

## ВПЛИВ НАНОМОДИФІКАТОРІВ, ЗАСТОСОВАНИХ У НАДМАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЯХ, НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ, ОСНОВАНИХ НА ВІДХОДАХ МЕТАЛУРГІЙНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Шишкіна О. О.

### ВСТУП

Значний розвиток металургійної промисловості в Україні обумовлює утворення значної кількості промислових відходів, чималу частку яких складають доменні шлаки. В той же час доменні шлаки поділяються на гранульовані (швидко охолоджені) та відвальні (повільно охолоджені). Останні практично не знайшли застосування у промисловості будівельних матеріалів, зокрема у виробництві в'язучих речовин та бетонів.

Сучасні високоміцні в'язучі речовини – це комплексна суміш 5–10 різних мінеральних композицій. Взаємодії між ними можуть створювати різноманітність показників пластичності тіста в'язучого та міцності його каменю, що визначається морфологією, дисперсністю частинок та властивостями поверхні індивідуальних компонентів<sup>1</sup>. Однак усі види в'язучих, що отримали нині широкий науковий розвиток, основані на портландцементі, активність якого обмежена і, очевидно, сьогодні вичерпана. У той же час, давно відомий такий вид в'язучих, як шлаколузні<sup>2</sup>, активність яких, навіть без застосування спеціальних прийомів, що використовуються для підвищення міцності в'язучих на основі портландцементу, досягає 80 МПа. Недоліком шлаколузних в'язучих вважалася їхня підвищена деформативність, проте сучасні типи високоміцні в'язучих і бетонів на їх основі (наприклад, Reactive powder concretes – RPC) отримані на основі портландцементу також мають підвищену деформативність порівнянню з деформативністю шлаколузних в'язучих і бетонів на їх основі. Ще в середині двадцятого століття був відзначений ефект взаємодії між доменними гранульованими (швидко охолоджені) та відвальними (повільно охолоджені) шлаками було

---

<sup>1</sup> Korpa A., T. Kowald, R. Trettin. Hydration behaviour, structure and morphology of hydration phases in advances cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives. *Cement Concrete Research*. 2008. Vol. 38. № 7. Pp. 955–962.

<sup>2</sup> Глуховский В. Д., Пахомов В. А. Шлакощелочные цементы и бетоны. Киев : Будивельник, 1978. 183 с.

отримано так зване шлакошлямове в'язуче<sup>3</sup>, що є сумішшю доменного гранульованого шлаку з доменним відвальним шлаком, змішаною з водою. Активність цієї в'язучої речовини значно перевищує активність доменного гранульованого шлаку, змішаного з водою.

Відомі дослідження в галузі флоатації<sup>4</sup> показують, що залізовмісні мінеральні комплекси найбільш ефективно зв'язують органічні поверхнево-активні речовини (ПАР).

Наведені вище дані послужили основою наукової гіпотези, яка полягає в наступному: для управління процесами структуроутворення в'язучих систем необхідне застосування таких мінерально-органічних комплексів, які в залежності від будови неорганічного носія та органічного компонента, ступеня структурування води органічною складовою, будуть здатні модифікувати структуру продуктів гідратації в'язучих, сприяючи підвищенню швидкості гідратації та досягненню високої міцності затверділої системи. Найбільш прийнятними у цьому випадку є мінерально-органічні системи, мінеральна частина яких містить сполуки заліза, а органічна представлена вищими спиртами, ненасиченими вищими жирними кислотами, вуглеводнями або їх похідними.

Теоретичні дослідження, результатам яких присвячений розділ монографії, проводилися шляхом аналізу раніше визначених процесів формування структури і властивостей дисперсної системи на основі в'язучих речовин і води, структурованої наномодифікаторами, за відомими законами колоїдної хімії та фізико-хімічних механіка дисперсних систем.

В якості теоретичної основи використані фундаментальні положення: формування поверхні цементних частинок при подрібненні та помелі<sup>5</sup>, теорії мицелярного каталізу<sup>6</sup>, колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем<sup>7</sup>, ефекту надмалих доз<sup>8</sup>, континуальної концепції будови води та водних розчинів неелектролітів<sup>9</sup>, теорії структури водних розчинів електролітів і гідратації іонів<sup>10</sup>.

---

<sup>3</sup> Резниченко П. Т., Чехов А. П. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности. Днепропетровск : Проминь, 1973. 94 с.

<sup>4</sup> Годэн А. М. Флотация. М. : Госнаучлит по горному делу, 1959. 653 с.

<sup>5</sup> Ходаков Г. С. Тонкое измельчение строительных материалов. М., 1972. С. 239.

<sup>6</sup> Березин И. В., Мартинек К., Яцимирский А. К. Физико-химические основы мицелярного катализа. *Успехи химии*. 1973. 10. XLU. С. 1729–1756.

<sup>7</sup> Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л. : Химия, 1984. 368.

<sup>8</sup> Бурлакова Е. Б. Эффект сверхмалых доз. *Вестник Российской Академии Наук*. 1994. Т. 64(5). С. 425–431.

<sup>9</sup> Наберухин, Ю. И. Континуальная концепция строения воды и водных растворов неэлектролитов : дисс. ... д. х. н. : 02.00.04 / Юрий Исаевич Наберухин. Новосибирск, 1984. 292 с.

<sup>10</sup> Самойлов, О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. *Известия Академии наук. Серия химична*. 2008, № 9. С. 18–38.

# 1. Структурування води

## 1.1. Вхідні положення

Взаємодія розчинених речовин з водою, яка називається гідратацією, являє собою складний процес, особливо якщо розчиняються органічні сполуки. У молекулах деяких з них містяться полярні групи, здатні до утворення водневих зв'язків з молекулами води, і неполярна вуглеводнева частина, між якою та водою проявляється тільки дисперсійна взаємодія. У зв'язку із цим прийнято поділяти гідратацію на гідрофільну (взаємодія води з полярними групами) і гідрофобну (взаємодія води з неполярними групами).

Ступінь гідрофільної гідратації збільшується з підвищенням температури й зменшується при переході від розчинів у звичайній воді до розчинів у важкій воді. Гідрофобна гідратація характеризується тим, що розчинена речовина або її частина здійснюють на трансляційний рух молекул води гальмуючу дію й викликана тим, що частина простору розчину, що відповідає власному об'єму частинок розчиненої речовини, виявляється недоступним для молекул води. Цей ефект зростає зі збільшенням розміру частинок розчиненої речовини.

Гідрофільна й гідрофобна гідратації мають різний механізм. У першому випадку утворюються міцні зв'язки між молекулами води й функціональними групами розчиненої речовини. Це є основною причиною високої розчинності речовини у воді й упорядкування її структури в безпосередній близькості від молекул розчиненої речовини. Гідрофобність означає відсутність спорідненості певної речовини з водою. Проте, ця речовина в невеликих кількостях проникає в ажурну структуру води, викликаючи також упорядкування й ущільнення даної структури й, як наслідок, зміцнення зв'язків між молекулами води.

Слід зазначити ще одну властивість гідрофобної гідратації – зміна числа молекул води, що утворюють водневі зв'язки по сусідству із частинками розчиненої речовини. Це впливає на кислотність і основність зазначених молекул.

Відомо, що протяжна тривимірна молекулярна структура води виникає лише в тому випадку, якщо будуть виконані одночасно наступні умови:

- 1) молекули розчиненої речовини повинні мати здатність утворювати міцні водневі зв'язки;
- 2) цих зв'язків повинно бути не менше чотирьох на одну молекулу речовини;
- 3) геометричні розміри молекул розчиненої речовини не повинні суперечити оптимальним напрямкам водневих зв'язків.

Рідка вода, за найбільш прийнятою моделлю<sup>11</sup>, складається з областей певної будови, званих кластерами (рис. 1), до складу яких можуть входити так звані «клатрати» – деякі об'єми кластерів зайняті газами, або іншими речовинами.



**Рис. 1. Модель структури води**

Розчинення у воді будь-якої речовини супроводжується зміною її структури. Вплив на водне середовище негативних і позитивних іонів електролітів і нейтральних молекул неелектролітів істотно різниться.

Відповідно до викладеного, наномодифікатори структури води поділяються на гідрофобні та гідрофільні.

### **1.2. Механізм взаємодії води з неелектролітами**

При додаванні до води неелектроліту (гідрофобного наномодифікатора) первинна структура води за рахунок механізму гідрофобної гідrataції стабілізується та зміцнюється.

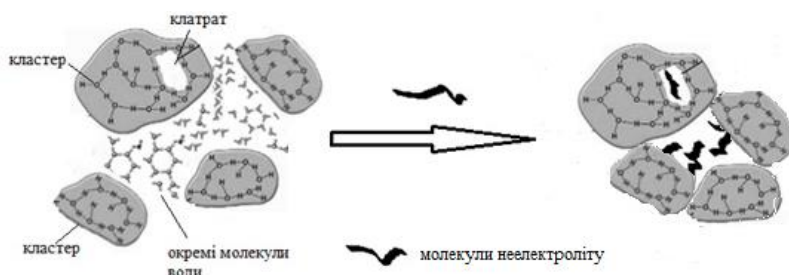
Означений процес відбувається за рахунок специфічної сорбції молекул води біля поверхні молекули неелектроліту, де виникає надлишковий негативний заряд, що змінює орієнтацію дипольних молекул води. Результатом цього процесу є зміна рівноваги в дисоціації кислотних і основних груп, що приводить до підсилення близькодійючих зв'язків між молекулами води біля молекули неелектроліту і утворенню надлишкової кількості активних іонів  $H^+$ .

---

<sup>11</sup> Захарова Л. Я., Коновалов А. И. Упрямолекулярные системы на основе катионных поверхностно-активных веществ и дифильных макроциклов *Коллоидный журнал*. 2012. Т. 74. № 2. С. 209–221.

Доказом припущення про усунення рухомої рівноваги в дисоціації молекул води є зміна величини питомої електропровідності.

