

Шошин Е.А., канд. техн. наук, доц.,
Поляков А.В., канд. техн. наук, доц.
Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина
Былинкина Н.Н., н. с.
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
Буров А.М., вед. инж.
Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ

Shoshin234@mail.ru

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследован термолит (150, 200 °С) продуктов взаимодействия изомерных углеводов C₁₂H₂₂O₁₁ (сахароза, мальтоза, лактоза) с гидратами силикатов цемента. Для накопления углевод-силикатных аддуктов гидратацию модифицированного цемента проводили в условиях помол в планетарной мельнице. Аддукты идентифицируются как слабозакристаллизованные фазы, образующие призматические и агрегированные частицы различного диаметра и анизотриии. Термолит аддуктов сопровождается образованием сферических наночастиц, температура образования которых зависит от вида модифицирующего углевода.

Ключевые слова: модифицированный цементный камень, углеводы, термолит, наночастицы, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия.

Попытки решить вопрос о механизме взаимодействия сахаров и портландцемента предпринимаются достаточно давно [1, 2]. Однако разнообразие эффектов, сопровождающих это взаимодействие и не имеющих убедительного объяснения, не позволяют считать этот вопрос решенным. Развитие инструментальных методов исследования вещества позволили обнаружить новые аспекты адсорбционного взаимодействия сахарозы и силикатов. В частности, авторы [3] методами ПМР, ЯМР C¹³, Al²⁷, Si²⁹ обнаружили специфическую адсорбцию сахарозы на поверхностях алюминатов, гидросиликатов и силикатов цемента. Значительная толщина адсорбционных оболочек, состоящих из сахарозы и соадсорбированной воды, а также их высокая прочность являются, как считают авторы, основной причиной замедляющего процессы гидратации цемента действия сахарозы. Причем замедляющее действие наиболее сильно проявляется в отношении силикатов, что обуславливает накопление в составе цементного камня суточного возраста продуктов взаимодействия сахаров и алюминатных фаз цемента. Последние демонстрируют высокую чувствительность к структуре модифицирующего углевода, образуя продукты гидратации различной структуры и свойств [4]. Однако оценить свойства продуктов взаимодействия именно углеводов и силикатов возможно лишь при увеличении их доли в гидратированной системе. Для реализации данного условия процесс гидратации модифицированного углеводами цемента был проведен в условиях помол, позволяющего механически удалять адсорбционные оболочки. Для исключения эф-

фектов стеснения, способных повлиять на морфологию гидратных новообразований, помол проводился при высоком В/Ц=4,0.

Измельчение проводилось в планетарной мельнице МП/0,5×4 при частоте вращения стакана 280–300 об/мин в течение 2 часов, что достаточно для достижения значительных степеней растворения и конверсии исходных силикатов. Объектом исследования был выбран портландцемент ЦЕМ II/В-Ш 32,5 Н ОАО «Вольскцемент».

В качестве модифицирующих углеводов использовались изомерные сахароза, D-лактоза и D-мальтоза в количестве 5 % от массы цемента. Стоит отметить, что из указанных углеводов мальтоза и лактоза способны участвовать в цикло-оксо-таутомерии. Изменения морфологии наночастиц контролировались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) CarlZeiss Libra 120. Подготовка образцов для ПЭМ проводилась по схеме, включающей помол в агатовой шаровой мельнице в среде абсолютного этанола с последующей обработкой в ультразвуковом дезинтеграторе (УЗУМИ-05, Трима, Россия) в течение 30с. Твердая фаза полученной суспензии отделялась и наносилась на полимерную подложку.

Изменения фазового состава модифицированного цементного камня фиксировались с помощью рентгеновского дифрактометра ARLX^{tra} (медный анод ($\lambda(\text{Cu K}\alpha 1) = 1.541 \text{ \AA}$), параметры съемки: напряжение 40 кВ и ток 40 мА).

Микроскопическое исследование проводилось в центре коллективного пользования (ЦКП)

научным оборудованием в области физико-химической биологии и нанобиотехнологии «Симбиоз» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук (ИБФРМ РАН).

Рентгенофазовое исследование проводилось на оборудовании научно-образовательного центра по нанотехнологиям и наноматериалам СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Учитывая, что помол является эффективным методом активации твердого тела [5], и предполагая связанные с этим изменения в гидратационных процессах, был предпринят контрольный помол цемента в воде, показавший, что в отсутствие факторов стеснения продукты гидратации формируют в пространстве вокруг частиц цемента войлочную наноструктуру (рис. 1), характерную для цементного геля [2].

