

УДК 666.94:54.052

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА РЕДКИХ БЕЛЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПОРАХ ЗОЛЬ-СОДЕРЖАЩЕГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

¹Потапов В.В., ²Ефименко Ю.В., ³Карабцов А.А., ¹Горев Д.С.

¹ФГБУН Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН,
Петропавловск-Камчатский, e-mail: vadim_p@inbox.ru;

²Филиал «ЦНИИП Минстроя России» Дальневосточный научно-исследовательский,
проектно-конструкторский и технологический институт по строительству, Владивосток;

³Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток

Выполнены эксперименты по модифицированию цементного камня (цемент – вода) наночастицами SiO₂. Наночастицы SiO₂ вводили в цементное тесто в составе золя кремнезема, полученного по разработанной технологии на основе гидротермального раствора. Массовая доля SiO₂ составляла 1,15% относительно расхода цемента, доза суперпластификатора 1,4%, водоцементное отношение 0,26. Установлены пределы повышения прочности при сжатии модифицированного цементного камня. На срезах сечения образцов модифицированного цементного камня обнаружены выраженные поровые включения белого цвета. Методами рентгенофазового и микрозондового анализов изучен вещественный и минерально-фазовый состав включений. Белое вещество в поре представлено в основном кальциевыми соединениями в виде сросшихся и одиночных пластин и крупных призматических образований. Сделан вывод, что включения являются продуктом активного взаимодействия наночастиц SiO₂ с портландитом Ca(OH)₂. Основной элементный состав белого вещества в поре: Ca, Si, Al, C и O. Состав характеризует наличие гидросиликатов, портландита и алюминатов кальция. Вероятно, это сгруппированные монокристаллы, сросшиеся в процессе гидратации, которые в электронном аналитическом пучке зонда дают смесевую картину. Результаты исследований важны с точки зрения механизма влияния наночастиц на характеристики модифицированного бетона.

Ключевые слова: наночастицы SiO₂, цементный камень, портландит, рентгенофазовый и микрозондовый анализы

RESEARCH OF RARE WHITE INCLUSIONS COMPOSITION IN PORES OF CEMENT STONE WITH ADDITION OF SOL

¹Potapov V.V., ²Efimenko Yu.V., ³Karabtsov A.A., ¹Gorev D.S.

¹Research Geotechnological Center FEBRAS Petropavlovsk-Kamchatskiy, e-mail: vadim_p@inbox.ru;

²Far Eastern Research Institute of Construction, Vladivostok;

³Far Eastern Geological Institute FEBRAS, Vladivostok

Experiments on modification of cement stone (cement-water) by SiO₂ nanoparticles were carried out. SiO₂ nanoparticles were introduced in cement paste by addition of sol obtaining from hydrothermal solution by developed technological regime. Dose of SiO₂ was 1.15 mas.% relatively cement expenditure, dose of superplasticizer was 1.14 mas.%, water cement relation was 0.26. Limits of rising compressive strength of modified cement stone were determined. On the cuts of section of modified cement stone samples expressed pores inclusions of white colour were found. By methods of X-Ray and microprobe analyses mater and minerals composition of inclusions were studied. White substance in pores is mainly of calcium combinations of plates grow together or in separate disposition and large prismatic formations. Conclusion was made that inclusions are the product of active interaction of SiO₂ with portlandit Ca(OH)₂. Basic element composition of white substance in pores: Ca, Si, Al, C and O. Composition of white substance includes presence such minerals as hydrosilicates, portlandit and calcium aluminate. Probably these are monocrystals grouping grow together in hydration process which show mixed picture in electron analysed beam. Results of researchings are important from the point of view of mechanism of nanoparticles influence on characteristics of modified concrete.

Keywords: nanoparticles SiO₂, cement stone, portlandit, X-Ray and microprobe analyses

Наночастицы SiO₂, обладающие большой удельной поверхностью (до 1000 м²/г), отличаются высокой химической активностью [1]. Они могут действовать как центры, ускоряющие реакции гидратации, а также как нанонаполнители, повышая плотность бетона и уменьшая пористость [2–3]. Аморфная структура SiO₂ предопределяет его быстрое взаимодействие с Ca(OH)₂ в результате пущолоановой реакции (SiO₂ + CaO + H₂O → CaO·SiO₂·H₂O) с образованием гидросиликатов кальция (ГСК) коллоидно-гелевой дисперсности [4]. В ре-

зультате этих процессов образуется суб-микроселевая гидросиликатная взвесь, вязкость которой обеспечивает безседиментационное размещение реагирующих частиц SiO₂ и цемента в порах Цм и на границе с заполнителем [5]. Частицы CSF имеют химическое сродство с поровой жидкостью Ц (Ca(OH)₂, KOH, NaO), обладают высокой способностью к хемосорбции CaO и выполняют роль силикатных центров зародышеобразования возникающих на их поверхности гидросиликатов [6].

