

З.І. Боровець, І.В. Луцюк**ВИКОРИСТАННЯ СИНТЕТИЧНОГО КАЛЬЦІЙ ГІДРОСИЛІКАТУ У СКЛАДІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ****Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна**

Досліджено закономірності синтезу кальцій гідросилікату тоберморитового складу в системі «аморфний кремнезем—кальцій гідроксид—вода». Методом рентгено-фазового аналізу підтверджено поступову взаємодію кальцій гідроксиду та аморфного кремній(IV) оксиду з утворенням синтетичного тобермориту. Встановлено, що оптимальна тривалість синтезу гідросилікату кальцію становить 5 діб, за якої, згідно з даними електронно-мікроскопічних досліджень, забезпечується одержання зерен розміром 0,4–4 мкм. Вплив синтезованого тобермориту на характер зміни міцності цементного каменю при твердненні вивчали на цементно-піщаних розчинових сумішах з використанням пісків різного гранулометричного складу. Здійснено порівняльний аналіз впливу умов зберігання синтезованого продукту на процеси структуроутворення цементного каменю. Встановлено, що модифікуюча дія синтетичного тобермориту проявляється за умови його висушування після синтезу та зберігання в сухому стані. Натомість, триває зберігання кальцій гідросилікату у вологому стані призводить до втрати його активності та зниження міцнісних характеристик цементного каменю. Вимірюванням зміни швидкості тепловиділення цементного тіста на початковому етапі гідратації досліджено механізм впливу добавки кальцій гідросилікату. Показано, що добавка сухого кальцій гідросилікату пришвидшує фізико-хімічні процеси гідратації клінкерних мінералів, а добавка, що зберігалася у вологих умовах, сповільнює гідратацію. Електронно-мікроскопічні дослідження цементного каменю після 28 діб тверднення засвідчили, що введення сухого кальцій гідросилікату сприяє одержанню структури, яка характеризується вищим ступенем закристалізованості та збільшення міцності зразків.

Ключові слова: кальцій гідросилікат, тоберморит, портландцемент, гідратація цементу, рання міцність цементного каменю, тепловиділення цементу.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-153-2-3-10

Вступ

Сучасні напрямки розвитку будівельної індустрії передбачають виготовлення і використання будівельних матеріалів і виробів із покращеними експлуатаційними показниками. Зокрема, велике значення має підвищення міцності бетонів на основі портландцементів при незмінній або меншій кількості цементу в складі бетонної суміші [1–3]. Це дає змогу вирішувати комплексне завдання, яке спрямоване на зменшення витрати портландцементу на одиницю продукції без зниження фізико-механічних властивостей ви-

робів. Сучасні тенденції розвитку сектора одержання цементу та бетону передбачає випуск високотехнологічної продукції на основі нових типів цементів, що дає змогу замінити високо-енергоефективний портландцементний клінкер на цементозамінні матеріали. Таке рішення приводить до скорочення споживання енергетичних ресурсів, джерела викидів в атмосферу CO_2 та вирішити низку важливих екологічних, економічних і соціальних проблем [4–6].

Одним із перспективних напрямів збільшення міцності цементного каменю, його щільності,



водонепроникності, морозостійкості та інших властивостей є введення до складу суміші під час замішування з водою добавок-модифікаторів у кількості від декількох десятих відсотка до 1–2%. Таке покращення властивостей досягається за рахунок направленого регулювання структури та процесів тверднення цементного каменю [7–9].

За прогнозами фахівців частка бетонів в Україні з використанням добавок-модифікаторів у найближчі роки повинна зрости до 50% і більше [10].

Серед неорганічних добавок-модифікаторів перспективним є віброактивоване гашене вапно [11,12]. Використання його у кількості 1% (на суху речовину) дає змогу підвищити весь комплекс фізико-механічних показників бетонів. Механізм модифікуючої дії віброактивованого вапна полягає у його хімічній взаємодії з продуктами гідратації клінкерних мінералів з подальшим утворенням і кристалізацією гідросилікатів кальцію, які забезпечують високі експлуатаційні показники бетонів і розчинів.

