

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОТВЕРДЕВАНИЯ ГИПСОВЫХ КОМПОЗИТОВ  
НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЙ КОЛМОГОВОРА**

<sup>1</sup>**Колесников А.В.**, к.т.н., доцент,  
kolesn@stikonet.od.ua, ORCID: 0000-0001-8737-0933

<sup>1</sup>**Семенова С.В.**, к.т.н., доцент,  
semenovablacksea@gmail.com, ORCID: 0000-0002-5309-5854

<sup>1</sup>**Казмирчук Н.В.**, к.т.н., доцент,  
nkazmirchuk8@gmail.com, ORCID: 0000-0003-0930-2059

<sup>1</sup>**Кириленко Г.А.**, ассистент,  
galahimia@gmail.com, ORCID: 0000-0001-9377-1530

<sup>1</sup>*Одесская государственная академия строительства и архитектуры*  
ул. Дидрихсона, 4, г. Одесса, 65029, Украина

**Аннотация.** Предложена методика исследования геометрических аспектов твердения гипсовых композитов на основании уравнения А.Н. Колмогорова общего вида, описывающего процессы кристаллизации, и данных по тепловыделению твердеющих систем. Статистический анализ полученных экспериментальных данных позволяет определить размерность растущих кристаллов и кристаллизационный параметр. Размерность растущего зародыша интерпретируется как фрактальная, при этом сложность его формы объясняется протеканием процессов твердения в геометрически ограниченных условиях, характерных для вяжущего теста.

**Ключевые слова:** тепловыделение, гипс, уравнение Колмогорова, структура материала, статистическая обработка данных, кристаллизационный параметр, фракталы.

**Введение.** Одной из основных стадий жизненного цикла строительных композиционных материалов, определяющих его дальнейшие характеристики, является превращение композиционного вяжущего теста в камневидное тело – этап отвердевания. Для исследования этого этапа привлекается широкий диапазон методов и средств, многие из которых тесно связаны с непосредственным изучением разномасштабных структурных характеристик. Таковы, например, методы атомно-силовой и оптической микроскопии. В то же время другая группа методов посвящена изучению свойств материалов, связанных со структурой лишь косвенно. К этой категории относятся, в частности, методы исследования тепловых эффектов, возникающих в вяжущих материалах при твердении. Такие исследования, позволяющие получить ряд интегральных характеристик твердеющего вяжущего, хотя и не приводят к определению локальных структурных параметров вяжущего теста, однако дают возможность найти ограничения кинетического и термодинамического характера, наложенные на формирующуюся структуру. Изучение причинно-следственных связей между кинетическими характеристиками твердения и интегральными геометрическими свойствами формирующихся новообразований в вяжущих материалах и композитах представляется полезным для прогнозирования и оптимизации их эксплуатационных характеристик.

**Анализ последних исследований.** Исследования процессов твердения вяжущих и композитов на их основе, учитывающие кинетику формирования твердой фазы, могут быть осуществлены, в частности, на основе теории кристаллизации А.Н. Колмогорова и его последователей [1, 2]. Основное уравнение этой теории описывает зависимость доли закристаллизовавшегося объема от времени кристаллизации. Но во многих работах по этой теме [3] не рассматривается обобщенное уравнение Колмогорова [2], позволяющее более полно охарактеризовать геометрический аспект формирования твердой фазы.

В работах [3] отмечается, что в уравнении Колмогорова вместо объема кристаллов или маточного раствора возможно использовать другие легко измеримые характеристики, в

частности, пластическую прочность  $P_m$  и экзотермический эффект  $Q$ . Поскольку экзотермический эффект твердения исследовать экспериментально несложно, этот метод часто используется для изучения вяжущих [3], композитов [4], добавок [5], в том числе и в качестве экспресс-метода.

Наиболее обоснованным представляется применение рассматриваемых методик к материалам, твердение которых сопровождается образованием кристаллической фазы – гипсовым вяжущим и композитам на их основе. Классическая кривая тепловыделения твердеющего гипса при условии его предварительной подготовки – тепловой обработке, сопровождающейся частичной дегидратацией уже имеющегося на поверхности строительного гипса слоя двуhydrата, характеризуется наличием двух максимумов [6] (рис. 1). Их выраженность и временные интервалы формирования зависят от многих факторов: водо-вяжущего отношения, дисперсности и температуры исходного вяжущего, наличия добавок [3].