Так як ван-дер-ваальсові контакти «вода-неелектроліт» значно менш вигідні, ніж взаємодія «вода-вода», відбувається виштовхування молекул неелектроліту з сітки молекул води (або, з іншого боку, навпаки – відштовхування молекул води від молекул неелектроліту). В наслідок цього молекули неелектроліту розподіляються рівномірно в об'ємі сітки молекул води, формуючи клатрати. Навколо неелектроліту в клатраті формується порожнина (рис. 2).



**Рис. 2. Структурування води неелектролітом**

Таким чином, в наслідок введення неелектроліту у воду, в системі утворюється мікрофаза – кластери з молекул води, з'єднаних сильними водневими зв'язками, слабкі Н-зв'язки на поверхні яких (на внутрішній поверхні клатратів) заміщені на Н-зв'язки «вода – неелектроліт».

Відомі факти про те, що об'єм розчину у воді певних органічних неелектролітів менше суми вихідних об'ємів змішаних води та неелектроліту, підтверджують, що до певної концентрації, молекули неелектроліту розташовуються в порожнинах між кластерами води, тобто в клатратах.

### **1.3. Механізм взаємодії води з амфіфільними речовинами**

Зовсім інші процеси виникають у розчині під дією іншого виду гідрофобних наномодифікаторів – амфіфільних речовин. У цьому випадку структура води знає досить істотних змін, аж до повного її руйнування й створення нової структури – структури розчину.

Поява у воді іонів, на які розкладається амфіфільна молекула певної речовини, приводить до двох взаємно протилежних змін структури води. Вплив поля іона порушує впорядкованість молекул, характерну для чистої води. Цей ефект упорядкування пов'язаний зі збільшенням ентропії. З іншого боку, дія поля іона орієнтує молекули

води в цьому полі й приводить до впорядкованого розміщення їх навколо іона, що супроводжується зменшенням ентропії. Перевага одного із двох ефектів визначає знак зміни ентропії, що характеризує стан досліджуваної системи.

Деякі іони амфідільної молекули (наприклад, іони натрію), які міцно зв'язують воду, сповільнюють обмін між найближчими молекулами води.

Великі гідрофобні іони амфідільної речовини також викликають упорядкування структури води. Розчинність органічних електролітів, якими є, у першу чергу, амфідільні речовини, у значній мірі лімітується зростанням ентропії, що відбувається внаслідок упорядкування структури води при їхньому розчиненні.

Відповідно до концепції професора О. Я. Самойлова<sup>12</sup> щодо найменш можливої зміни структури води при утворенні розчину, структура розведеного водяного розчину електроліту може розглядатися як структура води, змінена присутністю іонів, що гідратуються. При цьому частка власної структури води в розчині в порівнянні із чистою водою завжди менше, незалежно від виду гідратації іонів (за винятком випадку гідрофобної гідратації), хоча, в окремих випадках (позитивна гідратація) загальна впорядкованість розчину може бути вище, ніж у розчинника.

В даному випадку, як і при застосуванні неелектролітів, утворюються клатрати, які містять гідрофобну частину молекули амфідільної речовини, навколо якої в клатраті також сформується порожнина (рис. 3). Гідрофільна ж частина молекули амфідільної речовини «занурюється» в водяну сітку Н-зв'язків. Навколо гідрофільної частини молекули амфідільної речовини, як і навколо її гідрофобної частини відбувається ущільнення молекул води, що призводить до підвищення міцності Н-зв'язків. Але в першому випадку це відбувається за рахунок гідрофільної гідратації, а у другому – гідрофобної.

Тобто гідрофобні наномодифікатори, виступають в якості стабілізаторів процесів самоорганізації водної системи. Означений висновок узгоджується з висновками, отриманими в роботі<sup>13</sup>.

При взаємодії води одночасно з різними видами гідрофобних наномодифікаторів, утворюється макрофаза – кластери з молекул води, з'єднаних сильними водневими зв'язками. До складу кластерів входять клатрати, що містять або неелектроліти, або вуглеводневі радикали

---

<sup>12</sup> Самойлов, О. Я. Структура водних розчинів електролітів і гідратація іонів. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2008, 9. С. 18–38.

<sup>13</sup> Зацепина, Н. Г. Физические свойства и структура воды. М. : Изд. МГУ, 1987. С. 170.

амфіфільної речовини, або її іони, а також порожнини. Навколо клатратів відбувається концентрація молекул води і, як наслідок, підсилення Н-зв'язків.

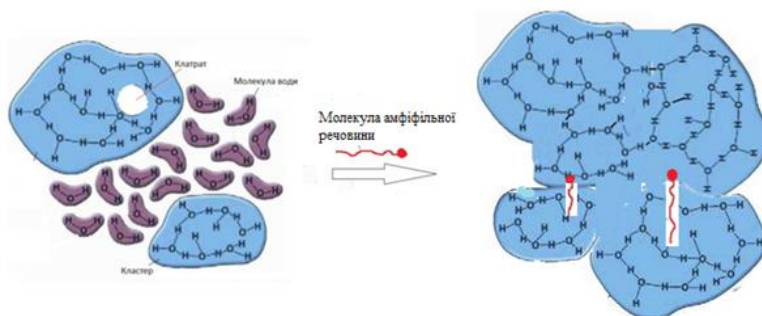


Рис. 3. схема стабілізації структури води амфіфільною речовиною

#### 1.4. Механізм взаємодії води з гідрофільними наномодифікаторами

Відбувається за тією ж схемою, що і гідрофобними наномодифікаторами, але у цьому випадку в водяних кластерах утворюються клатрати, які містять молекули гідрофільної речовини і не містять порожнин.

#### 1.5. Механізм взаємодії води з міцелами поверхнево-активних речовин

Відбувається за наведеною вище схемою. У даному випадку в якості наномодифікатора застосовуються звичайні міцели, або міцели, наповнені різними речовинами, які мають нанорозміри, у тому числі фуллероїдними нанотрубками<sup>14</sup>, мікрокремнеземом<sup>15</sup>, частинками різних металів<sup>16</sup> і т. п. Дане положення ґрунтується на результатах досліджень<sup>17, 18, 19</sup>. В даному випадку процес взаємодії води з міцелами

<sup>14</sup> Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Староверов В. Д. Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами. *Инженерно-строительный журнал*. 2009. № 1, С. 40–44.

<sup>15</sup> Марущак У. Д. Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі: дис. ... доктор техн. наук. Львів, 2019. 432.

<sup>16</sup> 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.

<sup>17</sup> Там само.

залежить від їх виду («прямих» або «зворотних») і відбувається за механізмом або гідрофобної, або гідрофільної гідратації. Міцелярний же каталіз<sup>20</sup>, що певно відбувається, не несе визначної ролі через незначну концентрацію міцел. Але хімічна активність речовин, які знаходяться в міцелах, наприклад, полімерів, може призвести до збільшення ефекту міцелярного каталізу.

### **1.6. Механізм структурування води при надмалій концентрації наномодифікаторів**

В наслідок взаємодії води з наномодифікаторами відбувається структурування води. Такими наномодифікаторами є: неелектроліти, гідрофобні колоїдні поверхнево-активні речовини, які мають лінійну або близьку до неї структуру молекул, гідрофільні поверхнево-активні речовини, які мають лінійну або близьку до неї структуру молекул, міцели поверхнево-активних речовин, в тому числі наповнені, і т. п.

Загальним для всіх схем структурування води усіма наномодифікаторами є те, що в водних системах, які містять наномодифікатор, формуються супрамолекулярні домени – гігантські кластери структурованої води розміром декілька сотень нанометрів (від 100 до 350 нм.), що складаються з молекул води (за даними<sup>21</sup> – до 912 молекул) та містять клатрати наповнені наномодифікатором або його складовими.

При розведенні, такі молекулярні кластери стають в 5–10 разів більше, ніж в початковому розчині, що підтверджується результатами досліджень Гекклера і Самала<sup>22</sup>. Це збільшення не лінійне і залежить від вихідної концентрації наномодифікатора – чим більше розбавлений розчин спочатку, тим більші агрегати утворюються при його розведенні.

Наявність у воді кластерів також підтверджується результатами роботи<sup>23</sup>, де встановлено, що у водному середовищі з нанодомішкою можливе існування стійкого структурного стану рідкого середовища у вигляді водних асоціацій (кластерів), які продовжують фрактально-спектральний ряд об'єкта, що розчиняється. Інакше кажучи, в таких

---

<sup>18</sup> Шишкіна О. О. Міцелярний каталіз в технології бетонів нового покоління. Кривий Ріг : КНУ, 2016. 300 с.

<sup>19</sup> Зенин С. В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды. *Журнал физ. химии*. 1994. Т. 68. С. 634–641.

<sup>20</sup> Шишкіна О. О. вказана праця.

<sup>21</sup> Зенин С. В. вказана праця.

<sup>22</sup> Gekker K., Samal S. *Chemical Communications*, 2001. P. 2224.

<sup>23</sup> Шелохвостов, В. П., Чернышов В. Н. Методы и средства контроля конденсированных сред, содержащих наноструктурные компоненты. *Вестник ТГТУ*. 2007. Т. 13, № 21 С. 60.



кластерах набір стійких енергетичних рівнів буде відповідати спектральним характеристикам хімічної речовини, яку розчинено.

При супермалих концентраціях наномодифікатора, його розчин у воді, згідно з положеннями фізичної і колоїдної хімії, являє собою «вільну» дисперсну систему, частинки дисперсної фази якої не здійснюють вплив одну на одну.

При певній супермалій концентрації наномодифікатора – орт в системі «вода – наномодифікатор» області впливу частинок наномодифікатора розмикаються, але утворена суцільна фрактальна сітка структурованих Н-зв'язків, яка і забезпечує специфічні властивості цієї системи ще зберігається<sup>24, 25</sup>. Концентрація орт наномодифікатора відповідає межі існування «вільної» дисперсної системи. Тобто у даному випадку уся вода в усьому об'ємі структурована.

