

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА

¹В. А. Манкевич, ¹А. Т. Волочко,
²А. А. Мечай, ²Е. И. Барановская

¹Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

²Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Республика Беларусь

Представлены результаты исследований, показывающих возможность применения алюмосиликатов техногенного происхождения в качестве минеральных добавок для бетона. Исследованы процессы взаимодействия активных минеральных добавок (дегидратированного диатомита, активной минеральной добавки «Новосил») с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Оценено влияние добавок на прочностные и физико-химические свойства цементного камня. Показано, что компоненты указанных добавок участвуют в процессах гидратации цемента, что приводит к поглощению гидроксида кальция и формированию новой фазы в виде гидросиликатов кальция.

Ключевые слова: пуццолановая активность, активные минеральные добавки, гидратация цемента, продукты гидратации

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF ACTIVE MINERAL ADDITIVES ON THE PROCESSES OF FORMATION OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF CEMENT HYDRATION PRODUCTS

¹V. A. Mankevich, ¹A. T. Volochko,
²A. A. Miachai, Ye. I. Baranovskaya

¹Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

²Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

The results of research showing the possibility of using aluminosilicates of man-made origin as mineral additives for concrete are presented. Processes of interaction of active mineral additives (dehydrated diatomite, active mineral additive «Novosil») with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ have been investigated. The influence of additives on strength and physicochemical properties of cement stone has been estimated. It is shown that the components of the above additives are involved in the processes of cement hydration, which leads to the absorption of calcium hydroxide and the formation of a new phase in the form of calcium hydrosilicates.

Keywords: pozzolanic activity, active mineral additives, cement hydration, hydration products

e-mail: volochkoat@mail.ru, aa_m@tut.by, elf01@tut.by, man_veronika@mail.ru

Применение химических и минеральных добавок в технологии бетонов позволяет регулировать их свойства, способность к ускорению или замедлению времени схватывания, способствует повышению морозостойкости, сульфатостойкости и прочностных характеристик, обрабатываемости и улучшению отделочных свойств [1].

Добавки сильно различаются по химическому составу и многие из них выполняют более одной функции. Существуют два основных типа добавок: химические и минеральные. Все добавки, которые используются в технологии бетонов, должны соответствовать техническим условиям. Предварительно необходимо провести испытания, чтобы оценить, как добавка повлияет на свойства цементных композиций, которые будут изготовлены из подобранных материалов при предполагаемых условиях окружающей среды и выбранных строительных процедурах [2].

К типичным минеральным добавкам, используемым в настоящее время, относятся зола - унос, молотый гранулированный доменный шлак и кремнезем. Каждая из них по-разному влияет на свойства бетонных смесей и бетона [1]. Тонкодисперсная зола имеет сравнительно высокую удельную поверхность, что может значительно повысить плотность цементной пасты [3–4]. Метакаолин также является минеральной добавкой с высокой пуццолановой активностью. Основные активные компоненты метакаолина некристаллические Al_2O_3 и SiO_2 . Поэтому добавление метакаолина позволяет снизить содержание $Ca(OH)_2$ в продуктах гидратации цемента и повысить плотность цементного камня, что положительно скажется на его проницаемости [5].

В качестве активных минеральных добавок также используют диатомит и «Новосил». Диатомит представляет собой тонкодисперсный диоксид кремния биогенного происхождения, получаемый в результате специальной активации природного диатомита термомеханическим способом. Диатомит тонкоизмельченный дегидратированный используется как добавка к бетону в количестве до 5 % от сухой массы цемента. Согласно данным авторов публикаций [6–8], обожженный при температуре до 900 °С диатомит, вводимый в состав цементных композиций, обеспечивает уплотнение структуры цементного камня. Он может служить инертным заполнителем взамен части песка или обеспечивать снижение его расхода на 1 м³ бетона. Активная минеральная добавка «Новосил», характеризующаяся остатком на сите N° 008 13,9 %, содержит в своем составе метамонтмориллонит ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), который активно взаимодействует с портландитом в твердеющей системе.