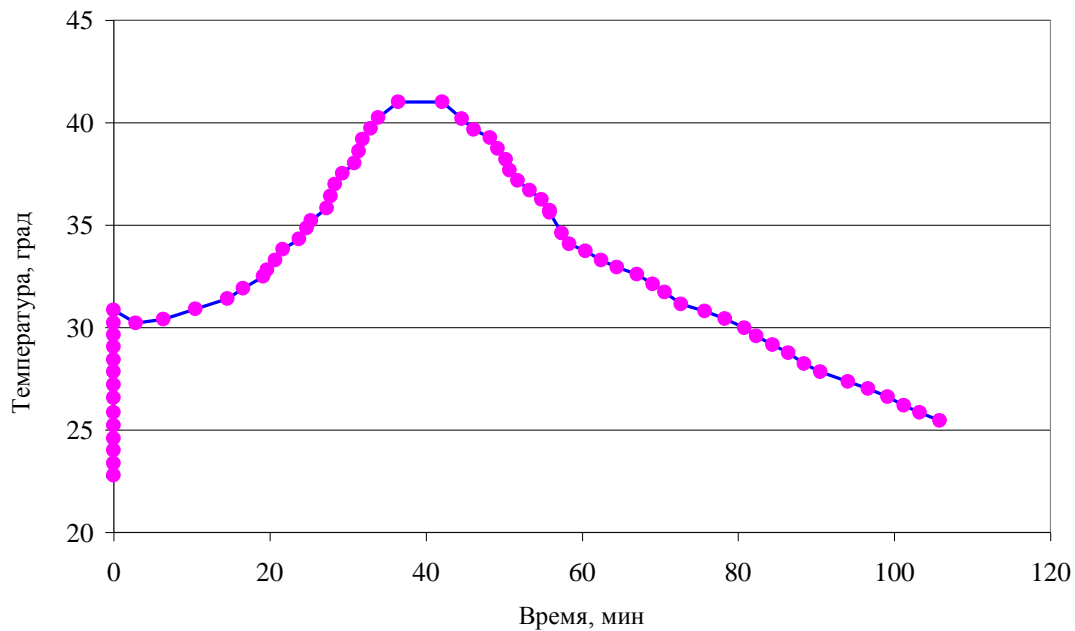


Рис. 1. Характер изменения температуры в процессе гидратации гипса

Калориметрические измерения, особенно с применением наиболее информативных методик изотермической и дифференциальной калориметрии [7, 8], позволяют решать следующие задачи: определять реакционную способность и изучать кинетику гидратации вяжущих в присутствии компонентов различной природы [8, 9]; оценивать влияние технологических и климатических факторов на твердение и структурообразование [10, 11]; оценивать совместимость химических добавок с вяжущими, с другими добавками [12, 13].

Совместное применение анализа экзотермических эффектов и уравнения Колмогорова в общем виде [2] позволяет определять размерность кристаллизующейся фазы, а также кристаллизационный параметр, зависящий от скорости образования и роста твердой фазы. Эти два параметра можно рассматривать как суммарные характеристики формирующейся структуры [3].

**Цели и задачи.** Целью работы является разработка методики анализа процессов твердения гипсового вяжущего по данным исследования экзотермических процессов на основе уравнений А.Н. Колмогорова общего вида. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: проанализировать возможность применения уравнения Колмогорова для разных этапов твердения; провести корректирующую обработку данных калориметрических экспериментов; построить статистические регрессионные модели экзотермических процессов в повторно-логарифмических координатах; определить кристаллизационные параметры и размерности растущих зародышей новой фазы на основе уравнений Колмогорова и интерпретировать полученные данные.

**Объекты и методы исследования.** Объектом исследования является твердеющее гипсовое вяжущее тесто, как модель гипсовых композиций.

В наших исследованиях для изучения экзотермических процессов твердения использовался гипс Г-5-Б-II (ДСТУ Б В. 2.7-82:2010) производства «Ивано-Франковскцемент». Водо-вяжущее отношение принималось равным 0,6. Тепловыделение измерялось с помощью калориметра для вяжущих веществ (рис. 2), представляющего собой разновидность диатермического калориметра [5].

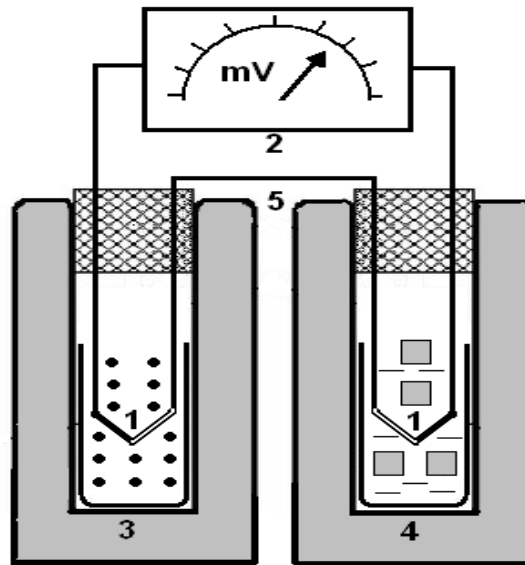


Рис. 2. Калориметр для исследования экзотермических эффектов твердения вяжущих и композитов:

- 1 – дифференциальная термопара; 2 – потенциометр; 3 – емкость с вяжущим тестом; 4 – емкость сравнения с водо-ледяной смесью ( $t=0^{\circ}\text{C}$ ); 5 – сосуды из теплоизоляционного материала (пенополистирола) с пробками

**Результаты исследования.** При изучении тепловыделения твердеющего гипса экзотермическую кривую следует рассматривать как описание суммарного процесса со многими стадиями, перекрывающимися во времени. Основной вклад в тепловой эффект вносят две группы процессов: растворение с теплотой  $Q_s$  и кристаллизация с теплотой  $Q_{cr}$ . Суммарный тепловой эффект, отражающийся при измерениях, составляет (1):

$$Q_{summ} = Q_{sol} + Q_{cr}. \quad (1)$$

При этом необходимо отметить, что каждый из этих эффектов носит составной, групповой характер.

При растворении происходит выделение теплоты смачивания гипсового порошка водой  $Q_{moist}$ , поглощение тепла, связанное с разрушением кристаллической решетки  $Q_{ld}$ , выделение теплоты химической реакции гидратации  $Q_{hydr}$  и теплоты формирования аквакомплекса в растворе  $Q_{aq}$ . Таким образом, теплота растворения составляет (2):

$$Q_{sol} = Q_{moist} - Q_{ld} + Q_{hydr} + Q_{aq}. \quad (2)$$

Теплота смачивания  $Q_{moist}$  невелика (0-10 ккал/г),  $0 \leq Q_{aq} - Q_{ld}$  для большинства солей. Поэтому экзотермический эффект растворения, наблюдаемый сразу после приготовления вяжущего теста, приходится в основном на реакцию гидратации ( $Q_{hydr}$ ) [6]. Скорость растворения для гипса является максимальной в начальные моменты времени после затворения. По этой причине возникает мгновенное повышение температуры, быстрое образование пересыщения и, как следствие, падение скорости перехода вещества в раствор в ионной форме.