При концентрації наномодифікатора величиною більше орт відбувається утворення об'ємів води, на які здійснюють вплив декілька частинок наномодифікатора, проявляється взаємний вплив частинок наномодифікатора одна на одну. тобто дисперсна система «вода – наномодифікатор» переходить з «вільної» у «зв'язану», де відбуваються зовсім інші механізми впливу частинок наномодифікатора одну на одну та на воду.

У воді всі молекули пов'язані між собою водневими зв'язками, але в місцях контакту з органічною фазою утворюється шар молекул води з вільними ОН-групами, які можуть каталізувати широке коло органічних реакцій<sup>26</sup>. В наслідок означеного ефекту в об'ємі води збільшується кількість протонів  $H^+$ , тобто результатом впливу наномодифікаторів органічного типу, які застосовані у надмалих дозах, є «підкислення» отриманої структурованої водної системи, що сприятливим чином позначається на процесах гідратації і формуванні структури каменю затверділого в'язучого.

У такій системі існує три типи сил Лондона – Ван-дер-Ваальса:

- 1) взаємодія дипольних моментів;
- 2) поляризуюча дія постійного диполя однієї молекули на іншу;
- 3) сили квантово-механічної природи.

---

<sup>24</sup> Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Староверов В. Д. Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами. *Инженерно-строительный журнал*, 2009. № 1. С. 40–44.

<sup>25</sup> Максимюк Л. М., Антонченко В. Я., Сирова Г. О., Чекман І. С. Біофізичні властивості водних систем і механізми дії лікарських засобів. *Науковий вісник НМУ ім. Богомольця*. 2012. № 3. С. 87–92.

<sup>26</sup> Иванцова М. Н., Токарева М. И., Миронов М. А. Многокомпонентный синтез гетероциклических соединений на границе раздела фаз. *Химия гетероциклических соединений*. 2012. № 4. С. 626–645.

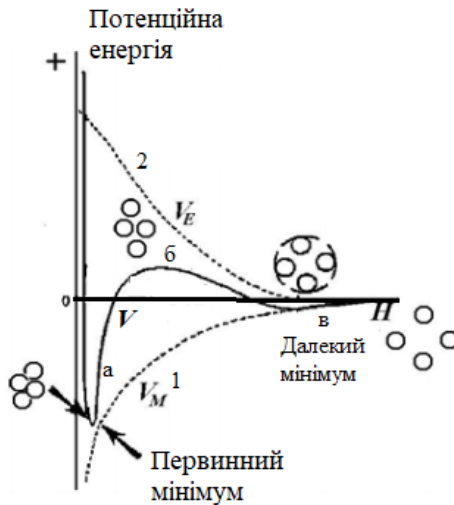
Ці сили пов'язані з тим, що в атомах внаслідок руху електронів виникають дипольні моменти, які вчиняють в просторі коливання. Коливальний диполь одного атома поляризує інший атом, в результаті виникає взаємне притягання.

Сили Лондона – Ван-дер-Ваальса, що виникають при взаємодії колоїдних частинок внаслідок адитивності дисперсійних сил взаємодії між частинками, проявляється на значних відстанях.

Величина сили Лондона – Ван-дер-Ваальса відповідно до теорії ДЛФО визначається з рівняння

$$U_{pp} = \frac{64c_0RT}{\kappa} \operatorname{th}^2\left(\frac{ze\phi_0}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa h_l) - \frac{A_H^*}{12\pi h_l^2}, \quad (1)$$

На рис. 4 дана графічна інтерпретація рівняння (1).



**Рис. 4. Залежність енергії тяжіння і відштовхування від відстані між молекулами:**

- 1 – енергія притягання; 2 – енергія відштовхування;
- 3 – сумарна енергія

Як видно з рисунка, при малих відстанях між колоїдними частинками наномодифікатора превалюють сили притягання (ділянка *a* кривої *V* на рис. 4). На відносно великих відстанях також превалюють сили тяжіння (ділянка *в* кривій *V* на рис. 4). На середніх відстанях  $\sim 100$  нм

(ділянка *b* кривої *V* на рис. 4) можуть превалювати сили відштовхування при відносно великій товщині дифузного шару.

Теоретичний розрахунок показує, що якщо глибина далекого мінімуму (ділянка *e* на кривій *V* на рис. 4) велика, то частинки наномодифікатора не можуть покинути потенційної ями і залишаються фіксованими на відстані, яка відповідає цьому мінімуму незалежно від висоти потенційного бар'єру.

Такий стан частинок наномодифікатора є рівноважним. Тому вони не розходяться і не зближуються, продовжуючи своє існування і переміщаючись у вигляді пари. До такої пари приєднуються інші частинки наномодифікатора, утворюючи більш складні агрегати на основі тієї ж «далекої» взаємодії. При цьому кожна частинка зберігає свою індивідуальність, а система в цілому свою дисперсність на відміну від коагуляції, пов'язаної з «ближньою» взаємодією.

Результати розрахунків, і зокрема існування далекого мінімуму, передбачене теорією ДЛФО, були підтверджені експериментально. Результати експерименту підтвердили висновок про можливість утворення агрегатів з відносно високою стійкістю. При певній концентрації дисперсної фази в зв'язку з фіксацією частинок на відстані, що відповідає далекому мінімуму енергії, утворюється повністю структурована система.

Відомо<sup>27</sup>, що у водних розчинах спиртів (етанол, метанол, ізопропанол, пропанол, третинний бутанол і ін.) при мольних концентраціях  $x \sim 0.05$  спостерігається вузький пік інтегральної інтенсивності світлорозсіювання (аномальний пік). Його параметри істотно відрізняються від аналогічних для більш звичного максимуму світлорозсіювання, що спостерігається при  $x \sim 0.5^{21}$  і описуваного квазітермодинамічною теорією флуктуацій<sup>28</sup>. Так, половина ширини аномального піку, розглядається як функція концентрації, приблизно на порядок менше, ніж у «нормального» піку, а максимальне значення інтенсивності, навпаки, приблизно на порядок більше.

На думку<sup>29</sup>, додатковий максимум в області малих концентрацій є наслідком кластеризації розчину, ініційованої утворенням сильних

---

<sup>27</sup> Тевяшев А. Д., Шитиков Е. С. О возможности управления свойствами цементобетонов с помощью наномодификаторов. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2009. № 4/7(40). С. 35–40.

<sup>28</sup> Гранковский, И. Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах. Киев: Наукова думка 1984. С. 300.

<sup>29</sup> Coumes C. C. D., Dhoury M., Champenois J. B., Mercier C., Damidot D. Physicochemical mechanisms involved in the acceleration of the hydration of calcium sulfoaluminate cement by lithium ions. *Cement and Concrete Research*. 2017. V. 96. P. 42–51.

водневих зв'язків між молекулами спирту і води. Так в розчині «вода-гліцерин», енергія водневих зв'язків між молекулами води ( $\sim 0.14$  eV) і між молекулами гліцерину ( $(0.22-0.29)$  eV) виявляються менше, ніж енергія зв'язку між молекулами гліцерину і води ( $> 0.32$  eV), що є необхідною умовою утворення кластерів в системі. Тобто кластер являє собою комплекс з декількох молекул гліцерину і приблизно десяти молекул води. Розмір (радіус) такого кластера становить  $\sim (5-7)$  А. В певній області концентрацій його можна розглядати як псевдочастинку.

Таким чином, під дією наномодифікаторів, розташування молекул води, їх конформації змінюються, що призводить до утворення флуктуацій молекул води, між якими проявляються міжмолекулярні сили. Ці сили сприяють утворенню просторових сіток, що носять назву флуктуаційних сіток.

## **2. Експериментальне підтвердження теоретичних положень**

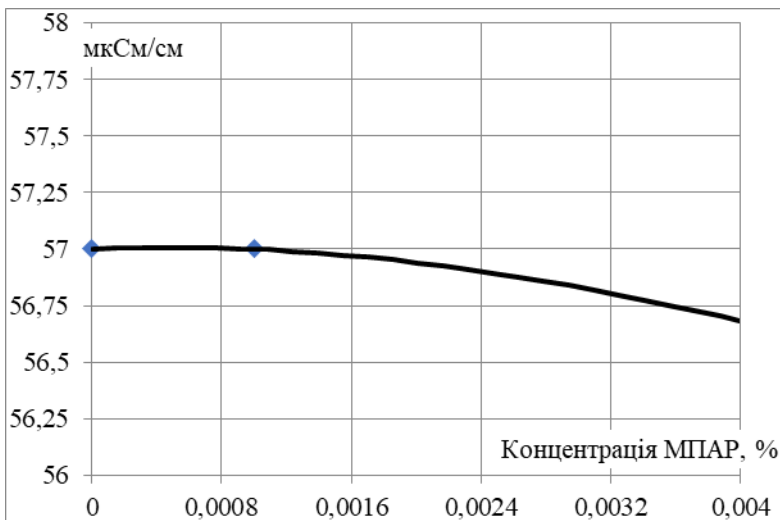
Підтвердження теоретичних положень, означених вище, були здійсненні на прикладі застосування аліфатичної гідрофобної колоїдної поверхнево-активної речовини (МПАР) – олеату натрію. Суспензії МПАР готувалися на основі дистильованої води. Приготування досліджуваних суспензій проводилося шляхом розведення найбільш концентрованої суспензії. З метою дослідження зміни властивостей отриманих водних суспензій наномодифікатора були виконані вимірювання водневого показника рН, питомої електропровідності та висоти меніска в капілярі.

В результаті проведених дослідів встановлено. На певному інтервалі зміни концентрації МПАР (від  $10^{-3}$  до  $10^{-6}$  мас. %) практично не відбувається зміни питомої електропровідності системи та величини рН (рис. 5, 6).

