

УДК 691.54

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТА, ИЗВЕСТНЯКА И КИСЛЫХ ЗОЛ

© 2019 г. Р. С. Федюк¹, *, А. В. Мочалов¹, А. В. Битуев², М. Е. Заяханов²

¹Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690950 Россия

²Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
ул. Ключевская, 40В, Улан-Удэ, 670013 Россия

*e-mail: roman44@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.07.2018 г.

После доработки 11.02.2019 г.

Принята к публикации 19.03.2019 г.

Исследованно формирование структуры цементного камня с использованием кремнеземсодержащих и инертных добавок, а также механохимической активации. Методами РФА, ДТА, микроструктурного анализа определены рациональные составы и гранулометрический состав композиционных вяжущих, что позволяет получить заданные физико-механические характеристики цементного камня и бетона на его основе. Показано, что синергетическое действие пуццолановых и инертных добавок интенсифицирует процессы гидратации, уплотняя микроструктуру новообразований.

Ключевые слова: растворимость, гидросиликаты кальция, структурообразование, гидратация, механохимическая активация, карбонизация, рентгенгофазовый анализ

DOI: 10.1134/S0002337X1910004X

ВВЕДЕНИЕ

Формирование структуры цементного камня в процессе гидратации цемента изучалось рядом исследователей [1–6]. Однако, несмотря на это, до настоящего времени отсутствует единая теория фазообразования гидросиликатов кальция в процессе затворения цемента водой. Существующие теории – кристаллизационная (А. Ле-Шателье), коллоидная (В. Михаэлис) и кристаллизационно-коллоидная (А. Байков) – объясняют механизмы гидратации цемента с различных позиций.

В целом, все эти теории соглашаются с тем, что в ходе твердения цементного камня образуются коагуляционные, условно-коагуляционные и кристаллизационно-конденсационные структуры, вклад каждой из которых в прочность композита зависит от водоцементного отношения, химического и минерального состава гидратирующего материала, условий и продолжительности твердения [7–11]. На формирование высокопрочной структуры цементного камня также влияет контактная зона между гидратами и остатками зерен исходных цементов. Исходя из этого структурообразование цементного камня зависит от ряда факторов, на которые можно влиять с помощью различных технологических приемов и подбора состава вяжущего.

Таким образом, представляется необходимым управление структурообразованием цементного

каменя за счет применения кремнеземсодержащих и органических добавок, активации вяжущего, снижения водоцементного отношения.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Тот факт, что вклад цементной промышленности в глобальную эмиссию парниковых газов, особенно CO₂, составляет 7–10%, и признание того, что это третья наиболее энергоемкая отрасль [12, 13], вызывают серьезную экологическую озабоченность в индустриальной окружающей среде. В частности, при производстве 1 т клинкера в атмосферу выбрасывается 0.97 т углекислого газа [14]. Замена части цемента различными добавками позволяет снизить выброс парниковых газов в атмосферу.

Композиционные вяжущие (КВ) представляют собой смесь гидравлического вяжущего, кремнеземсодержащего компонента и различных модификаторов, способствующих оптимизации заданных характеристик конечных изделий. К текущему времени разработан и испытан довольно значительный ряд различных КВ, уникальных с позиции защиты окружающей среды, выгодных по капитальным вложениям, а также изготовленных и апробированных в промышленных масштабах. В то же время в силу действия различных факторов эти композиты не имеют заслуженного

Таблица 1. Химический состав Спасского портланд-цемента ЦЕМ I, %

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO _{св}	п. п. п.
66.2–67	20.2–20.9	6.0–6.7	3.5–4.0	1.4–2.0	до 1.2	0.18

объема производственных мощностей на цементных и бетонных заводах и рынках сбыта [15].

