

УДК 691.542

DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-4-147-156

*О.В. ДЕМЬЯНЕНКО, Н.О. КОПАНИЦА,**Ю.С. САРКИСОВ, Н.П. ГОРЛЕНКО,**Томский государственный архитектурно-строительный университет*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКОЙ

В работе приводятся результаты физико-химических исследований продуктов твердения в системе «цемент-комплексная добавка – вода». Выбор модифицирующей добавки основан на структурно-химическом сродстве фрагментов добавки с цементом, в состав которой вошли высокодисперсный микрокремнезем таркосил марки Ts-38 и торфяная добавка МТ-600. Синергетический эффект действия комплексной добавки привел к значительному улучшению эксплуатационных характеристик цементного камня: прочности, морозостойкости, водостойкости и др. Комплекс физико-химических исследований показал, что механизм действия добавки сводится к повышению плотности структуры цементного камня за счет образования низкоосновных гидросиликатов и их разновидностей типа афвиллита, фошагита и трускоттита.

Ключевые слова: цементный камень; комплексная добавка; прочность; эксплуатационные характеристики; синергетический эффект; рентгенофазовый анализ; термогравиметрический анализ; электронная микроскопия; портландит, твердение; структура; плотность.

Для цитирования: Демьяненко О.В., Копаница Н.О., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П. Исследование свойств цементного камня с комплексной добавкой // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2020. Т. 22. № 4. С. 147–156.

DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-4-147-156

*O.V. DEM'YANENKO, N.O. KOPANITSA,**Yu.S. SARKISOV, N.P. GORLENKO,**Tomsk State University of Architecture and Building*

PROPERTIES OF HYDRATED CEMENT WITH COMPLEX ADDITIVE

The paper presents the results of physical and chemical studies of hardening products in the cement-complex additive-water system. The choice of the modifying additive is based on the structural and chemical affinity of the additive fragments with cement, which includes highly dispersed Tarkosil Ts-38 microsilica and MT-600 peat additive. The synergistic effect of the complex additive leads to a significant improvement in the performance characteristics of hydrated cement: strength, frost resistance, water resistance, and others. Physicochemical analysis shows that the introduction of the complex additive increases the density of hydrated cement due to the formation of low-basic hydrated silicates and their kinds, such as afwillite, foshagite, and truscottite.

Keywords: cement paste; complex additive; strength; performance characteristics; synergistic effect; X-ray phase analysis; thermogravimetric analysis; electron microscopy; portlandite; hardening; structure; density.

For citation: Dem'yanenko O.V., Kopanitsa N.O., Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P. Issledovanie svoistv tsementnogo kamnya s kompleksnoi dobavkoi [Properties of

hydrated cement with complex additive]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2020. V. 22. No. 4. Pp. 147–156.
DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-4-147-156

Введение

Композиционные материалы на основе цементных вяжущих являются наиболее распространенными строительными материалами, продукты твердения которых состоят из аморфной фазы, кристаллов размерами от нано- до микрометров и связанной воды. Их твердение осуществляется в многомасштабном диапазоне (от нано- до микро- и макроуровней), что затрудняет однозначное понимание многообразных явлений в твердеющих системах. Использование современных физико-химических методов исследований при изучении процессов гидратации, твердения цементных систем позволит достаточно аргументированно развивать и уточнять механизмы протекающих здесь процессов.

Следует отметить, что в производстве таких материалов весьма актуальной является проблема улучшения различных эксплуатационных характеристик изделий на их основе, одним из путей решения которой является введение химических добавок [1–3], в том числе с использованием природных компонентов, таких, например, как микрокремнезем и торф [4–7]. Ранее нами была доказана высокая эффективность комплексной добавки на основе нанодисперсного кремнезема (таркосил Ts-38) и термомодифицированного торфа (МТ-600) на свойства цементных систем как в ранние, так и поздние сроки структурообразования [2, 5, 8]. В работе приводятся результаты физико-химических исследований продуктов твердения, таких как рентгенофазовый, термогравиметрический анализы и электронная микроскопия.