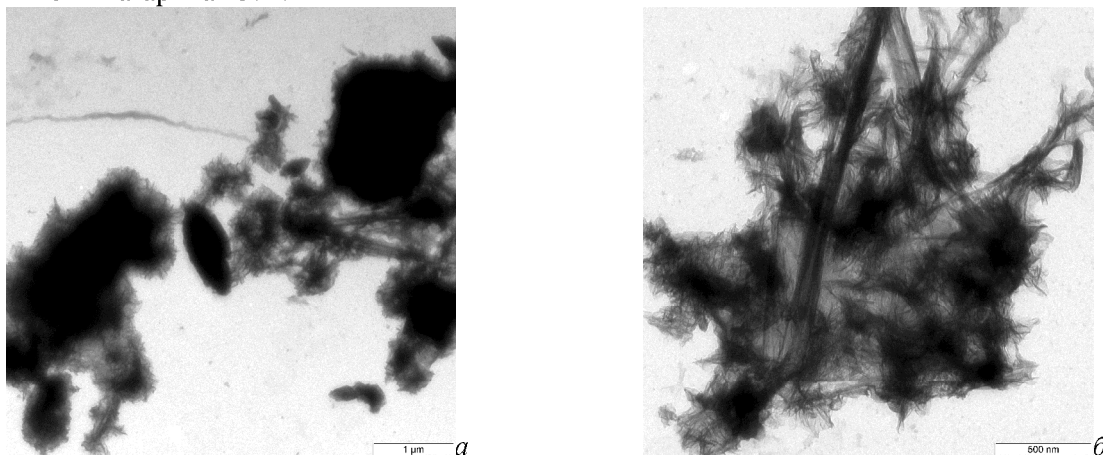


Рис. 1. Продукты гидратации цемента, образующиеся в условиях мокрого помола

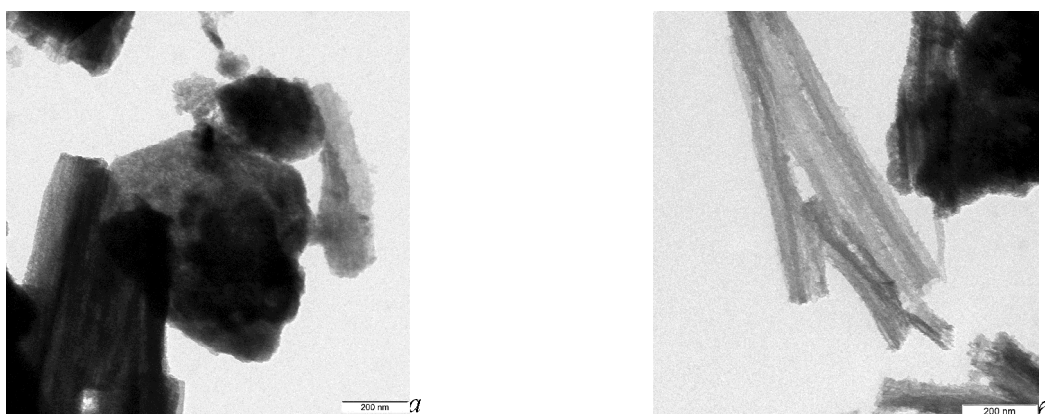


Рис. 2. Продукты гидратации модифицированного сахарозой цемента, образующиеся в условиях мокрого помола

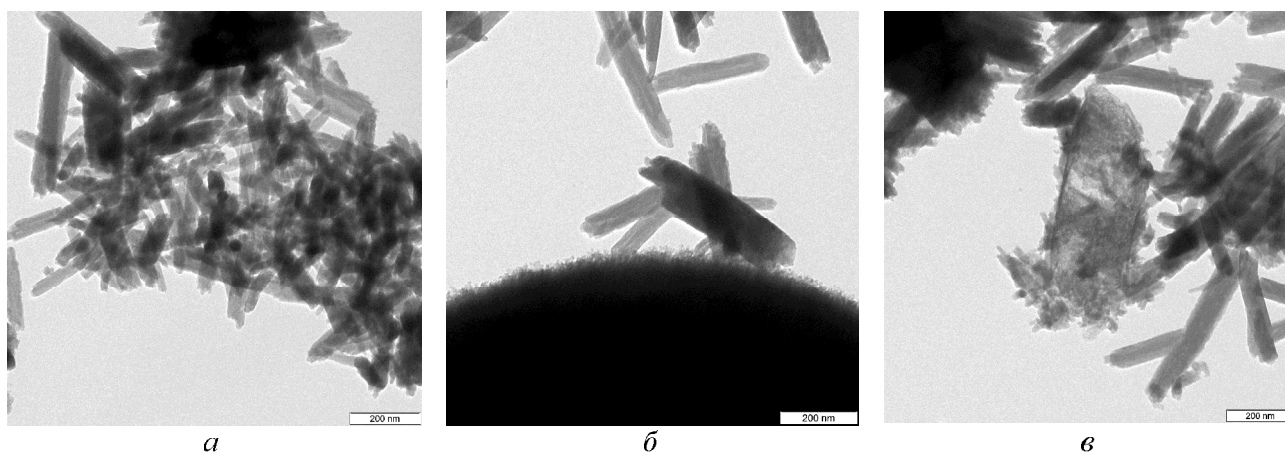


Рис. 3. Продукты гидратации модифицированного лактозой цемента, образующиеся в условиях мокрого помола