Увеличение прочностных характеристик композиционных материалов происходит в первую очередь в результате механохимической активации их вяжущей системы. Существует целый ряд способов активации вяжущего, самый простой из которых – измельчение. Кроме того, с экологической точки зрения механохимическая активация дает возможность получить наиболее устойчивый материал, не производя при этом выбросов углекислого газа в атмосферу. Устойчивость свойств активированного материала достигается за счет высвобождения свободной внутренней энергии, которая определяется дефектностью кристаллической решетки.

Также повышение технических характеристик получаемого цементного камня может быть обусловлено формированием дополнительных центров кристаллизации за счет мелких зерен добавок, располагающихся в контактной зоне цемента [16–18]. В то же время, данный “эффект микронаполнителя” нельзя объяснить только появлением добавочных центров кристаллизации, в первую очередь потому, что их непосредственное действие проявляется в увеличении скорости первого этапа химического твердения. В основе “эффекта микронаполнителя” лежат как химические процессы взаимодействия цемента с продуктами гидратации, так и физико-химические явления, в частности, влияние поверхностной энергии нанодисперсных частиц вяжущего.

При использовании КВ в бетонах возникает процесс упрочнения контактной зоны между цементным камнем и заполнителем. В традиционных бетонах на основе портландцемента без активных минеральных добавок зона контакта в основном менее плотная по сравнению с цементным тестом и включает большое количество пластинчатых кристаллов Ca(OH)₂, у которых продольная ось перпендикулярна поверхности заполнителя. Соответственно, она более подвержена возникновению микротрещин при растяжении, которое проявляется в случае изменения температурно-влажностных условий. Исходя из вышеизложенного контактная зона по своему строению является наиболее слабой в бетоне и поэтому оказывает наибольшее влияние на его прочностные характеристики. Измельчение вяжущего в решающей степени уменьшает капиллярную пористость контакт-

ной зоны в результате значительного снижения общей концентрации гидроксида кальция.

Цель настоящей работы – изучение особенностей структурообразования цементного камня при использовании различных добавок, а также механохимической активации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для подтверждения теоретических положений были запроектированы КВ с различным соотношением компонентов: портландцемент (55–100%), зола уноса (0–45%), известняк (0–10%).

Для образцов применялся Спасский товарный цемент марки ЦЕМ I 42.5 Н, химический состав которого приведен в табл. 1. В качестве активной добавки в КВ использовали золы уноса крупнейших угольных ТЭС Приморского края: Артемовской ТЭС, Приморской ГРЭС и Партизанской ГРЭС (табл. 2).

При проектировании КВ применялся отсев дробления известняков Длинногорского месторождения (табл. 3).

Проводилось сравнение эффективности механохимической активации КВ в различных мельницах: шаровой, вибрационной и вариопланетарной. В зависимости от типа помольного агрегата достигалась различная удельная поверхность тонкомолотого порошка – от 300 до 900 м²/кг. Наилучшей для данного состава удельная поверхность 550–600 м²/кг (табл. 4) была достигнута только с помощью вариопланетарной мельницы Pulverisette-4.

Исследование состава новообразований цементного камня проводилось с помощью рентгенофазового анализа, а микроструктуры с помощью растровой электронной микроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее высокий технический эффект достигается за счет синергетического действия техногенных пуццолановых добавок (зола уноса) и природных материалов осадочного происхождения (известняк) при содержании: цемент – 55 мас. %, известняк – 5 мас. % и зола – 40 мас. %. При таком составе композиции и совместном помоле до удельной поверхности 550 м²/кг образцы имеют прочность при сжатии до 77.3 МПа, при прочности контрольного (чистый ЦЕМ I 42.5 Н) состава 47.5 МПа (табл. 5) [13].