Целью исследования является оценка механизма действия комплексной добавки на процессы гидратации и твердения цементных систем.

Материалы и методы

При проведении экспериментов были использованы следующие материалы. Портландцемент класса ЦЕМ I-42, 5 Н.

Добавка наноразмерного диоксида кремния Ts-38, полученная способом испарения вещества под действием электронного пучка, создаваемого электронным ускорителем. Удельная поверхность $38 \text{ м}^2/\text{г}$ [9].

Добавка термомодифицированного торфа (МТ-600), химический состав которого включает макрокомпоненты кремния, алюминия, углерода и кальция.

Добавки Ts-38 и МТ-600 при концентрациях 0,03 и 0,5 масс. % соответственно тщательно перемешивали с цементом в сухом состоянии, а затем затворяли дистиллированной водой ($\text{pH} = 6.8\text{--}7.0$). Смесь вновь перемешивали до однородной массы и формировали образцы-кубики размером $(2 \times 2 \times 2)10^{-3} \text{ м}$, которые испытывали на прочность при сжатии в 1, 3, 7 и 14 сут. Для определения прочности при изгибе готовились образцы – балочки размером $(4 \times 4 \times 16)10^{-3} \text{ м}$. После 28 сут твердения образцов проводили физико-химический анализ продуктов твердения.

Фазовый состав образцов исследовался на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) на CuK α -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF-4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDERCELL 2.5. Рентгенофазовый анализ (РФА) применяли для исследования фазового состава цементного камня и определения степени его гидратации. Готовились пробы мелкодисперсного порошка цементного камня после 28 суток твердения и определяли минералы, входящие в состав образца. Каждый минерал обладает определенным набором пиков со своей интенсивностью, а гетерогенный образец порошка цементного камня включает в себя сумму рентгенограмм отдельных минералов.

Для исследования процесса гидратации и изменений гидратных новообразований цементного камня проводился термографический анализ порошка цементного камня. Дериватографический анализ осуществлялся с помощью прибора STA 449 F3 Jupiter. Это совмещенный ТГА/ДСК/СТА анализатор, который позволяет одновременно регистрировать изменения массы образца и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла. Синхронный термический анализ позволяет проводить термогравиметрические и калориметрические измерения на одном образце и в одном приборе.

Электронно-микроскопический анализ и анализ элементного состава добавок осуществлялся с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6000 в режимах обратно рассеянных и вторичных электронов и режиме элементного анализа.

Удельная поверхность и средний размер частиц порошков измерялись прибором ПСХ-10а.

Обсуждение результатов

Результаты испытаний исследуемых образцов на прочность при сжатии и изгибе приведены на рис. 1, 2.

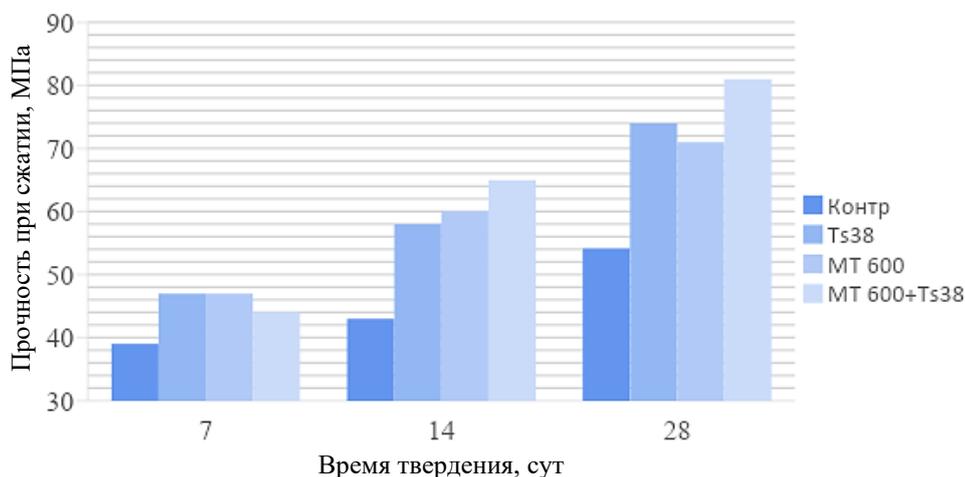


Рис. 1. Влияние комплексной добавки MT-600 и Ts-38 на прочность цементного камня при сжатии