Теплота кристаллизации также имеет составной характер. Этот процесс сопровождается выделением теплоты образования кристаллической решетки гидратных новообразований  $Q_{hlf}$ , поглощением теплоты, необходимой для разрушения аквакомплексов  $Q_{aqd}$ , выделением теплоты адсорбции воды на поверхности кристаллов новообразований  $Q_{ads}$ . Суммарный тепловой эффект кристаллизации составляет (3):

$$Q_{cr} = Q_{hlf} - Q_{aqd} + Q_{ads}. \quad (3)$$

Здесь величина  $Q_{hlf} - Q_{aqd}$  близка к 0, а  $Q_{ads}$  составляет до  $1/4$  суммарного экзотермического эффекта.

Таким образом, первый максимум температуры, не всегда регистрирующийся, приходится на эффекты смачивания и процессы гидратации в неравновесных условиях. Второй максимум формируется за счет кристаллизации в условиях формирования, удерживания и снятия пересыщения на завершающих этапах твердения.

Если рассматривать процесс гидратационного твердения как двухстадийный последовательный (консекутивная реакция [6]), то на этапе удерживания пересыщения справедливо адиабатическое приближение (принцип стационарных концентраций) – скорость растворения приблизительно равна скорости кристаллизации. По этой причине на этапах твердения, связанных с удерживанием пересыщения маточного раствора, оказывается возможным изучение кинетики тепловыделения (обусловленного, в основном, гидратацией) для анализа процессов кристаллизации.

Использование для экспериментального исследования строительного гипса без предварительной термообработки с целью удаления двугидрата эквивалентно добавлению вещества, формирующего зародыши новой фазы ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), или некоторых фосфатов. В наших исследованиях по данным тепловыделения твердеющего гипсового теста была построена кривая (рис. 3). Из-за частичной гидратации поверхности зерен гипса, а также использования упрощенной методики измерений первичный максимум не регистрировался, как и в работе [3] (рис. 3).

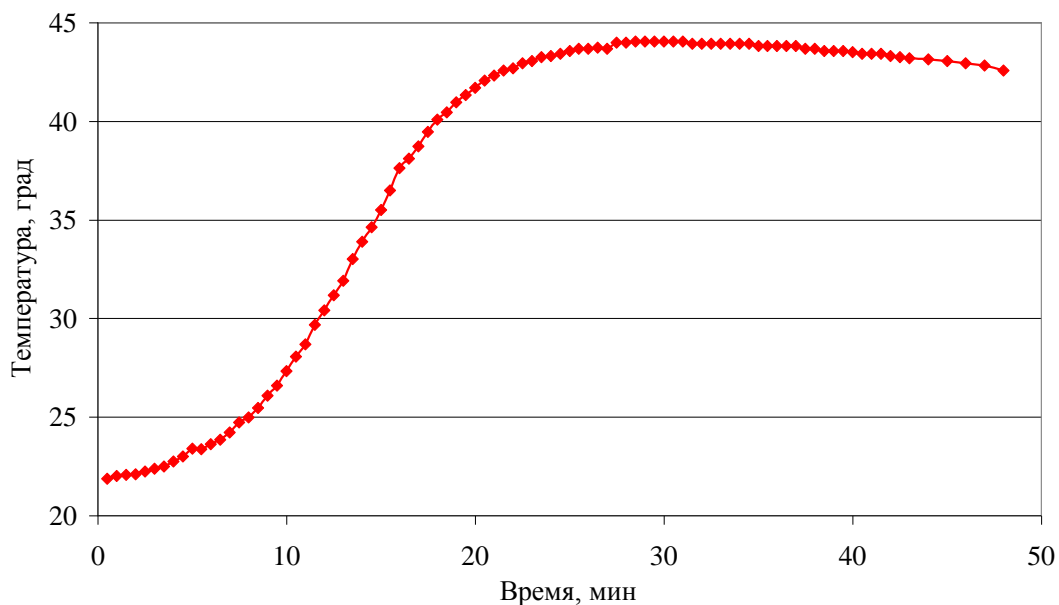


Рис. 3. Кинетика тепловыделения при гидратации гипса марки Г-5 при вод/вяж = 0,6

Полезным методическим приемом анализа термограмм является переход от измеряемой  $t^\circ$  к скорректированной температуре  $t_c^\circ$ . Это температура, которую принимал бы образец в условиях отсутствия теплообмена. Этот прием приводит к устранению убывающей части графика (рис. 4) и появлению асимптотической температуры. Для коррекции температуры используют часть графика (рис. 4), описывающую в основном лишь процессы теплообмена с

окружающей средой. Основные физико-химические процессы, сопровождающиеся тепловыделением следует рассматривать как уже состоявшиеся. Этим условиям соответствует завершающая часть исходных данных (45-50 мин).

В наших исследованиях для рассматриваемой части графика (использовались результаты последних 10 измерений) была выполнена линейная аппроксимация (рис. 4).