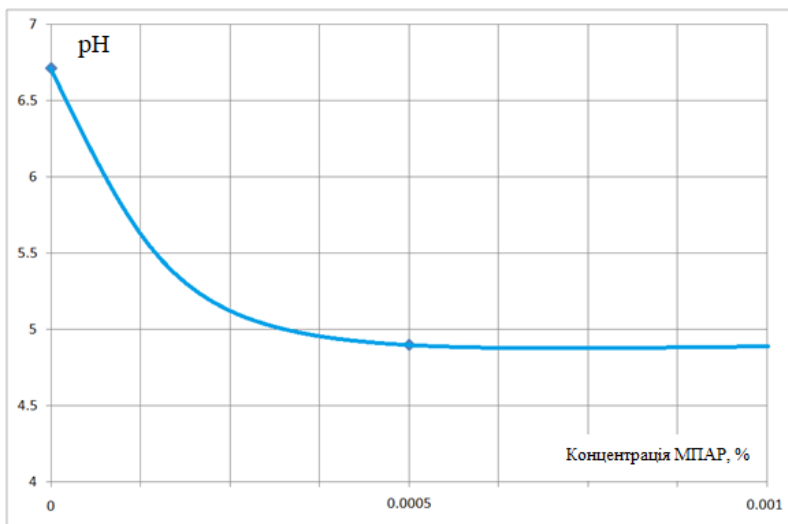
У той же час зменшується висота меніску води в капілярі (рис. 7)

Окрім того, визначено вплив концентрації наномодифікаторів (гліцерину та олеату натрію) на міцність каменю затверділого в'язучого (рис. 8, 9).

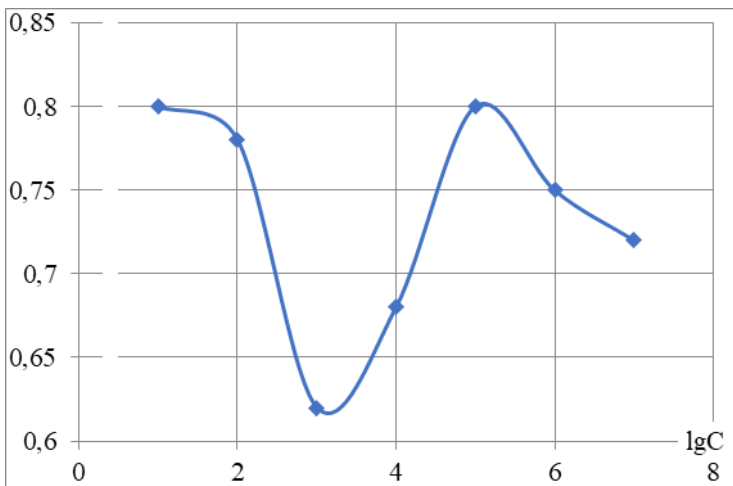
Усе це підтверджує зміну структури води, яка відбувається під впливом застосованого наномодифікатора. Крім того, наявність декількох додаткових максимумів відносної міцності каменю в'язучого дає привід припускати, що далекого мінімуму (рис. 4) може бути декілька.



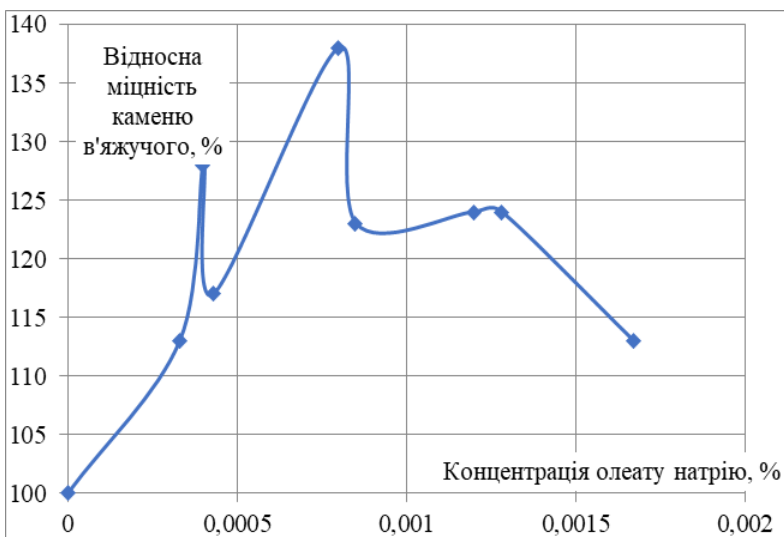
**Рис. 5. Залежність питомої електропровідності від концентрації МПАР у воді**



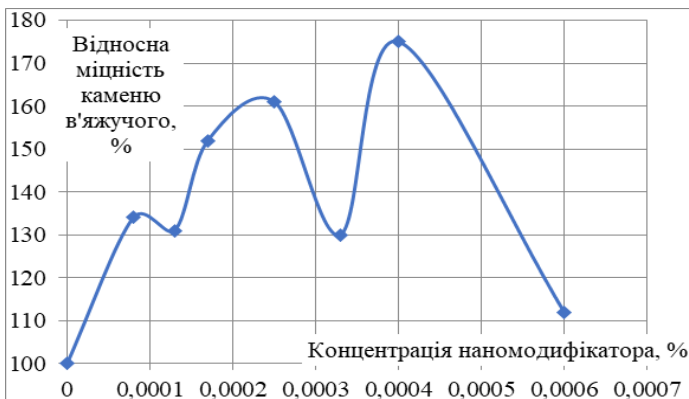
**Рис. 6. Зміна величини рН системи в залежності від концентрації МПАР у воді**



**Рис. 7.** Зміна висоти меніску в капілярі



**Рис. 8.** Залежність відносної міцності каменю в'язучого від концентрації олеату натрію у воді замішування



**Рис. 9. Залежність відносної міцності каменю в'язучого від концентрації гліцерину у воді замішування**

### **3. Механізм гідратації гідравлічної в'язучої речовини при застосуванні води, структурованої наномодифікаторами**

Дотепер багато проблем у визначенні механізму процесів гідратації й твердіння цементу, як одного з видів гідравлічного в'язучого, є дискусійними, і немає однозначних відповідей на питання, що виникають по цих проблемах<sup>30, 31, 32, 33, 34, 35, 36</sup>.

Виявлення механізмів гідратації й твердіння цементу має винятково важливе значення для розуміння процесів перетворення клінкерних мінералів спочатку в колоїдний й навіть у нанодисперсний стан, а потім знову в кристалічний стан. Це розуміння необхідне для усвідомленого й обґрунтованого вибору зовнішнього енергетичного впливу на систему «цемент-вода», особливо на ранній стадії гідратації цементу,

<sup>30</sup> Соломатов, В. И. Тахиров М. К., Шах Мд. Тахер Интенсивная технология бетонов М. : Стройиздат 1989. С. 264.

<sup>31</sup> Coumes C. C.D, Dhoury M., Champenois J. B., Mercier C., Damidot D. Physico-chemical mechanisms involved in the acceleration of the hydration of calcium sulfaluminate cement by lithium ions. *Cement and Concrete Research*. 2017. V. 96. P. 42–51.

<sup>32</sup> Marchon D., Flatt R. J. Mechanisms of cement hydration. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. 2016. № 5 P. 129–145.

<sup>33</sup> Пшеничный Г. Н. Гидратация клинкерного зерна – глубинный или поверхностный процесс? *Технологии бетонов*. 2008. № 10. С. 50–52.

<sup>34</sup> Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны. *Теория и практика*. 1998. С. 768.

<sup>35</sup> Шишкин А. А., Астахова Н. В. Структурообразование цементного теста с добавлением отходов горнообогатительных комбинатов. *Строительство. Материаловедение. Машиностроение*. 1999. Вип. 9, т. 1. С. 317–323.

<sup>36</sup> Пашенко А. А., Сербии В. П., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы. Киев : Вид. «Вища школа», 1975. 444.

коли починають розвиватися стартові процеси формування структури й міцності цементного каменю.

Надзвичайно активна тверда фаза (мінерали цементу) й високоорганізоване рідке середовище (структурована вода) визначають інтенсивне протікання на границі їх розділу електроповерхневих явищ, що супроводжуються зарядом цементних зерен, який неодноразово змінюється. Взаємодію гетерогенної цементної системи, таким чином, доцільно розглядати з позицій теорії «активованого комплексу» (за Г. Ейрінгом) або «перехідного стану» (за М. Полянї). Даний підхід, передбачає перехід системи з вихідного стану в кінцевий вид за допомогою стадійного формування в міжфазній зоні з елементів взаємодіючих компонентів метастабільної енергетичної композиції з її розвитком, розпадом і здійсненням хімічного акту.

Взаємодія активної твердої фази й високоорганізованого рідкого середовища здійснюється на границі їх розділу, тобто даний процес має винятково поверхневий характер<sup>37</sup>, що включає стадійне формування на границі розділу фаз проміжного не рівноважного енергетичного комплексу, з його розвитком, досягненням критичного рівня й руйнуванням.

Запропонований механізм структурування води дозволив сформулювати модельні уявлення про вплив води, структурованої наномодифікаторами, розчиненими в надмалих дозах, на кінетику реакції гідратації і формування структури каменю в'язучого гідратаційного твердіння.

Встановлене явище підкислення суспензії «вода – наномодифікатор» (яке відрізняє запропонований метод структуризації води від інших) сприятливе для створення умов формування структури каменю гідравлічного в'язучого, тому що в цьому випадку можлива реакція нейтралізації між найбільш розчинною формою гідроксиду кальцію і утворення додаткових молекул води, які в подальшому зв'язуються з менш розчинними продуктами гідратації в'язучого. Також вода, що знову утворюється в результаті хімічної реакції всередині системи, сприяє збільшенню пластифікації системи в цілому.