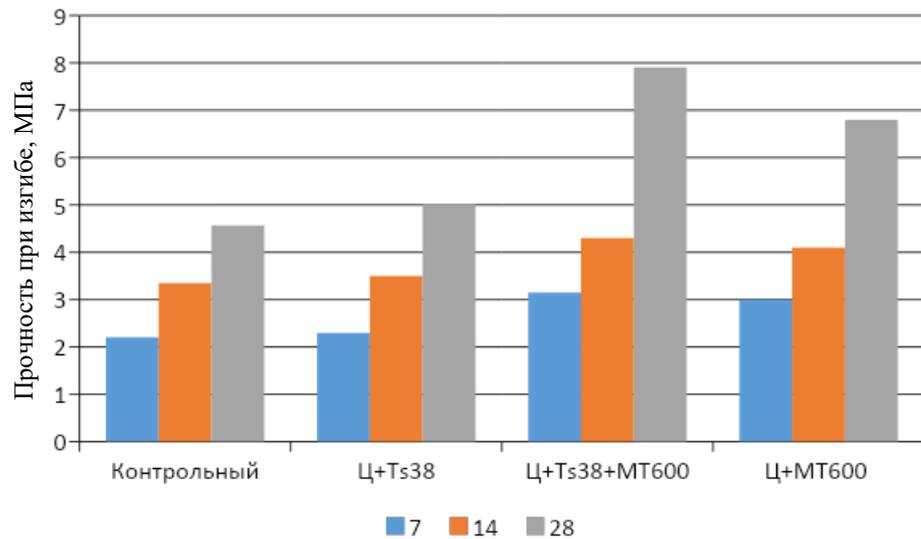


Рис. 2. Влияние комплексной добавки MT-600 и Ts-38 на прочность цементного камня при изгибе

Анализ результатов, представленных на рис. 1 и 2, позволяет сделать вывод об эффективности предложенной комплексной добавки, состоящей из MT-600 (0,5 %) и Ts-38 (0,03 %) по критерию повышения прочности цементного камня (ЦК). Прочность при сжатии повышается на 54 % по сравнению с контрольными образцами в поздние сроки твердения (28 сут). В ранние сроки твердения (до 7 сут) прочность модифицированного комплексной добавкой цементного камня выше контрольного на 12 %, добавка термомодифицированного торфа повышает прочность ЦК на 20 %. Прочность при изгибе в 28 суткам твердения с введением комплексной добавки повышается на 70 %. Таким образом, можно предполагать, что присутствие наноразмерного диоксида кремния в комплексной добавке ускоряет набор прочности ЦК в ранние сроки твердения.

Для исследования процессов структурообразования, фазового состава модифицированного ЦК и определения степени его гидратации были проведены термогравиметрический и рентгенофазовый анализы (рис. 3–6).

Эндоэффекты при 123,2 °С (рис. 3) связаны с удалением слабосвязанной воды с поверхности частицы. Эндоэффекты при 480 °С практически ничем не отличаются и, вероятно, обусловлены процессами разложения минеральных составляющих торфа.

