітак // Вісник НТУ „ХПІ”. – 2011. – №48. – С. 72–77.
24. Кузнецова, Т. В. Глиноземистый цемент [Текст] / Т. В. Кузнецова, Й. Талабер. – М.: Стройиздат, 1988. – 272 с.

*Досліджуються фізико-механічні властивості гідроізоляційних покриттів проникної дії на основі шлакомісткого цементу, модифікованого добавкою природного цеоліту і комплексом солей-електролітів, які наносять на вологий бетон, проникають у поровий простір та підвищують його міцність, морозостійкість та водонепроникність у декілька разів. Розроблені матеріали відрізняються підвищеною довговічністю, зберігаючи експлуатаційні властивості протягом довгого часу*

*Ключові слова: гідроізоляційні покриття проникної дії, шлакомісткий цемент, природний цеоліт, солі електролітів*

*Исследуются физико-механические свойства гидроизоляционных покрытий проникающего действия на основе шлако-содержащего цемента, модифицированного добавкой природного цеолита и комплексом солей-электролитов, которые наносятся на влажный бетон, проникают в поровое пространство и повышают его прочность, морозостойкость и водонепроницаемость в несколько раз. Разработанные материалы отличаются повышенной долговечностью, сохраняя эксплуатационные свойства на протяжении долгого времени*

*Ключевые слова: гидроизоляционное покрытие проникающего действия, шлако-содержащий цемент, природный цеолит, соли электролитов*

УДК 691.175:666.96+541.1

## ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ПРОНИКАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ШЛАКОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕМЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ

**Е. К. Пушкарёва**

Доктор технических наук,  
профессор, заведующий кафедрой\*  
E-mail: [sribm\\_pushkarova@mail.ru](mailto:sribm_pushkarova@mail.ru)

**М. В. Суханевич**

Кандидат технических наук, доцент\*  
E-mail: [m.suhanevich@mail.ru](mailto:m.suhanevich@mail.ru)

**Е. В. Бондарь**

Ассистент\*

E-mail: [bkv\\_katrine@ukr.net](mailto:bkv_katrine@ukr.net)

\*Кафедра строительных материалов  
Киевский национальный университет  
строительства и архитектуры

пр. Воздухофлотский, 31, г. Киев, Украина, 03680

### 1. Введение

Известно, что проблема защиты массивных конструкций решается с использованием тонкослойных покрытий, которые наносятся на доступные места кон-

струкции и создают прочный слой, непроницаемый для воды и агрессивных сред. Широко используют цементосодержащие материалы, которые наносятся на поверхность разными способами: штукатурным, об-мазочным, инъекционным. К обмазочным покрытиям,