У цьому напрямку науковий і практичний інтерес представляє також вивчення можливості попереднього синтезу гідросилікатів кальцію з тим, щоб у подальшому їх використовувати як добавку для модифікування цементних систем. Така добавка мала б бути центрами кристалізації, введеніх у систему зовні, які під час гідратації силікатних клінкерних мінералів сприяли б інтенси-

фікації процесів утворення гідросилікатів кальцію та їх кристалізації. Однак питання вивчення умов синтезу та зберігання, а також впливу добавки гідросилікату кальцію на процеси тверднення цементного каменю на сьогодні є не до кінця вивченим, що зумовлює актуальність цих досліджень.

Мета роботи – дослідження впливу штучно синтезованого гідросилікату кальцію тоберморитового складу на процеси тверднення та властивості цементного каменю.

Матеріали та методи дослідження

Для одержання модифікованих в'яжучих композицій як в'яжучу речовину використовували портландцемент загальнобудівельного призначення ПЦ II/A-III-500Р-Н ПАТ «Івано-Франківськцемент» ДСТУ Б.В. 2.7-46:2010. Хіміко-мінералогічний склад портландцементного клінкеру наведено в табл. 1, а фізико-механічні властивості портландцементу в табл. 2.

За хімічним складом портландцементний клінкер належить до висококальцієвого, а за мінералогічним складом класифікується як високоалітовий.

Для приготування цементно-піщаного розчину як дрібний заповнювач використано типові для західноукраїнського регіону піски Жовківського та Ясниського родовищ Львівської області, які за гранулометричним складом відповідно належать до групи середніх та дуже дрібних. Характеристика зазначених пісків наведена в табл. 3.

Таблиця 1

Хіміко-мінералогічний склад портландцементного клінкеру

Вміст оксидів, мас. %							Мінералогічний склад, мас. %			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
23,45	5,37	4,73	64,20	0,92	0,72	0,61	61,19	13,99	6,60	10,13

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості портландцементу ПЦ II/A-III-500Р-Н (СЕМ II/A-S 42,5 R)

Питома поверхня, S _{піт} , м ² /кг	Залишок на ситі 008, %	НГТ, %	Терміни тужавлення, год-хв		Розплів конуса при В/Ц=0,39, мм
			початок	кінець	
385	1,7	30	2-30	4-10	106

Таблиця 3

Характеристика дрібного заповнювача

Назва родовища	Модуль крупності, M _K	Насипна густина, кг/м ³	Істинна густина, г/см ³	Порожністість, %	Вміст пилуватих і глинистих частинок, %
Ясниське	1,45	1460	2,62	43,4	1,6
Жовківське	2,24	1475	2,62	43,9	0,5

Як добавку-модифікатор цементної системи використовували штучно одержаний кальцій гідросилікат типу CSH тоберморитового складу. Синтез добавки здійснювали шляхом розмелювання за кімнатної температури аморфного SiO_2 (марки чда) та гідроксиду кальцію (гідратне вапно торгової марки Lhoist (Республіка Польща), вміст CaO не менше ніж 97,2 мас.%) у водному середовищі у лабораторному млині протягом 5 діб. Молярне співвідношення $\text{SiO}_2:\text{CaO}=1:1$. Вологість сусpenзії становила 60%.

Для визначення фізико-механічних випробувань портландцементу та модифікованої портландцементної системи використовували загальноприйняті стандартизовані методики згідно з ДСТУ Б В. 2.7-185:2009, ДСТУ Б В. 2.7-187:2009, ДСТУ EN 196-1:2007.

Дослідження фазового складу штучно синтезованого кальцій гідросилікату здійснювали за дифрактограмами, отриманими на модернізованому дифрактометрі ДРОН-3М із використанням мідного K_{α} -випромінювання ($\lambda=0,154185 \text{ nm}$).

Для вивчення кінетики процесу гідратації портландцементу використовували метод ізотермічної калориметрії на мікрокалориметрі I-Cal 2000 НРС. Дослідження здійснювали за температури 20°C.

Електронно-мікроскопічні дослідження здійснювали на скануючому електронному мікроскопі РЕМ-16І (Selmi). Для підвищення пропільності зразків на їх поверхню наносили мідну струмопровідну плівку методом термовакуумного напилення. Товщина плівки становила не більше ніж 50 нм. Оброблення мікрофотографій здійснювали засобами комп'ютерної морфометрії.