На рис. 4 на дериватограмме цементного камня с комплексной добавкой MT-600 и нано-SiO₂ к 28 суткам твердения зафиксирован эндоэффект при 100 °С, что связано с удалением свободной воды, с потерей в массе 7,41 %. Также эндоэффекты наблюдаются при 448 °С с потерей в массе 2,90 % и площадью пика 139 Дж/г, что соответствует дегидратации Ca(OH)₂ и связыванию его в гидросиликаты кальция. Последний эндоэффект наблюдается при 667 °С с потерей массы в 3,24 % и площадью пика 63,3 Дж/г, что свидетельствует

о более высокой степени закристаллизованности цементной матрицы CSH-фазами. Анализ дифрактограмм (рис. 5, 6) цементного камня с добавкой МТ-600 и цементного камня с комплексной добавкой МТ-600 и Ts-38 показывает, что с введением добавок на основе термически обработанного торфа в гидратированном цементе идентифицируются дополнительные пики низкоосновных гидросиликатов кальция, сходных по структуре с афвиллитом $C_3S_2H_3$ (d/n 1,924; $2,44 \cdot 10^{-10}$ м), фошагитом C_4S_3H (d/n 1,82; $1,55 \cdot 10^{-10}$ м). Кроме того, в модифицированном цементном камне появляются пики тоберморитободобных соединений $C_5S_6H_5$ (d/n 5,6; $1,83 \cdot 10^{-10}$ м), а также соединений, сходных по структуре с минералом гиrolитовой группы трускоттитом $C_6S_{10}H_3$ (d/n 3,8; 2,63; 1,921; 1,762; $1,557 \cdot 10^{-10}$ м).

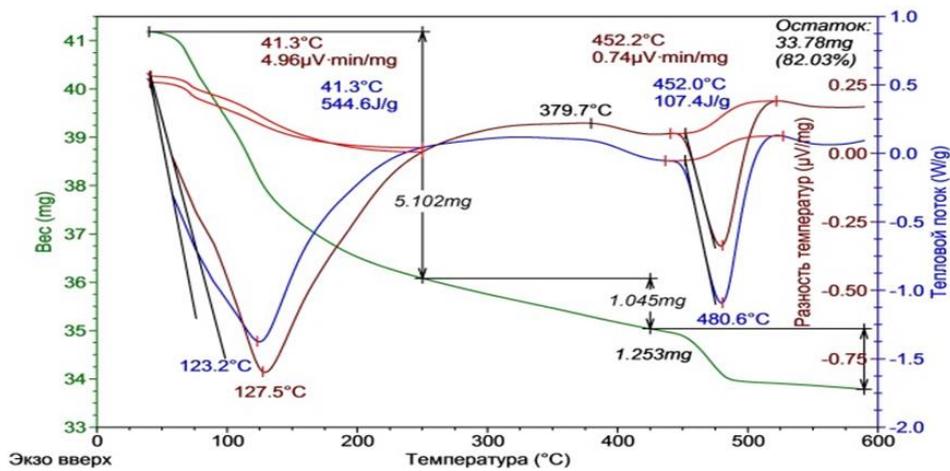


Рис. 3. Дериватограмма образца цементного камня с добавкой МТ-600

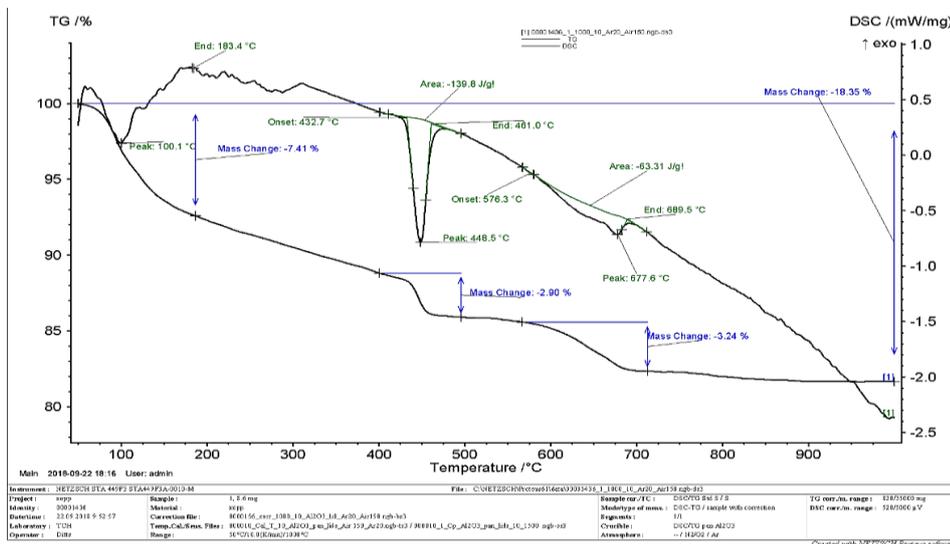


Рис. 4. Дериватограмма образца цементного камня с комплексной добавкой МТ-600+Ts-38