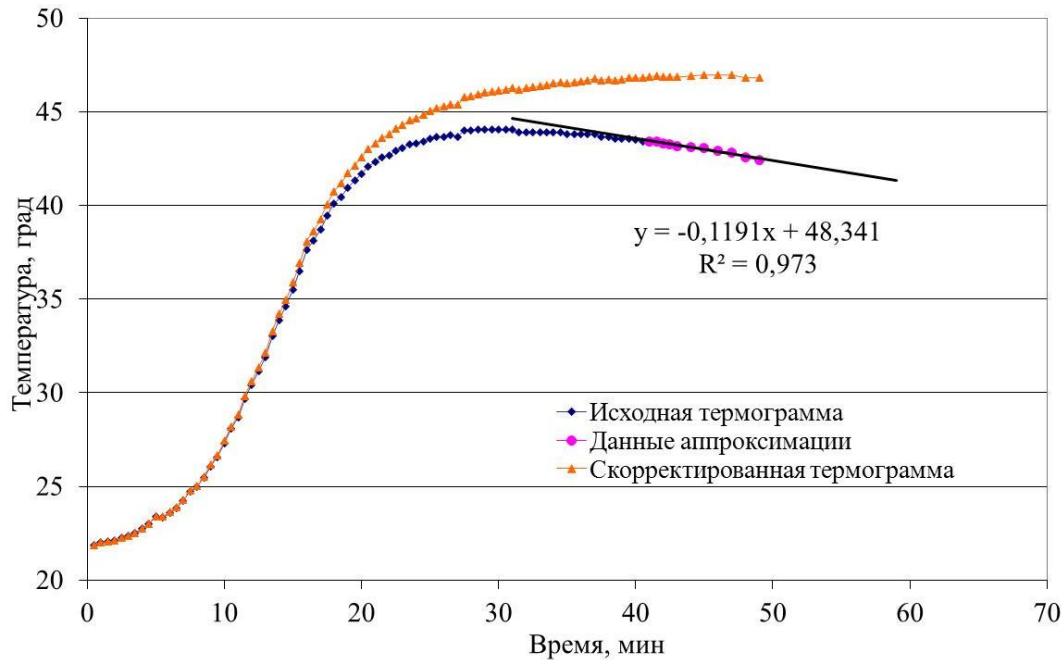


Рис. 4. Схема перехода к скорректированной температуре

Коэффициент линейной регрессии с переменной знака  $k_f$  ( $k_f = 0,1191$  при  $t = 43,12^\circ C$  в рассматриваемом случае) позволяет определить коэффициент теплообмена и перейти к скорректированной температуре  $t_c$  для каждого измерения на основе конечно-разностной аппроксимации уравнения типа Тиана [14], описывающего теплопередачу в калориметрах (4-6):

$$t_{c_n} = t_n + \sum_{i=1}^n \delta t_i, \quad (4)$$

$$\delta t_i = \frac{k_f}{\Delta t_f} \Delta t_i (\tau_{i-1} - \tau_i), \quad (5)$$

$$\Delta t_i = t_i - t_{ext}. \quad (6)$$

Здесь  $n$  – номер измерения,  $\tau_n$  – момент измерения  $n$ ,  $t_n$  – температура образца в момент  $\tau_n$ ,  $t_{ext}$  – температура внешней среды,  $\delta t_i$  – уменьшение температуры в момент  $\tau_i$  благодаря теплоотдаче.

С помощью вычисления скорректированной температуры можно перейти к уравнению А.Н. Колмогорова в общем виде, которое удобно записывать для доли маточной (незакристаллизованной) среды  $q$  [2].

Выделяют два класса моделей кристаллизации Колмогорова. В так называемой  $\alpha$ -модели рассматривается кристаллизующийся материал, в котором осуществляется случайный процесс образования зародышей кристаллической фазы со скоростью  $\alpha$ . В  $\beta$ -модели все кристаллы-зародыши появляются в маточном растворе в начальный момент времени (пример – добавление  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  в вяжущее тесто). Пространственное распределение зародышей новой фазы и растущих кристаллов здесь определяется их начальным распределением и не является случайным, в отличие от  $\alpha$ -модели. Для  $\alpha$ -модели уравнение Колмогорова имеют вид (7), для  $\beta$ -модели – (8):

$$q(t) = \exp\left(\frac{-c\alpha v^k t^{k+1}}{k}\right) \quad \alpha = \text{const} \quad v = \text{const}, \quad (7)$$

$$q(t) = \exp(-c\beta v^k t^k) \quad v = \text{const}. \quad (8)$$

Здесь  $k$  – размерность модели (и растущего кристалла),  $v$  – скорость роста зародышей,  $c$  – фактор формы зародышей. В частном случае  $\alpha$ -модели и трехмерного сферического зародыша из (7) получаем классическое уравнение Колмогорова (9):

$$q(t) = \exp\left(-\frac{\pi\alpha v^3}{3} t^4\right). \quad (9)$$

Для применения в экспериментальных исследованиях уравнения (7-9) необходимо дважды прологарифмировать и получить соотношения (10-12) соответственно:

$$\ln(-\ln(q(t))) = \ln\left(\frac{c\alpha v^k}{k}\right) + (k+1)\ln t, \quad (10)$$

$$\ln(-\ln(q(t))) = \ln(c\beta v^k) + k\ln t, \quad (11)$$

$$\ln(-\ln(q(t))) = \ln\left(\frac{\pi\alpha v^3}{3}\right) + 4\ln t. \quad (12)$$

Общий вид формул (10-11) с неизвестным параметром  $k$  позволяет использовать следующий метод исследования. С помощью построения графика соответствующих величин в повторных логарифмических координатах, определяется значение параметра  $k$ , выбор уравнения (10-11) и определение характера модели ( $\alpha$  или  $\beta$ ), определение кристаллизационного параметра из первого слагаемого правой части.

Для реализации этой вышеуказанной методики исследования процессов кристаллизации необходимо рассмотреть связь доли маточного раствора с рассмотренными выше тепловыми эффектами, а именно со скорректированной температурой.

В работе [3] отмечается, что левая часть уравнений (10-12) может быть выражена исходя из доли закристаллизовавшегося объема, выделившейся тепловой энергии и пластической прочности. При этом фактически предполагается, что выполняется (13):

$$q(t) \approx 1 - \frac{V_{cryst}(t)}{V_{cryst\ max}} \approx 1 - \frac{P_m(t)}{P_{m\ max}} \approx 1 - \frac{Q(t)}{Q_{\max}} \approx 1 - \frac{T_c(t)}{T_{c\ max}}. \quad (13)$$

Здесь  $V_{cryst}$  – объем закристаллизовавшейся фазы,  $P_m$  – пластическая прочность,  $Q$  – тепло экзотермии,  $T_c$  – скорректированная температура, в знаменателях – их максимальные значения. Следует отметить, что выражение (13) – достаточно грубое приближение, выполняющееся при определенных условиях. В частности, оно выполняется при водо-вяжущем отношении, близком к нормативному (0,6). Последнее приближенное равенство из (13) реализуется при постоянстве температуры среды и постоянной теплоемкости. Таким образом, величину  $1 - \frac{T_c(t)}{T_{c\ max}} \approx q(t)$  при переходе к повторным логарифмическим координатам можно

использовать в геометрическом методе исследования процесса схватывания.

На основе вычислений по формулам (12, 13) выполнен статистический анализ процессов твердения и построена соответствующая зависимость (рис. 5). Так, изучаемые процессы в вяжущем тесте, наглядно отображаются кусочно-линейной зависимостью (участки  $a$  и  $b$ ). На ранних этапах твердения процессы гидратации и кристаллизации характеризуются нестационарными условиями, адиабатическое приближение здесь справедливым не будет и применение калориметрического метода затруднительно. Средние и поздние этапы твердения соответствуют двум почти прямолинейным участкам графика. Для них были построены регрессионные статистические модели.

Следует обратить внимание на регрессионные коэффициенты, отображающие

геометрические характеристики формирующихся кристаллов. Их значение указывает на то, что в рассматриваемом случае реализуется  $\beta$ -модель: зародыши кристаллизации уже существуют на начальной стадии структурообразования. Кроме этого, форма растущих кристаллов может быть охарактеризована как неправильная, возможно – фракталоподобная, с дробной размерностью. Это уже не поверхность, но еще и не объем.

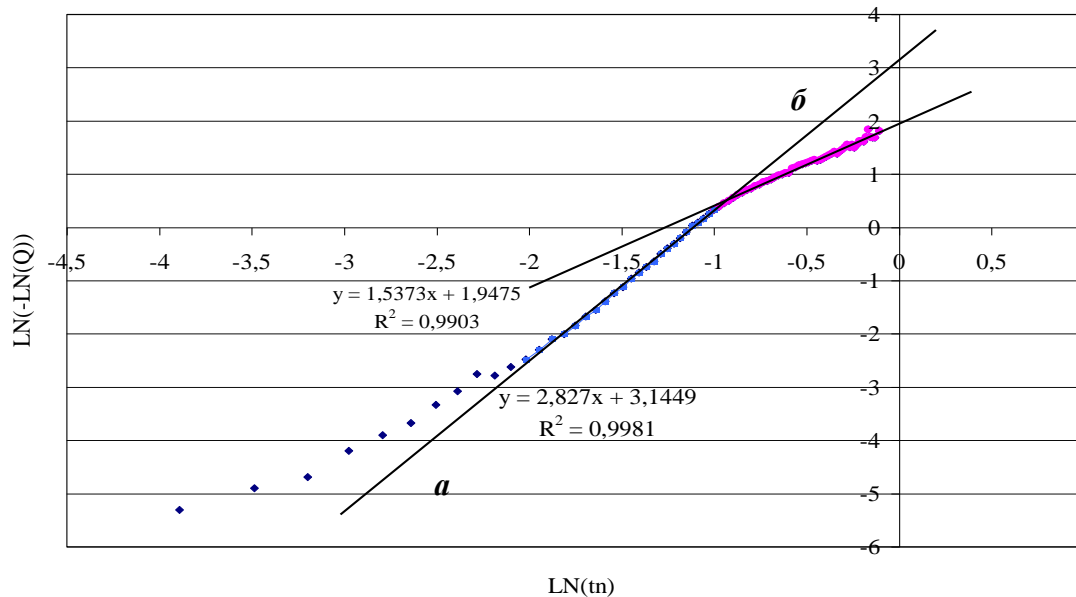


Рис. 5. Отображение процесса структурообразования в логарифмических координатах: а – участок квазистационарной кристаллизации до начала схватывания; б – после начала схватывания

Причин формирования новообразований с такими геометрическими характеристиками может быть несколько, они могут действовать одновременно и иметь разный физический характер. Среди них, прежде всего, следует выделить диффузионное торможение и геометрически затрудненные условия кристаллизации. Последние присущи вяжущему тесту и, особенно, высоконаполненным композитам, в которых частицы наполнителя, непрореагировавшего вяжущего и добавок заполняют большую часть предоставленного объема (эта причина представляется достаточно общей). Действие этой причины возможно до начала схватывания, когда в вяжущем тесте преобладает коагуляционная структура (рис. 5, а), и весьма вероятно после формирования первичной кристаллизационной структуры (рис. 5, б). В последнем случае геометрия растущих кристаллов может быть представлена слоисто-дендритными структурами.

