УДК 691.535.002.35

© М. С. Закуражнов, канд. техн. наук
© О. В. Артамонова, канд. хим. наук, доцент
© М. А. Шведова, инженер-исследователь
© Ю. В. Макушина, аспирант
(Воронежский государственный технический университет)
E-mail: bigmakz@mail.ru

DOI 10.23968/1999-5571-2019-16-1-125-131

© M. S. Zakurazhnov, PhD in Sci. Tech.
© O. V. Artamonova, PhD in Sci. Chem., Associate Professor
© M. A. Shvedova, research engineer
© Yu. V. Makushina, post-graduate student
(Voronezh State Technical University)
E-mail: bigmakz@mail.ru

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

MECHANOCHEMICAL ACTIVATION OF THE COMPLEX ADDITIVE BASED ON MICROSILICA FOR MODIFYING THE CEMENT STONE STRUCTURE

Предложена методика синтеза комплексной добавки на основе наноразмерных частиц SiO_2 , полученных путем активации микрокремнезема в аппарате вихревого слоя в присутствии суперпластификатора марки «Реламикс тип 2». Изучены кинетика гидратации и особенности микроструктуры модифицированного цементного камня методами рентгеновской дифракции и сканирующей зондовой микроскопии. Установлено ускорение процессов гидратации и изменение структуры модифицированного цементного камня по сравнению с эталонной системой.

Ключевые слова: микрокремнезем, суперпластификатор, комплексная добавка, активация в аппарате вихревого слоя, модифицирование цементного камня, микроструктура цементного камня.

An experimental procedure of synthesis of complex additive based on nano-sized particles SiO_2 obtained by activation of microsilica in the of vortex layer apparatus in the presence of superplasticizer of the «Relamix type 2» brand is proposed. The kinetics of hydration and the microstructure features of the modified cement stone have been studied by X-ray diffraction and scanning probe microscopy. There has been established the acceleration of hydration processes and the change in the modified cement stone structure compared with the reference system.

Keywords: microsilica, superplasticizer, complex additive, activation in the apparatus vortex layer, modifying of the cement stone, cement stone microstructure.

В настоящее время микрокремнезем (МК) является одной из наиболее применяемых и эффективных минеральных добавок для цементных систем и бетонов на их основе [1–3]. Ультрадисперсные добавки на основе МК должны обладать комплексом свойств, важнейшие из которых — кристаллохимическая структура, родственная цементному камню, агрегативная устойчивость во времени, эффективность применения и др. Основным фактором в механизме действия МК является реакция взаимодействия диоксида кремния и гидроксида кальция с образованием низкоосновных гидросиликатов типа C-S-H (I) и соотношением CaO/SiO_2 от 0,9 до 1,3.

МК может реагировать и с другими цементными фазами, ускоряя превращение эттрингита в моносulfат, а также гидрогранат $\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{6-2x}$. С увеличением дозировки МК и содержания в нем SiO_2 возрастает степень гидратации портландцемента, и соответственно увеличивается содержание низкоосновных гидросиликатов кальция, что, в свою очередь, ведет к повышению прочности цементного камня. Образование дополнительных гидросиликатов типа C-S-H (I) сопровождается уменьшением содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$, увеличением количества химически связанной воды и удельной поверхности формирующегося камня [4, 5].

Эффективность применения добавок оценивается по улучшению физико-химических свойств цементных материалов. Добавки на основе МК улучшают такие характеристики цементного камня, как прочность на сжатие, износостойкость, морозостойкость, химическую стойкость и значительно снижают водопроницаемость [1–3, 4–8].

Анализ литературных источников [6, 7], а также результаты собственных исследований [8–10] позволили установить, что наиболее эффективной при модифицировании цементного камня является комплексная добавка, содержащая одновременно и родственные по кристаллохимическому строению неорганические частицы SiO_2 , и суперпластификатор (СП). Получать такие комплексные добавки целесообразно в водной среде, которая будет в дальнейшем выступать в роли воды затворения. При этом наиболее эффективными являются добавки с наноразмерными частицами SiO_2 .