Как правило, включение минеральных добавок в состав бетона приводит к общему улучшению свойств бетонных смесей за счет улучшения консистенции, связности, а также обеспечивает уменьшение образования высолов.

Целью работы является исследование влияния активных минеральных добавок на формирование структуры цементного камня, а также на его прочностные и физико-химические свойства.

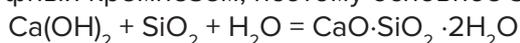
Основным сырьевым материалом, используемым в данной работе являлся портландцемент производства ОАО «Красносельскстройматериалы» ЦЕМ I 42,5Н, соответствующий требованиям ГОСТ 31108-2020. В качестве активных минеральных добавок в работе использовали диатомит дегидратированный и «Новосил».

Подготовка добавок включала предварительную сушку при температуре 150–200 °С в сушильном шкафу СНОЛ – 3,9.3,9.3,6/3,5-2Н и обжиг при 700 °С в лабораторной электропечи типа SNOL 6,7/1300 со скоростью подъема температуры 10 °С/мин и вы-

держкой при максимальной температуре 4 ч. Добавки охлаждались инерционно вместе с печью до комнатной температуры.

Сырьевую смесь готовили смешиванием в сухом виде активной минеральной добавки в количестве до 1,5 % и портландцемента с последующим добавлением воды в количестве, необходимом для получения теста нормальной густоты. Формование образцов производили в металлических формах 2×2×2 см, а также в пластиковых формах в виде цилиндров высотой и диаметром 4 см. После суток твердения на воздухе образцы погружали в воду для дальнейшего твердения. В качестве контрольного образца был выбран бездобавочный состав.

Активные минеральные добавки обладают пуццолановой активностью, т. е. взаимодействуют с гидроксидом кальция, который образуется в значительном количестве при гидратации основных клинкерных минералов. Обычно в составе минеральных добавок преобладает аморфный кремнезем, поэтому основное значение имеет реакция:



Пуццолановая активность добавок позволяет определить содержание в составе аморфного кремнезема. Данные по пуццолановой активности минеральных добавок, использованных в работе, приведены в табл. 1.

Табл. 1

Пуццолановая активность минеральных добавок

Состав	Количество поглощенного CaO, мг/г
Новосил	110,1
Диатомит	90,4

Установлено, что добавки являются активными и могут использоваться в цементных системах.

Важным свойством бетонных смесей является водоотделение. Повышенное водоотделение препятствует получению однородного бетонного тела и полноценному сцеплению твердеющего в бетоне цемента с заполнителем. Отделяющийся от бетона слой воды скапливается над последовательно укладываемыми слоями бетона. Это мешает сцеплению слоев и вызывает образование между соседними слоями более слабой по прочности прослойки с относительно большим содержанием воды. Такое расслаивание нарушает однородность бетона и в конечном итоге снижает его прочность. Высокое водоотделение препятствует получению качественных бетонных изделий. При быстром отделении воды раствор также быстро теряет удобоукладываемость. Согласно ГОСТ 310.6-2020 проводилась оценка водоотделения образцов. В табл. 2 представлены данные по изменению коэффициента водоотделения в зависимости от процентного содержания добавок.

Табл. 2

Зависимость водоотделения от содержания добавок

Добавка	Содержание добавки, масс. %	W, %
	0 (контрольный)	21,9
Диатомит	1	15,7
Новосил	1	20,4
Диатомит	1,5	14,1
Новосил	1,5	20,1

Результаты показывают, что коэффициент водоотделения снижается при введении активных минеральных добавок. Установлено, что при увеличении дозировки добавки водоотделение снижается значительно. Наименьшим коэффициентом водоотделения характеризуются образцы с содержанием диатомита в количестве 1–1,5 %.

Далее согласно стандартным методикам проходило определение основных физико-химических и прочностных свойств. Установлена зависимость прочности на сжатие цементного камня от дозировки добавок в пределах 1–1,5 масс. % (рис. 1).