Образовавшийся цементный камень представляет собой микроскопически неоднородную дисперсную систему (рис. 1б, 1г). Цементные зерна, еще не вступившие в реакцию гидратации, выполняют роль микронаполнителя, на поверхности которого отмечаются гелеобразные и кристаллические новообразования. От соотношения

Таблица 2. Химический состав зол ТЭС Приморского края

Компоненты	Содержание элементов в расчете на оксиды, %		
	Приморская ГРЭС	Артемовская ТЭЦ	Партизанская ГРЭС
	Лучегорский бурый (Бикинское месторождение)*	Приморский бурый (Павловский разрез)*	Нерюнгринский каменный*
SiO ₂	55.3	48.1	75.7
TiO ₂	0.5	0	0.9
Al ₂ O ₃	12.6	24.3	16.0
Fe ₂ O ₃	10.7	6.5	3.8
CaO	12.5	14.7	1.0
MgO	3.5	1.8	0.4
K ₂ O	1.0	1.2	1.2
Na ₂ O	0.4	0.2	0.3
SO ₃	3.4	2.3	0.2
P ₂ O ₅	1.0	<0.1	0.1
ZrO ₂	<0.1	<0.1	0.1
MnO	<0.1	<0.1	0.2
п. п. п.	2.3	0.6	1.4

* Преобладающий тип угля.

в структуре цементного камня гелеобразных и кристаллических фаз, обладающих различными дисперсностью, морфологией и физико-механическими свойствами, зависят основные эксплуатационные характеристики цементного камня.

С другой стороны, для цементного камня на чистом портландцементе характерна матрица с большим количеством пор и микротрещин, основная масса представлена слабо раскристаллизованными рентгеноаморфными новообразованиями, на фоне которых просматриваются гексагональные пластинки портландита (рис. 1а, 1в).

По результатам электронной микроскопии, при введении в состав вяжущего минеральных наполнителей формируется высокоплотная упаковка зерен в структуре композита из золы, известняка и клинкера в общей массе новообразований. Микроструктура пронизана кристаллическими образованиями гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция, которые формируют плотную матрицу на зернах минерального наполнителя (рис. 1б, 1г).

Таким образом, продукты гидратации вяжущих обладают высокой адгезией к зернам кремнеземистого компонента за счет высокого количества дефектов кристаллов кремнезема, полученных в результате механоактивации КВ. Механохимическая обработка компонентов вяжущего позволяет ин-

тенсифицировать процессы гидратации клинкерных минералов, способствует образованию большего количества новообразований и повышению прочности цементного камня. Уплотнение структуры КВ по сравнению с контрольным образцом связано с увеличением гидратационной активности мелкодисперсных фракций минерального наполнителя. Высокая удельная поверхность, механохимически активированные поверхностные слои наполнителя и зерен цемента, а также аморфизированная поверхность полученных оболочек (порядка 2 мкм), возникающая на зернах в процессе гидратации, в комплексе обеспечивают высокие физико-механические показатели разработанных вяжущих.

Для дифрактограммы цементного камня на разработанном КВ (рис. 2) характерна меньшая интенсивность пиков, соответствующих клинкерным минералам C₃S с $d/n = 3.04, 2.97, 2.78, 2.74, 2.75, 2.61, 2.18, 1.77 \text{ \AA}$; C₂S с $d/n = 2.89, 2.67, 2.72, 2.76, 2.75, 2.78, 1.77 \text{ \AA}$, что свидетельствует об

Таблица 3. Химический состав известнякового порошка, %

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	п. п. п.
44.21	2.57	7.49	3.33	0.24	0.24	38.71

Таблица 4. Активность КВ в зависимости от удельной поверхности

Твердение, сут	Активность					
	500*	550*	600*	700*	800*	900*
3	46.1	47.4	47.2	46.0	45.6	45.5
7	50.3	54.2	54.1	49.1	48.6	48.4
28	68.1	77.3	70.2	65.8	55.0	65.0

* $S_{уд}$, м²/кг.

интенсификации процессов гидратации при применении КВ. Также КВ способствуют снижению интенсивности пиков портландита с $d/n = 4.93, 2.63, 1.93 \text{ \AA}$.

Дифференциальный термический анализ бездобавочного цементного камня и цементного камня на КВ показал наличие трех основных эндотермических эффектов (рис. 3). Первый (при температуре около 160°C) вызван потерей адсорбционной воды из гелеобразных продуктов гидратации. Снижение площади данного эффекта на кривых ДТА цементного камня на КВ показывает уменьшение содержания гелеобразных новообразований в результате их перехода в кристаллическое состояние.

