[1]Огурцова Ю.Н., канд. техн. наук,
[2]Латыпов В.М., д-р техн. наук, проф.,
[1]Строкова В.В., д-р техн. наук, проф.
[1]Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
[2]Уфимский государственный нефтяной технический университет

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИСИЛИКАТОВ НАТРИЯ*

ogurtsova.y@yandex.ru

В работе установлены особенности фазообразования и распределения нанопор в зоне пропитки цементной матрицы раствором полисиликатов натрия – продуктом функционирования гранулированного заполнителя. Установлено влияние времени предварительной выдержки образцов перед тепловлажностной обработкой, а следовательно, началом пропитки раствором полисиликатов натрия, на эксплуатационные характеристики композита. Установлено, что бóльшая пористость на начальных этапах гидратации цемента позволяет достичь повышения степени пропитки и ускорить гидратацию клинкерных минералов, а меньшая пористость при увеличении времени предварительной выдержки затрудняет проникновение раствора полисиликатов натрия в цементную систему.

Ключевые слова: *фазовый состав, цементный камень, полисиликаты натрия, контактная зона, пористость.*

Введение. Для снижения ресурсо- и энергозатрат при производстве строительных материалов на основе цемента, улучшения эксплуатационных свойств изделий широко применяются модифицирующие компоненты природного и техногенного происхождения [1–3]. При этом вопрос влияния вводимых компонентов на структурообразование модифицируемых систем является главным при прогнозировании долговечности материалов в различных условиях эксплуатации [4–6]. Использование заполнителей, способных к активному химическому взаимодействию с цементной матрицей для повышения ее эксплуатационных характеристик, вызывает необходимость исследования контактной зоны «цементная матрица – активный заполнитель». Характеристики изделий с гранулированным заполнителем пролонгированного действия, который получают на основе кремнеземного сырья, определяются степенью пропитки матрицы продуктом функционирования данного заполнителя – раствором полисиликатов натрия, образующимся в ядре гранулированного заполнителя. [7]. Важными параметрами, определяющими эксплуатационные характеристики бетона в данном случае, являются фазовый состав и пористость зоны пропитки.

Методология. Гранулированный заполнитель, состоящий из ядра и защитной оболочки, получают с использованием тарельчатого гранулятора. Затем заполнитель, представляющий собой смесь гранул различного размера, вводят в бетонную смесь. Во время тепловлажностной обработки бетона происходит активация содержимого ядра гранулированного заполнителя. В результате взаимодействия кремнеземного компонента со щелочным образуется раствор полисиликатов натрия, который проникает в бетонную матрицу через защитную оболочку гранулы.

В качестве кремнеземного сырья для изготовления ядра гранулированного заполнителя применялась опока Алексеевского месторождения (респ. Мордовия). Щелочной компонент ядра заполнителя – гидроксид натрия по ГОСТ Р 55064-2012.

Для создания оболочки гранулированного заполнителя, а также в качестве вяжущего материала для изготовления образцов цементного камня и бетона использовался портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н производства ЗАО «Катавский цемент».

Определение фазового состава цементного камня после пропитки раствором полисиликатов натрия производилось после тепловлажностной обработки образцов в модельных системах. Использование модельных систем вместо гранулированного заполнителя было обусловлено необходимостью исключения при пробоподготовке следующих факторов: неоднородности толщины слоя пропитки и попадания в пробу цементного камня элементов гранулированного заполнителя.

Для получения модельных систем навеска опоки смешивалась с 30 %-м раствором NaOH. Смесь подвергалась тепловлажностной обработке в пропарочной камере в течение 2 ч при 80 °С. Термообработанная суспензия фильтровалась.

В отфильтрованной жидкости производилась тепловлажностная обработка цементных образцов, изготовленных из цементного теста

нормальной густоты на основе портландцемента после 12, 24, 48 и 72 часов твердения.

Основная часть. Идентификация и расчет дифракционных профилей с использованием метода Ритвельда (рис. 1, 2) позволил установить влияние раствора полисиликатов натрия, а также времени предварительной выдержки на фазовый состав цементного камня.