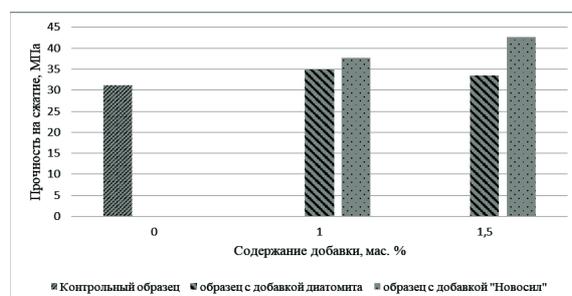


Рис. 1. Зависимость прочности на сжатие в возрасте 28 суток образцов от содержания добавок

Используемые активные добавки оказали положительное влияние на прочностные показатели. Компоненты минеральных добавок, участвуя в процессах твердения, способствуют уплотнению и упрочнению структуры цементного камня, что обеспечивает повышение прочности на 10–20 % по сравнению с контрольным образцом.

Согласно ГОСТ 12730.3-78 проводилась оценка водопоглощения образцов (рис. 2).

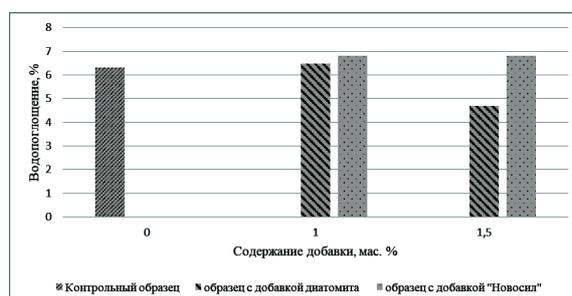


Рис. 2. Зависимость водопоглощения образцов цементного камня в возрасте 28 суток от содержания добавок

Результаты испытаний свидетельствуют о том, что использование активных минеральных добавок оказывает положительное влияние на водопоглощение цементного камня. При введении в состав цементной композиции 1,5 % диатомита водопоглощение цементного камня снизилось на 25 % в сравнении с контрольным образцом.

Результаты определения открытой пористости приведены на рис. 3.

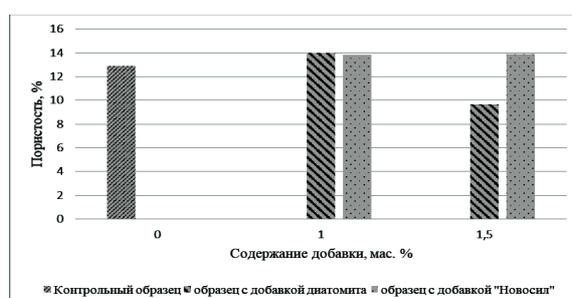


Рис. 3. Зависимость открытой пористости образцов в возрасте 28 суток от содержания добавок

Полученные данные показывают, что открытая пористость при содержании добавок 1 % незначительно увеличивается, при содержании диатомита 1,5 % – снижается на 27 %, что объясняется уплотнением структуры цементного камня.

Проводилось также исследование влияние минеральных добавок на величину кажущейся плотности. Результаты испытаний приведены на рис. 4.

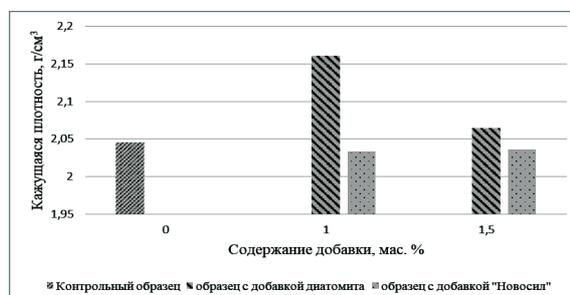


Рис. 4. Зависимость кажущейся плотности образцов в возрасте 28 суток от содержания добавок

При введении добавки «Новосил» в количестве 1–1,5% значение кажущейся плотности составило 2033–2035 кг/м³, что сопоставимо со значениями контрольного образца (2045 кг/м³). Однако, при введении добавки диатомита в количестве 1–1,5 % показатель увеличился и находился в интервале 2065–2160 кг/м³.