Результати та обговорення

Однією з умов одержання синтетичного тобермориту є вологе середовище, яке забезпечує необхідні умови для хімічної взаємодії аморфного SiO_2 з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з утворенням кальцій гідросилікату. Постійне перемішування суміші в лабораторному млині та наявність у ньому молочних тіл запобігає зрощуванню синтезованих кристалічних утворень тобермориту у крупні кристалічні зростки та сприяє одержанню тонкодисперсного кінцевого продукту.

Процеси структуроутворення, які відбуваються в системі $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ під час синтезу кальцій гідросилікату, досліджували методом рентгенофазового аналізу зразків, відібраних через 1, 2, 3 і 5 діб взаємодії компонентів (рис. 1).

Згідно з отриманими результатами можна стверджувати про поступову взаємодію між аморфним кремнеземом і кальцій гідроксидом. Так,

через 1 добу синтезу на дифрактограмі (рис. 1, крива а) з'являються дифракційні максимуми тобермориту ($d/n=0,308, 0,281, 0,183 \text{ nm}$), інтенсивність яких за подальшого синтезу зростає, а інтенсивність максимумів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d/n=0,492, 0,263 \text{ nm}$), навпаки, зменшується (рис. 1, криві б, в). Збільшення тривалості синтезу до 5 діб приводить до максимальної взаємодії зазначених компонентів з утворенням переважно кальцій гідросилікату (рис. 1, крива г), про що свідчить відсутність на дифрактограмах максимумів кальцій гідроксиду.

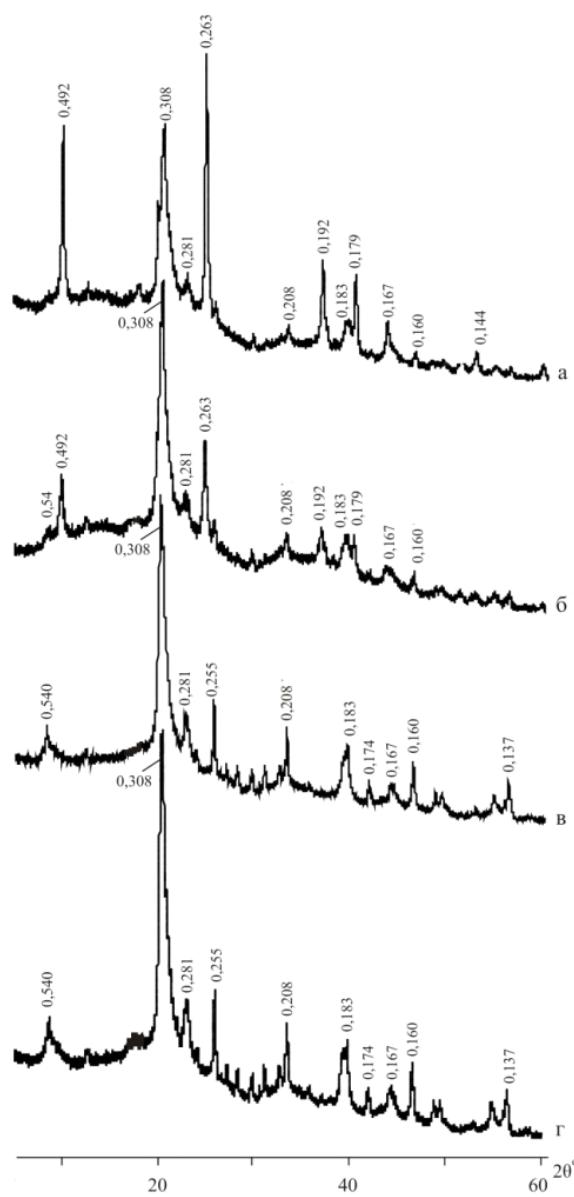


Рис. 1. Дифрактограми суміші SiO_2 та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ під час синтезу, доби: а – 1; б – 2; в – 3; г – 5

Для вивчення впливу умов зберігання на активність одержаної добавки після синтезу частину кальцій гідросилікату висушували в лабораторній сушарці за температури $110\pm5^{\circ}\text{C}$, а іншу зберігали у вологому стані протягом 15 днів.

За даними електронно-мікроскопічних досліджень (рис. 2) встановлено, що умови зберігання синтезованого продукту впливають на габітус його частинок. Мікроструктура висушеного порошку представлена окремими зернами розміром від 0,4 до 3 мкм з переважаючим вмістом частинок розміром приблизно 1 мкм. При цьому між зернами фіксується чітка границя без ознак зрошування по поверхні контакту між ними (рис. 2,б).