Значительная часть продуктов гидратации портландцемента представлена рентгеноаморфной фазой. Тепловлажностная обработка в среде раствора полисиликатов натрия приводит к значительному снижению содержания минерала алита. Об интенсификации гидратации свидетельствует также увеличение содержания рентгеноаморфной фазы и портландита.

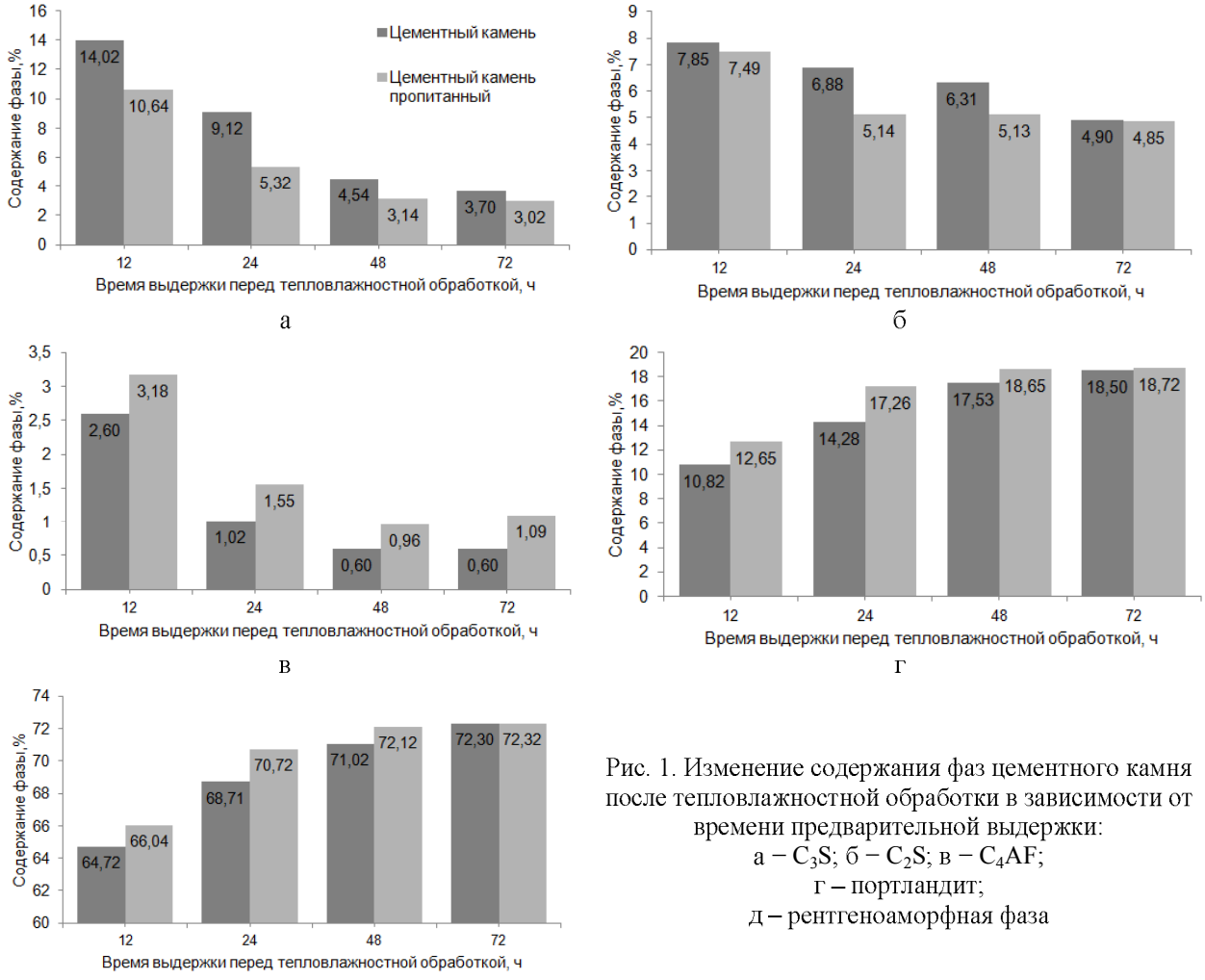


Рис. 1. Изменение содержания фаз цементного камня после тепловлажностной обработки в зависимости от времени предварительной выдержки:
а – C_3S; б – C_2S; в – C_4AF;
г – портландит;
д – рентгеноаморфная фаза