Морфология частиц, образующихся при гидратации модифицированного цемента в ходе

помола, отличается от наблюдавшейся при обычной гидратации [4]. Анализ снимков пока-

зывает, что основными формами наночастиц присутствующих в системе являются призмы и агрегированные частицы аморфного SiO_2 (рис. 2–4). Тем не менее, следует отметить, что в присутствие сахарозы формируются преимущественно плотные агрегированные частицы (рис. 2, *а*) и, в меньшей степени, призматические элементы с большой анизометричностью (рис. 2, *б*); в присутствие лактозы формируются

в основном призматические частицы с соотношением сторон 1/4–1/7 (рис. 3, *а*, *б*), тогда как агрегированные частицы встречаются редко (рис. 3, *в*); в присутствие же мальтозы формируются в равной степени как призматические частицы (соотношение сторон 1/8–1/10) (рис. 4, *а*, *б*) так и агрегированные частицы, осевшие на минеральной поверхности (рис. 4, *в*) или образующие гелевые сетки (рис. 4, *з*).

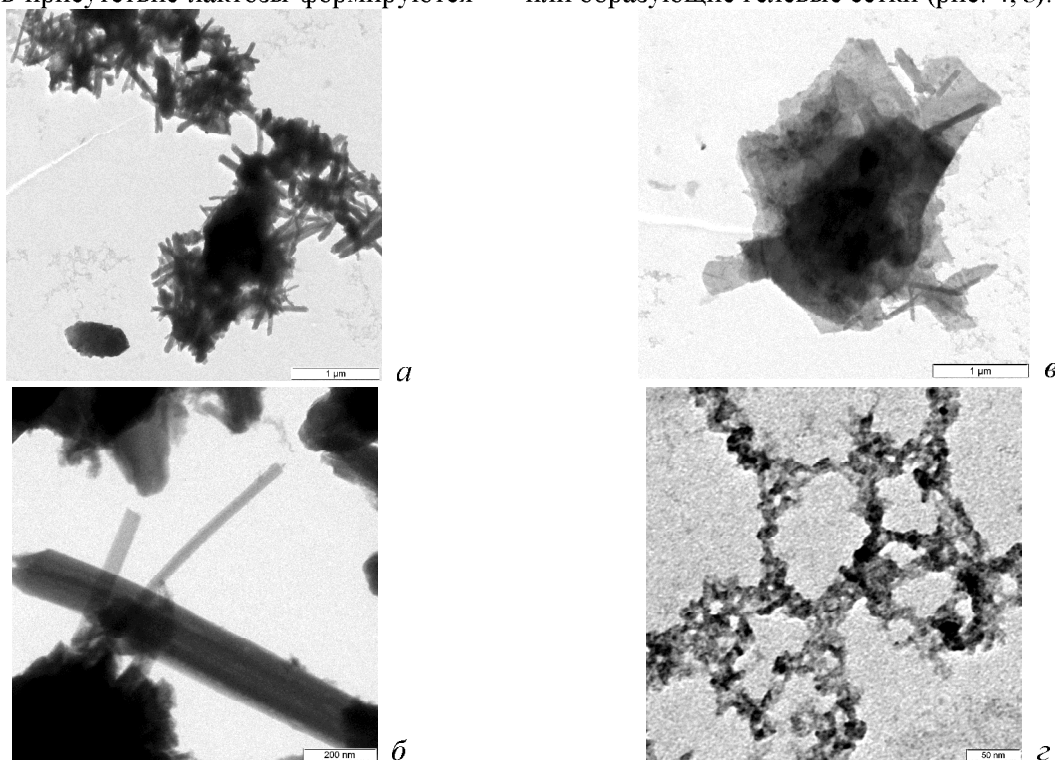


Рис. 4. Продукты гидратации модифицированного мальтозой цемента, образующиеся в условиях мокрого помола

Полученные в результате помола суспензии модифицированного цементного камня были отфильтрованы, промыты ацетоном для остановки процессов гидратации и подвергнуты термообработке (ТО) при различных температурах в течение 2 часов. Обнаружено, что термическая устойчивость углевод-гидросиликатных аддуктов значительно выше чем у углевод-алюминатных частиц, образующихся в ходе точной гидратации цемента в присутствие углеводов при обычных условиях.

Если последние необратимо разлагались уже при 100 °С вне зависимости от природы модифицирующего углевода [4], то углевод-гидросиликатные аддукты разлагаются в диапазоне температур 150–200 °С в зависимости от вида модифицирующего углевода (рис. 5–7). При этом независимо от вида углевода, в процессе термолитиза образуются сферические наночастицы, температура образования которых определяются модифицирующим углеводом.