Для определения степени влияния минеральных добавок на изменение свойств и структуры состава и продуктов гидратации в зависимости от времени твердения образцов использовали дифференциально-термический анализ образцов. Нагрев осуществлялся до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин.

Дифференциально-термический анализ контрольного образца показал наличие трех эндозэффектов: первый при температуре 156–159 °С отражает удаление слабосвязанной адсорбционной воды, второй в интервале температур 456–459 °С относится к разложению портландита, третий свидетельствует о разложении гидросиликатов кальция (рис. 5а и рис. 6а). На дериватограммах цементного камня с добавками (рис. 5(б, в), рис. 6(б, в)) в диапазоне температур 454–458 °С установлена разница в изменении потери массы, относимая к разложению портландита и гидрограната. Также в интервале температур 717–720 °С происходит разложение гидросиликатов кальция. Однако, потери массы в данной области несколько увеличиваются. Это можно объяснить связыванием портландита компонентами активной минеральной добавкой в гидросиликаты кальция (ГСК). С увеличением времени твердения указанные изменения являются более существенными.

Исследование структуры образцов портландцементного камня проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия). Изучена поверхность контрольного состава в возрасте 28 суток с целью последующего сравнения со структурой образцов с использованием диатомита и активной минеральной добавки «Новосил» в количестве 1,5 %.

Структура цементного камня контрольного состава (рис. 7а) представлена новообразованиями в виде отдельных блоков-агрегатов с большим содержанием четко выраженных призматических образований Са(ОН)₂, окруженных кристаллическими гидратными соединениями, которые имеют различные морфологические особенности.

Структура цементного камня с добавками в количестве 1,5 % (рис. 7(б, в)) представлена наличием кристаллов в виде иголок, пластин, сросшихся новообразований. Также установлено наличие кристаллов и кристаллоагрегатов в виде друз. На снимках (рис. 7(б, в)) наблюдается снижение содержания призматических соединений по сравнению с контрольным образцом, что может свидетельствовать о связывании Са(ОН)₂ в гидросиликаты.