Данный подход можно реализовать, используя методы дополнительного диспергирования частиц кремнезема, например с помощью механохимической активации в аппарате вихревого слоя. Процессы, происходящие в вихревом слое, связаны с измельчением твердых веществ в жидких дисперсионных средах, а также с активацией поверхности частиц твердых веществ. Использование аппарата вихревого слоя позволяет интенсифицировать технологические процессы за счет комплексного воздействия на обрабатываемые вещества таких процессов, как активное перемешивание, диспергирование, акустическая и электромагнитная обработка, трение и др. [11].

Таким образом, целью данной работы является усовершенствование методики синтеза комплексной добавки на основе МК посредством ее активации в аппарате вихревого слоя с достижением частичного наноразмерного масштаба частиц SiO_2 ; исследование влияния полученной добавки на кинетику гидратации и процессы структурообразования цементного камня.

Экспериментальная часть

Для получения комплексной добавки использовали МК — отход ферросплавного производства, содержащего более 91 % аморфного SiO_2 ; СП марки «Реламикс тип 2» на основе натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот; со-

ляную кислоту (HCl) ($\omega = 38 \%$, $\rho = 1,198 \text{ г/см}^3$) марки ХЧ, ГОСТ 3118–77 и дистиллированную воду (ГОСТ 6709). Состав комплексной добавки представлен в табл. 1.

Получение комплексной добавки состояло из двух этапов. На первом этапе смешивали МК с соляной кислотой. При действии соляной кислоты на крупные агломераты частицы МК разрушаются и образуется золь черного цвета, то есть происходит процесс химического диспергирования частиц МК. Механизм протекания этого процесса заключается во взаимодействии первичных центров адсорбции (координационно ненасыщенные поверхностные атомы кремния $\equiv\text{Si}^+$) поверхности кремнезема с анионами OH^- с образованием гидроксильных групп типа $\equiv\text{Si}^+\text{OH}^-$ и вторичных центров адсорбции поверхности кремнезема $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ с катионами H^+ или H_3O^+ с образованием гидроксильных групп типа $\equiv\text{Si}-\text{O}^--\text{H}^+$. При этом происходит диспергирование МК с образованием ортокремниевой кислоты и ее димеров. Стоит отметить, что дальнейшая адсорбция воды на поверхности МК может происходить в молекулярном виде на OH^- -группах поверхности по механизму водородных связей [8].

Далее в систему добавляли дистиллированную воду, а также СП, который, адсорбируясь на границе раздела фаз «МК — вода», обеспечивает агрегативную устойчивость золя в течение 10 суток за счет стерического эффекта отталкивания между молекулами адсорбированного поверхностно-активного вещества.

На втором этапе для усиления эффекта диспергирования МК и перевода частиц SiO_2 в наноразмерный диапазон полученную комплексную добавку обрабатывали в аппарате вихревого слоя (лабораторная установка). В рабочую зону прибора для проведения эксперимента помеща-

Таблица 1
Состав комплексной добавки

№	Исходные компоненты системы	Количество, масс. %
1	МК	3,0
2	Соляная кислота	0,3
3	СП «Реламикс тип 2»	2,0
4	Дистиллированная вода	94,7

ли колбу из немагнитного материала, в которую предварительно закладывали навеску ферромагнитных элементов (400 г) длиной 10 мм и заливали раствор комплексной добавки. В трубе под действием электромагнитного поля ферромагнитные частицы приходят во вращательное движение относительно оси трубы и собственных осей. Измельчение частиц происходит как от свободного их соударения с ферромагнитными элементами, так и из-за стесненного соударения между двумя элементами или элементом и корпусом. Время обработки составляло 5 мин.

Измерение размеров частиц полученных добавок проводили методом динамического све-

торасеяния (ДСР) на спектрометре Photocor Complex. Обработка результатов проводилась автоматически с помощью персонального компьютера.

В табл. 2 представлены экспериментальные результаты, согласно которым размер частиц комплексной добавки (КД) варьируется от 50,9 до 298,7 нм, а размер частиц комплексной добавки, активированной в аппарате вихревого слоя (КД (АВС)), составляет 10–50 нм. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что активация комплексной добавки в аппарате вихревого слоя является эффективной и целесообразной, поскольку позволяет получить частицы SiO_2

Таблица 2

Результаты определения размеров частиц в исследуемых системах

Исследуемая система	Содержание частиц в растворе, %	Диаметр частиц, нм	График распределения частиц по размеру
КД	21,2 10,3	50,9 298,7
КД (АВС)	12,5 24,2	10,1 51,2

нанометрового масштаба. Стоит отметить, что на графиках распределения частиц по размерам присутствуют пики, соответствующие большим размерам частиц, что связано с наличием полимерных молекул СП в исследуемой системе.