Процеси твердіння системи «гідравлічне в'язуче – вода» ґрунтуються на високій гідратаційній активності компонентів в'язучого, яку вони набувають при подрібненні, та яка пов'язана не тільки з їх високою питомою поверхнею, але і зі збільшенням щільності дислокацій і концентрації дефектів на поверхні тонких фракцій частинок в'язучого. Частинки з дефектами знаходяться в стані більш високої

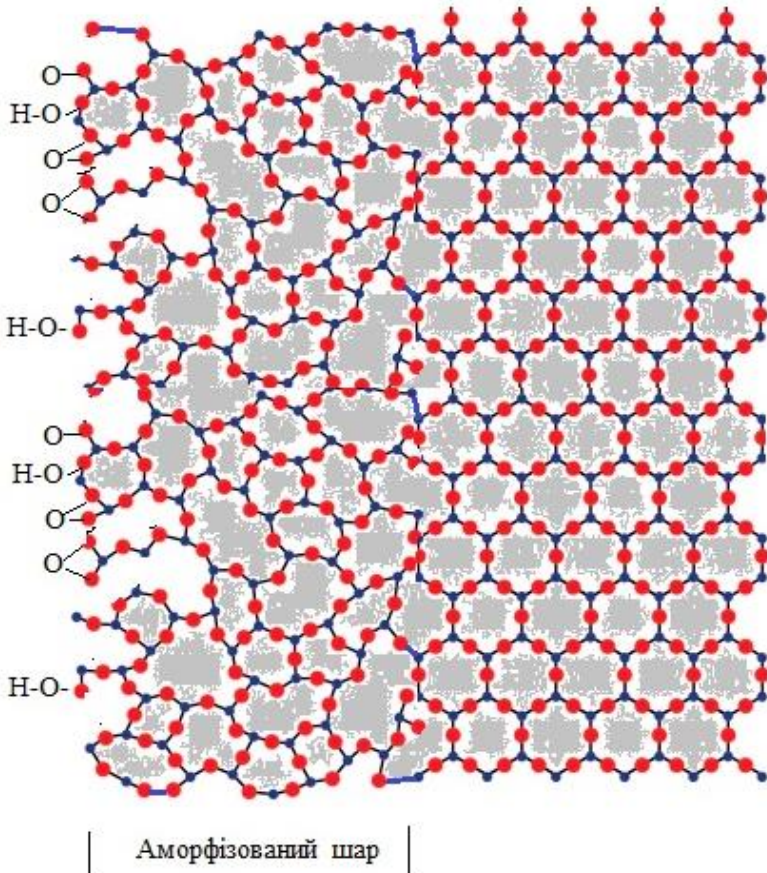
---

<sup>37</sup> Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны. *Теория и практика*. 1998. С. 768.



енергії взаємодії при гідратації, ніж непорушені за структурою мінерали.

На підставі викладеного, теоретичну модель початкової фази взаємодії цементу із структурованою водою можна представити на основі схеми пошарової структури частинки гідралічного в'язучого (рис. 10).



**Рис. 10.** Схема пошарової структури частинки цементу

Найбільш важливу роль у процесі твердіння системи «гідралічне в'язуче – вода» відіграють протяжні дефекти-дислокації (рис. 10), причому існує кореляція між зміною щільності дислокацій і швидкістю

розчинення. Означені положення узгоджуються із висновками значної кількості дослідників<sup>38, 39</sup> і прийняті за основу механізму твердіння системи «гідралічне в'язуче – вода».

Рушійною силою гідратації гідралічного в'язучого у випадку застосування води, структурованої наномодифікаторами, є надлишкова кількість у ній протонів. Взаємодія гідралічного в'язучого з водою здійснюється на межі розділу фаз, однак, не за рахунок вторинних і залежних (розчинних, гідролізних, хемосорбційних) дій, а шляхом визначальної ролі електростатичних взаємодій, формування в міжфазній зоні перехідного активованого комплексу.

Після подрібнення частинка цементу складається з декількох шарів: внутрішній шар (об'єм) непорушеної структури, який містить мінерали гідралічного в'язучого, покритий шаром деформованих (аморфізованих) мінералів гідралічного в'язучого, який містить значну кількість тріщин і порожнин.

Рентгенографічні дослідження поверхневих шарів показали, що їх кристалічна решітка сильно спотворена, практично до повного зникнення далекого порядку в розташуванні атомів. Таким активованим (аморфним) шаром, відповідно до<sup>40</sup>, властива аномально висока хімічна активність і сорбційна здатність, а також і аномально низький дифузійний опір. Активовані при механічному руйнуванні поверхневі шари частинок цементу інтенсивно взаємодіють з молекулами зовнішнього середовища – молекулами води, які хімічно зв'язуються з активованою речовиною поверхневих шарів частинок і глибоко в них проникає. Швидкість дифузії в активованих пластичним деформуванням деструктурованих шарах частинок цементу на кілька порядків перевершує швидкість дифузії в звичайних кристалах і склі. Цей вид сорбції та взаємодії, як по інтенсивності, так і за механізмом, істотно не ідентичний фізичній адсорбції і класичній хемосорбції<sup>41, 42</sup>.

Аморфізований шар, який має високу щільність дислокацій і концентрації дефектів на поверхні, і є основним елементом частинки гідралічного в'язучого, відповідальним за початкові процеси гідратації.

---

<sup>38</sup> Прокопец, В. С. Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ. *Строительные материалы*. 2003. № 9. С. 28–30, 279.

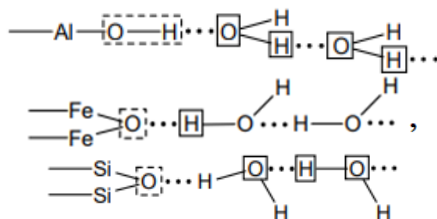
<sup>39</sup> Чеховский Ю. В., Спицын А. Н., Кардаш Ю. А., Алиев А. Д., Чалых А. Е. Исследование контактной зоны цементного камня с крупным заполнителем. *Коллоидный журнал*. 1988. № 6. С. 1216–1218.

<sup>40</sup> Ходаков Г. С. Физико-химическая механика технологических процессов. URL: <http://www.chem.msu.su/rus/history/Rehbinder/20.html>

<sup>41</sup> Там само.

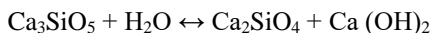
<sup>42</sup> Ходаков Г. С. Тонкое измельчение строительных материалов. М., 1972. 239 с.

Зовні аморфізований шар покритий продуктами взаємодії його складових із складовими навколишнього середовища (зазвичай, повітря): оксидами та гідрооксидами складових мінералів гідралічного в'язучого (рис. 10) через їх взаємодію із киснем та парами води, які знаходяться в повітрі. Тому, в першу чергу, гідратація системи «частинка гідралічного в'язучого – структурована вода» буде починатися із означених складових гідралічного в'язучого, які знаходяться на поверхні аморфізованого шару його частинки (рис. 11):

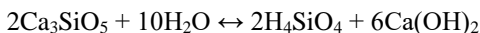


**Рис. 11.** Схеми адсорбції молекул структурованої води

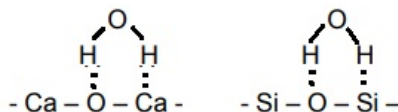
В процесі твердіння гідралічного в'язучого інконгруентне розчинення силікату кальцію



сприятиме зростанню рН системи, однак наявність іонів  $\text{H}^+$  в структурованій воді зміщує рівновагу реакції вправо, аж до утворення гелю  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .



Активізуюча роль іонів  $\text{H}^+$  пояснюється впливом на поляризацію зв'язку  $\text{Ca}-\text{O}$  в угрупованні  $\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}$ , що значно полегшує її розривання й перехід у розчин іонів  $\text{Ca}^{+2}$  і  $\text{SiO}_4^{4-}$  із наступним утворенням сіланольного угруповання  $-\text{Si}-\text{OH}$  (рис. 12).

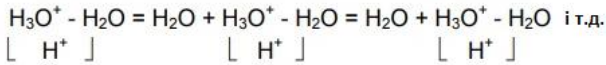


**Рис. 12.** Протонізація поверхні частинки в'язучого

Гідролізні «залишки»  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  залишаються у твердій фазі, зв'язуються з високореактивними продуктами розпаду молекул води.

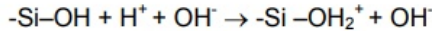
Одночасно іони водню (тобто кислотні протони), які володіють аномально високою рухливістю  $-3,26 \cdot 10^{-5}$  м/с і високою проникаючою

здатністю (так як їх розміри на кілька порядків менше розмірів кристалічної решітки мінералів гідравлічного в'язучого) за естафетним механізмом:



проникають в глибину аморфізованого шару частинки гідравлічного в'язучого через його відкриті поверхневі тріщини і зв'язуються міцним зв'язком з електронегативними атомами кисню та утворюють гідроксили.

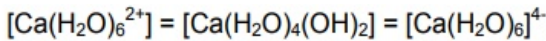
Тобто відбувається взаємодія кислотного протона з атомом кисню кисневого вузла гідратованого мінералу гідравлічного в'язучого, а також водневих зв'язків між атомами кисню і водню молекул води з атомами водню гідроксильного вузла:



В наслідок цього кислотні протони сорбуються центрами кисневих вузлів кристалічних решіток силікатів, алюмінатів або феритів, або відбувається їх міграція (дифузія) уздовж поверхневого шару до кисневих вузлів і подальша адсорбція. В цей час їх вакантні місця можуть бути зайняті атомами водню молекул води з утворенням «нової» структури, близької до полімерної.

В той час як протони з молекул структурованої води з поверхні частинки гідравлічного в'язучого мігрують в її всередину, закріплюючись на акцепторі з утворенням стійких частинок  $\text{OH}^-$ , в протилежному напрямку відбувається переміщення атомів кальцію і, в меншій мірі кремнію, назовні в розчин через продукти гідратації.

Крім того, протони вступають в реакції іонного обміну з катіонами ( $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{H}^+$  та ін.). В результаті чого поряд з гідроксилами утворюються аквакомплекси  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ :



і первинні молекули  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , розмір яких можна порівняти з розмірами кристалічної решітки основних мінералів. На поверхні зерен гідравлічного в'язучого формується електричний шар не плескатої (з рівномірно рознесеним гелмгольцевським шаром зарядів) конфігурації, а у вигляді локально розосереджених полімолекулярних водних скупчень. Руйнування  $\text{Ca}-\text{O}$ -зв'язків в структурі силікатів кальцію, водневих і хімічних зв'язків адсорбованих кластерів, поява активних частинок, таких як  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  і ін., їх

швидкоплинна взаємодія і є причиною появи в аморфізованому поверхневому шарі зерен гідравлічного в'язучого гідратних продуктів. За рахунок цього відбувається руйнування поверхневого аморфізованого шару частинок гідравлічного в'язучого з утворенням нанодисперсних гідратованих частинок, розміром 5–10 нм.