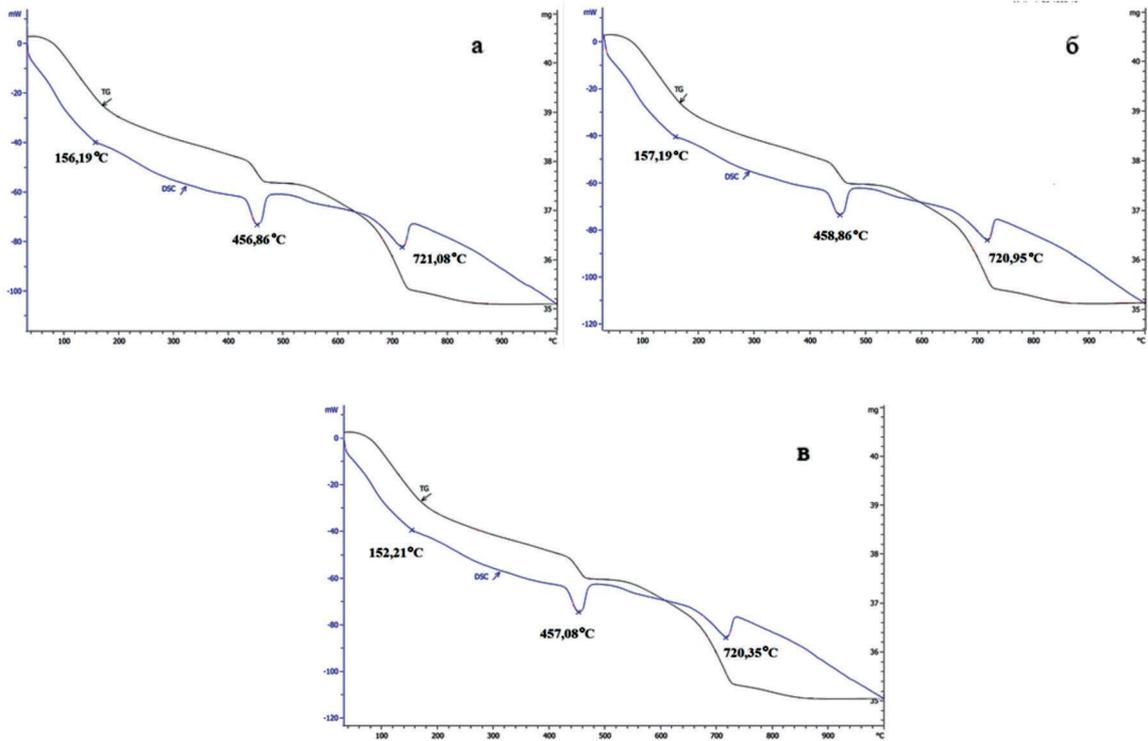


Рис. 5. Дериватограмма цементного камня возрасте 2 суток:
 а – контрольный образец; б – образец с добавкой «Новосил»; в – образец с добавкой диатомит

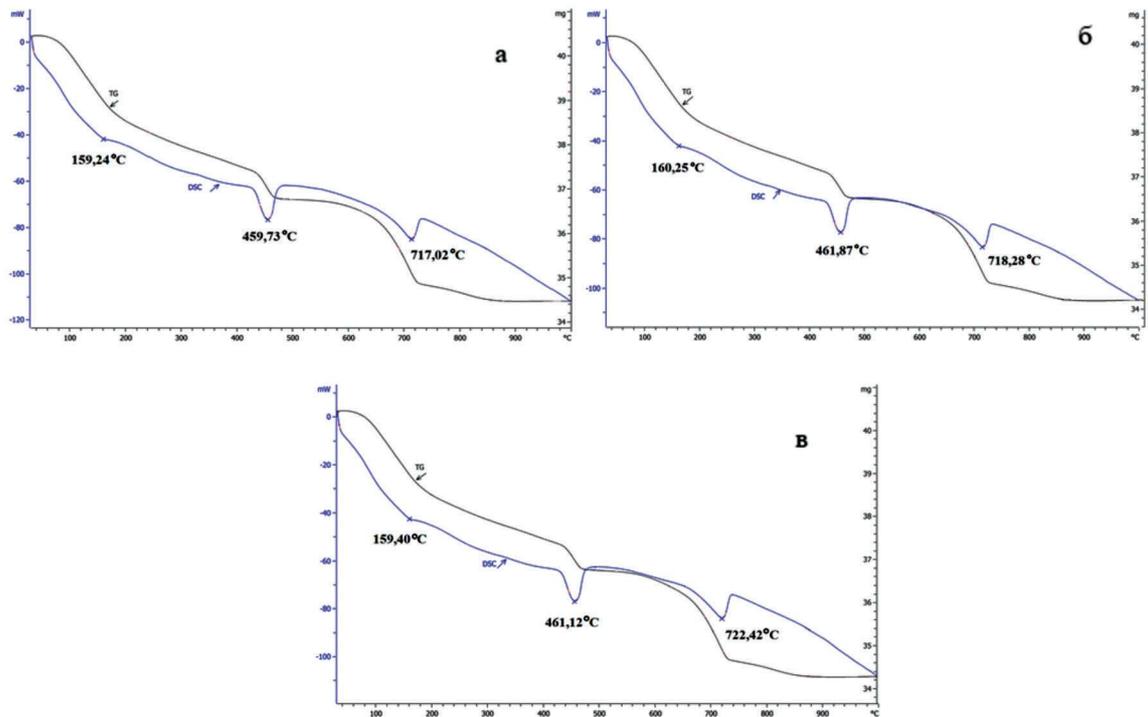


Рис. 6. Дериватограмма цементного камня возрасте 7 суток:
 а – контрольный образец; б – образец с добавкой «Новосил»;
 в – образец с добавкой диатомит

Показано, что увеличение содержания кристаллических новообразований игольчатой формы способствует уплотнению структуры цементного камня и повышению его прочностных свойств.

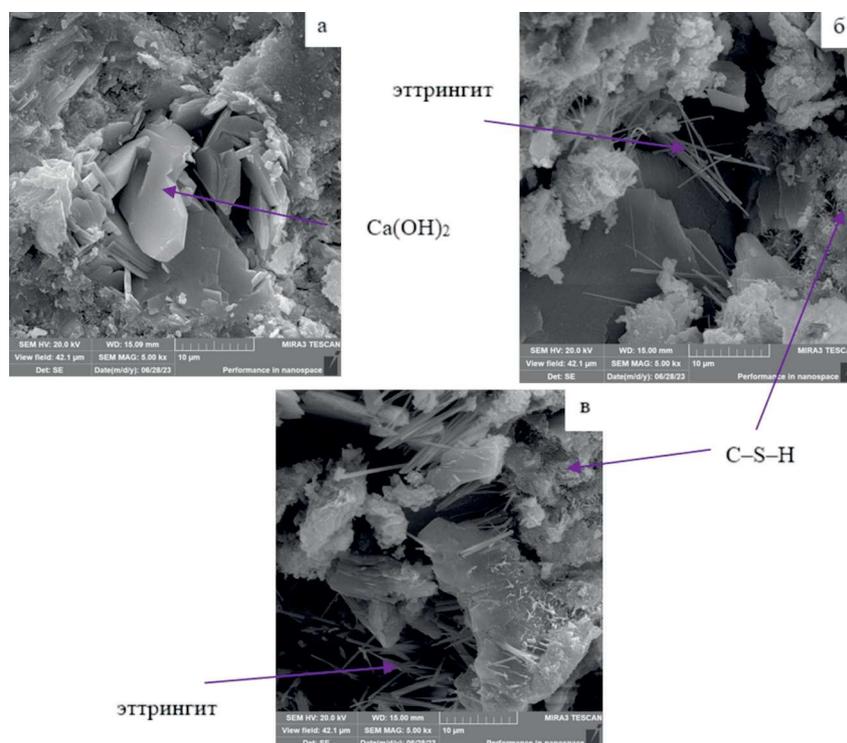


Рис. 7. Микроструктура цементного камня в возрасте 28 суток при 3 000 кратном увеличении: а – контрольный образец; б – образец с добавкой диатомит; в – образец с добавкой «Новосил»

Проведенные исследования, показывают возможность и целесообразность замены части портландцемента в составе цементных композиций активными минеральными добавками (диатомита и добавкой «Новосил»). Компоненты указанных добавок участвуют в процессах гидратации цемента, что приводит к изменению состава и структуры продуктов твердения и в конечном итоге улучшает прочностные и физико – химические свойства цементного камня.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определена пуццолановая активность минеральных добавок техногенного происхождения. Пуццолановая активность дегидратированного диатомита составила 90,4 мг СаО на 1 г добавки, добавкой «Новосил» – 110,1 мг СаО на 1 г добавки. Данные показывают, что добавки являются активными и могут использоваться в качестве активных минеральных добавок для бетонов.
2. Результаты дифференциально-термического анализа показали, что активные минеральные добавки взаимодействуют с гидроксидом кальция с образованием гидросиликатов кальция.
3. Используемые минеральные добавки позволяют уплотнить и упрочнить структуру цементного камня, способствуют увеличению прочности на 10–20 % по сравнению с бездобавочными образцами.
4. Установлено, что введение в состав цементной композиции 1,5 % диатомита водопоглощение цементного камня снижается на 25 %, а показатель кажущейся плотности увеличивается на 3–6 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harrison, D. M. Cement Grouts / D. M. Harrison // The Grouting Handbook. – 2013. – № Elsevier. – Pp. 57–68.

2. Ishee, C. Hot weather concreting / C. Ishee // *Developments in the Formulation and Reinforcement of Concrete*. – USA : Woodhead Publishing, 2008. – Pp. 114–135.
3. Use of ground coarse fly ash as a replacement of condensed silica fume in producing high-strength concrete / C. Jaturapitakkul [et al.] // *Cement and Concrete Research*. – 2004. – Т. 34. – №. 4. – Pp. 549–555.
4. Venkatanarayanan, H. K. Decoupling the effects of chemical composition and fineness of fly ash in mitigating alkali-silica reaction / H. K. Venkatanarayanan, P. R. Rangaraju // *Cement and Concrete Composites*. – 2013. – Т. 43. – Pp. 54–68.
5. Chen, X. A research on durability degradation of mineral admixture concrete / X. Chen, Z. Sun, J. Pang // *Materials*. – 2021. – Т. 14. – №. 7. – Pp. 17–52.
6. О химическом модифицировании диатомита и возможности его дальнейшего использования в качестве активной минеральной добавки / В. Д. Черкасов [и др.] // *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура*, 2013. – Вып. 31(60). – Ч. 2. Строительные науки. – С. 207–210.
7. Natural and calcimined diatomite as cement replacement materials: microstructure and pore structure study / I. Janotka [et al.] // *NTCC 2014 : International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete*, 2014, June 16–19, Brno, Czech Republic. – Pp. 99–100.
8. Пустовгар, А. П. Эффективность применения активированного диатомита в сухих строительных смесях / А. П. Пустовгар // *Строительные материалы*. – 2006. – № 4. – С. 2–4.

REFERENCES

1. Harrison, D. M. Cement Grouts / D. M. Harrison // *The Grouting Handbook*. – 2013. – № Elsevier. – Pp. 57–68.
2. Ishee, C. Hot weather concreting / C. Ishee // *Developments in the Formulation and Reinforcement of Concrete*. – USA : Woodhead Publishing, 2008. – Pp. 114–135.
3. Use of ground coarse fly ash as a replacement of condensed silica fume in producing high-strength concrete / C. Jaturapitakkul [et al.] // *Cement and Concrete Research*. – 2004. – Т. 34. – №. 4. – Pp. 549–555.
4. Venkatanarayanan, H. K. Decoupling the effects of chemical composition and fineness of fly ash in mitigating alkali-silica reaction / H. K. Venkatanarayanan, P. R. Rangaraju // *Cement and Concrete Composites*. – 2013. – Т. 43. – Pp. 54–68.
5. Chen, X. A research on durability degradation of mineral admixture concrete / X. Chen, Z. Sun, J. Pang // *Materials*. – 2021. – Т. 14. – №. 7. – Pp. 17–52.
6. О химическом модифицировании диатомита и возможности его дальнейшего использования в качестве активной минеральной добавки [On the chemical modification of diatomite and the possibility of its further use as an active mineral additive] / V. D. Cherkasov [et al.] // *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo i arkhitektura* [Bulletin of the Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series of construction and Architecture.], 2013. – Vol. 31(60). – Iss. 2. Stroitel'nye nauki. – Pp. 207–210. (in Russian)
7. Natural and calcimined diatomite as cement replacement materials: microstructure and pore structure study / I. Janotka [et al.] // *NTCC 2014 : International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete*, 2014, June 16–19, Brno, Czech Republic. – Pp. 99–100.
8. Pustovgar, A. P. Effektivnost' primeneniya aktivirovannogo diatomita v sukhikh stroitel'nykh smesyakh [Effectiveness of the use of activated diatomite in dry building mixes] / A. P. Pustovgar // *Stroitel'nye materialy*. – 2006. – Iss. 4. – Pp. 2–4. (in Russian)

Статья поступила в редакцию 12.05.2023 г.