Далее проводили модифицирование цементных систем полученными добавками и изучали их влияние на структуру и свойства цементного камня. Содержание МК в полученных добавках составляло 1 % от массы цемента.

Исследование кинетики гидратации модифицированных цементных систем, а также определение их качественного состава проводили с помощью рентгенодифрактометрического метода (дифрактометр ДРОН-7, угол 2Θ варьировали от 10 до 70°, скорость съемки 5°/мин, использовали CuK_α -излучение $\lambda = 1,541788 \text{ \AA}$).

Обработка дифрактограмм осуществлялась автоматически с использованием компьютерной программы PDWin 4.0. Расшифровку рент-

генограмм производили по интенсивностям пиков, используя рентгенометрическую картотеку ASTM¹.

Степень гидратации (C_r) образцов рассчитывали по формуле:

$$C_r = (1 - I_{\text{мод}}/I_0) \cdot 100 \%,$$

где $I_{\text{мод}}$ — интенсивность дифракционного максимума при $d = 2,75 \text{ \AA}$ фазы $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) образцов разного состава по видам добавки, температурным условиям и срокам гидратации цемента; I_0 — интенсивность дифракционного максимума при $d = 2,75 \text{ \AA}$ фазы $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) исходного цемента.

Микроструктуру цементного камня изучали методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ, сканирующий зондовый микроскоп Solver 47-PRO).

¹ JCPDS – International Centre for Diffraction Data. URL: <http://www.icdd.com/>

Рис. 1. Рентгенограммы цементного камня в возрасте 28 суток твердения для различных систем

a — Ц — В; b — Ц — КД; c — Ц — КД (ABC):

- $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d = 3,02; 2,75; 2,61; 2,18; 1,76; 1,48$); □ $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3,06; 2,97; 2,80; 1,83; 1,67$);
- ▲ Ca(OH)_2 ($d = 4,93; 3,11; 2,63; 1,93; 1,79; 1,69$); Δ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 4,24; 3,01; 2,78; 2,50; 2,23; 1,89; 1,77$);
- $3\text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($3,77; 2,86; 2,46; 2,31; 2,10$); ○ $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($4,92; 3,05; 2,93; 2,80; 2,31; 1,83$);
- ▼ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ($d = 2,99; 2,77; 2,67; 2,58; 1,80; 1,61$); ◇ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($3,88; 3,48; 2,76; 2,56; 2,20; 2,15$);
- $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($4,77; 3,01; 2,92; 2,37; 2,25; 1,86$)

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1, табл. 3) для обеих модифицированных систем наблюдается ускорение процесса гидратации портландцемента, причем в модифицированных системах уже к первым суткам достигается степень гидратации, которая характерна для семи суток эталонной системы. Максимальное ускорение наблюдается для системы Ц–КД (ABC) и составляет 20 %.

Рентгенометрическое исследование фазового состава исследуемых систем выявило следующие закономерности.

В системе Ц–КД фиксируются фазы низкоосновного гидросиликата кальция $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ и высокоосновного гидросиликата кальция $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, значительное количество фазы гидроалюмината кальция $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times x\text{H}_2\text{O}$, а также небольшое количество фазы портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

В системе Ц–КД (ABC) присутствуют фазы низкоосновного гидросиликата

та кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тоберморита $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, гидроалюмината кальция $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times x\text{H}_2\text{O}$, а также фаза этtringита $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

Стоит отметить, что волокнисто-игольчатая морфология этtringита может способствовать армированию цементного камня, за счет чего возможно упрочнение его структуры [12]. Важным моментом является отсутствие в данной системе кристаллических фаз кальцита CaCO_3 и портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которые, как известно, понижают прочностные характеристики цементного камня.

Данные рентгенодифрактометрических исследований коррелируют с результатами СЗМ. Структура цементного камня модифицированного КД является более однородной по сравнению со структурой немодифицированного цементного камня (рис. 2, а, б). Общий вид образовавшихся структур является аморфно-кристаллическим. При этом в микроструктуре (рис. 2, б) присутствуют небольшие кристаллы волокнисто-игольчатой морфологии (кристаллы низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция), кубические и гексагональные пластинки гидроалюмината кальция, а также пластинчато-призматические кристаллы портландита.

При модифицировании цементного камня КД (ABC) образуется более плотная аморфно-кристаллическая структура с включениями мелких кристаллов волокнисто-игольчатой морфологии, что свидетельствует о присут-

Таблица 3

Результаты определения степени гидратации цементного камня

№	Система	Степень гидратации, %			
		3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
1	Ц – В	39,4	54,2	62,1	68,1
2	Ц – КД	52,9	65,6	72,4	80,3
3	Ц – КД (ABC)	58,2	72,2	78,5	87,2

Рис. 2. Микрофотографии цементного камня (данные СЗМ): а — Ц – В; б — Ц – КД; в — Ц – КД (ABC)

ствии низкоосновных гидросиликатов кальция, а также гидроалюминатов кальция (рис. 2, в). Кроме того, в данном случае наблюдаются протяженные кристаллы этtringита.

Полученные данные СЗМ согласуются с работой [7]. Стоит отметить, что изменение микроструктуры модифицированного цементного камня связано с возможностью непосредственного химического участия частиц SiO_2 в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений — такая возможность определяется родственной кристаллохимической природой и повышенными значениями их поверхностной энергии.

Выводы

Разработана методика синтеза комплексной добавки на основе частиц SiO_2 наноразмерного масштаба, полученных за счет активации микрокремнезема в аппарате вихревого слоя в присутствии суперпластификатора марки «Реламикс тип 2». Установлено, что средний размер частиц SiO_2 в полученной активированной комплексной добавке составляет 10–50 нм.

При модифицировании цементного камня активированной комплексной добавкой ускорение процессов гидратации портландцемента, по данным рентгеновской дифракции, составляет более 20 %. При этом образуется плотная аморфно-кристаллическая структура с включениями мелких кристаллов низкоосновных гидросиликатов кальция и гидроалюминатов кальция, а также протяженных кристаллов этtringита.

Библиографический список

1. Haruehansapong S., Pulngern T., Chucheeprasakul S. Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano- SiO_2 // *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 50. Pp. 471–477.
2. Ltifi M., Guefrech A., Mounanga P., Khelidj A. Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars // *Procedia Engineering*. 2011. Vol. 10. Pp. 900–905.
3. Артамонова О. В., Чернышов Е. М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Ч. 1. Общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок // *Строительные материалы*. 2013. № 9. С. 82–90.

4. Singh N. B., Meenu K., Saxena S. K. Nanoscience of Cement and Concrete // *Materials Today: Proceedings*. 2017. Vol. 4 (4). Pp. 5478–5487.

5. Stuzman P. Chemistry and structure of hydration products // *Cement Research Progress*. 1999. № 2. Pp. 37–69.

6. Гамалий Е. А., Трофимов Б. Я., Крамар Л. Я. Структура и свойства цементного камня с добавками микрокремнезема и поликарбоксилатного пластификатора // *Вестник ЮурГУ*. 2009. № 16. С. 29–35.

7. Номоев А. В., Лыгденов В. Ц., Урханова Л. А., Лхасаранов С. А. Мелкозернистый цементный бетон с нанодисперсным модификатором // *Нанотехнологии в строительстве*. 2010. № 4, т. 2. С. 42–52.

8. Закуражнов М. С., Артамонова О. В., Шмитько Е. И. Эффективное модифицирование систем твердения цементного камня с использованием активированного микрокремнезема // *Вестник гражданских инженеров*. 2015. № 5 (52). С. 126–132.

9. Артамонова О. В., Славчева Г. С., Шведова М. А. Исследование микроструктуры цементного камня, модифицированного комплексными нанодобавками // *Научный вестник Воронежского ГАСУ. Сер. «Физико-химические проблемы строительного материаловедения»*. 2015. № 1 (10). С. 80–86.

10. Пат. 2516473 Российская Федерация, МПК С04В28/04. Бетонная смесь / Е. Н. Прудков, М. С. Закуражнов, Н. И. Мишунин; ФГБОУ ВПО «Тульский гос. ун-т; заявл. 26.12.2012; опубл. 20.05.2014.

11. Селиверстов Г. В., Титов Д. П. Использование машин на принципах аппаратов вихревого слоя (АВС) для утилизации золошлаковых отходов // *Материалы междунар. науч.-техн. конф. «Наземные транспортно-технологические комплексы и средства»* / под общ. ред. Ш. М. Мерданова. Тюмень: Изд-во ТИУ, 2017. С. 279–282.