Например, образец, модифицированный лактозой: при 150 °С призматические наночастицы начинают терять форму и четкость очер-

таний (рис. 5, *а*), происходит их спекание с образованием бесформенных сгустков (рис. 5, *б*), а при 200 °С происходит компактизация аморфного материала с образованием наночастиц неправильной формы (10–20 нм) (рис. 5, *в*), в скоплениях которых образуются сферические наночастицы, диаметром 50–100 нм (рис. 5, *в*, *з*).

Образец, модифицированный сахарозой: наночастицы образца демонстрируют более высокую стабильность – при 150 °С наблюдается лишь уплотнение агрегированных частиц аморфной фазы (рис. 6, *а*, *б*), возникновение признаков текстурирования (рис. 6, *в*), при этом призматические частицы изменений не претерпевают (рис. 6, *з*). При 200 °С наблюдается процесс, напоминающий плавление – агрегированные частицы аморфной фазы превращаются в крупные сферические наночастицы (100–200 нм) (рис. 6, *д*, *е*), аналогичный процесс происходит и с призматическими частицами (рис. 6, *ж*, *з*).

Наименьшую термостабильность демонстрируют продукты гидратации цементного образца, модифицированного мальтозой: разруше-

ние крупных агрегированных частиц и образование на их месте сферических частиц (50–200 нм) происходит уже при 150 °С (рис. 7, а, б, в), причем указанные сферические наночастицы являются, по-видимому, основным продуктом термоллиза в этих условиях. При 200 °С нанофаза образца представлена плотными призматическими частицами (соотношение сторон 1/7–1/8) (рис. 7, г), нитевидными частицами (рис. 7, д) и агрегированными частицами, сформированными из наночастиц, диаметром 40–100 нм (рис. 7, е).

Учитывая высокую субъективность микроскопического анализа, последний был дополнен рентгенофазовым анализом, показавшим, что основными фазами модифицированного цементного камня (сушка при 25 °С) не зависимо от вида модифицирующего углевода являются алит [6 (11-593)], железистый этtringит [6 (19-223)] $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, незначительные количества портландита [6 (4-733)] $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также слабозакристаллизованные фазы (СФ), дающие отражения в виде широкого гало в области углов $2\Theta=20-60$ град (рис. 8). На дифрактограммах также присутствует сигнал Ca_3SiO_5 [6 (31-301)], обусловленный присутствующим в составе цемента шлаком. Следует отметить факт отсутствия основной фазы цементного клинкера – белита, которая обычно присутствует на дифрактограммах немодифицированных цементных образцов, гидратируемых в обычных условиях. По-видимому, алит и белит, обладая различной структурой, дифференцируются по адсорбционной способности в отношении углеводов. Однако приводит ли это к селективному эффекту Ребиндера, или к ускоре-

нию гидратации именно белита, или к какому-либо другому сопряженному с адсорбцией эффекту выяснить в рамках данной работы не представлялось возможным.

Также, обращает на себя внимание, что в модифицированных системах присутствует портландит, сигналы которого, как правило, отсутствуют в дифрактограммах цементных систем, модифицированных углеводами и гидратированных в обычных условиях [4]. Видимо это является особенностью гидратации модифицированного цемента в условиях помола – освобождающиеся в результате помола силикатные поверхности эффективно адсорбируют углеводы, высвобождая $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для образования портландита. Особенностью гидратации в условиях помола является также высокое содержание этtringитовых фаз, накоплению которых способствуют, с одной стороны, износ стальных мелящих тел, а с другой – присутствующие в системе углеводы [2]. Однако присутствие этtringитовых фаз не может быть причиной обилия призматических частиц в модифицированных образцах, т.к. последние присутствуют в системе после ТО 150 °С, когда этtringит уже полностью разрушен (рис. 9, 10). При этом следует отметить, что этtringитовых фаз в образце, модифицированном лактозой, на 10–20 % больше, чем в остальных образцах, а содержание слабозакристаллизованных фаз – в 2–2,5 раза (табл. 1). Возможно, отмеченное явление может быть объяснено повышенной плотностью аддуктов с лактозой и, как следствие, меньшей их рентгенопрозрачностью.