Целью данной работы было выяснение механизма взаимодействия наночастиц SiO_2 гидротермального золя с портландитом в составе цементного камня.

Измеренная термогравиметрическим методом хемосорбционная активность золя «Геосил», полученного на основе гидротермального сепарата ГеоЭС, по связыванию CaO в цементно-золевых пастах с $\text{B}/\text{Ц} = 0,30\text{--}0,34$ показала его высокие значения δCaO от 500 до 2000 [мг CaO / г SiO_2]. Но при этом отмечены существенные колебания частных значений δCaO при разных дозировках SiO_2 , хотя в целом тренд динамики в период до 28 суток соответствовал прогнозной реакции. Такие колебания δCaO мы связываем с вероятной неоднородностью распределения малых количеств высокоактивных частиц SiO_2 по объему образцов и затрудненностью в назначении аналитических интервалов для расчетов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по ДТГА.

В качестве суперпластификатора СП был использован эффективный поликарбоксилат (ПКК) SVC-5 Neu. В результате применения этого ПКК при работе на образцах ЦПР с $\text{B}/\text{Ц} 0,45\text{--}0,50$ были получены обнадеживающие показатели эффективности золя по прочности при сжатии и изгибе ($\Delta R/R$ до 20%) в период 2 суток. При работе на высокоподвижных бетонах с $\text{OK} = 12\text{--}19$ см значения критериев эффективности добавки (золь «Геосил» + ПКК) существенно (в 1,7–3 раза) превзошли требуемые по ГОСТ 24211-2008 значения.

Навески для замесов: цемент – 100 г, (золь + вода + поликарбоксилат (ПКК)) – 26–29 г. Дозировки золя по $\text{SiO}_2^{\text{ам}}$ составляли от 1,15% до 1,74% от массы цемента.

Начальную температуру цемента, воды, золя + ПКК обеспечивали на уровне $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$, а помещение в течение первых 70 часов кондиционировали круглосуточно при установившейся температуре $19\text{--}21^\circ\text{C}$.

При изготовлении вручную цементно-золевой пасты (фарфоровая чашка диаметром 150 мм, стальная чайная ложка) в течение первых 2–3 минут образовывалась густая полусухая глиноподобная трудноперетираемая масса. Но после продолжения интенсивного перемешивания спустя 2–4 минуты тесто скачкообразно разжижалось до консистенции сметаны. У бездобавочно цементного теста этого явления загустевания не наблюдалось.

Перемешанное тесто формовали в один прием в полиэтиленовую крышку (диаметром 90 мм, высотой 10 мм) с последующим 10–15 разовым постукиванием и заглаживанием увлажненной стальной линейкой и помещали в затемненный эксикатор над водой.

Форму с тестом с большим $\text{B}/\text{Ц} = 0,39$ через 0,5–1 час накрывали предметным стеклом, переворачивали вверх дном, а через 4–5 часов снимали стекло и форму возвращали вниз дном в эксикатор, в возрасте 16–24 часа после хранения над водой в эксикаторе образцы разопубликовали и размещали в мелкоячеистой полиэтиленовой сетке в среде твердения по ГОСТ (в воде с кусочками цементного камня 3·5 мм, над водой).

Верхняя поверхность цементно-золевых образцов была чуть шероховата, а нижняя – обычная, гладкая.

При перемешивании по регламенту ГОСТ цементно-золевого теста ($\text{B}/\text{Ц} = 0,28$, $\text{SiO}_2^{\text{ам}} = 2\%$, добавка ПКК) в стандартном смесителе образовывалась такая же вязко-сухая неперемешиваемая масса, консистенция которой после получасовой выдержки под мокрой тканью и последующего «ручного» перетирания в круглодонной чашке стала пластичной.

На этом промежуточном этапе (перед перетиранием) на поверхности густой цементно-золевой пасты с повышенным содержанием $\text{SiO}_2^{\text{ам}} = 2\%$ отмечены рассеянные редкие белесоватые вкрапления, тактильно ощущаемые как «мелкие песчинки» в цементном тесте.

На сколах испытанных образцов бетона с $\text{SiO}_2^{\text{ам}} = 2\%$ наличие белых вкраплений в цементно-песчаной составляющей бетона это явление не отмечали в явной форме вследствие визуального маскирующего влияния мелкой фракции кварцполевошпатового песка или из-за абразивного истирающего действия песка и щебня на флоккулы $\text{SiO}_2^{\text{ам}}$ при перемешивании бетонной смеси.