Следующий эндотермический эффект (при температуре порядка 475°C соответствует дегидратации гидроксида кальция. Рост площади данного пика на ДТА-кривой бездобавочного цементного камня показывает большее содержание в его составе портландита.

Последний эндотермический эффект (при температуре в районе 525–650°C) может быть связан с разложением карбоната кальция.

Установлено, что совместное влияние механической и химической активации (присутствие частиц известняка) способствует увеличению пуццолановой активности кислых зол. Анализ микроструктуры показал, что частицы золы и известняка окружены гелевыми образованиями. Отдельные частицы связаны между собой, образуя кластеры. В таком цементном камне характерно присутствие игольчатых гидросиликатных новообразований, длина которых составляет 2 мкм, диаметр около 0.2 мкм.

В образцах цементного камня на КВ отмечается изменение микроструктуры бетона по сравнению с контрольным бездобавочным образцом. В этих случаях наблюдаются не только уменьшение общей пористости, но и изменение структуры пор. Снижается наличие капиллярных и увеличивается количество гелевых пор, что является непосредственным результатом протекания пуццолановой реакции и образования дополнительного количества фазы С–S–Н. Эта зона сильнопористая, она характеризуется повышенным содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Пуццолановая реакция, возникающая в контактной зоне, влияет на связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, вследствие чего наблюдаются уменьшение плотности и толщины контактного слоя, а следовательно (в дальнейшем), рост адгезии затвердевшего цементного камня к заполнителю и арматуре.

Отмечается наличие гидросиликатов вторичной генерации, образуемых в результате связывания гидроксидов кальция с активным кремнеземом КВ (рис. 4).

Известняковый порошок способствует регулированию процессов структурообразования цементного камня на ранней стадии. Известняковый наполнитель, представленный СаО, связыва-

Таблица 5. Составы и свойства КВ

Образец	Содержание, мас. %				Предел прочности при сжатии, МПа		
	цемент	зола унос		известняк	3 сут	7 сут	28 сут
		Владивостокская ТЭЦ-2	Артемовская ТЭЦ				
1	100	–	–	–	17	32.5	47.5
2	30	–	50	20	30.2	40.1	50.4
3	35	45	–	20	34.2	43.1	53.2
4	40	–	45	15	36.6	48.2	56.6
5	45	45	–	10	39.2	50.1	59.2
6	50	–	40	10	45.1	54.9	65.8
7	55	40	–	5	47.2	54.1	77.3
8	100	–	–	–	60.3	81	103.2

Примечание. Контрольный образец 1 (без домолы); образцы 2–8 измельчены до $S_{уд} = 550 \text{ м}^2/\text{кг}$.