В наслідок означених процесів відкриваються нові поверхні частинок гідравлічного в'язучого, де розкриваються області з негативним поверхневим зарядом і області, які мають позитивний поверхневий заряд. Між водою (яка, у даному випадку, має негативний заряд) і протилежно зарядженими областями частинки гідравлічного в'язучого виникають сили електростатичного притягання. Тому молекули води групуються біля означених областей гідравлічного в'язучого та прагнуть компенсувати товщиною сольватної оболонки потенціал їх поверхні. Виникає подібність до класичного електричного шару з ядром міцели – цементним зерном (флокулою) і водною сольватною оболонкою. Остання являє собою шар рідини, частина якої в зоні контакту з активними центрами поверхні гідравлічного в'язучого орієнтується в її силовому полі, утворюючи «грон» щільно взаємно-розташованих поляризованих молекул води. З часом означені молекули води створюють зусилля, що перевищують енергію зв'язку всередині об'єму твердої фази, тим самим (за визначенням Д. І. Менделєєва) забезпечується необхідна і достатня умова для розчинення останньої.

Структурованість воді наномодифікаторами, застосованими в малих концентраціях, призводить до утворення рівномірно розподілених пір в камені затверділого в'язучого, в які мігрують мінерали, що утворилися. в результаті чого формується структура каменю затверділого гідравлічного в'язучого з підвищеним вмістом високоміцних гідросилікатів кальцію, що призводить до зростання міцності каменю.

Прискорення процесу гідратації і подальшого процесу твердіння призводить до більш рівномірної кристалізації новоутворень, їх подальшої збиральної рекристалізації, що забезпечує більш однорідну матрицю, яка володіє підвищеною щільністю і міцністю.

Електромагнітний вплив незбалансованих поверхневих зарядів твердої фази на адсорбований шар молекул води приводить до послідовного руйнування сітки водневих зв'язків кластерів, ослабленню міжмолекулярних зв'язків у воді, поступового збільшення концентрації молекул води в адсорбційних центрах.

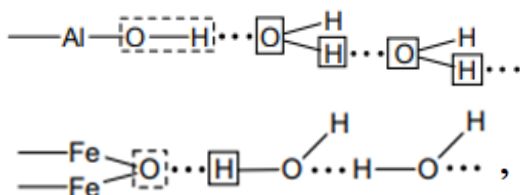
Послідовне нагромадження молекул води в адсорбційних центрах клінкерних часток приводить енергетичну структуру «адсорбат – адсорбент» у збуджений стан, що досягає критичного рівня, який руйнує водневі й хімічні зв'язки системи. Частина іонів кальцію зі структури мінералів видаляється в рідку фазу, визначаючи початок

основного екзотермічного ефекту. Продукти розпаду молекул води (гідроксильні групи, гідроксоній, модифікації гідратів протона й іонів гідроксилу) взаємодіють із кремнекисневими гідролізними залишками твердої фази. Гідратний продукт, що утворився, у вигляді пухких локально розосереджених аморфних скупчень покриває поверхню часток гідралічного в'язучого. Нейтралізовані його зерна інтенсивно споживають чергову порцію молекул води.

Одночасно проходить мимовільне розпорошення флокул утворених із частинок гідралічного в'язучого, які під впливом структурованої води руйнуються завдяки виникненню відштовхуючих (розклинюючий ефект) зусиль тонких плівок рідини при змочуванні поверхні контактуючих частинок гідралічного в'язучого. В результаті в гирлі таких «тріщин» формуються плівки рідини, що переходять в моношари з орієнтованих молекул води, виникає зусилля взаємного відштовхування однойменно заряджених поверхонь та руйнування флокул.

Гідратовані частини гідралічного в'язучого мають негативний заряд поверхні, тому наявність структурованої води, яка також має негативний заряд, запобігає їх коагуляції. В подальшому протони за допомогою дифузії молекул адсорбуються на поверхні кисневих вузлів кристалічних решіток гідратованих мінералів гідралічного в'язучого з утворенням водневого сорбційного зв'язку з атомом кисню (рис. 13).

Використання структурованої води призводить до зміни термінів тужавлення тіста гідралічного в'язучого, що пов'язано зі зміною швидкості утворення  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в рідкій фазі.



**Рис. 13. Схеми адсорбції молекул структурованої води на гідратованих мінералах гідралічного в'язучого**

За рахунок інтенсивної протонізації зерен гідралічного в'язучого здійснюється перехід надлишкової кількості іонів  $\text{Ca}^{2+}$  в гідратний розчин, а адсорбовані навколо поверхні наномодифікатора води гідроксильні групи  $\text{OH}^-$  більш тривалий час не зв'язуються в  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Процес насичення і перенасичення рідкої фази протікає повільніше, швидкість виникнення центрів кристалізації з пересичених розчинів

знижується. поблизу поверхні наномодифікаторів в результаті взаємодії іонів  $Ca^{2+}$  з гідроксильними групами  $OH^-$  сольватних оболонок утворюються центри кристалізації. Розвиток іонного обміну  $Ca^{2+} \leftrightarrow 2H^+$  призводить до вивільнення нових молекул води, що сприяє збільшенню пластифікації тіста в'язучого. Підвищенню рухомості тіста в'язучого сприяє й іммобілізована вода, яка вивільняється при пептизації агрегатів з флокул, утворених частинками гідралічного в'язучого.

Наведені дані дозволяють констатувати, що введення в воду молекул наномодифікатора призводить до утворення об'ємної фрактальної сітки в силу змін власної структури води, що проявляються в змінах її фізико-хімічних властивостей. Вода набуває кислотного характеру. При цьому можлива поліекстремальна залежність між концентрацією наномодифікатора і властивостями суспензії.

Рушійною силою гідратаційних процесів у випадку застосування «кислої» води є надлишкова кількість в ній протонів. У даному випадку вода отримує негативний заряд, в наслідок чого відбувається протонування поверхні заповнювачів, яка має негативний заряд (табл. 1):

Таблиця 1

**Схеми протонування поверхні**

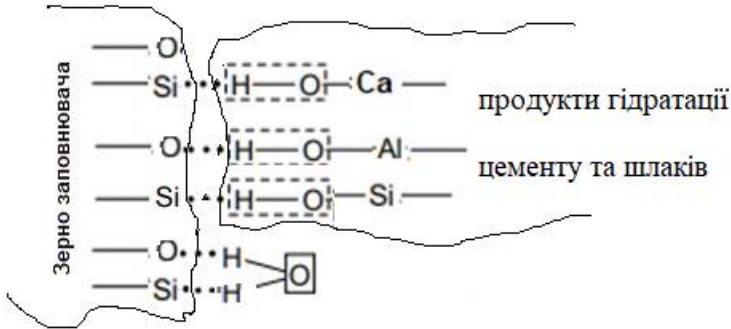
річкового піску	доменного гранульованого шлаку	доменного відвального шлаку

Внаслідок цього, в даному випадку, навколо поверхні означених заповнювачів накопичується незначна кількість молекул води (рис. 14)

Незалежними дослідженнями<sup>43</sup> визначено, що створення умов виникнення в контактній зоні низькоосновних гідросилікатів, які володіють високим ступенем дисперсності, а, отже, і великим числом контактів один з одним, дозволяє забезпечити більш однорідну і щільну структуру контактної зони, що забезпечить підвищену міцність і

<sup>43</sup> Изотов В. С., Морозова Н. Н. Коррозионная стойкость бетонов на смешанном вяжущем. *Изв. Вузов. Строительство*. 1997. 12. С. 50–52.

стійкість в агресивних середовищах каменю затверділого в'язучого. Для цього потрібно щоб в початковий період гідратації підтримувалося знижене значення рН середовища, що забезпечується використанням «кислої» (структурованої) води.



**Рис. 14. Схема контактної зони на поверхні річкового піску при застосуванні «кислої» води**

Це також підтверджується в роботі Чеховського Ю. В. із співавторами<sup>44</sup>. Методом мікрозондування та визначення мікротвердості була вивчена контактна зона цементного каменю з основними мінералами заповнювачів бетону (польовим шпатом, кальцитом, кварцом, опалом і халцедоном). Виявлено, що з усіма перерахованими мінералами відбуваються хімічні реакції, що призводять до ослаблення контактної зони цементного каменю. Дослідження контактної зони цементного каменю з заповнювачем показали, що крім збільшення розміру пір і пористості, в контактній зоні цементного каменю і в ділянках, які щільно прилягають до заповнювача, відбуваються хімічні процеси, що додатково змінюють структуру контактної зони.

Кислотного впливу структурованої води на рН середовища в'язучого побоюватися не слід, оскільки воно вичерпується на початкових стадіях при контакті води з поверхнею заповнювачів і при гідратації – дегідратації мінералів гідралічного в'язучого. В цей же час тісто в'язучого має в своєму розпорядженні гідроксид кальцію і гідроксид натрію, «що виробляється» з іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{OH}^-$  електролітним водним розчином добавок по реакції  $\text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NaOH}$ .

<sup>44</sup> Чеховский Ю. В., Спицын А. Н., Кардаш Ю. А., Алиев А. Д., Чалых А. Е. Исследование контактной зоны цементного камня с крупным заполнителем. *Коллоидный журнал*. 1988. № 6. С. 1216–1218.



#### 4. Вплив структурованої води на властивості системи «гідралічна в'язуча речовина – структурована вода»

В якості гідралічної в'язучої речовини використовували суміш доменного гранульованого та відвального шлаків, яку змішували з водяним розчином лужної речовини – рідкого скла.

Результати досліджень показали, що наномодифікована вода дещо інакше впливає на структурну міцність дисперсної системи «доменний гранульований шлак – водяний розчин лужного компоненту» (рис. 15, 16).