Таким образом, найденная очень высокая вязкость цементно-золевого песка на начальной стадии перемешивания (до 3–4 мин), исчезающая при дополнительном более интенсивном перетирании, обусловлена повышенными хемосорбционными свойствами $\text{SiO}_2^{\text{ам}}$ в составе золя.

Полученные образцы исследовались методами рентгеновской дифракции и микронного анализа. Использовались следующие приборы: дифрактометр рентгеновский общего назначения ДРОН-3 с монохроматизированным медным излучением; минидифрактометр MiniFlex, Rigaku, Япония, излучение медное, монохроматизированное; микронзонд с электронным возбуждением JXA-8100, JEOL, Япония с четырьмя волновыми спектрометрами, дооборудованный энергодисперсионным спектрометром INCA-350, Oxford, Великобритания.

В процессе исследования получены порошковые рентгенограммы, карты распре-

деления элементов по поверхности образца, профили изменения интенсивности аналитических линий анализируемых элементов по линии выбранной на поверхности образца, химические анализы, полученные в точке (анализируется объем 2–5 микрон диаметром) и полученные при сканировании электронным лучом по выбранной площади образца.

Интерпретация порошковых рентгенограмм, полученных на ДРОН-3, проводилась с помощью программного комплекса PD Win, содержащего информацию о более чем полутора миллионах эталонных соединений, рентгенограммы, полученные на минидифрактометре MiniFlex, интерпретируются с помощью программного комплекса, поставляемого вместе с прибором.

Следует отметить, что из-за особенностей возбуждения характеристических рентгеновских линий этим методом определяются содержания анализируемых элементов, все остальные способы предоставления аналитической информации являются результатом математической обработки. Возможны следующие способы представления: способ 1 – все элементы измеряются, результат в весовых процентах; способ 2 – все элементы измеряются, результат в атомных процентах; способ 3 – измеряются все элементы, кроме кислорода, кислород рассчитывается по валентностям определенных элементов, результат представляется в окислах; способ 4 – кислород рассчитывается, представление определенных элементов, в том числе и кислорода в весовых процентах; способ 5 – кислород рассчитывается, представление результатов в атомных процентах.

Поскольку микрозонд представляет собой комбинацию электронного микроскопа со спектрометрами, то он предоставляет возможность получения электронномикроскопических снимков, выполненных в трех основных представлениях: 1 – режим SEI – изображение строится во вторичных электронах. В этом случае картина отображает чаще рельеф поверхности, чем состав её; 2 – режим COMPO – изображение строится в отраженных электронах. В этом случае картина отображает распределение областей различной плотности по поверхности образца. Чем больше средний атомный номер вещества, тем более ярким оно получается на экране; 3 – режим TOPO, отображающий рельеф поверхности, причем тени падают так, как будто солнце расположено в правом верхнем углу экрана. С помощью этого режима можно отличать впадины от выпуклых об-

ластей. С использованием волновых спектрометров возможна комбинация методов SEI, COMPO с распределением интенсивности характеристического излучения по отображаемой поверхности.

Исследование состава редких белых включений в порах золь-содержащего цементного камня ($SiO_2 = 1,15\%$, ПКК = 1,4%, В/Ц = 0,26)

При изготовлении цементной пасты с золев ($SiO_2 = 1,1\%$) и суперпластификатором ПКК (около 1,4% по жидкости), В/Ц = 0,26 было отмечено временное торможение процесса перемешивания (консистенция вязкой полусухой глиняной массы) – тиксотропия, устраняемое потряхиванием и интенсивным растиранием до «внезапного» разжижения и образования консистенции сметаны. На этапе перемешивания полусухой массы на её поверхности отмечалось наличие белесоватых «песчинок». А после укладки теста в полиэтиленовую крышку и при распалубке (через 16–20 час) зафиксирована шероховатость верхней поверхности в виде выступов плоской формы. При откалывании препаратов Цк Si для анализов на некоторых поверхностях отколов фиксировали наличие белых точек (включений) (рис. 1). Нижняя поверхность отформованных дисков Цк Si была обычной, гладкой. У бездобавочного цементного теста Цк б/д процесс перемешивания, укладки и качество поверхностей были обычными. На поверхности отколов препаратов Цк б/д белые точки также наблюдались, но в гораздо меньшем количестве. Было сделано предположение, что белые точки (включения) на сколах Цк Si представляют собой преобразованные частицы SiO_2 , очень быстро реагирующие с $Ca(OH)_2$ в цементном тесте (с образованием гидросиликата CSH) и быстро «окаменевающие».