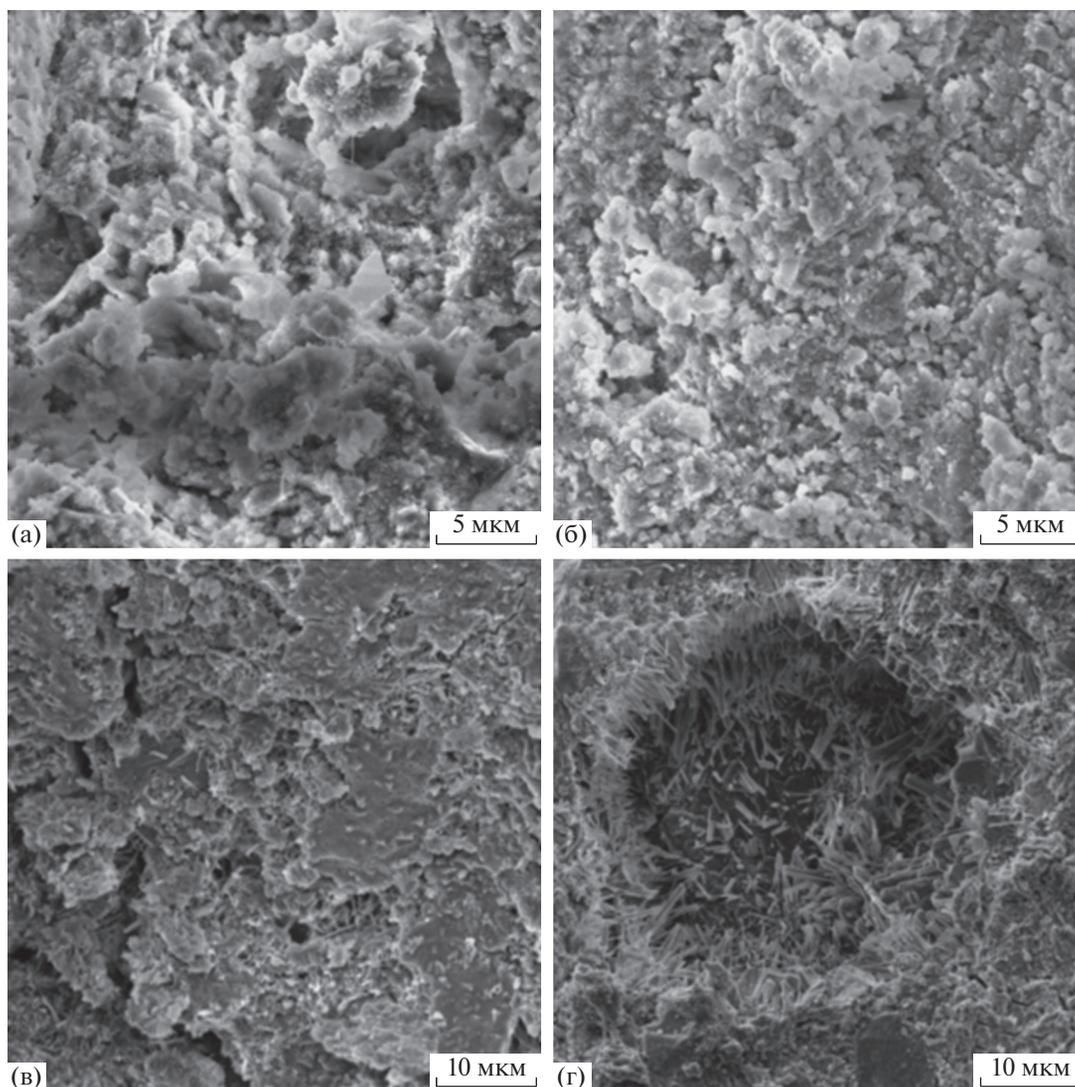


Рис. 1. Микроструктура новообразований: а, в – чистый цементный камень; б, г – цементный камень на КВ.

вают гидроксиды и гидроалюминаты кальция. Связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержание которого в цементных камнях на КВ является значительным, способствует образованию фазы С–S–Н. Уменьшается доля капиллярных пор, средний размер которых менее 2 нм. Таким образом, наполнитель из золы, склонный проявлять гидравлические свойства, образует в цементной матрице низкоосновные гидросиликаты кальция, а взаимодействуя с известняковым микронаполнителем, образует трехкальциевые гидромонаокарбоалюминаты $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

За счет варьирования количества введенной золы можно управлять числом и размером кристаллов этtringита, что в дальнейшем определяет свойства цементов и бетонов. Карбонаты же имеют плотные контакты с цементным камнем, что объясняется возникновением эпитоксических

связей между продуктами гидратации цемента и известняком. Таким образом, добавка тонкомолотого известняка является химическим фактором повышения активности взаимодействия золы и песка. Она оказывает каталитическое действие на реакцию на реакцию поверхности золы и песка в процессе механической обработки в варио-планетарной мельнице. Введение минеральных добавок в цемент активизирует процесс гидратации. В составе продуктов гидратации КВ идет перераспределение кристаллических фаз, как непрогидратированных клинкерных минералов (C_3S , C_2S , C_4AF), кварца и кальцита, так и продуктов гидратации (СН – портландит, $3\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ – этtringит).