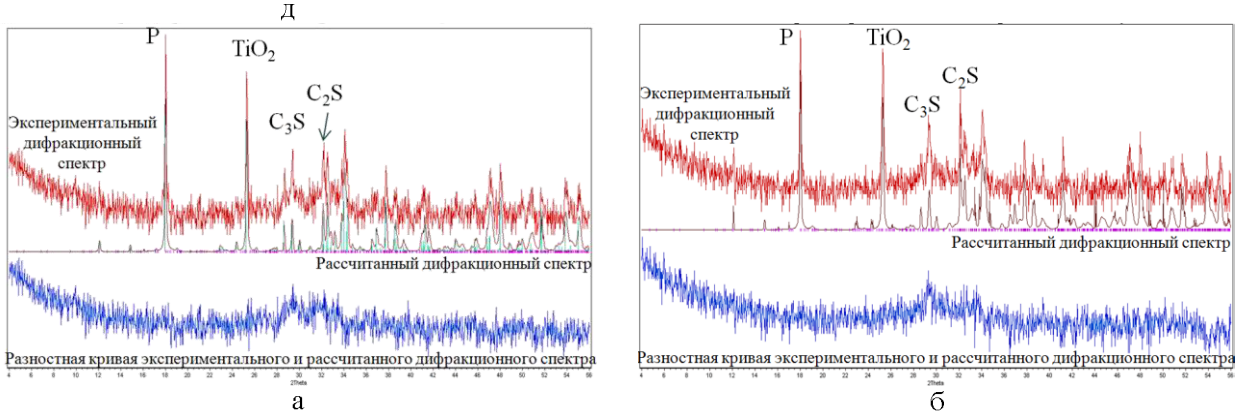


Рис. 2. Дифракционные спектры цементного камня после тепловлажностной обработки (время предварительной выдержки – 24 ч):
а) в модельной системе; б) контрольный
P – портландит; TiO_2 – анатаз (эталон); C_3S – алит; C_2S – белит

С увеличением времени предварительной выдержки данный эффект снижается, т.к. к моменту начала пропитки содержание клинкерных минералов снижается. Во всех образцах цемент-

ного камня, пропаренных в растворе полисиликатов натрия, наблюдается снижение гидратации фазы C_4AF, данное явление связано с тем, что содержание силикатов натрия в концентрациях больших 0,1 % от массы приводит к блокированию маргинальных фаз портландцемента [8]. Установление особенностей фазообразования в зоне пропитки цементной матрицы раствором полисиликатов натрия позволяет предположить оптимальное время предварительной выдержки материала с гранулированным заполнителем до тепловлажностной обработки – 24 или 48 часов. Это является важным с точки зрения оптимизации производственного процесса, а также достижения наилучших характеристик конечного материала.

Определение распределения нанопор при варьировании времени предварительной выдержки изделий с гранулированным заполнителем пролонгированного функционирования проводилось с целью определения степени заполнения пор матрицы продуктами взаимодействия компонентов ядра заполнителя (рис. 3).

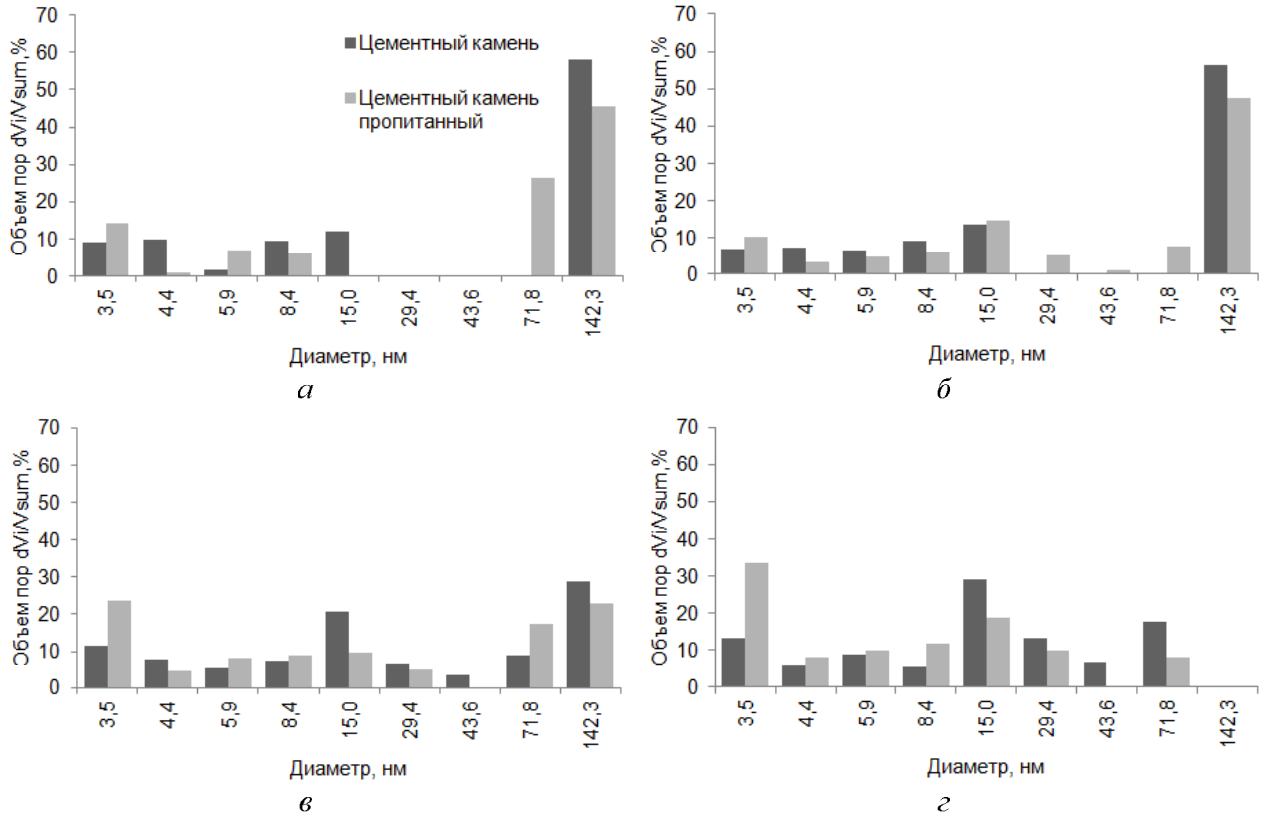


Рис. 3. Распределение пор относительно их общего объема в цементном камне после тепловлажностной обработки в зависимости от времени предварительной выдержки, ч:
а – 12; б – 24; в – 48; г – 72

Непропитанный цементный камень с увеличением времени предварительной выдержки характеризуется после тепловлажностной обработки постепенным смещением распределения нанопор в сторону более мелких при увеличении времени предварительной выдержки с 12 до 72 часов. Это обусловлено более полным протеканием процесса гидратации и подтверждает результаты РФА (см. рис. 1).

Распределение пор в пропитанном цементном камне имеет аналогичный характер, но при этом, в результате пропитки и заполнения пор продуктами реакции ядра заполнителя, смещение распределения пор в сторону мелких наблюдается еще в большей степени.

Установление особенностей пористости системы после пропитки раствором полисиликатов натрия позволяет оценить степень воздействия раствора на цементную матрицу при варьировании времени предварительной выдержки изделий с гранулированным заполнителем до тепловлажностной обработки.