Вероятно также, что отмеченные визуально (и на ощупь) мелкие белесоватые «песчинки» на поверхности перемешиваемого цементно-золевого теста могут быть отнесены к частицам «окаменевшего» SiO_2 , ам в результате реакции $SiO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CSH$. Проверку этих версий (SiO_2 или CSH) выполняли с помощью микрозонда JXA-8100 (Jeol) с энергодисперсионным спектрометром INCA-350 (Oxford).

Согласно проведенным исследованиям, установлено, что белые включения (вкрапленник) в поре Цк Si 1,15 представлены преимущественно гидросиликатами ориентировочного состава – хондродит, $Ca(OH)_2$, то есть продуктами начала бурной реакции SiO_2 с $Ca(OH)_2$.

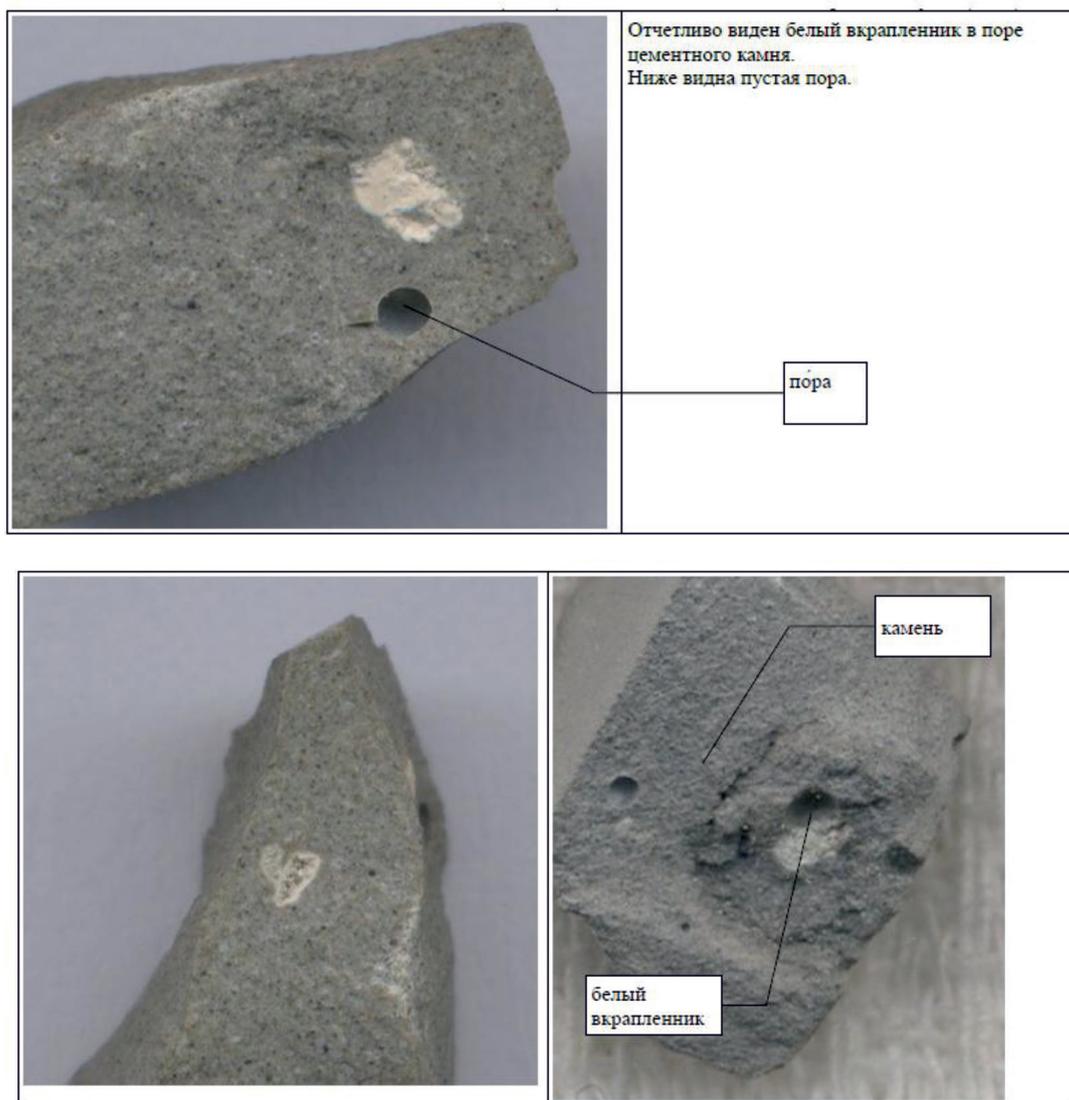
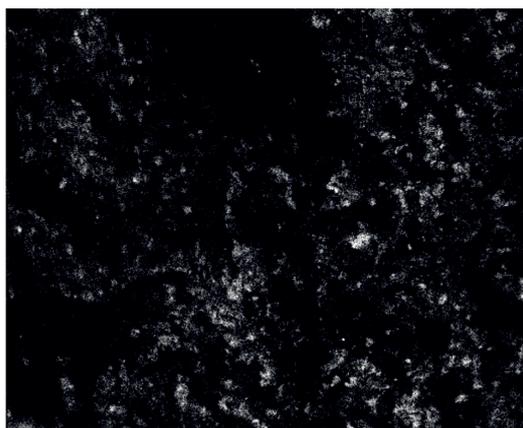