ванного образца в незначительных количествах идентифицируется портландит, также наблюдается слоистая структура низкоосновных гидросиликатов кальция (елочкой). Пространство пор полностью закристаллизовано разрастающимися гидросиликатами, обеспечивающими плотную структуру, с образованием дополнительных подложек для центров кристаллизации. Такое «затягивание» пор позволит обеспечить повышение значений водонепроницаемости и морозостойкости в бетоне.

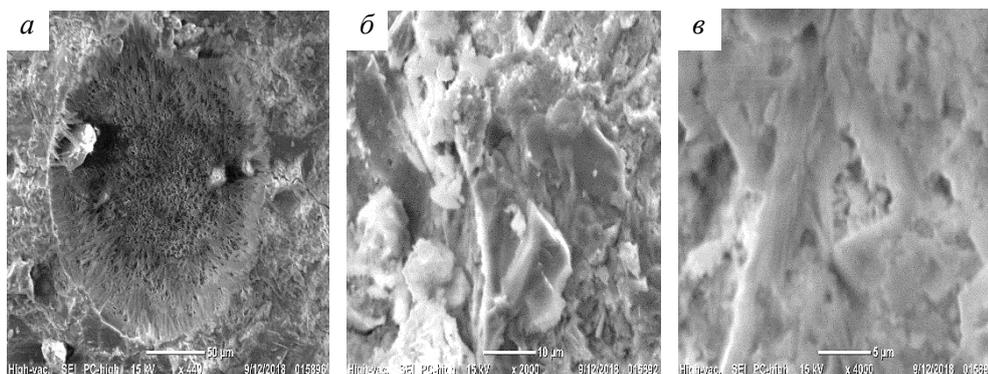


Рис. 7. Электронно-микроскопический снимок цементного камня, модифицированного комплексной добавкой МТ-600 и nano-SiO_2 порового пространства. Увеличение: $a - \times 440$; $b - \times 2000$; $v - \times 4000$

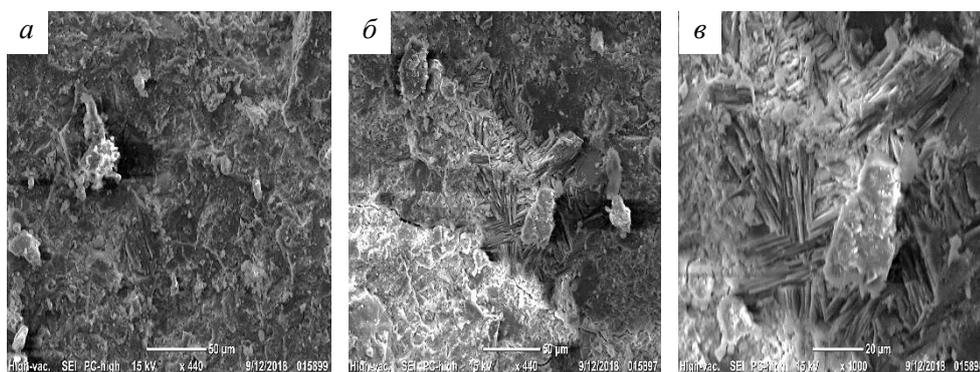


Рис. 8. Электронно-микроскопический снимок цементного камня, модифицированного комплексной добавкой МТ-600 и nano-SiO_2 на поверхности скола образца. Увеличение: $a - \times 440$; $б - \times 440$; $в - \times 1000$