12. Артамонова О. В., Славчева Г. С. Метод рентгеновской дифракции в материаловедении строительных материалов и наноматериалов. Воронеж: ВГТУ, 2018. 104 с.

References

1. Haruehansapong S., Pulngern T., Chucheeprasakul S. Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano- SiO_2 // *Construction and Building Materials*, 2014, vol. 50, pp. 471–477.
2. Ltifi M., Guefrech A., Mounanga P., Khelidj A. Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars. *Procedia Engineering*, 2011, vol. 10, pp. 900–905.
3. Artamonova O. V., Chernyshov E. M. *Kontseptsii i osnovaniya tekhnologiy nanomodifitsirovaniya struktur stroitel'nykh kompozitov. Ch. 1. Obshchie problemy*

fundamental'nosti, osnovnye napravleniya issledovaniy i razrabotok [Concepts and fundamentals of nano-modification technology of building composites structures. Part 1. General problems of fundamentality, main directions of research and development]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2013, no. 9, pp. 82–90.

4. Singh N. B., Meenu K., Saxena S. K. Nanoscience of cement and concrete. *Materials Today: Proceedings*, 2017, vol. 4 (4), pp. 5478–5487.

5. Stuzman P. Chemistry and structure of hydration products. *Cement Research Progress*, 1999, no. 2, pp. 37–69.

6. Gamaliy E. A., Trofimov B. Ya., Kramar L. Ya. *Struktura i svoystva tsementnogo kamnya s dobavkami mikrokremnezema i polikarboksilatnogo plastifikatora* [Structure and properties of cement stone with additives of microsilica and polycarboxylate plasticizer]. *Vestnik YuurGU – Bulletin of SUSU*, 2009, no. 16, pp. 29–35.

7. Nomoiev A. V., Lygdenov V. Ts., Urkhanova L. A., Lkhasaranov S. A. *Melkozernistyy tsementnyy beton s nanodispersnym modifikatorom* [Fine-grained cement concrete with nano-dispersed modifier]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve – Nanotechnologies in construction*, 2010, no. 4, vol. 2, pp. 42–52.

8. Zakurazhnov M. S., Artamonova O. V., Shmit'ko E. I. *Ehffektivnoe modifitsirovanie sistem tverdeniya tsementnogo kamnya s ispol'zovaniem aktivirovannogo mikrokremnezema* [Effective modifying of cement paste curing systems using activated microsilica]. *Vestnik*

grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers, 2015, no. 5 (52), pp. 126–132.

9. Artamonova O. V., Slavcheva G. S., Shvedova M. A. *Issledovanie mikrostruktury tsementnogo kamnya, modifitsirovannogo kompleksnymi nanodobavkami* [Investigation of the microstructure of the cement stone, modified with nano-additives complex]. *Nauchnyy vestnik Voronezhskogo GASU. Ser. «Fiziko-khimicheskie problemy stroitel'nogo materialovedeniya» – Scientific Herald of the Voronezh GASU. Ser. “Physical and chemical problems of building materials science”*, 2015, no. 1 (10), pp. 80–86.

10. Prudkov E. N., Zakurazhnov M. S., Mishunin N. I. *Betonnaya smes'* [Concrete mixture]. Patent RF, no. 2516473, 2014.

11. Seliverstov G. V., Titov D. P. *Ispol'zovanie mashin na printsipakh apparatov vikhrevogo sloya (AVS) dlya utilizatsii zoloshlakovykh otkhodov* [Using the machinery on the principles of the apparatus of the vortex layer (ABC) for utilization of ash-and-slag wastes]. *Trudy mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. «Nazemnye transportno-tekhnologicheskie komplekсы i sredstva»* [Proc. of the Int. sci.-tech. conf. “Ground transport-technological complexes and facilities”]. Ed. by Merdanov Sh. M. Tyumen, TIU Publ., 2017, pp. 279–282.

12. Artamonova O. V., Slavcheva G. S. *Metod rentgenovskoy difraktsii v materialovedenii stroitel'nykh materialov i nanomaterialov* [Method of x-ray diffraction in materials science of building materials and nanomaterials]. Voronezh, VGTU Publ., 2018, 104 p.