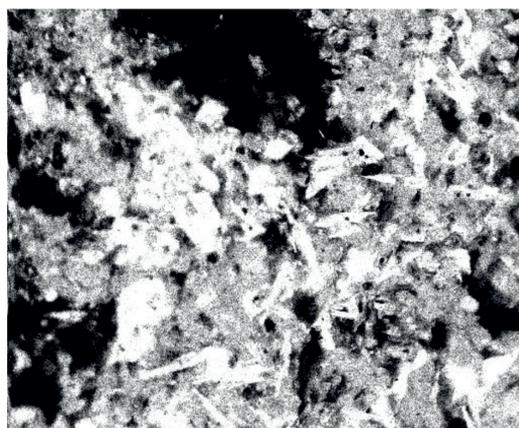
Рис. 1. Общий вид одного из сколов цементного камня (Denki) с добавкой золя-геосил, в возрасте 50 суток (увеличение в 5–7 раз)

Из представленных данных на микрофотографиях видно, что элемент Ca повторяет карту интенсивности вплоть до редких торцов одиночных и сросшихся пластин. Элемент Al – в зонах вне геометрических фигур портландита. Элемент Si рассеян, практически отсутствует в зонах портландита, присутствует в небольшом количестве вне кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Видна округлая частица на карте с ее четким обозначением в излучении Si, также продукт овально-ромбической формы, который представлен спектром Si и Ca. В целом можно резюмировать, что в поре по данным спектрального анализа: 1) много кальция, много кислорода; 2) мало алюминия; 3) скопления кремния повторяют распределения кальция, что указывает на присутствие образовавшихся гидросиликатов.

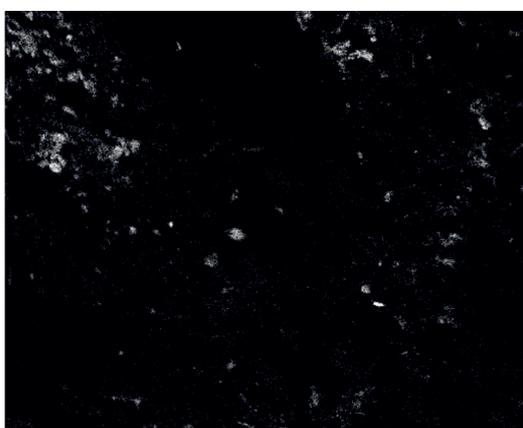
По итогам анализов белого вещества в поре можно заключить: 1) белое вещество в поре представлено в основном кальциевыми соединениями в виде сросшихся и одиночных пластин и крупных призматических образований; 2) основной элементный состав белого вещества в поре: Ca, Si, Al, C и O. Состав характеризует наличие гидросиликатов, портландита и алюминатов кальция. Вероятно, это сгруппированные монокристаллы, сросшиеся в процессе гидратации, которые в электронном аналитическом пучке зонда дают смешевую картинку; 3) на карте (общий вид, спектры Ca, Si, O, кроме C) видно углубление, в котором находится некоторое количество кристаллитов. Плотность небольшая, а потому на картах распределения элементов это место выглядит темным.