Механизм синергетического эффекта действия комплексной добавки заключается, на наш взгляд, в следующем. Гидрофобная составляющая термомодифицированной добавки ТМТ-600 не только обеспечивает повышенную водостойкость системы, но и структурирует воду и уплотняет водородные связи. Благодаря родственным тетраэдрным структурам воды и микрокремнезёма Ts-38 значительно снижается энергия активации адсорбции воды

на активных центрах цементной матрицы. Исходя из теории подобия, высокодисперсный микрокремнезем обеспечивает возникновение когезионных связей и образование низкоосновных гидросиликатов кальция. Протонирование послойно сформированных адсорбционных пленок и проникновение воды вглубь зерен цемента способствует повышению степени гидратации и лавинному образованию структурообразующих веществ. Как следствие, наблюдается повышение прочности как в ранние, так и в поздние сроки образования.

Выводы

Применение комплексной добавки МТ+Ts-38 позволило повысить прочность цементного камня при сжатии-изгибе и на изгиб на 50 и 70 % соответственно, а также снизить водопотребность смеси, т. к. добавка МТ-600 по своей структуре гидрофобная и не связывает воду. Эти результаты могут объясняться в том числе и участием добавки в формировании структуры цементного камня. Пространство пор цементного камня закристаллизовано разрастающимися гидросиликатами кальция, обеспечивающими плотную структуру, образуются дополнительные подложки центров кристаллизации. Ритмичность и периодичность процессов гидратации и структурообразования и формирования синергетического механизма влияния исследуемой комплексной добавки на свойства цементного камня обеспечивают его повышенные эксплуатационные характеристики.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Rana Md Nasim, Islam Md Nazrul, Nath Suresh Kumar, Das Atanu Kumar, Ashaduzzaman Md, Shams Md Iftekhar.* Influence of chemical additive on the physical and mechanical properties of cement-bonded composite panels made from jute stick // *Journal of Building Engineering*. 2020. September 31. DOI: 10.1016/j.job.2020.101358.
2. *Горшкова А.В.* Сухие строительные смеси с модифицирующей добавкой на основе торфа : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Томск, 2015. 161 с.
3. *Zaprudnov V, Sanaev V, Sergey, Karpachev S, Levushkin D, Gorbacheva G.* Materials Science Forum. 2019. 972. P. 69–76. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.972.69.
4. *Azadi Mohammad Reza, Taghichian Ali, Taheri Ali.* Optimization of cement-based grouts using chemical additives // *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*. 2017. 9(4). P. 623–637. DOI: 10.1016/.
5. *Копаница Н.О., Саркисов Ю.С., Демьяненко О.В.* Применение нанодисперсного кремнезема в производстве строительных смесей // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2016. № 5 (58). С. 140–150.
6. *Smyatskaya J, Voropai L, Sinitsyn A, Tikhanovskaya G, Yukhtarova O.* Technology for Producing Peat Heat-Insulating Boards Using Organosilicon Polymers // *E3S Web of Conferences*. Publisher: EDP Sciences, 2020. 4/15. 161. 1–5.
7. *Копаница Н.О., Сорокина Е.А., Демьяненко О.В.* Влияние добавки термомодифицированного торфа на технологические свойства строительных смесей для 3d-печати // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2018. № 4. С. 122–134.
8. *Коренькова С.Ф.* Добавки к бетонам // *Цементы, бетоны, строительные растворы и сухие смеси. Часть I : справочник*. Санкт-Петербург : НПО «Профессионал», 2007. С. 236–265.
9. *Копаница Н.О., Саркисов Ю.С., Кудяков А.И.* Стеновые строительные материалы на основе модифицированных торфов Сибири: монография. Томск : Изд-во ТГАСУ, 2013. 295 с.

10. Kopanitsa N., Sarkisov Y., Gorshkova A., Demyanenko O. Additives for Cement Compositions Based on Modified Peat // AIP Conference Proceedings. 2016. 1698. 070015. 070015-0-070015-5.
11. Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Гамалий Е.А., Черных Т.Н., Зимич В.В. Модификаторы цементных бетонов и растворов (Технические характеристики и механизм действия). Челябинск : ООО «Искра-Профи», 2012. 202 с.