Режим кристаллизации, а также тангенс угла наклона графика, соответствующий регрессионным коэффициентам, меняются при переходе от участка *а* к *б* (9 мин от момента затворения), что соответствует смене условий кристаллизации и приблизительно отвечает началу схватывания, определяемому нормативными структурно-механическими методами [16].

Кристаллизационный параметр общего вида  $c\beta v^k$ , определяемый по координатам пересечения регрессионных прямых с осью ОУ и свободному члену регрессионной модели, составляет 23,22 при  $k = 2,83$  для участка (рис. 5, а) и 7,03 при  $k = 1,54$  (рис. 5, б). Эти значения свидетельствуют о замедлении процесса роста кристаллов после начала схватывания. На этой стадии формируется кристаллизационная структура, обусловленная фазовыми и точечными контактами между кристаллами.

Результаты проведенного анализа позволяют также рассмотреть некоторые особенности твердения гипсовых композиционных материалов. Следует подчеркнуть, что после замеса композиционного теста и смачивания зерен гипса начинается гетерогенный процесс гидратации, происходящий наряду со сквозьрастворным переносом. Зародышами новой фазы являются, прежде всего, активные участки поверхности самих гипсовых зерен подвергшиеся

гидратации. Таким образом, стадия формирования кристаллических зародышей оказывается сокращенной или совсем отсутствует. Интенсивный рост кристаллов в основном на поверхностях зерен исходного вяжущего приходится на этап поддерживающегося и уменьшающегося пересыщения. Этот рост в случае низкого водо-твердого отношения композита происходит в пространственно затрудненных условиях, в результате чего формируются кристаллы сложной формы, что особенно касается периода схватывания материала. Условия кристаллообразования четко разделяются периодом смены режимов кристаллизации (рис. 5), после которого формируется «структура в структуре» [15] с элементами частичного разрушения первичного каркаса.

Рассмотренный сценарий твердения частично подтверждается и микроскопическими исследованиями (рис. 6), условия которых совпадают с используемыми при калориметрии. Наблюдается рост новообразований с поверхности зерен гипса (покрытых продуктами гидратации). На завершающих этапах (рис. 6, фото 15) рост новообразований пространственно затруднен (в трехмерном случае этот эффект выражен существенно).

Приведенный механизм твердения дополняет общепринятые теории [16] представлениями о часто встречающемся варианте наличия в вяжущих и композиционных смесях зародышей новой фазы до этапа затворения, а также о росте новообразований сложной геометрии в пространственно затрудненных условиях. Изучение этих аспектов структурообразования представляют собой тему дальнейших исследований.

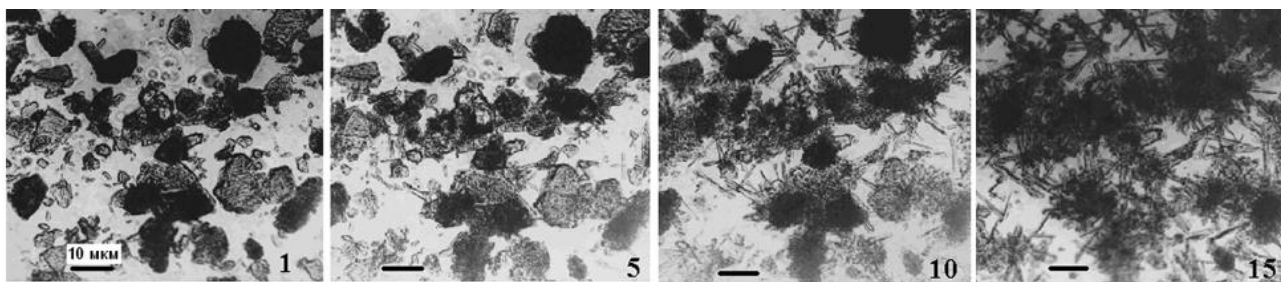


Рис. 6. Электронные фотографии твердеющего гипса (приведенные номера снимков соответствуют следующим периодам от затворения: 1-3 мин, 5-15 мин, 10-30 мин; 15 - 45мин)

**Выводы.** Результаты применения калориметрического анализа процессов структурообразования на основе уравнения А.Н. Колмогорова общего вида к гипсовым вяжущим позволяют заключить следующее:

1. При исследовании тепловыделения твердеющих композитов переход к скорректированной температуре (условной температуре в условии отсутствия теплоотдачи через стенки диатермического калориметра) предоставляет преимущества обработки и интерпретации полученных данных.

2. Переход к повторно-логарифмическим координатам и логарифмической форме уравнений Колмогорова позволяет выявить два этапа твердения, близких к стационарным. Условия кристаллизации новообразований на них существенно различаются как скоростью, так и геометрическими параметрами растущих кристаллов.

3. Изображение термограмм твердения в повторно-логарифмических координатах позволяет наглядно выделить период смены условий формирования кристаллов, соответствующего излому между двумя линейными участками термограммы. Он приблизительно совпадает с началом схватывания гипсового материала, определяемого нормативными методами. Рассмотренный методический прием исследования термических процессов представляется практически полезным для композиционных материалов различной природы.

4. Размерность формирующихся кристаллов свидетельствует об их сложной фракталоподобной геометрии. На наш взгляд, в качестве основной причины возникновения геометрически сложных новообразований выступают геометрически затрудненные условия кристаллизации.