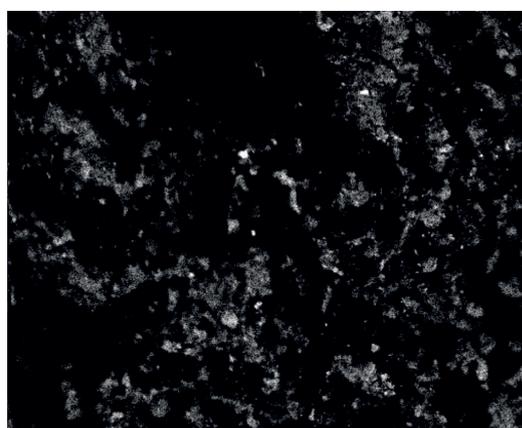
Элемент Al



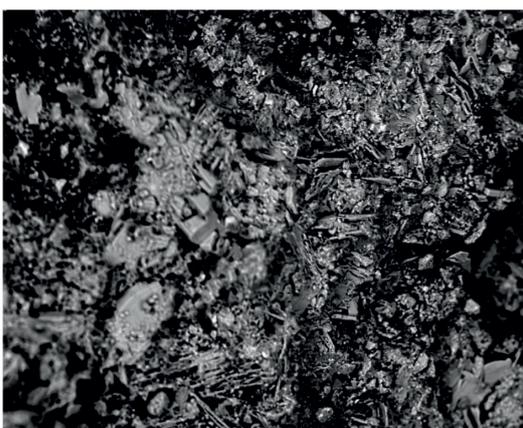
Элемент Ca



Элемент C



Элемент Si



Пора, общий вид



Элемент O

Рис. 2. Пора, общий вид, карта распределения элементов (Al, Ca, C, Si, O)

Таблица 1

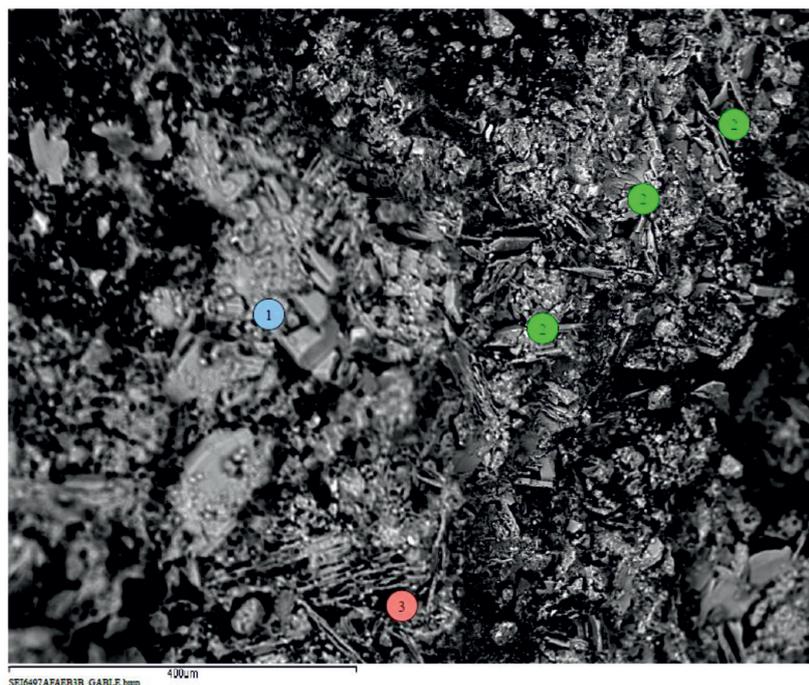
Результаты точечного микрозондового анализа участков цементного камня без добавки, (–) – концентрацию не определяли

Спектр	Статистика	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	K	Sc	Ti	Fe	сумма	Соединения
Спектр 1	Да	–	1,82	1,36	25,37	–	–	70,65	0,22	–	–	0,58	100	CSH
Спектр 2	Да	–	–	–	1,12	–	–	98,88	–	–	–	–	100	CaO
Спектр 3	Да	–	1,43	3,92	6,71	1,99	–	84,29	0,61	–	–	1,05	100	CH + SiO ₂
Спектр 4	Да	–	1,89	1,07	26	–	–	69,79	0,32	–	0,37	0,56	100	CSH
площадь×190	Да	0,46	3,22	4,45	20,57	3,31	0	64,19	0,85	0,36	0,27	2,2	99,88	–
Макс.	–	0,46	3,22	4,45	26	3,31	0	98,88	0,85	0,36	0,37	2,2	–	–
Мин.	–	0	0	0	1,12	0	0	64,19	0	0	0	0	–	–

Таблица 2

Результаты точечного микрозондового анализа участков цементного камня с добавкой (образец с добавкой (SiO₂ 1,15%)), (–) – концентрацию не определяли