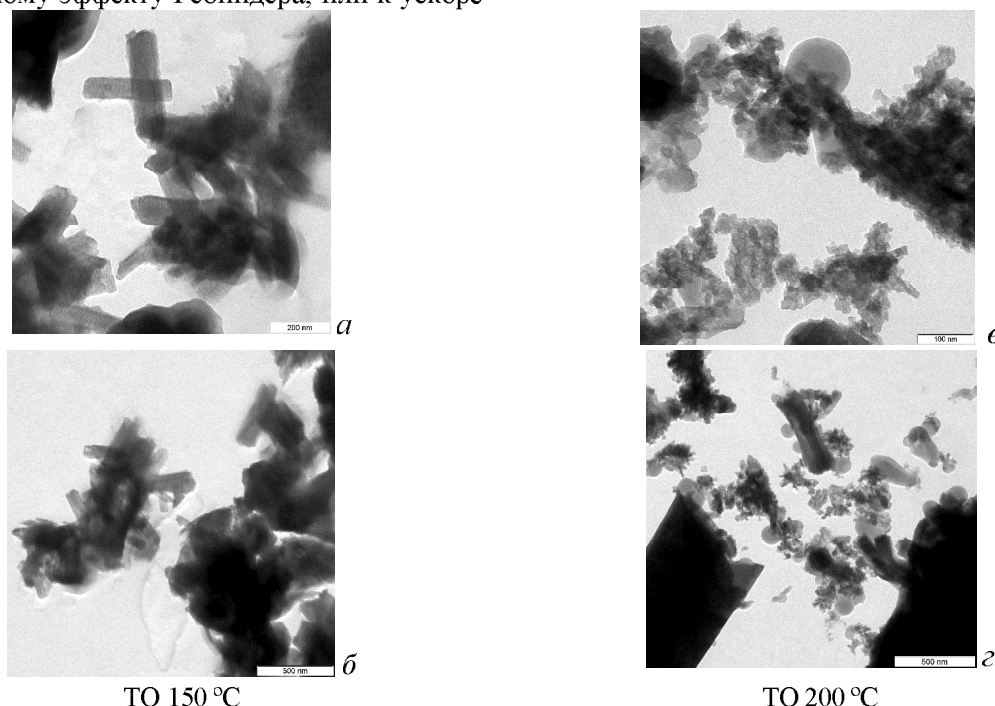


Рис. 5. Продукты термоллиза модифицированного лактозой цементного камня

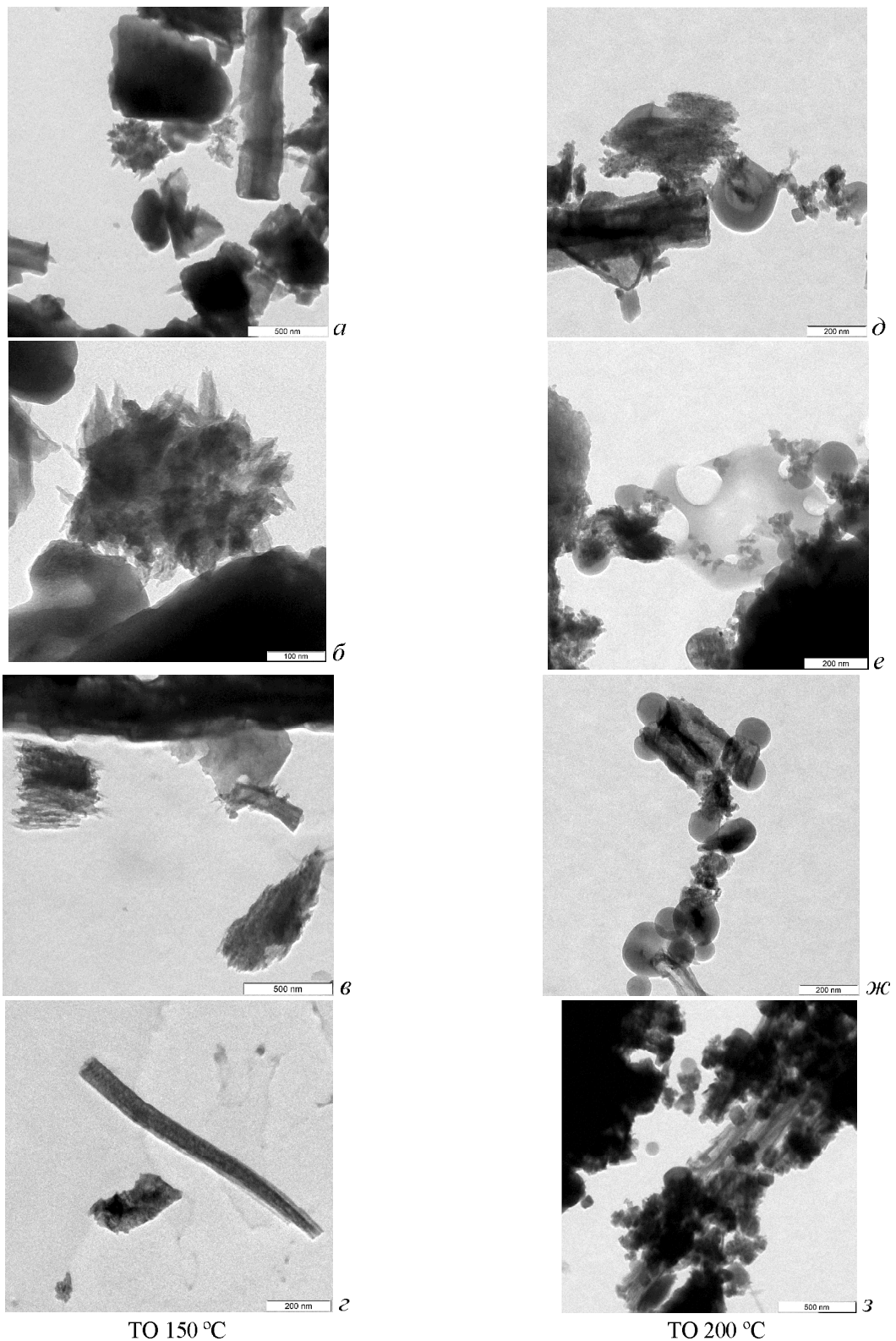


Рис. 6. Продукты термолитза модифицированного сахарозой цементного камня

Таблица 1

Относительные интенсивности сигналов образцов модифицированного цементного камня, при различных температурах ТО

Углевод*	СФ 2θ=20-60 град.			Этрингит [6 (19-223)]			Са(ОН) ₂ [6 (4-733)]		
	25	150	200	25	150	200	25	150	200
Сахароза	5,75	5,13	5,33	0,34	Сл	Сл	0,16	0,12	0,10
Мальтоза	6,64	6,41	5,42	0,38	Сл	Сл	0,17	0,10	0,11
Лактоза	14,33	6,11	5,37	0,42	Сл	Сл	0,28	0,15	0,11

*-модифицирующий углевод; Сл – фаза присутствует в следовых количествах

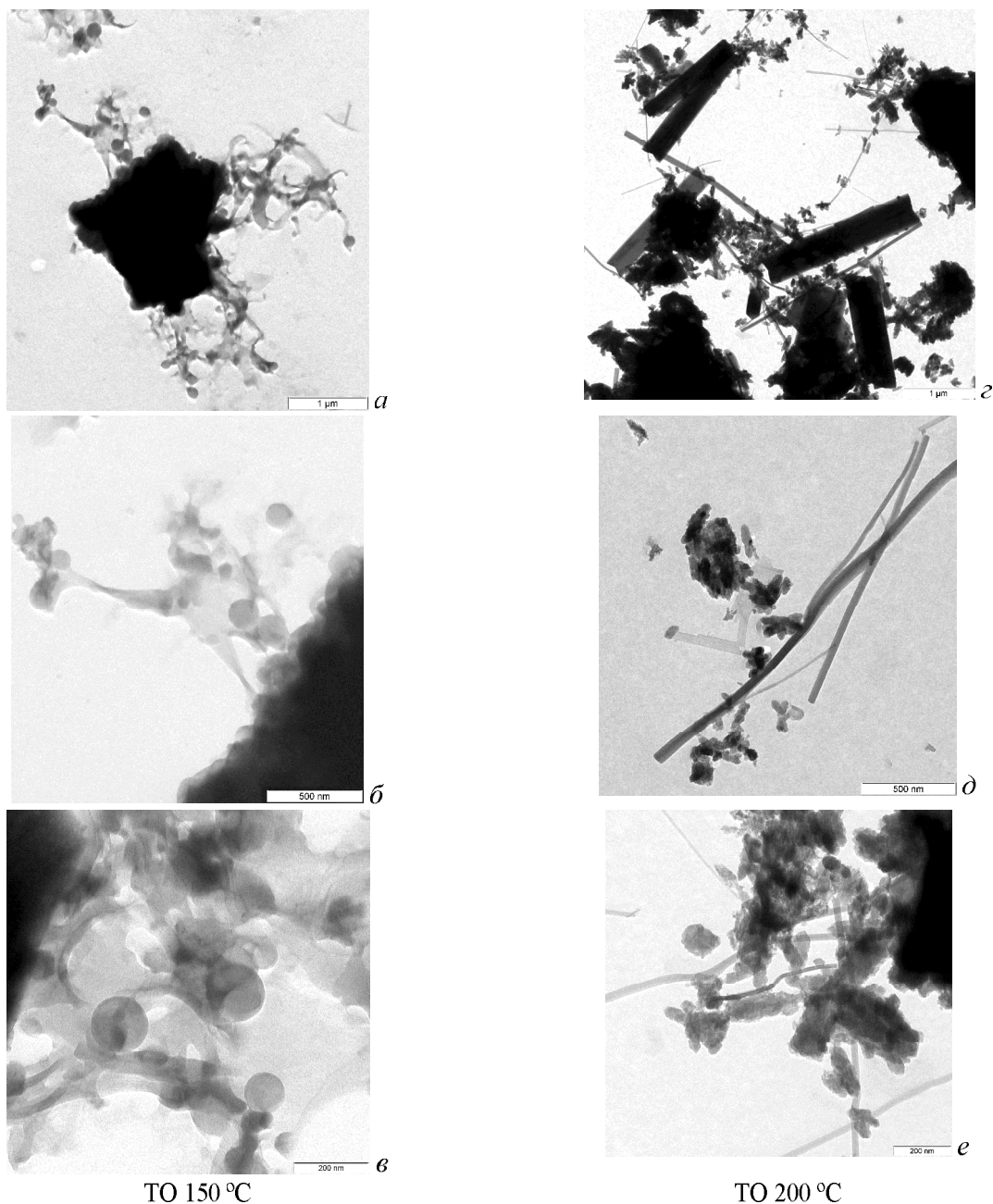


Рис. 7. Продукты термоллиза модифицированного мальтозой цементного камня

Из данных фазового анализа ясно, что термообработка модифицированного камня сопровождается разрушением этtringитовых фаз (уже при 150 °C) и параллельным снижением содержания портландита, при этом содержание слабокристаллизованных фаз также падает. Учитывая данные электронной микроскопии, следует предположить накопление в модифицированных цементных системах рентгенопрозрачных аморфных продуктов. В пользу последнего свидетельствует и тот факт, что состав кристаллических фаз в ходе ТО цементных образцов остается практически постоянным вне зависимости от вида модифицирующего углевода. Не имеющим объяснения остается лишь факт изменения на дифрактограммах относительных интенсив-

ностей некоторых сигналов (отмечены «х»), отнесение которых произвести не удалось.

Таким образом, результатом взаимодействия изомерных углеводов $C_{12}H_{22}O_{11}$ (сахароза, мальтоза, лактоза) с гидратами силикатов цемента являются преимущественно два вида продуктов присоединения: агрегированные частицы, состоящие из наночастиц (20–40 нм) аморфного вещества (предположительно SiO_2) и призматические частицы различной анизометричности. Указанные частицы не имеют индивидуальных отражений на дифрактограммах и, по видимому, идентифицируются как слабокристаллизованные фазы.

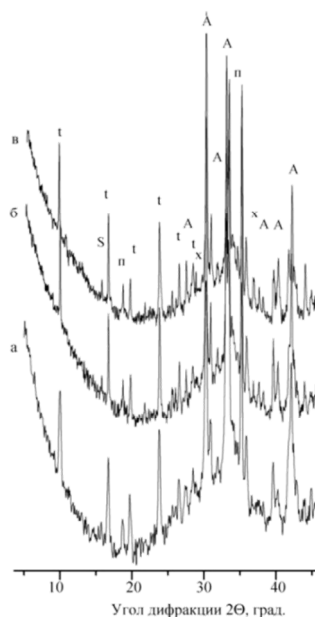


Рис. 8. Дифрактограмма образцов модифицированного цементного камня (сушка 25 °С).
а – лактоза; *б* – мальтоза; *в* – сахароза.
t – этtringит [6 (19-223)], *S* – Ca_3SiO_5 [6 (31-301)], *A* – алит [6 (11-593)], *п* – портландит [6 (4-733)], *х* – неидентифицированные фазы

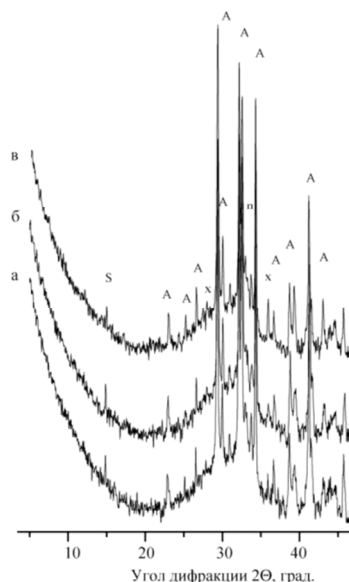


Рис. 9. Дифрактограммы образцов модифицированного цементного камня (ТО 150 °С). Модификатор:
а – лактоза, *б* – мальтоза, *в* – сахароза.
S – Ca_3SiO_5 [6 (31-301)], *A* – алит [6 (11-593)],
п – портландит [6 (4-733)],
х – неидентифицированные фазы

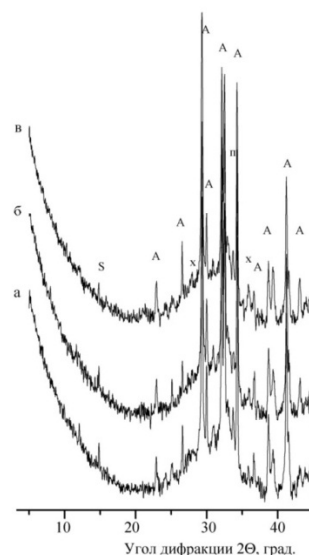


Рис. 10. Дифрактограммы образцов модифицированного цементного камня (ТО 200 °С). Модификатор:
а – лактоза, *б* – мальтоза, *в* – сахароза.
S – Ca_3SiO_5 [6 (31-301)], *A* – алит [6 (11-593)],
п – портландит [6 (4-733)],
х – неидентифицированные фазы