Таким образом, взаимосвязь фазового состава, распределения нанопор и пропитки цементной матрицы раствором полисиликатов натрия после тепловлажностной обработки может быть описана следующими закономерностями: цементный камень после 12 часов предварительной выдержки характеризуется высокой пористостью, но не высокой степенью гидратации клинкерных минералов и малым содержанием портландита, что облегчает пропитку бетонной матрицы, но не обеспечивает связывание полисиликатов натрия в водонерастворимые со-

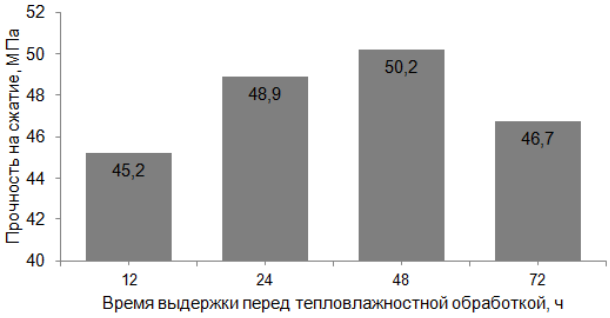
единения; к 72 часам степень гидратации клинкерных минералов увеличивается, достигается высокое содержание портландита, при этом снижается нанопористость, а следовательно, уменьшается возможность пропитки и взаимодействия продуктов реакции гранулированного заполнителя с клинкерными минералами.

Распределение пор в зоне пропитки цементной системы раствором полисиликатов натрия, а также степень гидратации цемента определяют ключевые свойства бетона: прочность, водопоглощение и др.

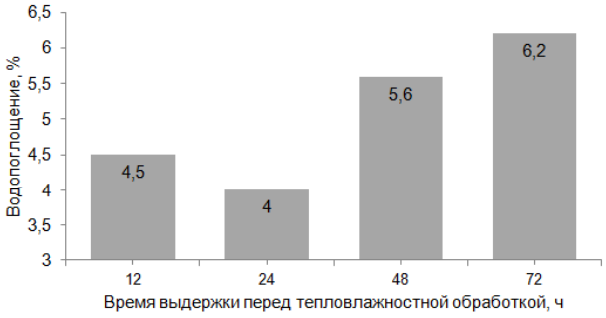
Установление влияния времени предварительной выдержки на эксплуатационные характеристики строительного композита были приготовлены образцы мелкозернистого бетона. Соотношение «цемент : песок» − 1:3. Водоцементное отношение 0,5.

Тепловлажностная обработка образцов мелкозернистого бетона проводилась в описанных ранее модельных системах. Перед тепловлажностной обработкой образцы выдерживались в ванне с гидравлическим затвором в течение 12, 24, 48 и 72 часов. Анализ полученных результатов позволил выявить влияние раствора полисиликатов натрия на предел прочности при сжатии мелкозернистого бетона и водопоглощение в зависимости от времени предварительной выдержки (рис. 4).

Положительное влияние пропитки растворов полисиликатов натрия на предел прочности при сжатии бетонной матрицы наблюдается в образцах предварительно выдержанных 24 и 48 часов; на водопоглощение – 12 и 24 часов. Однако оптимальное и достаточное время предварительной выдержки бетона составляет 24 часа, так как в данном случае достигается высокая прочность на сжатие при низком водопоглощении, т.е. наибольший положительный эффект от пропитки.



а



б

Рис. 4. Зависимость прочности цементной матрицы от времени предварительной выдержки

Пропитка бетонной матрицы раствором полисиликатов натрия обеспечивает монолитизацию цементной матрицы, а следовательно, увеличение прочности и и снижение водопоглощения. При увеличении времени предварительной выдержки пористость цементного камня снижается к моменту начала пропитки в результате более полной гидратации клинкерных минералов, что приводит к снижению степени пропитки. При этом давление образующегося раствора может приводить к деструктивным процессам и снижению прочности образца. Раннее же попадание раствора в цементную матрицу негативно сказывается на ее прочности в результате нарушения процессов гидратации цементного камня. Реакция раствора полисиликатов с продуктами гидратации клинкерных минералов приводит к снижению уровня pH среды и нарушению процессов кристаллизации в материале.

Таким образом, соотнесение полученных результатов определения фазового состава и нанопористости цементного камня после пропитки раствором полисиликатов натрия с результатами определения эксплуатационных характеристик мелкозернистого бетона позволяет установить закономерности формирования зоны пропитки при использовании гранулированного заполнителя, а именно, высокая эффективность пропитки цементной (бетонной) матрицы может быть достигнута при обеспечении требуемой пористости и фазового состава матрицы, которые регулируются временем предварительной выдержки перед началом пропитки: бóльшая пористость на начальных этапах гидратации цемента позволяет достичь повышения степени пропитки и ускорить гидратацию клинкерных минералов, а меньшая пористость при увеличении времени предварительной выдержки затрудняет проникновение раствора полисиликатов натрия в цементную систему. Таким образом, время предварительной выдержки изделий с гранулированным заполнителем перед тепловлажностной обработкой не должно составлять более 24 часов для сокращения продолжи-

тельности процесса производства изделий и исключения затруднения пропитки, а также менее 12 часов с целью снижения негативного влияния раствора полисиликатов натрия на процессы кристаллизации в материале.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-33-50885, в рамках реализации Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Евтушенко Е.И., Лесовик В.С. К вопросу стабилизации свойств строительных материалов // Вестник центрального регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук. 2005. № 9. С. 267–271.

2. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р., Гайфуллин А.Р. Влияние добавок в портландцемент глинита полиминеральной каолинитсодержащей глины на свойства цементного камня // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2015. № 6. С. 7–11.

3. Lothenbach B., Le Saout G., Gallucci E., Scrivener K. Influence of limestone on the hydration of Portland cements // Cement and Concrete Research. 2008. Vol. 38 (6). P. 848–860.

4. Логанина В.И., Жегера К.В. Влияние синтезируемых алюмосиликатов на структурообразование цементных сухих строительных смесей // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. № 5. С. 36–40.

5. Анваров А.Р., Латыпова Т.В., Латыпов В.М. Обеспечение долговечности железобетона в обычных условиях эксплуатации // Alitinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2008. № 2. С. 52–57.

6. Рахимбаев Ш.М., Толыпина Н.М. Способ определения реакций между щелочами и заполнителем // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2011. № 2. С. 21–23.

7. Строкова В.В., Жерновский И.В., Максаков А.В., Огурцова Ю.Н., Соловьева Л.Н. Последовательность процессов формирования цементо-песчаной матрицы бетона при использовании гранулированного наноструктурирующего заполнителя // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6. Режим доступа http://www.science-education.ru/106-7874. (Дата обращения: 24.12.2012), свободный.

8. You K.S., Fujimori H., Ioku K., Goto S. Influence of $Na_2Si_2O_5$ on the Hydration of Tetracalcium Aluminoferrite // Mater Sci Res Int. 2002. Vol. 8 (2). P. 60–63.

Ogurtsova Y.N., Latypov V. M., Strokova V.V.

FEATURES OF STRUCTURE FORMATION OF CEMENT SYSTEMS IN THE PRESENCE OF SODIUM POLYSILICATES

In the presented research features of phase formation and nanopores distribution in the area of impregnation of cement matrix with solution of sodium polysilicates – which is the product of the functioning of the granular aggregate were studied. The effect of preliminary curing time of samples prior to steam treatment, and consequently, the beginning of impregnation with a solution of sodium polysilicates, on the performance characteristics of the composite was specified. It was found that the greater porosity at the initial stages of cement hydration allows achieving increase of impregnation degree and accelerates the hydration of the clinker minerals, and the lower porosity with increasing of preliminary curing time hinders the penetration of a solution of sodium polysilicates into the cement system.

Key words: *phase composition, cement stone, sodium polysilicates, contact area, porosity.*

Огурцова Юлия Николаевна, канд. техн. наук, младший научный сотрудник НИИ Наносистемы в строительном материаловедении Инновационного научно-образовательного и опытно-промышленного центра Наноструктурированных композиционных материалов
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: ogurtsova.y@yandex.ru

Латыпов Валерий Марказович, д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой «Строительные конструкции»
Уфимский государственный нефтяной технический университет.
Адрес: Россия, Республика Башкортостан, 450080, Уфа, ул. Менделеева, д. 195.
E-mail: stexpert@mail.ru

Строкова Валерия Валерьевна, д-р техн. наук, проф., директор Инновационного научно-образовательного и опытно-промышленного центра Наноструктурированных композиционных материалов
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: s-nsm@mail.ru