Спектр	Статистика	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	Mn	Fe	Mo	Yb	сумма	Соединения
Спектр 1	Да	–	1,31	0,91	26,26	–	0	0,17	73,74	–	–	–	0,43	–	–	102,82	CSH
Спектр 2	Да	–	0,96	1,04	16,64	0,54	–	0,29	60,6	–	–	–	0,56	–	0,75	81,38	CSH
Спектр 3	Да	–	0,78	2,11	26,9	0,6	–	0,48	62,9	0,48	–	–	0,86	–	–	94,5	CSH
Спектр 4	Да	–	–	–	0,64	–	–	–	53,88	–	–	–	–	–	–	54,525	CaO
Спектр 5	Да	–	0,6	0,97	6,72	2,08	–	0,34	46,88	–	–	–	0,72	–	–	58,1	CH + SiO ₂
Спектр 6	Да	–	80,27	–	0,5	–	–	–	1,21	–	–	0,32	1,19	–	–	83,49	–
Спектр 7	Да	–	0,39	0,35	1,47	0,61	–	–	66,74	–	–	–	–	–	–	689,57	CaO
Спектр 8	Да	–	–	0,7	12,69	–	–	0,32	59,35	–	–	–	–	0,51	–	73,57	CSH
Спектр 9	Да	–	–	–	1,17	0,44	–	–	68,25	–	–	–	–	–	–	69,86	–
Спектр 10	Да	–	1,86	0,93	24,98	–	–	–	72,57	–	–	–	0,54	–	0,98	101,86	CSH
Спектр 11	Да	–	0,77	0,64	14,59	–	–	–	58,41	–	–	–	0,42	–	–	74,84	CSH
площадь×190	Да	0,31	1,99	3,12	13,65	1,91	0	0,44	43,56	–	0,2	–	1,69	–	–	66,87	–
Макс.	–	0,31	8,27	3,12	26,9	2,08	0	0,48	73,74	0,48	0,2	0,32	1,69	0,51	0,98	–	–
Мин.	–	0	0	0	0,5	0	0	0	1,21	0	0	0	0	0	0	–	–



Из микрофотографии видно:

- ① Четкие крупные призматические кристаллы, размером 30 на 35 мкм.
- ② Одиночные пластины (и сросшиеся под углом) высотой h до 30–40 мкм и диаметром 1.5–2 мкм.
- ③ Сrostки пластин в виде «гармошки».

Рис. 3. Микрофотография поры в золь-содержащем цементном камне ($\text{SiO}_2 = 1,14\%$) (увеличен участок № 1 с призмами)

По описанию микрофотографий и энергодисперсионного анализа цементного камня PSR (Denki) (к рис. 4 а, б и табл. 1, 2) можно сделать следующие комментарии. Строение характеризуется мозаичной, неправильной зернистой структурой, с ветвистыми трещинами и белыми вкрапленниками. Белые вкрапленники: размер 5–15 мкм, до редких 30 мкм. Их содержание в золь-содержащем Цк примерно в 2 раза выше, чем в Цк без добавки. Общая площадь (пористость) белых вкрапленников составила 0,4–0,6% для Цк б/д и около 1% для Цк с добавкой SiO_2 . Серые обломки неправильной формы отнесены к клинкеру, с диаметром до 10 мкм. Серые включения правильной формы отнесены к гидратам, размером до 5–10 мкм. Трещины ветвистые, в основном огибающие крупные участки и поры. У бездобавочного Цк эти трещины более широкие (размером до 10–12 мкм), по сравнению с трещинами в Цк SiO_2 , размером до 5 мкм. В бездобавочном Цк видны редкие четкие призматические кристал-

лы размером до 12 мкм. Размер частиц Цк около 15–20 мкм. Химический состав участков цементных камней (табл. 1, 2). Белые, серые и темные частицы представлены в основном кальций-силикатными соединениями типа $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и редко встречающихся остатков $\text{CaO}_{\text{своб}}$. Для обоих образцов (Цкб/д и ЦкSi) усредненный химический состав сходен и соответствует составу исходного примененного цемента – $\text{CaO} = 65\%$, $\text{SiO}_2 = 21\%$.

Выводы

1. У образцов с добавкой SiO_2 количество белых включений больше в 2 раза, трещин меньше, их толщина меньше, то есть образцы Цк SiO_2 более трещиностойкие.

2. Вероятно, что в мелких порах концентрируются наночастицы $\text{SiO}_2^{\text{ам}}$ которые вызывают роль «нано»-заправки для реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с $\text{SiO}_2^{\text{ам}}$. Вероятно образование гидросиликата хондритового состава. Здесь возможно образования наноразмерных смешанных систем, которые в электронном микроскопе дают картину $X\text{CaO} \cdot Y\text{SiO}_2 \cdot Z\text{H}_2\text{O}$.

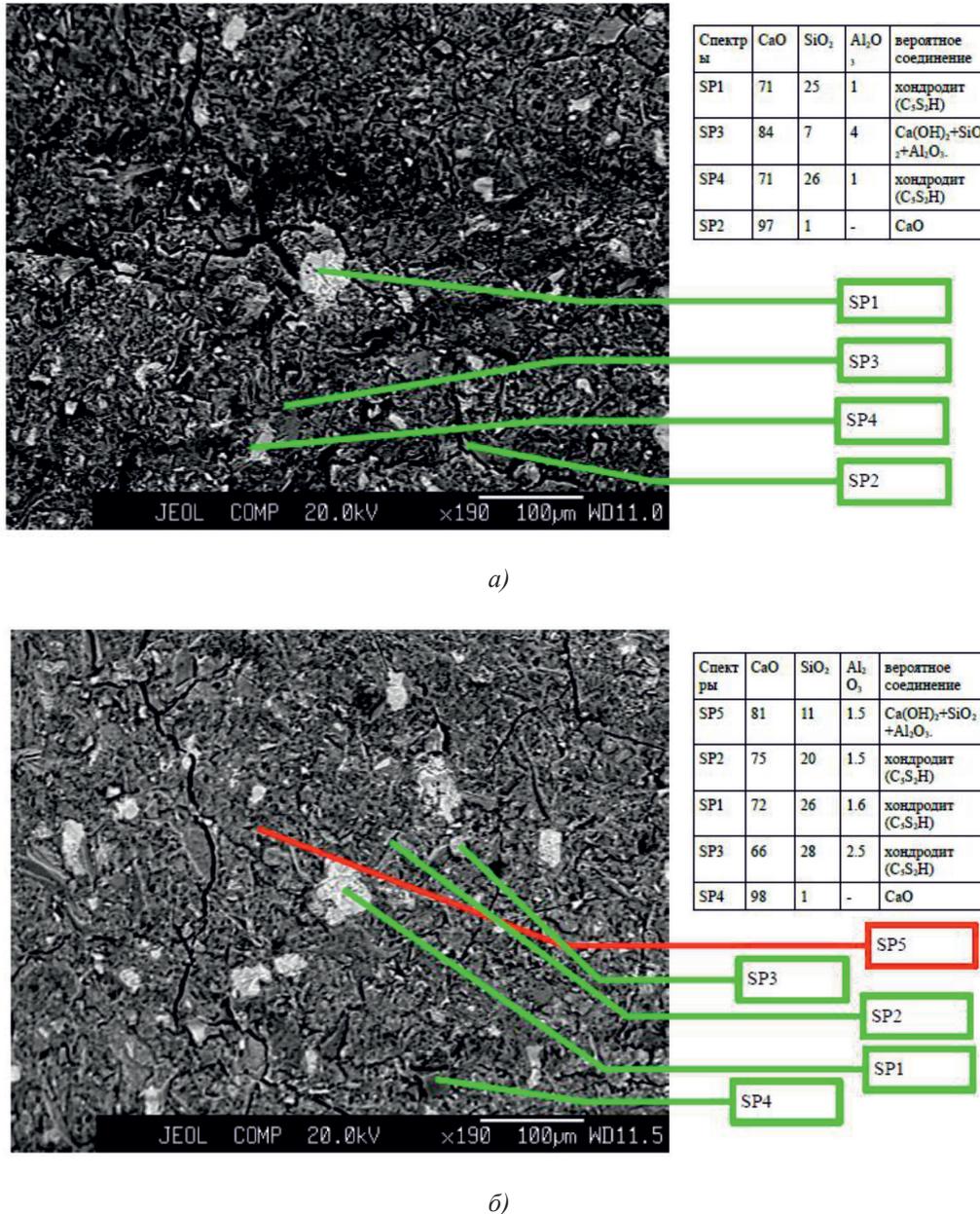


Рис. 4. а) Микрофотографии поверхности сколов цементных камней без добавки и с добавкой; б) Цементный камень PSR (Denki) – с добавкой (SiO₂ = 1,15%)

3. Наличие добавки SiO₂ ам в Цк практически не изменяет состав гидратов в ЦкSi, что косвенно подтверждает по данным термогравиметрического анализа состав гидросиликатных фаз.

Список литературы

1. Суздаев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов: изд. 2, испр. / И.П. Суздаев. – М.: Техносфера, 2009. – 592 с.
2. Потапов В.В., Грушевская Е.Н., Леонович С.Н. Модифицирование гидротермальным нанокремнеземом материалов на основе цемента // Строительные материалы. – 2017. – № 7. – С. 4–9.

3. Flores-Vivian I., Pradoto R. G.K., Moini M., Kozhukhova M., Potapov V., Sobolev K. The effect of SiO₂ nanoparticles derived from hydrothermal solutions on the performance of portland cement based materials // Frontiers of Structural and Civil Engineering. – 2017. – P. 1–10.

4. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества / И.В. Мелихов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 309 с.

5. Кравцов А.В., Цыбакин С.В., Евсеева Т.М., Соболев К.Г., Потапов В.В. Литые бетоны с использованием отходов медеплавильного производства и нанокремнезема // Вестник МГСУ. – 2017. – Т. 12, № 9 (108). – С. 1010–1018.

6. Нанотехнологии. Азбука для всех / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 368 с.