Как уже было отмечено, гидратная структура КВ представлена двумя разновидностями – первичной и вторичной. Первичная структура пред-

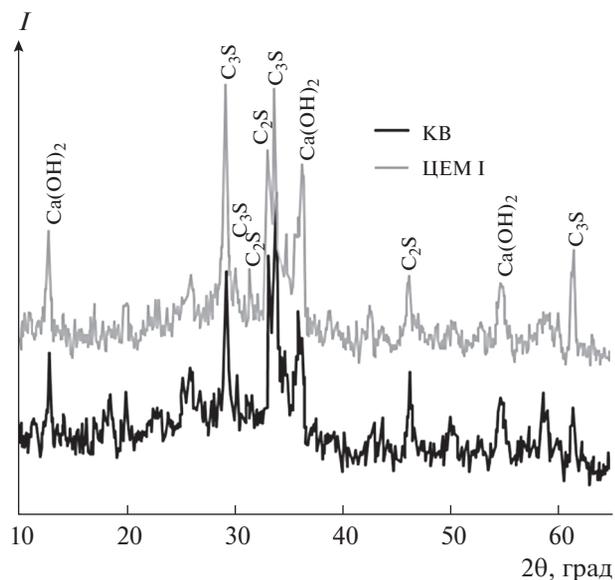


Рис. 2. Дифрактограммы новообразований.

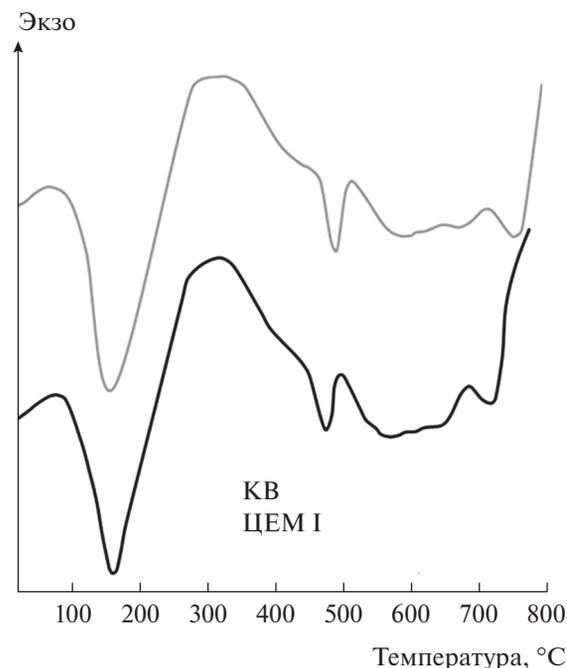


Рис. 3. Результаты ДТА для чистого цементного камня и цементного камня на KB.

ставлена аморфными продуктами в межпоровом пространстве, образованными по сквозьярстворному механизму. Причем состав продуктов в поровом пространстве зависит от химического состава окружающих пору крупных частиц.

Важнейшей задачей при создании плотного бетона для покрытия теплоизоляции из пенополистирола является рациональное формирование и оптимизация структуры порового пространства. В целом следует отметить общее снижение пористости композитов, модифицированных отходами производств, более чем в 2 раза (с 16.3 до 8%), при этом наблюдаются колебания пор разного диаметра в зависимости от природы их образования (табл. 6).