REFERENCES

1. Rana Md Nasim, Islam Md Nazrul, Nath Suresh Kumar, Das Atanu Kumar, Ashaduzzaman Md, Shams Md Iftekhar. Influence of chemical additive on the physical and mechanical properties of cement-bonded composite panels made from jute stick. *Journal of Building Engineering*. 2020. DOI: 10.1016/j.jobbe.2020.101358.
2. Gorshkova A.V. Sukhie stroitel'nye smesi s modifitsiruyushchei dobavkoi na osnove torfa: dissertatsiya na soiskanie uchenoi stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk [Dry building mixes with peat-based modifying additive. PhD Thesis]. Tomsk, 2015 161 p. (rus)
3. Zaprudnov V., Sanaev V., Karpachev S., Levushkin D., Gorbacheva G. *Materials science forum*. 2019. V. 972. Pp. 69–76. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.972.69.
4. Azadi Mohammad Reza, Taghichian Ali, Taheri Ali. Optimization of cement-based grouts using chemical additives. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*. 2017. V. 9. No. 4. Pp. 623–637.
5. Kopanitsa N.O., Sarkisov Yu.S., Dem'yanenko O.V. Primenenie nanodispersnogo kremnezema v proizvodstve stroitel'nykh smesey [Nanodispersed silicon dioxide used in the production of mix mortars]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2016. No. 5 (58). Pp. 140–150. (rus)
6. Smyatskaya J., Voropai L., Sinitsyn A., Tikhanovskaya G., Yukhtarova O. Technology for producing peat heat-insulating boards using organosilicon polymers. *E3S Web of Conferences, EDP Sciences*. 2020. 4/15. 161. Pp. 1–5.
7. Dem'yanenko O.V., Kopanitsa N.O., Sorokina E.A. Vliyanie dobavki termomodifitsirovannogo torfa na tekhnologicheskie svoystva stroitel'nykh smesey dlya 3D-pechati [Performance characteristics of 3D printing construction mixes depending on thermally-modified peat additive]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture*. 2018. V. 20. No. 4. Pp. 122–134. (rus)
8. Koren'kova S.F. Dobavki k betonam [Additives to concrete]. In: Tsementy, betony, stroitel'nye rastvory i sukhie smesi. Chast' I. Saint-Petersburg: Professional, 2007. Pp. 236–265. (rus)
9. Kopanitsa N.O., Sarkisov Yu.S., Kudyakov A.I. Stenovye stroitel'nye materialy na osnove modifitsirovannykh torfov Sibiri: monografiya. Tomsk [Wall materials based on modified peat of Siberia]. Tomsk: TSUAB, 2013. 295 p. (rus)
10. Kopanitsa N., Sarkisov Y., Gorshkova A., Demyanenko O. Additives for Cement Compositions Based on Modified Peat. *AIP Conference Proceedings*. 2016. 1698. 070015. 070015-0-070015-5.
11. Kramar L.Ya., Trofimov B.Ya., Gamalii E.A., Chernykh T.N., Zimich V.V. Modifikatory tsementnykh betonov i rastvorov (Tekhnicheskie kharakteristiki i mekhanizm deystviya) [Modifiers of cement concrete and solutions (Specifications and operation)]. Chelyabinsk: Iskra-Profi, 2012. 202 p. (rus)

Сведения об авторах

Демьяненко Ольга Викторовна, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, demyanenko.olga.v@gmail.com

Копаница Наталья Олеговна, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2,

Саркисов Юрий Сергеевич, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2

Горленко Николай Петрович, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2

Authors Details

Olga V. Dem'yanenko, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, demyanenko.olga.v@gmail.com

Natal'ya O. Kopanitsa, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, kopanitsa@mail.ru

Yuri S. Sarkisov, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia.

Nikolay P. Gorlenko, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia.