

**Андрій Колесников<sup>1</sup>, Михайло Замула<sup>2</sup>**<sup>1</sup>кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії та екології

Одеська державна академія будівництва та архітектури (Одеса, Україна)

E-mail: [kolesnikov\\_himek@ogasa.org.ua](mailto:kolesnikov_himek@ogasa.org.ua) ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8737-0933>

ResearcherID: IRZ-3809-2023.

<sup>2</sup>здобувач ступеня доктора філософії, аспірант кафедри міського будівництва та господарства

Одеська державна академія будівництва та архітектури (Одеса, Україна)

E-mail: [zamulamichailodaba@gmail.com](mailto:zamulamichailodaba@gmail.com) ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-0029-3758>

ResearcherID: IRZ-3909-2023.

**СИСТЕМНІ МЕХАНІЗМИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ У БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ**

У статті на основі досліджень часових змін електропровідності, діелектричних втрат, екзотермічних ефектів та швидкості ультразвуку проводиться аналіз системних механізмів твердіння гіпсових композитів. Одержані експериментальні криві трансформуються за допомогою визначення кривизни. Показано, що виникнення особливостей в трансформованих кривих відбувається у вузьких часових вікнах, майже одночасно. Це явище інтерпретується як результат перетворень структури «тверда частина – границя розділу – рідка фаза» композиту. Запропоновано практичний метод визначення кінця тужавлення за допомогою аналізу трансформованих залежностей.

**Ключові слова:** гіпсові композити, твердіння, системні механізми, кривизна

Рис.:5. Бібл.: 16.

**Постановка проблеми.** Одним із основних завдань будівельного матеріалознавства є створення композиційних матеріалів з оптимальним набором експлуатаційних характеристик, що формуються у композиційному матеріалі під час структуроутворення. Структуроутворення, що відбувається протягом життєвого циклу матеріалу – явище фіксації просторового розподілу різномасштабних частинок матеріалу внаслідок сукупності фізико-хімічних процесів. Одним із таких є формування структурно-механічних бар'єрів  $E_{st} \gg kT$ , що поділяють мінімуми структурного потенціалу, у зв'язку з різними механізмами, зокрема утворенням коагуляційно-кристалізаційної структури із гідратних новоутворень та інших частинок композиту. На мезоскопічному рівні в результаті перебігу описаних процесів формується структура кластерів і внутрішніх меж розділу [1], що утворюють мережеву структуру [2] з кластерів-вузлів та «прохідних» структур з мікрочастинок, з'єднаних фазовими контактами. Така структура загалом із точністю до масштабного рівня якісно відповідає також органічним полімерам [3].

У процесі утворення структур ряд властивостей досліджуваних гіпсових матеріалів змінюються за визначеним сценарієм, що повторюється від одного зразка до іншого. Серед цих властивостей - електропровідність в'язучого тіста, що вимірюється на змінному струмі (для запобігання поляризації електродів), теплопродукція (екзотермія) в'язучого, що твердне, швидкість проходження імпульсів ультразвуку [4], міра діелектричних втрат у в'язучому. Незважаючи на достатню повторюваність відповідних кривих, кожна з вищенаведених характеристик є сумарним відображенням кількох процесів, що відбуваються як паралельно, так і послідовно. Так, екзотермічний ефект, пов'язаний із твердінням багатоконпонентних композитів, є сумою теплових ефектів змочування, розчинення, гідратації, формування новоутворень (це основні вклади, [5]). Прямий аналіз експериментальних кривих, одержуваних щодо відповідних характеристик твердіючого композиційного в'язучого, з цих причин є складним. Таким чином, для в'язучих матеріалів та композитів на їх основі може бути сформульована ємна та інформаційно насичена задача реконструкції механізмів структуроутворення за непрямими, сумарними результатами вимірювань, що відображають багато процесів одночасно.

**Актуальність проблеми.** Вирішення сформульованої задачі дозволяє уточнити модельні уявлення про процеси структуроутворення у композиційних матеріалах. Відповідне дослідження є прикладом отримання структурно-орієнтованої інформації з безперервних експериментальних залежностей. Пропоновані методи можна застосувати до досить широкого кола подібних завдань. Розроблена методика дозволяє на основі експериментальних часових залежностей ефективно виділити послідовність якісних змін у композиційному в'язучому, що твердіє, і дати їм фізичну інтерпретацію. Практична цінність пропонованого алгоритму дослідження полягає в можливості надійного визначення кінця тужавлення в випадках неможливості застосування стандартизованої пенетраційної методики.

**Новизна матеріалу** полягає в запропонованому алгоритмі обробки експериментальних даних, введенні часової шкали якісних змін на основі властивостей трансформованих експериментальних кривих, в структурно-орієнтованій інтерпретації якісних змін, що спостерігаються, в розробленому практичному методі визначення термінів тужавлення за експериментальними даними.

**Об'єктом дослідження** є багатокомпонентний матеріал на основі гіпсу.

**Предметом дослідження** є механізми процесів структуроутворення в багатокомпонентному композиційному матеріалі та методи реконструкції інформації про нього за даними непрямих фізичних вимірів.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** У процесі структуроутворення в мінеральних в'язучих та композитах на їх основі відбуваються фізико-хімічні зміни, що характеризуються різними просторовими масштабами. Змінюються багато фізичних властивостей в'язучого тіста, прямо чи опосередковано пов'язаних зі структурою – міцність, в'язкість, пластична міцність, температура, швидкість поширення звукових та ультразвукових коливань, електричні характеристики [6].

Для оцінки процесів структуроутворення дисперсій в'язучих різного складу запропоновано [7] набір кривих структуроутворення (зміни фізичних властивостей композиційного в'язучого з часом) та надано їх фізико-хімічне трактування. Процес структуроутворення для цементних композицій поділено на чотири стадії, що відображають колоїдно-хімічний та деформаційний стан систем (рис. 1). Загальний характер структуроутворення у разі гіпсових композитів характеризується достатнім ступенем якісної подібності до цементних матеріалів.

На першій стадії I відбувається інтенсивна гідратація. Колоїдні частинки, що утворилися, коагулюють, і до кінця цієї стадії утворюється просторовий каркас коагуляційної структури, в яку входять покриті гідратними новоутвореннями частинки в'язучого. З цим узгоджується зростання електропровідності та рН, тепловиділення та найбільше ущільнення системи, про яке можна судити з контракції, що досягає до кінця I стадії максимуму.

Контракція властива колоїдним системам, зменшення об'єму пояснюється орієнтацією структурних елементів та води [8]. При цьому контракція відбувається також за рахунок суто стеричного фактора при утворенні просторового каркасу коагуляційної структури – малі частинки та структурні елементи проникають у простір між громіздкими агрегатами структури, внаслідок чого компактність системи зростає. Максимум контракції до кінця I стадії підтверджує утворення просторової коагуляційної структури. Для гіпсових композитів спостерігається суперпозиція кількох процесів. Частина з них пов'язана з розглянутими геометричними та фізичними факторами упаковки та зумовлюють контракцію. Інші доданки зумовлені протилежним ефектом – зростанням об'єму новоутворень та формуванням пористої кристалізаційної структури. Результуючий ефект у разі часто пов'язаний зі збільшенням об'єму [9].

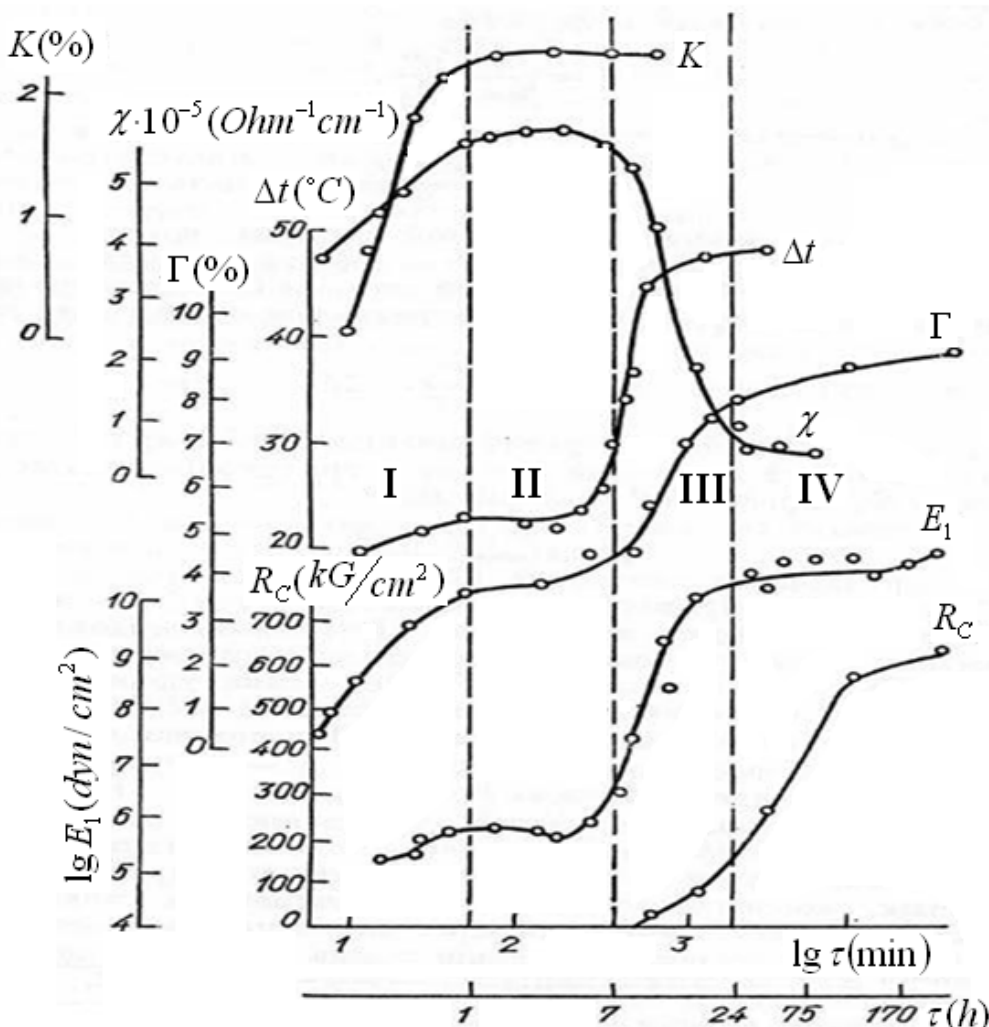


Рис.1. Криві процесів структуроутворення E1 твердіючих систем в нормальних умовах протягом 28 діб та криві тепловиділення  $\Delta t$ , зміни ступеня гідратації  $\Gamma$ , межі міцності  $R_c$ , питомої електропровідності  $\chi$  та контракції  $K$ .

На другій стадії II (для цементних композитів) вже спостерігаються деструктивні явища, що відбивається на кривій структуроутворення коливаннями модулю швидкої еластичної деформації. Ці явища виникають в результаті фізико-хімічних процесів, що відбуваються в надрах коагуляційної структури. Можна припустити, що ці ефекти деструкції відбуваються у зв'язку з початком процесу переходу трисульфатного гідросульфатоалюмінату в моносульфатну форму, а також у зв'язку з утворенням вторинних структур. Остання причина (формування вторинної структури з частковою первинною деструкцією) є основною для формування на цій стадії коливань пластичної міцності у гіпсових композитів [10].

Деструкція на початку другої стадії відбувається у зв'язку з розпадом глобул та утворенням вторинних структур [7]. Ці деструктивні явища на кривих проявляються систематично та підтверджуються одночасним симбатним падінням резонансної частоти того ж зразка. При цьому також коливається температура на ділянках, які відповідають деструктивним явищам у другій стадії.

Деструктивні явища продовжуються в інших стадіях процесу структуроутворення та супроводжуються уповільненням зростання температури зразка та ефектами на кривих резонансної частоти.

Відповідні криві (рис.1) наочно підтверджують, що твердіння цементів та інших в'язучих, у тому числі і гіпсових, а також композитів на їх основі, є сумарним процесом, що є суперпозицією протилежно спрямованих явищ, в якому безперервно відбувається утворення структур та їх деструкції [11]. Тепловиділення в'язучих, що твердіють, обумовлено не тільки процесами гідратації, а й поверхневими явищами, а також і процесами структуроутворення.

Процес структуроутворення на першій та другій стадіях характеризуються розвитком високоеластичних деформацій із великим періодом ретардації (до 10-15 хв). Модулі швидкої еластичної деформації в цих стадіях дорівнюють 104-106 дин/см<sup>2</sup>. Ці величини характеризують коагуляційну структуру [12]. До кінця другої стадії переважають процеси кристалізаційного структуроутворення, що відбивається на його кривій різким збільшенням модуля пружності, що досягає до кінця третьої стадії 10-11 дин/см<sup>2</sup> і більше.

Одночасно інтенсивно виділяється тепло та збільшується ступінь гідратації (III стадія). На кривій зміни рН на той час починається спад, що, мабуть, пов'язано зі зменшенням концентрації вільних іонів Ca<sup>2+</sup> і OH<sup>-</sup>, що вступають у гідратні сполуки (для цементу) [7]. На цій стадії утворюється основний просторовий кристалізаційний каркас. Даний процес відбувається інтенсивно і часто закінчується деякими спадами модуля пружності в результаті внутрішніх напруг в кристалізаційній структурі.

На четвертій (IV) стадії відбувається основне зростання міцності. Модуль пружності підвищується менш інтенсивно, ніж на третій стадії. Можна вважати, що міцність у цьому періоді наростає за рахунок субмікроструктурних, гелеподібних, гідросілікатних мінералів, що повільно розвиваються і зумовлюють непружні властивості цементного каменю. Вони ростуть на основному кристалізаційному каркасі та розвиваються всередині нього. Для двоводного гіпсу часткове руйнування кристалізаційного каркасу та зростання новоутворень відіграє аналогічну роль. Створювані внутрішні напруги проявляються у вигляді спадів модуля пружності та міцності [7].

Проаналізувавши отримані криві кінетики структуроутворення в цілому, можна зробити висновок, що при твердінні в'язучих речовин фізичні властивості в'язучого тіста і їх зміни в різній ступені пов'язані з коагуляційною структурою, що формується, і кристалізаційною структурою, що розвивається на її основі.

**Виділення не досліджених раніше частин загальної проблеми.** Важлива задача реконструкції механізмів змін в твердіючих композитах на основі непрямих фізичних вимірювань не має однозначного структурно-орієнтованого вирішення. Серед різних шляхів рішення подібних задач не виділено стереотипних методів (застосовуваних для різних фізичних властивостей). Часто особливості експериментальних кривих аналізуються безпосередньо, що може приховувати важливі, хоч і не яскраво виражені якісні зміни. Без відповідних засобів трансформації експериментальних кривих системні закономірності процесів твердіння не проявляються чітко, це зокрема стосується єдності темпоритмів структурних перетворень у в'язучому тісті. Перехід до об'єктивізації і візуалізації якісних змін запропонованими методами послідовно вирішує задачу аналізу системних механізмів досліджуваних явищ.

**Метою роботи** є розробка системно-структурної інтерпретації явищ структуроутворення, яка, зокрема, полягає у врахуванні синхронності та періодичності змін структурних чинників і, відповідно, фізичних властивостей композиційного в'язучого тіста. Відповідними задачами є врахування таких особливостей:

1. Експериментальні криві, що безпосередньо отримуються з експериментальних даних, можуть бути трансформовані (виходячи з їх апроксимації можуть бути отримані інші криві), в результаті інтерпретаційна здатність дослідження може зрости.

2. Інтерпретаційна можливість розглянутих методів у дослідженні процесів структуроутворення істотно зростає при одночасному комплексному дослідженні різнорідних характеристик, наприклад, наведених вище.

3. Важлива роль в інтерпретації ефектів, що відбуваються в в'язучому тісті, належить збігу або зближенню у часі якісних змін експериментальних або трансформованих залежностей (перетин осей, екстремальні значення).

4. Всі досліджувані властивості є структурно-залежними, хоча така залежність виражена різною мірою. Швидкість ультразвуку безпосередньо залежить від структури кластерів твердих частинок і зв'язків між ними (кристалізаційних контактів), здатних проводити механічний вплив крізь твердіючий зразок. Іншим властивостям притаманна залежність від геометричних показників шарів зв'язаної води, що лежать на поверхні твердіючого в'язучого та вільної води пір та капілярів. Між геометричними параметрами цих структур існує якісна взаємна відповідність. Тому в якості цільової моделі процесів, що відбуваються, повинна бути обрана структурно-орієнтована.

Послідовне застосування розглянутих чотирьох принципів дозволяє обґрунтувати інтерпретацію структурних перетворень у композиційному в'язучому тісті багатокомпонентного матеріалу. Наведені методи дозволяють також дати вирішення важливому інженерно-технічному завданню – визначити терміни твердіння багатокомпонентного композиту складної структури.

**Основні результати роботи.** Вихідним набором експериментальних даних є часові залежності наступних фізичних властивостей твердіючого в'язучого тіста: діелектричні втрати, екзотермія, електропровідність та швидкість поширення ультразвукових імпульсів. Для відображення на єдиній шкалі відповідні експериментальні дані були нормовані. Нормовані експериментальні дані показано на рис 2.

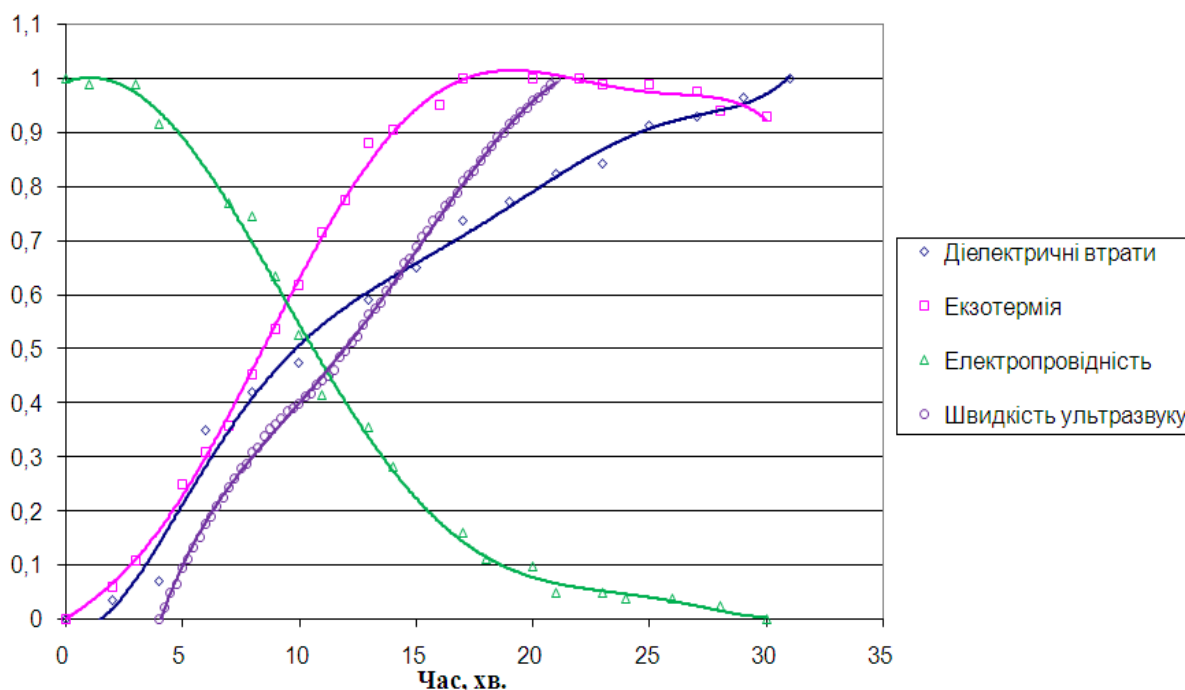


Рис.2. Нормований графік фізичних властивостей композиційного в'язучого тіста, що твердіє

Відповідні експериментальні криві властивостей, що змінюються в часі, отримані фізичними методами, пов'язаними зі збуренням, що впливають на структуроутворення. Оскільки ці впливи були досить малі (ультразвукові імпульси невеликої потужності, малі

струми, що проходять через в'язуче тісто), їх ефект приймався досить малим і таким, що не впливає істотно на процеси, які відбуваються в композиційному в'язучому тісті.

Для інтерпретації отриманих даних поряд із вихідними кривими (рис.3) розглянемо трансформовані. Практичну корисність показав перехід від самих кривих до значень їхньої кривизни. Кривизна кривої  $k(t)$  і обернена їй величина радіуса кривизни  $\rho(t)$  визначається за формулою (1)

$$k(t) = \frac{1}{\rho(t)} = \frac{\frac{d^2 y(t)}{dt^2}}{\left[ \sqrt{1 + \left( \frac{dy(t)}{dt} \right)^2} \right]^{3/2}} \quad (1)$$

Для застосування розглянутого підходу будується поліноміальна апроксимація кривих багаточленами ступеня 5, що показує задовільну точність (коефіцієнт детермінації  $R^2 \leq 0,98$ ). Криві апроксимації показані на рис.3.

Рівняння апроксимації підставлялися у (1), по ньому обчислювалися значення кривизни. Значення кривизни експериментальних кривих утворюють залежність  $k(t)$ . Графіки для значень кривизни кожної фізичної характеристики наведено на рисунку 3.

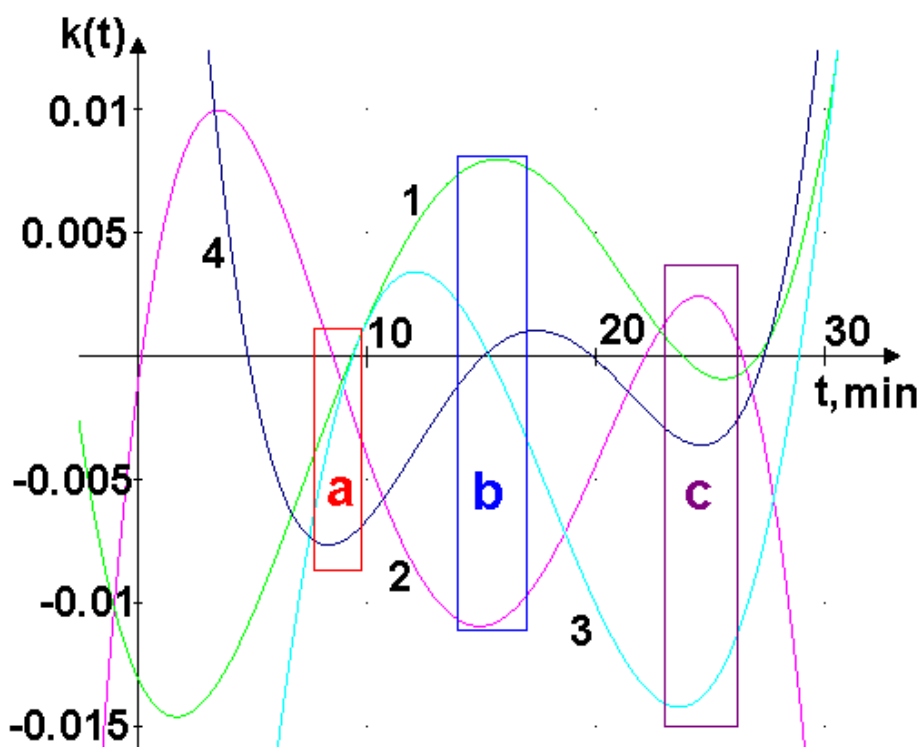


Рис.3. Значення кривизни експериментальних кривих;  
1 – електропровідність, 2 – екзотермічний ефект, 3 – швидкість ультразвукових імпульсів, 4 – діелектричні втрати. Часові інтервали a, b, c – інтервали групування особливостей (мінімумів, максимумів, перетину осі X)

При спільному аналізі трансформованих кривих стає зрозумілим факт групування особливостей наведених залежностей, тенденція до такого явища виникає ще в області

початку тужавлення композиційного в'язучого тіста (~ 5 хв), проте яскравий прояв подібного роду починається в області кінця тужавлення (інтервал **a**, рис. 3, ~9 хв.). та в декількох наступних точках (інтервал **b**, рис. 3, ~15 хв; інтервал **c**, рис. 3, ~25 хв.).

Збіг особливостей кривих структуроутворення (особливо у трансформованій формі) у певних вузьких часових інтервалах (рис.3), потребує системної інтерпретації.

Системна інтерпретація відрізняється від наведеної вище акцентом на вплив результатів проходження різних процесів на їх же параметри (зокрема, на швидкість) і на динамічні зміни в системі, що розглядається в цілому, вона включає і фізико-хімічні механізми, подібні до розглянутих раніше. Системна функція процесу може бути тісно пов'язана із змінами кривизни експериментальних кривих.

Розглянемо геометричне значення локальних змін кривизни експериментальних кривих. Воно полягає у виникненні «згладжених» зламів на графіках та плавній зміні тангенсу кута нахилу дотичної, рис. 4.

Однією зі специфічних рис системності, що відноситься до мінеральних в'язучих і застосовуваних при інтерпретації вихідних і трансформованих експериментальних залежностей, є двоїста структура матеріалу. Вона утворена мінеральними або органічними компонентами – матеріалом, наповнювачами або заповнювачами та добавками, а також рідиною в капілярно-пористій структурі матеріалу як дисперсної системи. Головним компонентом рідини є зазвичай водний розчин (в капілярному або зв'язаному стані), його склад змінюється кількісно та якісно в процесі твердіння, головними розчиненими компонентами є гідратовані іони.

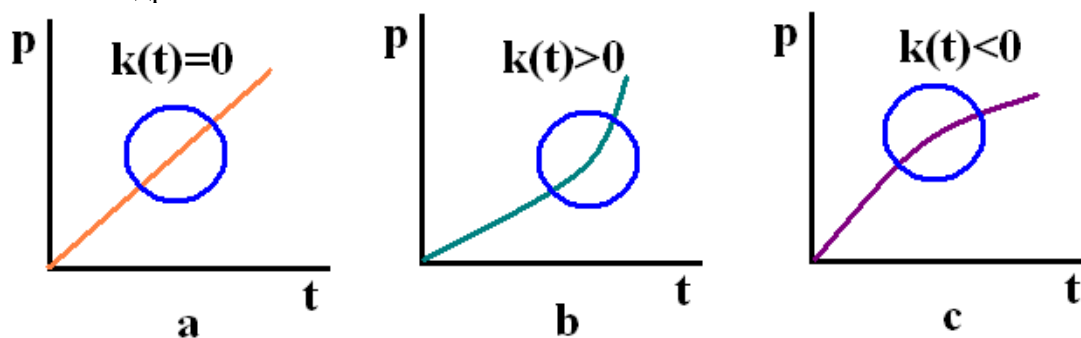


Рис.4. Локальні особливості експериментальних кривих та знак кривизни.

У процесі твердіння дві фази – рідка та тверда, і межа поділу між ними піддаються структурній трансформації. Рідка структура є індукованою, залежить від структури композиту, що твердіє, існує і більш слабкий зворотній вплив. Досліджувані фізичні властивості залежать від показників розглянутих структур по-різному. Так, властивості, пов'язані з електропровідністю та діелектричними втратами залежать безпосередньо від геометричної та топологічної структури рідкої фази та поверхні розділу (від характеристик твердої фази опосередковано). У той же час швидкість проходження ультразвукових імпульсів, пластична міцність, міцність при стисканні та згинанні безпосередньо залежать від структури твердої фази (від рідкої фази – опосередковано), теплові процеси – насамперед від структури поблизу межі розділу фаз. Одним із непрямих відображень системності у змінах структурних аспектів є єдність темпоритмів зміни фізичних характеристик (рис. 3). Системність змін властивостей проявляються також в єдності походження змін, що відбуваються. У цьому сенсі перехід до трансформованих кривих є інженерним прийомом, добре пристосованим до прояви слабо виявлених при візуальному розгляді якісних характеристик експериментальних кривих.

Розглянемо системну інтерпретацію явищ, що відбуваються в композитному в'язучому тісті, на часовому інтервалі **a** (рис. 3).

Для зростаючого графіка діелектричних втрат спостерігається перегин терміном  $\sim 9$  хв. від замішування, чому відповідає мінімум кривизни в негативній області (рис. 3). Діелектричні втрати в умовних одиницях вимірювалися за допомогою діелькометра-вологоміра, що є малопотужним високочастотним генератором, добротність коливального контуру якого залежить від характеру досліджуваного діелектрика [13]. Діелектричні втрати пов'язані в основному з перебудовами у подвійних шарах, утворених молекулами води та мінеральними компонентами, зокрема, гіпсом  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , у молекулярній, іонній та гідратованій формах. Періодична перебудова подвійних шарів пов'язана також із втратою енергії та, відповідно, з діелектричними втратами [13].

Вода в композиційному матеріалі розподілена за його пористою структурою, її характерні її власні структурні характеристики, індуковані матеріалом. Вона присутня в основному в трьох формах - гідратаційна вода у складі кристалогідратів (зокрема, гіпсу), вода, адсорбована на поверхні пір і капілярів, яка взаємодіє з мінеральними компонентами за рахунок зарядів та водневих зв'язків (зв'язана вода), вільна вода пір і капілярів [14].

У момент замішування композиційного в'язучого тіста відбувається змочування вихідних компонентів, проникнення води в капілярно-пористу структуру зерен в'язучого та інших компонентів та реакція гідратації, останні два ефекти перебиваються в часі.

У процесі гідратації реагують шари зв'язаної води, які відразу замінюються вільною водою. Кількість вільної води обмежена (явище витрати кінцевих кількостей, характерне для багатьох фізико-хімічних систем). У період **a** ( $\sim 9$  хв, рис. 3) запаси вільної води значною мірою витрачені, вода існує у зв'язаній формі (гідратаційні шари). Геометрична та топологічна структура шарів води вже інша, з'являються, зокрема, нові межі розділу, пов'язані з витратою вільної води. Швидкість реакції переходу води з пов'язаної в гідратну (без заміщення) менше, чому відповідає наявність перегину вихідних експериментальних кривих діелектричних втрат, а також екстремум кривизни.

Незважаючи на істотний вплив на описані процеси складу і структури композиту, виникнення перегину (і відповідного екстремуму кривизни) діелектричних втрат за рахунок геометро-топологічної перебудови водної компоненти в'язучих вважається досить універсальною закономірністю.

Для інтерпретації часової залежності електропровідності (рис. 2) і відповідної кривизни (рис. 3) корисною є подібність експериментальної кривої провідності до класичних перколяційних кривих (наприклад, для провідності у разі перколяції зв'язків [15]). На інтервалі **a** (рис. 3) видно, що кривизна для графіка провідності проходить через 0, змінюючи знак з негативного на позитивний. Як було показано раніше, діелектричні втрати та їх зміна обумовлені властивостями вільної та зв'язаної у вигляді шарів адсорбованих молекул води. Якщо для діелектричних втрат найважливішими були локальні властивості, то для провідності, вимірюваної на низьких частотах з метою усунення поляризації електродів, істотна об'ємна структура шарів молекул води, індукована структурою матеріалу. Шари води капілярно-пористої структури композиту формують зв'язану систему перколяційного (охоплюючого) кластера. Вони утворюють провідну структуру, якою здійснюється переміщення гідратованих іонів. Процес гідратації, що триває, призводить до зникнення вільної води, квазідвовимірна структура шарів зв'язаної води, що формує охоплюючий кластер (точніше, його провідну структуру), розривається, перетворюючись на сукупність локальних кластерів, між якими провідність реалізується через гідратні новоутворення з високим опором. Провідність зменшується швидше в момент формування квазідвовимірної структури шарів води, чому відповідає перехід кривизни через вісь абсцис. В області **b** (рис.3) максимуму кривизни електропровідності процес гідратації в основному завершений. Провідність здійснюється через збіднені водою поверхневі



шари та гідратні новоутворення, максимум кривизни відповідає переходу між механізмами та зміні відповідних кутів нахилу дотичних (рис. 2) при  $\sim 17$  хв від замішування.

Якщо електропровідність в'язучого тіста і рівень діелектричних втрат, а також зміна цих властивостей у період твердіння значною мірою залежать від структури дисперсійного середовища (водного розчину), то швидкість поширення ультразвукових імпульсів визначається структурою твердих компонентів - новоутворень, зерен, що містять вихідне в'язуче, наповнювачів і добавок.

Структурні зміни твердої компоненти зручно розглядати у термінах теорії перколяції [15]. Фізичному еквіваленту початку тужавлення ( $\sim 5$  хв) відповідає формування перколяційного кластера з твердих частинок (зокрема, частинок новоутворень), пов'язаних кристалізаційними та фазовими контактами. Ультразвукові імпульси механічного характеру проводяться остовом перколяційного кластера. Момент формування провідної структури відбивається першим спрацьовуванням ультразвукової вимірювальної установки та першою точкою на графіці [16].

Структурні трансформації твердої компоненти продовжуються, перколяційний кластер збагачується «мертвими кінцями» [15], однозв'язними структурами, які не беруть участь у явищах провідності. Ці структурні елементи формують зовнішній периметр кластера, швидкість зростання структури стабілізується через виснаження запасів вільної води. Цьому відповідає погано виражений перегин на експериментальній кривій (рис.2), який виявляється при трансформації експериментальної кривої (рис. 3) – кривизна тут проходить через 0.

Трансформації твердої компоненти на цьому етапі не завершуються, що, зокрема, відбивається на графіку зміни кривизни швидкості ультразвуку (рис. 3). Одним з варіантів концептуальної інтерпретації подальшої еволюції швидкості ультразвуку є трансформація однозв'язаних фрагментів («мертвих кінців») у дво- та тризв'язані структури (рис. 5), що беруть участь у провідності. Цьому етапу відповідає екстремум кривизни в області (**b**, рис. 3).

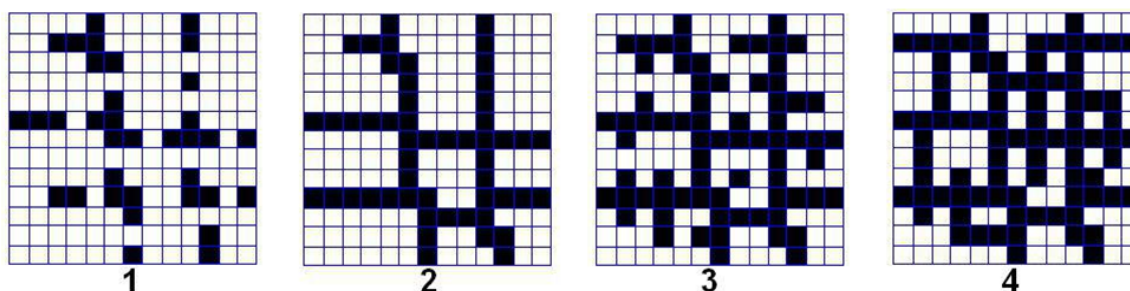


Рис.5. Схема трансформації структури композиційного матеріалу під час твердіння. 1-початковий період, 2-утворення провідної структури, початок тужавлення, 3-період **a** (утворення додаткових однозв'язаних фрагментів), 4 – період **b** (трансформація однозв'язаних фрагментів у дво- та тризв'язані)

Екзотермія твердіючого композиту є найбільш непрямим відображенням структурних трансформацій, які відбуваються в композиті, тепловий ефект має кілька складових [5]. У високонаповнених композиційних матеріалах, подібних до досліджуваних, новоутворення ростуть з поверхні зерен вихідного в'язучого, де є шари матеріалу, що прогрідував, або кристалографічно подібних ділянок поверхні твердих частинок, крізьрозчинний механізм росту новоутворень утруднений. Точка перегину на експериментальній кривій екзотермії відповідає найбільшій швидкості тепловиділення та звернення до нуля значення кривизни (рис.3). Цьому моменту приблизно відповідає момент досягнення

значної площі контакту гідратаційного розчину з вихідним в'язучим всередині капілярно-пористої структури та формування тонких шарів молекул води (зв'язаної води) і води в дрібних капілярах, а також невисокої наповненості пулу вільної води, що не контактує з в'язучим матеріалом. Зменшення наповненості пулу вільної води здійснюється за рахунок процесу гідратації та через заповнення пористої мікроструктури зерен матеріалу. Таким чином, інтенсивність екзотермічних процесів також опосередковано пов'язана з геометро-топологічною структурою водних шарів у композиційних матеріалах, а нуль кривизни для екзотермії (рис. 3) відповідає відносно рівномірному розподілу води за доступною для гідратації поверхні вихідного в'язучого.

Ефект синхронізації якісних змін в в'язучому тісті можна використовувати в практичних інженерних цілях. Одним із можливих застосувань є визначення термінів тужавлення і, особливо, кінця тужавлення високонаповнених композиційних матеріалів у тих випадках, коли стандартна методика, заснована на методах пенетрації, не спрацьовує. Слід зазначити, що терміни тужавлення розглядаються як договірні величини, які приблизно відповідають структурним змінам в'язучому тісті.

Для практичного використання рекомендується сукупність двох методів. Перший має бути тісно пов'язаний із структурними змінами у твердій фазі, другий – в індукованій структурі рідкої фази. Пропонується використовувати пару методів "швидкість ультразвукових імпульсів - діелектричні втрати" або "швидкість ультразвукових імпульсів - електропровідність". Початок тужавлення надійно визначається за першим спрацьовуванням ультразвукової установки (утворення провідної структури перколяційного кластера) [16], кінець тужавлення - по обох запропонованих змін кожної пари властивостей, з обчисленням кривизни експериментальних кривих.

Процеси, що відбуваються на пізніх термінах твердіння, у період **b** і **c** (рис.3) для своєї інтерпретації вимагають додаткових експериментальних даних, для стану **b** запропонована структурна інтерпретація. В цілому, для пізніх якісних змін справедлива єдність темпоритмів і тісний зв'язок з якісними структурними змінами, що представляється предметом майбутніх досліджень.

**Висновки.** Попередня обробка експериментальних кривих (перехід до кривизни) дозволяє наочно виявити аспекти системності, що спостерігається при твердінні композиту і базуються на єдності геометро-топологічних трансформацій структури твердої фази та індукованої структури рідкого середовища. Відповідні перебудови відбуваються в близькі моменти часу (майже синхронно). Оскільки цей ефект не пов'язаний безпосередньо з хімічною природою матеріалу, що твердіє, то він видається досить універсальним. Таким чином, зміна фізичних властивостей тісно пов'язана зі структурними змінами у твердій та рідкій фазах твердіючого композиційного в'язучого і здійснюється в єдиному темпоритмі, що частково відображається в періодичному виникненні якісних змін в експериментальних кривих, особливо в запропонованій трансформованій формі.

#### Список використаних джерел

1. Выровой, В. Н. Композиционные строительные материалы и конструкции. Структура, самоорганизация, свойства / В. Н. Выровой, В. С. Дорофеев, В. Г. Суханов. – Одесса : ТЕС, 2011. – 168 с.
2. Нехорошев, А. В. Ресурсосберегающие технологии керамики, силикатов и бетонов. Структурообразование и тепловая обработка / А. В. Нехорошев, Г. И. Цителаури, Е. Хлебионек, Ц. Жадамбаа – Москва : Стройиздат, 1991. – 488 с.
3. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А. А. Берлина. – СПб: Профессия, 2008. – 560 с.

4. Ultrasonic Control of the Formation of Gypsum Binders / V. Kersh, A. Kolesnikov, N. Xlytsov, A. Foshch // Actual Problems of Engineering Mechanics 6th International Conference "Actual Problems of Engineering Mechanics" (APEM 2019). – 2019. – Vol. 968. – P. 122-127
5. Дослідження структуроутворення гіпсових композитів на основі рівнянь Колмогорова / А. В. Колесников, С. В. Семенова, Н. В. Казмірчук, Г. А. Кириленко // Вісник ОДАБА. – 2020. – № 78. – С. 97-107.
6. Ієрархія структурних змін пи твердінні композитів за результатами виміру швидкості ультразвуку / В. Я. Керш, А. В. Колесников, М. А. Замула, О. О. Маковецька // IX Міжнародна конференція «Актуальні проблеми інженерної механіки», м.Одеса. – Одеса, 2022. – С. 57-62.
7. Гранковский, И. Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах / И. Г. Гранковский. – Киев : Наукова думка, 1984. – 300 с.
8. Райхель, В. Бетон : в 2-х ч. – Ч : Свойства. Проектирование. Испытание / В. Райхель, Д. Конрад ; пер. с нем. ; под ред. В. Б. Ратинова. – Москва : Стройиздат, 1979. – 111 с.
9. Sampson, D. H. Gypsum: properties, production and applications: Chemical Engineering / D. H. Sampson. – Methods and Technology, Nova Science Publishers, 2011.– 387 p.
10. Пшеничный, Г. Н. Строительные материалы и изделия: технология активированных бетонов / Г. Н. Пшеничный. – Москва : Юрайт, 2019. – 224 с.
11. Применение динамической теории информации для исследования структурообразования в строительных композитах / С. В. Семенова, А. В. Колесников, Т. П. Олейник, Г. А. Кириленко // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2017.– № 66.– С. 59-65.
12. Коагуляционные контакты в дисперсных системах / В. В. Яминский, В. А. Пчелин, Е. А. Амелина, Е. Д. Щукин. – Москва : Химия. 1982.
13. Браун, В. Диэлектрики / В. Браун. – Москва : Издательство, 1961.– 324 с.
14. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах : сб. докладов IV конференции по поверхностным силам / под ред. Б.В. Дерягина. – Москва : Наука. 1972.– 312 с.
15. Тарасевич, Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / Ю. Ю. Тарасевич. – Москва : редакция УРСС, 2002. – 112 с.
16. Керш, В. Я. Ультразвуковой метод исследования твердения гипсовых вяжущих / В. Я. Керш, А. В. Колесников // Актуальні проблеми інженерної механіки : тези доп. VI міжнар. Наук-практ. Конф. – одеса : одаба, 2019. – с. 125-128.

### References

1. Vyrovoy, V.N., Dorofeev, V.S., Suhanov, V.G. (2011). *Composite building materials and constructions. Structure, self-organization, properties*. Odessa: TES.
2. Nekhoroshev, A.V., Citelauri, G.I., Hlebionek, E., Zhadambaa, C. (1991). *Resource-saving technologies of ceramics, silicates and concretes. Structure formation and heat treatment*. Moscow: Strojizdat.
3. Kerber, M.L., Vinogradov, V.M., Golovkin, G.S., et al. (2008) *Polymer composite materials: structure, properties, technology*. Saint Petersburg: Professiya.
4. Kersh, V., Kolesnikov, A., Xlytsov, N., Foshch A. (2019). Ultrasonic Control of the Formation of Gypsum Binders. *6th International Conference "Actual Problems of Engineering Mechanics"*, 968. P. 122-127.
5. Kolesnikov, A.V., Semenova, S.V., Kazmirchuk, N.V., Kirilenko, G.A. (2020). Study of structure formation of gypsum composites based on Kolmogorov's equations. *Visnik ODABA*, 78, 97-107.
6. Kersh, V. Ya., Kolesnikov, A. V., Zamula, M. A., Makovecka, O. O. (2022). Hierarchy of structural changes during the hardening of composites based on the results of ultrasound velocity measurements. *International conference "Actual problems of mechanical engineering"*. Odesa. P. 57-62.
7. Grankovskij, I. G. (1984). *Structure formation in mineral binders*. Kyiv: Naukova dumka.
8. Rajhel, V., Konrad, D. (1979). *Concrete: In 2 hours. Part 1. Properties. Design. Trial*. Moscow: Strojizdat.
9. Sampson, D. H. (2011). *Gypsum: properties, production and applications: Chemical Engineering Methods and Technology*. Nova Science Publishers.

10. Pshenichnyj, G.N. (2019). *Building materials and products: activated concrete technology*. Moscow: Yurajt.
11. Semenova, S.V., Kolesnikov, A.V., Olejnik, T.P., Kirilenko, G.A. (2017). Application of dynamic information theory for the study of structure formation in building composites. *Bulletin of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture*, 66, 59-65.
12. Yaminskij, V.V., Pchelin, V.A., Amelina, E.A., Shchukin, E.D. (1982). *Coagulation contacts in dispersed systems*. Moscow: Himiya.
13. Braun, V. (1961). *Dielectrics*. Moscow: Izdatinlit.
14. Deryagin, B.V. (Ed). (1972). *Surface forces in thin films and dispersed systems. Collection of reports IV conference on surface forces*. Moscow: Nauka.
15. Tarasevich, Yu.Yu. (2002). *Percolation: theory, applications, algorithms*. Moscow: Editorial URSS.
16. Kersh, V.Ya., Kolesnikov, A.V. (2019). Ultrasonic method for studying the hardening of gypsum binders. *Actual problems of engineering mechanics: Proceedings of 4th International science and practice conference. Odesa: ODABA*. P. 125-128

Отримано 14.08.2023

UDC 666.9-129

**Andrey Kolesnikov<sup>1</sup>, Mykhailo Zamula<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> PhD, associate professor of the Department of Chemistry and Ecology,  
Odessa State Academy of Construction and Architecture (Odesa, Ukraine)

E- mail: [kolesnikov\\_himek@ogasa.org.ua](mailto:kolesnikov_himek@ogasa.org.ua). ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8737-0933>  
ResearcherID: IRZ-3809-2023.

<sup>2</sup> graduate student of the Department of Urban Construction and Economy,  
Odessa State Academy of Construction and Architecture (Odesa, Ukraine)

E- mail: [zamulamichailodaba@gmail.com](mailto:zamulamichailodaba@gmail.com) ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-0029-3758>  
ResearcherID: IRZ-3909-2023.

**SYSTEM MECHANISMS OF STRUCTURE FORMATION IN MULTICOMPONENT COMPOSITE MATERIALS**

*In this work, based on the study of the time dependence of physical properties - exothermia (heat release), electrical conductivity on alternating current, dielectric losses in the volume of the hardening composite dough, the propagation velocity of ultrasonic pulses, a systematic interpretation of the mechanisms of structure formation and hardening of gypsum-based composites is considered. The study consists of three stages - the transformation of experimental data, which consists in calculating the curvature of the corresponding experimental curves, the joint display of the transformed curves and the interpretation of ongoing processes, taking into account the resulting visualization. The key stage of the system interpretation of the obtained data is the transformation of the experimental curves. It makes it possible to identify features in the experimental dependences that are hardly noticeable in direct visual analysis, but important for identifying qualitative changes in the system under study. In the graphic dependences of the curvature of the experimental curves, there is a synchronization of the appearance of qualitative features - the curvature vanishing and curvature extrema. Features appear almost simultaneously, in narrow time windows. This fact allows giving a systematic interpretation of the phenomena under study. The main systemic features are the unity of the tempo-rhythms of system-structural changes in the binder dough, associated with the unity of their causes - geometric changes in the dual structure of the binder dough - the solid phase and the liquid phase of the induced geometry formed by layers of free and bound water. The system-structural interpretation of the ongoing changes makes it possible, in particular, to identify the stages of the proposed topological changes in the solid phase - the formation of a conducting structure (core) of a percolation cluster of the solid phase, the fouling of the conducting structure with single-connected elements (dead ends), the transformation of single-connected fragments into doubly connected fragments participating in conducting effects. These changes determine the conductive properties with respect to ultrasonic pulses. In parallel with these transformations and almost simultaneously, the induced structure of the liquid and surface phases is transformed, which is directly related to changes in other physical properties. The temporal unity of these changes is a manifestation of the systemic nature of the ongoing processes. The proposed method for processing experimental data has an applied aspect associated with indirect methods for determining the setting time from the transformed ultrasound velocity curves and the electrical properties of the composite binder dough.*

**Key words:** gypsum composites, hardening, system mechanisms, curvature