Наличие большего количества гидросиликатных соединений подтверждается снижением ге-

левой пористости в кристаллической связке на молекулярном уровне модифицированных композитов при максимальном ее уменьшении более чем в 5 раз (табл. 6). Несмотря на максимальную прочность оптимального состава вяжущего 77.3 МПа (при измельчении до $S_{уд} = 550 \text{ м}^2/\text{кг}$), гелевая пористость этого композита снизилась почти в 2 раза. В данном случае достижение высокой прочности связано с комплексным влиянием: сокращением капиллярной пористости за счет интенсификации процессов роста первичных кристаллических гидросиликатных фаз, возможной перекристаллизацией и образованием

Таблица 6. Влияние состава KB на пористость цементного камня

Состав (согласно табл. 5)	Пористость, %			
	технологическая (макроскопический уровень)	капиллярная (микроскопический уровень/субмикроскопический уровень)	гелевая (надмолекулярный уровень)	общая
1	1.2	4.6/2.3	8.2	16.3
2	2.6	1.7/4.5	1.6	10.4
3	1.3	1.1/5.0	3.5	10.8
4	1.4	1.9/2.3	4.4	9.6
5	3.6	1.7/2.5	1.6	9.4
6	3.2	1.1/1.0	3.5	8.8
7	1.0	0.9/1.8	4.4	8.1

6. *Пименов С.И., Ибрагимов Р.А.* Влияние минералогического состава цемента при его активации на физико-технические свойства тяжелого бетона // *Строительные материалы*. 2017. № 8. С. 64–67.
7. *Королев Е.В.* Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // *Строительные материалы*. 2014. № 11. С. 47–79.
8. *Баженов Ю.М., Чернышов Е.М., Коротких Д.Н.* Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические платформы // *Строительные материалы*. 2014. № 3. С. 6–14.
9. *Хозин В.Г., Низамов Р.К.* Полимерные нанокompозиты строительного назначения // *Строительные материалы*. 2009. № 9. С. 32–35.
10. *Пухаренко Ю.В., Летенко Д.Г., Тихонов Ю.М., Палкин Е.А., Демичева О.В., Костюков В.И.* Получение наномодификатора цементных композитов на основе углеродных нанотрубок “Деалтом” // *ALITin-form: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. 2017. № 4–5(48). С. 56–63.
11. *Лесовик В.С., Чулкова И.Л.* Управление структурообразованием строительных композитов: монография. Омск: СибАДИ, 2011. 459 с.
12. *Suleymanova L.A., Lesovik V.S., Lukutsova N.P., Kondrashev K.R., Suleymanov K.A.* Energy Efficient Technologies of Production and Use Non-Autoclaved Aerated Concrete // *Int. J. Appl. Eng. Res.* 2015. V. 10. № 5. P. 12399–12406.
13. *Лесовик В.С., Федюк П.С.* Повышение непроницаемости фибробетонов на композиционном вяжущем: монография. Белгород: БГТУ, 2016. 164 с.
14. *Fu J., Kamali-Bernard S., Bernard F., Cornen M.* Comparison of Mechanical Properties of C–S–H and Portlandite between Nano-Indentation Experiments and a Modeling Approach Using Various Simulation Techniques // *Composites, Part B: Eng.* 2018. V. 151. P. 127–138.
15. *Barbosa W., Ramalho R.D., Portella K.F.* Influence of Gypsum Fineness in the First Hours of Cement Paste: Hydration Kinetics and Rheological Behavior // *Construct. Building Mater.* 2018. V. 184. P. 304–310.
16. *Mataalkah F., Soroushian P.* Carbon Dioxide Integration into Alkali Aluminosilicate Cement Particles for Achievement of Improved Properties // *J. Cleaner Prod.* 2018. V. 196. P. 1478–1485.
17. *Yang J.-M., Shi C.-J., Chang Y., Yang N.* Hydration and Hardening Characteristics of Magnesium Potassium Phosphate Cement Paste Containing Composite Retarders // *J. Build. Mater.* 2013. V. 16. № 1. P. 43–49.
18. *Zhu Q.-H., Zhang L.-Z., Min X.-M., Yu Y.-X., Zhao X.-F., Li J.-H.* Comb-Typed Polycarboxylate Superplasticizer Equipped with Hyperbranched Polyamide Teeth // *Colloids Surf., A*. 2018. V. 553. P. 272–277.