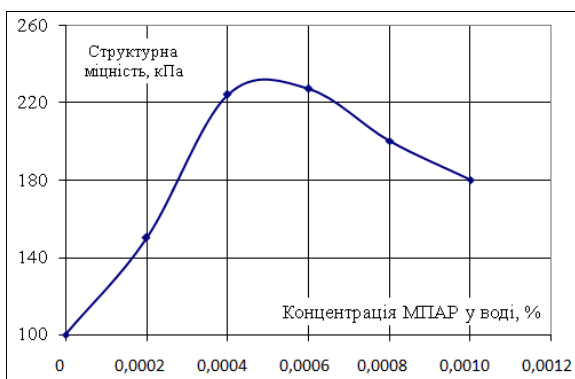


Рис. 15. Структурна міцність дисперсної системи «доменний гранульований шлак – структурована вода – лужний компонент»: час – 1,2 години після отримання системи

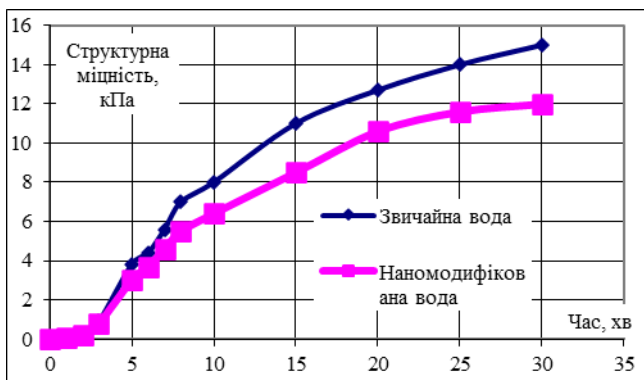


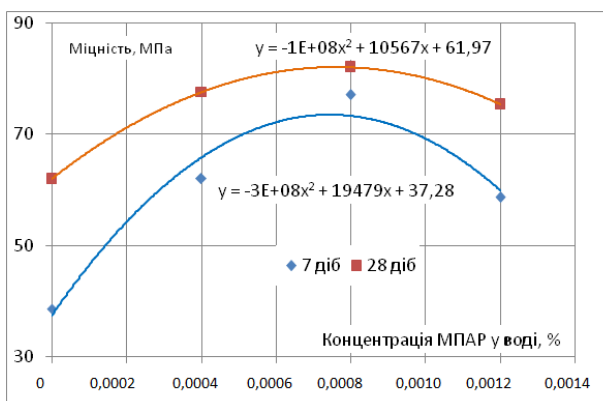
Рис. 16. Зміна структурної міцності дисперсної системи «доменний гранульований шлак – наномодифікована вода – лужний компонент»

Збільшення вмісту в воді наномодифікатора (МПАР) до певної межі (в умовах експерименту до 0,0005 % від маси води) в досліджуваній дисперсній системі призводить до збільшення структурної міцності.

Подальше збільшення вмісту наномодифікатора в воді призводить до зниження структурної міцності системи «доменний гранульований шлак – структурована вода – лужний компонент».

Процеси структуроутворення каменю гідралічного в'язучого в першу чергу реалізується в його міцності. У даній групі експериментів досліджувалися міцність каменю в'язучого залежно від концентрації наномодифікатора у воді замішування.

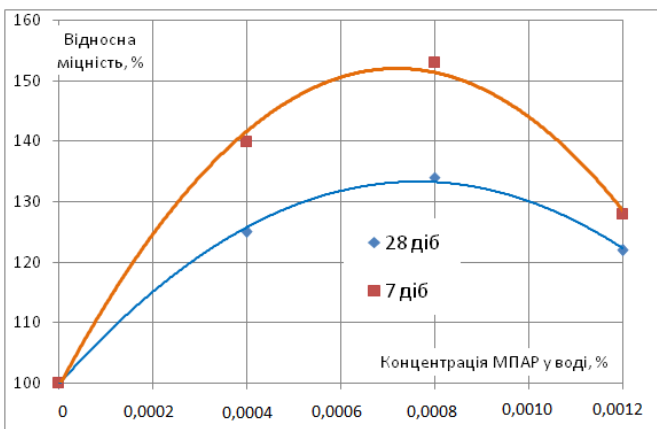
Аналіз результатів дослідів показав (рис. 17, 18), що в початкові терміни твердіння (7 діб) вплив концентрації наномодифікатора у воді на міцність каменю в'язучого доволі значний, але він декілька зменшується з віком каменю гідралічного в'язучого.



**Рис. 17. Міцність каменю гідралічного в'язучого, отриманого на наномодифікованій МПАР воді**

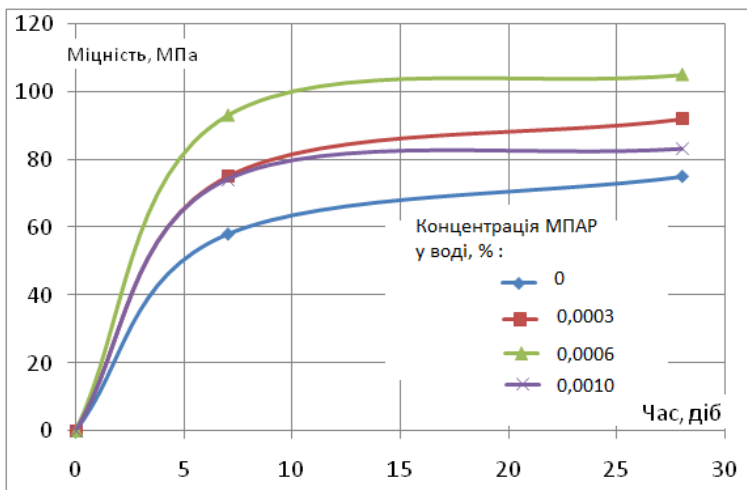
Це може бути пояснено підвищеною швидкістю розчинення часток доменних шлаків і, як наслідок, прискореною швидкістю формування структури каменю гідралічного в'язучого.

Дослідженнями міцнісних показників дисперсної системи «доменний гранульований шлак – наномодифікована вода – лужний компонент» встановлено, що використання структурованої наномодифікатором води, сприяє прискоренню раннього структуроутворення і синтезу міцності каменю в'язучого (рис. 19). При застосуванні наномодифікованої води міцність каменю затверділого в'язучого зростає в 2,2 та 1,8 рази відповідно у віці 3 та 28 діб порівняно з каменем отриманого на основі в'язучого без добавок.



**Рис. 18. Міцність каменю гідралічного в'язучого, отриманого на наномодифікованій МПАР воді**

Через 28 днів тверднення міцність каменю на основі в'язучого без добавок становить 72 МПа, у той час, як міцність каменю, отриманого на основі наномодифікованої МПАР води, досягає 80 МПа та перевищує 100 МПа.



**Рис. 19. Зміна міцності каменю в'язучого в часі**

Через 3 доби тверднення показник питомої міцності наномодифікованого каменю (відношення  $f_{ck.cube3} / f_{ck.cube28}$ ) становить 0,78; а через 7 діб ( $f_{ck.cube7} / f_{ck.cube28}$ ) – 0,95.

Означені явища можна пояснити тим, що в процесі гідратації дисперсної системи «гідралічне в'язуче – наномодифікована вода» відбувається зменшення міжзернового простору за рахунок збільшення ступеню розчинення частинок гідралічного в'язучого і сприяє швидкому наповненню цього простору продуктами гідратації в'язучого із переводом води в хімічно зв'язану, що знижує внутрішні напруження у ранні терміни, забезпечує високу швидкість гідратації гідралічного в'язучого та її величину.

Цей процес докорінно відрізняється від процесів, які відбуваються у системі «гідралічне в'язуче – вода – нанорозмірні мінеральні добавки», де в якості нанорозмірних мінеральних добавок застосовують метакаолін, мікрокремнезем, нанотрубки і т.п. Це можна пояснити тим, що наведена вище дисперсна система може бути отримана двома способами:

- 1) заміною частини п гідралічного в'язучого нанорозмірними мінеральними добавками;
- 2) введенням в систему додатково нанорозмірних мінеральних добавок.

В першому випадку (при постійному водов'язучому відношенні) відстань між дисперсними частинками системи практично не зміниться і, як наслідок, наповнення цього простору продуктами гідратації в'язучого не прискориться та не збільшиться.

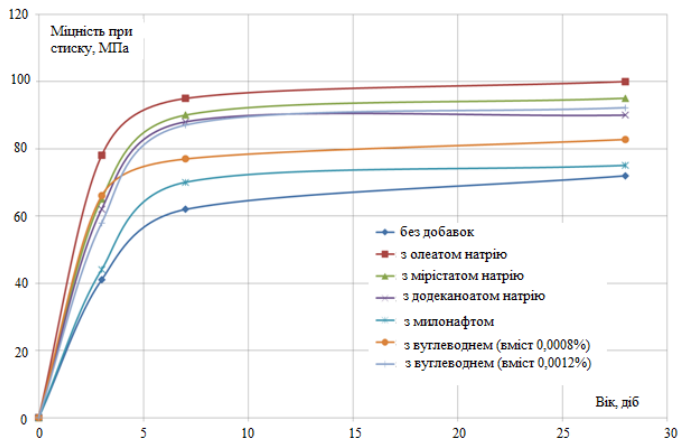
В другому випадку відстань між частинками дисперсної фази зменшується, це призводить до збільшення швидкості формування структури системи, але через обмеження об'єму ступінь гідратації в'язучого буде зменшений.

На основі узагальнення отриманих результатів встановлені принципи наномодифікації дисперсної системи «гідралічне в'язуче – вода» для підвищення швидкості її гідратації за рахунок структуризації води нанoeлементами, що в значній мірі визначає міцнісні властивості матеріалу.

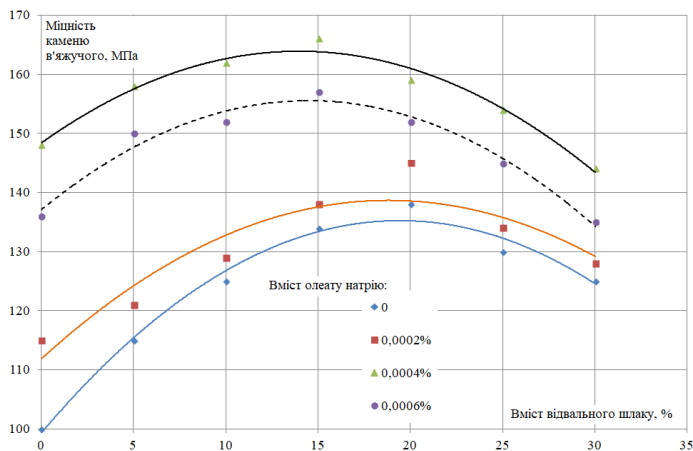
Вид поверхнево-активної речовини, застосованої для модифікації структури води (рис. 20), впливає на міцність штучного каменю, отриманого в наслідок твердіння дисперсної системи «доменний гранульований шлак – наномодифікована вода – лужний компонент».

В умовах дослідів найбільшу міцність штучного каменю забезпечило застосування колоїдної поверхнево-активної речовини (МПАР) типу олеату натрію. Модифікація структури води милонафтом практично не призвела до збільшення міцності отриманого каменю.

Результати досліджень наступної групи експериментів показали, що наномодифікатор води значно впливає на міцність шлаколузного в'язучого, яке містить доменний відвальний (повільно охолоджений) шлак. Отримане в'язуче з використанням суміші доменних шлаків має досить високу міцність при стиску (рис. 21).



**Рис. 20.** Вплив виду наномодифікатора на міцність каменю затверділого в'язучого (концентрація наномодифікатора у воді 0,0008 %)



**Рис. 21.** міцність каменю затверділого в'язучого в залежності від вмісту доменного відвального шлаку у в'язучому

## **ВИСНОВКИ**

Результати проведених теоретичних досліджень, які ґрунтуються на сучасних положеннях фізичної та колоїдної хімії, сучасних уявленнях про фізико-хімічні закономірності зміни структури води, синтезу властивостей композитів на основі в'язучих речовин та відомих теорій адсорбції і синтезу комплексних сполук та поліструктурності систем дозволили: сформулювати модельні уявлення про вплив води, структурованої наномодифікаторами, застосованими в надмалих концентраціях, на кінетику реакції гідратації і формування мікроструктури каменю затверділого в'язучого; стверджувати про можливість управління процесами структуроутворення каменю затверділого в'язучого, застосуванням для його виготовлення води, структурованої наномодифікаторами, застосованими у надмалих концентраціях, що забезпечить високу швидкість формування структури каменю затверділого в'язучого і його високі фізико-механічні властивості; запропонувати наукові засади управління структурою каменю затверділого в'язучого шляхом впливу наномодифікаторів на структуру води.

## **АНОТАЦІЯ**

Значний розвиток металургійної промисловості в Україні обумовлює утворення значної кількості промислових відходів, з чималу частку яких складають доменні шлаки. В той же час доменні шлаки поділяються на гранульовані (швидко охолоджені) та відвальні (повільно охолоджені). Останні практично не знайшли застосування у промисловості будівельних матеріалів, зокрема у виробництві цементів та бетонів. в той же час певні види будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, а саме будівельні розчини для оздоблення поверхонь будівельних конструкцій, дрібноштучні та тонкостінні вироби, густоармовані залізобетонні, у тому числі монолітні, будівельні конструкції, доцільно виготовляти з дрібнозернистих бетонів, які мають обмежений розмір заповнювача. Означені бетони необхідно виготовляти на основі в'язучих, які мають достатньо високу міцність та швидкість її формування, що забезпечить скорочення термінів виготовлення із таких бетонів виробів та конструкцій або скорочення термінів будівництва. Основна гіпотеза досліджень полягає в тому, що управління міцністю каменю затверділого в'язучого, який виготовленого на основі суміші доменних шлаків, отриманих з різною швидкістю охолодження, та лужного компоненту, можливе шляхом впливу на процеси його твердіння водою, структурованою органічним наномодифікатором, що забезпечує високу швидкість формування та величину міцності каменю в'язучого. Показано, що міцність каменю затверділого в'язучого визначається кількістю повільно

охлажденного доменного шлаку та кількістю органічного наномодифікатора, розчиненого у воді, на основі якої здійснюється виготовлення в'язучого. Приведено дослідження впливу надмалих доз наномодифікаторів на міцнісні властивості каменю затверділого в'язучого, отриманого на основі суміші доменних шлаків різної швидкості охолодження та лужного компоненту, що викликано відсутністю відповідних досліджень та широкою галуззю застосування таких в'язучих.

### Література

1. Korpa A., T. Kowald, R. Trettin. Hydration behaviour, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives. *Cement Concrete Research*. 2008. Vol. 38. № 7. Pp. 955–962.
2. Глуховский В. Д., Пахомов В. А. Шлакощелочные цементы и бетоны. Киев : Будивзельник, 1978. 183 с.
3. Резниченко П. Т., Чехов А. П. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности. Днепропетровск : Проминь, 1973. 94 с.
4. Годэн А. М. Флотация. М.: Госнаучлит по горному делу, 1959. 653 с.
5. Ходаков Г. С. Тонкое измельчение строительных материалов. М., 1972. С. 239.
6. Березин И. В., Мартинек К., Яцимирский А. К. Физико-химические основы мицеллярного катализа. *Успехи химии*. 1973. 10. XLU. С. 1729–1756.
7. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368
8. Бурлакова Е. Б. Эффект сверхмалых доз. Вестник Российской Академии Наук, 1994, том 64, 5, С. 425–431
9. Наберухин, Ю. И. Континуальная концепция строения воды и водных растворов неэлектролитов / Юрий Исаевич Наберухин : дисс. ... д. х. н. : 02.00.04. Новосибирск, 1984. 292 с.
10. Самойлов, О. Я. Структура водних розчинів електролітів і гідратація іонів. *Известия Академии наук. Серия химична*, 2008, № 9. С. 18–38.
11. Захарова Л. Я., Коновалов А. И. Упрямомолекулярные системы на основе катионных поверхностно-активных веществ и дифильных макроциклов. *Коллоидный журнал*. 2012. Т. 74. № 2. С. 209–221.
12. Зацепина, Н. Г. Физические свойства и структура воды. М. : Изд. МГУ, 1987. 170 с.

13. Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Староверов В. Д. Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами. *Инженерно-строительный журнал*. 2009. № 1, С. 40–44.
14. Марущак У. Д. Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі : дис. ... доктор техн. наук. Львів, 2019. 432 с.
15. Тевяшев А. Д., Шитиков Е. С. О возможности управления свойствами цементобетонов с помощью наномодификаторов. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2009. № 4/7 (40). С. 35–40.
16. Шишкіна О. О. Міцелярний каталіз в технології бетонів нового покоління. *Кривий Ріг* : КНУ, 2016. 300 с.
17. Зенин С. В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды. *Журнал физ. химии*. 1994. Т. 68. С. 634–641
18. Gekker K., Samal S. *Chemical Communications*, 2001. P. 2224.
19. Шелохвостов, В. П., Чернышов В. Н. Методы и средства контроля конденсированных сред, содержащих наноструктурные компоненты. *Вестник ТГТУ*. 2007. Т. 13, № 21 С. 60.
20. Максимюк Л. М., Антонченко В. Я., Сирова Г. О., Чекман І. С. Біофізичні властивості водних систем і механізми дії лікарських засобів *Науковий вісник НМУ ім. Богомольця*. 2012. № 3. С. 87–92.
21. Иванцова М. Н., Токарева М. И., Миронов М. А. Многокомпонентный синтез гетероциклических соединений на границе раздела фаз. *Химия гетероциклических соединений*. 2012. № 4. С. 626–645.
22. Гранковский, И. Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах. Киев : Наукова думка 1984. 300 с.
23. Соломатов, В. И. Тахиров М. К., Шах Мд. Тахер. Интенсивная технология бетонов. М. : Стройиздат 1989. 264.
24. Coumes C. C.D, Dhoury M., Champenois J. B., Mercier C., Damidot D. Physicochemical mechanisms involved in the acceleration of the hydration of calcium sulfoaluminate cement by lithium ions. *Cement and Concrete Research*. 2017. V. 96. P. 42–51.
25. Marchon D., Flatt R. J. Mechanisms of cement hydration. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. 2016. № 5. P. 129–145.
26. Пшеничний Г. Н. Гидратация клинкерного зерна – глубинный или поверхностный процесс? *Технологии бетонов*. 2008. № 10. С. 50–52.
27. Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика 1998. С. 768.
28. Шишкин А. А., Астахова Н. В. Структурообразование цементного теста с добавлением отходов горнообогатительных комбинатов. *Строительство. Материаловедение. Машиностроение*. 1999. Вып. 9. Т. 1. С. 317–323.



29. Пащенко А. А., Сербии В. П., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы. Вид. «Вища школа», 1975. С. 444.

30. Прокопец, В. С. Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ. *Строительные материалы*. 2003. № 9. С. 28–30, 279.

31. Чеховский Ю. В., Спицын А. Н., Кардаш Ю. А., Алиев А. Д., Чалых А. Е. Исследование контактной зоны цементного камня с крупным заполнителем. *Коллоидный журнал*, 1988. № 6. С. 1216–1218.

32. Ходаков Г. С. Физико-химическая механика технологических процессов. URL: <http://www.chem.msu.su/rus/history/Rehbinder/20.html>

33. Изотов В. С., Морозова Н. Н. Коррозионная стойкость бетонов на смешанном вяжущем. *Изв. Вузов. Строительство*. 1997. № 12. С. 50–52.

**Information about the author:**

**Shyshkina Oleksandra Oleksandrivna,**

candidate of technical sciences, Associate Professor,

Associate Professor at the Department

of Technology of Building Products, Materials and Structures

National University of Kryvyi Rih

11, V. Matusevicha str., Kryvyi Rih,

Dnipropetrovsk region, 50027, Ukraine