5. Поскольку современные термокинетические методы не позволяют однозначно описывать процессы структурообразования вяжущих, анализ термограмм позволяет сделать вывод о ее некоторых суммарных характеристиках. Можно предположить, что наиболее вероятной является реализация  $\beta$ -модели кристаллизации по Колмогорову: на начальном этапе структурообразования зародыши новой фазы уже присутствуют, главным образом на поверхности зерен исходного вяжущего, что подтверждается микроскопическими исследованиями.

### Литература

1. Колмогоров А. Н. К статистической теории кристаллизации металлов. *Известия АН СССР. Серия «Математика»*. 1937. 1:3. С. 355–359.
2. Беленький В.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход. Москва: Наука, 1980. 88 с.
3. Ратинов В.Б., Забежинский Л.Я., Розенберг Т.И. К вопросу о теории твердения минеральных вяжущих веществ. *Сб. трудов НИИЖБ*. Москва: Промстройиздат, 1957. вып. 1. С. 3-34.
4. Wang K. Developing a Simple and Rapid Test for Monitoring the Heat Evolution of Concrete Mixtures for Both Laboratory and Field. Federal Highway Administration. Iowa: Iowa State University, 2008. 46 p.
5. Циак М. Я. Термокинетическая оценка эффективности добавок в технологии бетона. Одесса: Астропринт, 2015. 307 с.
6. Этапы твердения строительного гипса. Отчет о научно-исследовательской работе. Волощенко И. А и др. Одесса. 1975. 236 с.
7. Книгина Г.И., Завадская В.Ф. Микрокалориметрия минерального сырья в производстве строительных материалов. Москва: Стройиздат, 1987. 143 с.
8. Ушеров-Маршак А. В. Калориметрия цемента и бетона. Избранные труды. Харьков: Факт, 2002. 183 с.
9. Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry. Annual Book of ASTM Standards. 2008. 15 s.
10. Ушеров-Маршак А.В., Коробов А.И., Синякин А. Г. Тепловыделение при твердении цементов в неизотермических условиях. *Цемент*. 1992. № 1. С. 36–40.
11. Usharov-Marshak A.V. Phenomenology of Hydration of Inorganic Binders Based on Microcalorimetric Kinetic Data. Calorimetry of Cement and Concrete Selected works. Kharkov: Fakt, 2002. pp. 112–113. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.007>.
12. Wilding C., Walter A., Double D. A classification of inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry. *Cem. and Concr. Res.* 1984. № 14. pp. 185–194.
13. Puertas F., Santos H., Palacios M., Martinez-Ramirez S. Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes. *Advances in Cem. Res.* 2005. № 2. P. 77–89.
14. Хеммингер В. Калориметрия. Теория и практика. Москва: Химия, 1990. 176 с.
15. Суханов В.Г., Выровой В.Н., Коробко О.А. Структура материала в структуре конструкции. Одесса: Полиграф, 2016. 143 с.
16. Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве. Москва: Изд-во литературы по строительству, 1969. 198 с.

### Reference

- [1] A.N. Kolmogorov, "K statisticheskoy teorii kristallizacii metallov", *Izvestija AN SSSR. Serija "Matematika"*, 1:3, pp. 355-359, 1937.
- [2] V.З. Belen'kij, *Geometriko-verojatnostnye modeli kristallizacii. Fenomenologicheskij podhod*. Moskva: Nauka, 1980.
- [3] V.B. Ratinov, L.Ja. Zabezinskij, T.I. Rozenberg, "K voprosu o teorii tverdenija mineral'nyh vjazhuščih veshchestv", *Sb. trudov NIIZhB*, Moskva: Promstrojizdat, vol. 1, pp. 3-34, 1957.

- [4] K. Wang, *Developing a Simple and Rapid Test for Monitoring the Heat Evolution of Concrete Mixtures for Both Laboratory and Field*. Federal Highway Administration. Iowa: Iowa State University, 2008.
- [5] M.Ja. Ciak, *Termokineticheskaia ocenka 'effektivnosti dobavok v tehnologii betona*. Odessa: Astroprint, 2015.
- [6] I.A. Voloshenko i dr., *Etapy tverdenija stroitel'nogo gipsa*. Otchet o nauchno-issledovatel'skoj rabote. Odessa. 1975.
- [7] G.I. Knigina, V.F. Zavadskaja, *Mikrokalorimetrija mineral'nogo syr'ja v proizvodstve stroitel'nyh materialov*. Moskva: Strojizdat, 1987.
- [8] A.V. Usharov-Marshak, *Kalorimetrija cementa i betona*. Izbrannye trudy. Har'kov: Fakt, 2002.
- [9] *Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry*. Annual Book of ASTM Standards. 2008.
- [10] A.V. Usharov-Marshak, A.I. Korobov, A.G. Sinjakin, "Тепловыделение при твердении цементов в неизотермических условиях", *Cement*, no. 1, pp. 36-40, 1992.
- [11] A.V. Usharov-Marshak, "Phenomenology of Hydration of Inorganic Binders Based on Microcalorimetric Kinetic Data", *Calorimetry of Cement and Concrete Selected works*, Kharkov: Fakt, pp. 112-113, 2002. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.007>.
- [12] C. Wilding, A. Walter, D. Double, "A classification of inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry", *Cem. and Concr. Res.*, no. 14, pp. 185-194, 1984.
- [13] F. Puertas, H. Santos, M. Palacios, S. Martinez-Ramirez, "Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes", *Advances in Cem. Res.*, no. 2, pp. 77-89, 2005.
- [14] V. Hemminger, *Kalorimetrija. Teorija i praktika*. Moskva: Himija, 1990.
- [15] V.G. Suhanov, V.N. Vyrovoy, O.A. Korobko, *Struktura materiala v strukture konstrukcii*. Odessa: Poligraf, 2016.
- [16] V.B. Ratinov, F.M. Ivanov, *Himija v stroitel'stve*. Moskva: Izd-vo literatury po stroitel'stvu, 1969.

#### ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ГПСОВИХ КОМПЗИТИВ НА ОСНОВІ РІВНЯНЬ КОЛМОГОВОРА

**Колесников А.В.**, к.т.н., доцент,

kolesn@stikonet.od.ua, ORCID: 0000-0001-8737-0933

**Семенова С.В.**, к.т.н., доцент,

semenovablacksea@gmail.com, ORCID: 0000-0002-5309-5854

**Казмірчук Н.В.**, к.т.н., доцент,

nkazmirchuk8@gmail.com, ORCID: 0000-0003-0930-2059

**Кириленко Г.А.**,

galahimia@gmail.com, ORCID: 0000-0001-9377-1530

*Одеська державна академія будівництва та архітектури*  
вул. Дідріхсона, 4, м. Одеса, 65029, Україна

**Анотація.** У роботі розглядаються методи дослідження гідратаційного твердіння композитів на основі гіпсу за допомогою рівняння А.Н. Колмогорова, що описує процеси кристалізації. Вихідними даними є результати дослідження тепловиділення в'язучого, що твердіє. Історично відома схема дослідження такого виду має ряд особливостей теоретичного і практичного характеру, що вивчаються в даній роботі. Спостережуваний екзотермічний ефект розглядається як результат накладення ефектів декількох фізико-хімічних процесів з частково розділеними періодами протікання, основними з яких є гідратація і кристалізація. Переважання кристалізаційних явищ на пізніх етапах захоплення дозволяє коректно застосувати рівняння Колмогорова загального вигляду. В якості невідомої характеристики гідратаційного твердіння розглядається кристалізаційний параметр, пов'язаний з ймовірністю

утворення зародків і швидкістю росту кристалів, і ступеневий показник часу, що визначає розмірність зростаючих зародків нової фази. Статистичний аналіз отриманих експериментальних даних в повторно-логарифмічних координатах дозволяє визначити цільові показники утворення твердої фази. Розмірність зростаючого кристала, що відрізняється в загальному випадку від цілого числа, інтерпретується як фрактальна, при цьому складність його форми пояснюється протіканням процесів твердіння в умовах обмеженого простору в'язучого тіста. Показано, що для розглянутого в'язучого основна маса зародків нової фази існує вже в початкові моменти твердіння, в подальшому спостерігається їх зростання і формування просторової структури, зшиті кристалізаційними і фазовими контактами. Наводиться результати мікроскопічного дослідження структуроутворення, що підтверджують запропонований сценарій.

**Ключові слова:** тепловиділення, гіпс, рівняння Колмогорова, структура матеріалів, статистична обробка даних, кристалізаційний параметр, фрактали.

### STUDY OF STRUCTURE FORMATION OF GYPSUM COMPOSITES BASED ON THE KOLMOGOROV EQUATIONS

**Kolesnikov A.B.**, PhD., Assistant Professor,  
kolesn@stikonet.od.ua, ORCID: 0000-0001-8737-0933

**Semenova S.V.**, PhD., Assistant Professor,  
semenovablacksea@gmail.com, ORCID: 0000-0002-5309-5854

**Kazmirchuk N.V.**, Ph.D., Associate Professor,  
nkazmirchuk8@gmail.com, ORCID: 0000-0003-0930-2059

**Kyrylenko G.A.**,  
galahimia@gmail.com, ORCID: 0000-0001-9377-1530  
*Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture*  
4, Didrikhson str., Odessa, 65029, Ukraine

**Abstract.** The paper discusses methods for studying the hydration hardening of gypsum-based composites based on the equation of A.N. Kolmogorov describing the crystallization processes. The initial data are the results of a study of the heat release of a hardening binder. The historically known research scheme of this kind has a number of theoretical and practical features studied in this work. The observed thermal effect is considered as the result of superposition of the effects of several physicochemical processes with partially separated flow periods, the main of which are hydration and crystallization. The prevalence of crystallization phenomena in the late stages of setting allows one to correctly apply the Kolmogorov equation of general form. As unknown characteristics of structure formation, we consider the crystallization parameter associated with the probability of nucleation and crystal growth rate, and a power-law exponent of time that determines the dimension of growing nuclei of a new phase. Statistical analysis of the obtained experimental data in re-logarithmic coordinates allows us to determine the target characteristics of structure formation. The dimension of the growing nuclei, which differs in general from the integer, is interpreted as fractal, and the complexity of its shape is explained by the hardening processes in the constrained conditions of the knitting dough. It was shown that, the bulk of the new phase nuclei exists already at the initial moments of hardening for the binder under consideration; later on, their growth and the formation of a three-dimensional structure crosslinked by crystallization and phase contacts are observed. The results of a microscopic study of structure formation are presented, confirming the proposed scenario. The data obtained are discussed from the standpoint of hardening theories and are considered as the realization of a superposition of the theories of structure formation by Le Chatelier-Rebinder and Baykov.

**Keywords:** heat release, gypsum, Kolmogorov equation, solid phase structure, statistical data processing, crystallization parameter, fractals.

Стаття надійшла до редакції 8.02.2020