Рассмотренные углеводы дифференцируются на две группы: в присутствии редуцирующих лактозы и мальтозы образуются, преимущественно, призматические частицы; в присутствии не редуцирующей сахарозы образуются преимущественно агрегированные частицы. Причины такой дифференциации кроются, видимо, в особенностях адсорбции углеводов: сахароза адсорбируется с участием как пиранозного, так и фуранозного циклов молекулы [3], тогда как лактоза и мальтоза могут адсорбировать-

ся как по пиранозному циклу, так и по открытому фрагменту молекулы. И мальтоза, и лактоза способны окисляться до соответствующих карбоновых кислот, но большая химическая устойчивость мальтозы в щелочной среде обеспечивает большее разнообразие форм наночастиц. Развитие окислительных процессов при повышении температуры приводит к дестабилизации продуктов, сформированных в присутствии мальтозы, в результате чего в ходе ТО 150 °С наблюдается разрушение всех форм наночастиц

с образованием рентгеноаморфных продуктов, увеличение температуры ТО лишь усиливает эту тенденцию (табл. 1). Наночастицы, сформированные в присутствии сахарозы и лактозы демонстрируют большую термостабильность и начинают разрушаться только в ходе ТО 200 °С. Однако, независимо от природы углевода, в продуктах термолиза присутствуют сферические наночастицы аморфного вещества диаметром 100–200 нм.

Совокупный анализ полученных данных свидетельствует об активной роли в адсорбционных взаимодействиях углеводов и гидросиликатов соадсорбированной воды, удаление которой сопровождается глубокой реструктуризацией гидратных новообразований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Birchall J.D., Thomas N.L. The mechanism of retardation of setting of OPC by sugars // Br. Ceram. Proc. 1984. Vol. 35. pp. 305 – 315.
2. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне: физико-химическое бетоноведение / под ред. В.Б.Ратинова. М.: Стройиздат, 1986. 278 с.
3. Benjamin J. Smith, Aditya Rawal, Gary P. Funkhouser, Lawrence R. Roberts, Vijay Gupta, Jacob N. Israelachvili, Bradley F. Chmelka. Origins of saccharide-dependent hydration at aluminate, silicate, and aluminosilicate surfaces // PNAS. 2011. vol. 108, no.22. pp. 8949-8954.
4. Шошин Е.А., Тимохин Д.К., Обычев Д.О. Формирование нанофазы портландцемента на ранних сроках твердения в присутствии дисахаридов // Научное обозрение. 2015. №4. С. 159–168.
5. Ходаков Г.С. Физика измельчения. Наука, 1972. 307с.
6. Powder Diffraction File, Inorganic, JCPDS-Swartwore, Pennsylvania, USA - 1987.

Shoshin E.A., Polyakov A.V., Bylinkina N.N., Burov A.M.

MICROSCOPIC RESEARCH OF PRODUCTS OF THE THERMAL DEHYDRATION OF THE MODIFIED CEMENT HYDROSILICATES

The process of thermic decomposition (150, 200 °C) of the modified (isomeric C₁₂H₂₂O₁₁ carbohydrates (sucrose, lactose, maltose) as modifiers) cement suspension is studied using the electronic microscopy and X-ray phase analysis methods. The hydration of modified cement produced in ball mill in water environment for accumulation carbohydrates – silicate adducts. Carbohydrate-silicate adducts have been identified as amorphous phases. This phases form the prismatic and aggregated particles of various diameter and an anisotropy. Thermic decomposition of adducts is followed by formation of spherical nanoparticles. Temperature for this process depends on the type of carbohydrate

Key words: Modified cement stone, carbohydrates, grinding, thermic decomposition, nano-particles, x-ray diffraction analysis, electron microscopy examination.

Шошин Евгений Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов и технологии.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.

Адрес: Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

E-mail: Shoshin234@mail.ru

Поляков Андрей Владимирович, кандидат технических наук кафедры экспертизы и управления недвижимостью.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.

Адрес: Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77.

E-mail: polyakovsgtu@mail.ru

Былинкина Нина Николаевна, научный сотрудник.

Институт химии Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

Адрес: Россия, 410012, г. Саратов, ул. Московская, 155, корп.1.

E-mail: inchem@info.sgu.ru

Буров Андрей Михайлович, ведущий инженер Центра Коллективного Пользования «Симбиоз».

Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН.

Адрес: 410012, г. Саратов, ул. Московская, 155, корп.1.

E-mail: Burov.anmi@gmail.com