За умови зберігання синтезованого продукту у вологому стані спостерігається незначне укрупнення частинок до розміру від 0,6 до 4 мкм з одночасним злипанням їх на поверхні контакту в окремі блоки-агрегати (рис. 2,а).

Дослідження впливу добавки синтезованого гідросилікату кальцію (1 мас.%) на фізико-механічні властивості портландцементу здійснювали на дослідних зразках з цементно-піщаного розчину за співвідношення цемент:піскок=1:2 (В/Ц=0,39). Розчин готували з добавкою гідросилікату, висушеного після його синтезу (ГСКс) та гідросилікату, який зберігався у вологому стані (ГСКм).

Результати визначення границі міцності на стиск наведено на рис. 3.

Порівняльний аналіз результатів досліджень показав, що добавка ГСКс у кількості 1 мас.% зумовлює збільшення міцності на стиск в'яжучої композиції в усі терміни її тверднення. При цьому зростання міцності цементного каменю спостерігається вже на 1 добу тверднення. Так, через 1 добу гідратації для цементно-піщаного розчину на основі жовківського піску (рис. 3,б) міцність

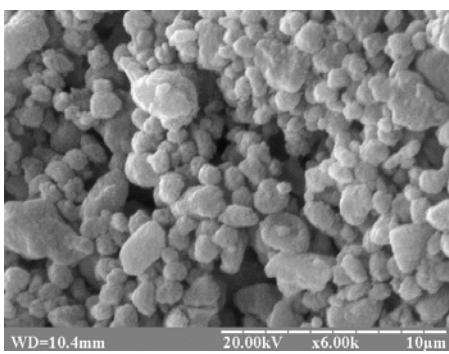
каменю на основі портландцементу без добавки становить 27,3 МПа, в той час як модифікованої в'яжучої композиції з добавкою ГСКс – 37,8 МПа ($\Delta R=38,5\%$). Така сама закономірність спостерігається для розчину на основі ясниського піску, проте через його меншу зернистість міцність композиції без добавки та з добавкою ГСКс знаходиться в області нижчих значень, відповідно 16,5 та 23,1 МПа ($\Delta R=40,0\%$).

Аналогічний вплив добавки на відносний приріст міцності зразків спостерігається і на 3, 7, 14, 28 доби тверднення та становить відповідно 40,2; 37,2; 30,3 і 30,1% для композицій на основі жовківського піску і 43,2; 37,4; 35,4 і 34,5% на основі ясниського.

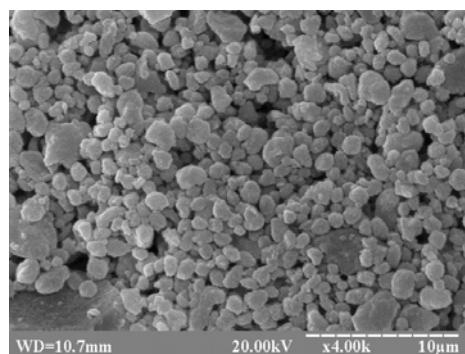
Протилежний ефект на процеси тверднення виявляє добавка кальцій гідросилікату ГСКм. Так, для обох видів пісків на всіх етапах тверднення спостерігається суттєве зменшення міцності порівняно з в'яжучою композицією без добавки ($\Delta R=-38-43\%$). Тому врахування впливу умов зберігання синтетичного кальцій гідросилікату на його активність є важливим з огляду на використання в будівельних технологіях.

Для встановлення механізму впливу добавок ГСКс та ГСКм на фізико-хімічні процеси гідратації портландцементу проведено вивчення зміни швидкості тепловиділення протягом перших півтори доби тверднення (рис. 4).

Як видно з отриманих результатів вимірювань, одним із механізмів дії добавки ГСКс є інтенсифікація хімічної взаємодії клінкерних мінералів із водою замішування, про що свідчить характер кривих тепловиділення. Так, за введення до складу композиції ГСКс (рис. 4, крива 2) фіксується пришвидшення перебігу постіндукційного періоду та періоду контролюваної дифузією гідратації приблизно на 0,5 год. Максимум тепловиділення на межі зазначених періодів для



а



б

Рис. 2. Електронні мікрофотографії гідросилікату кальцію при зберіганні:
а – у вологому середовищі; б – у висушеному стані

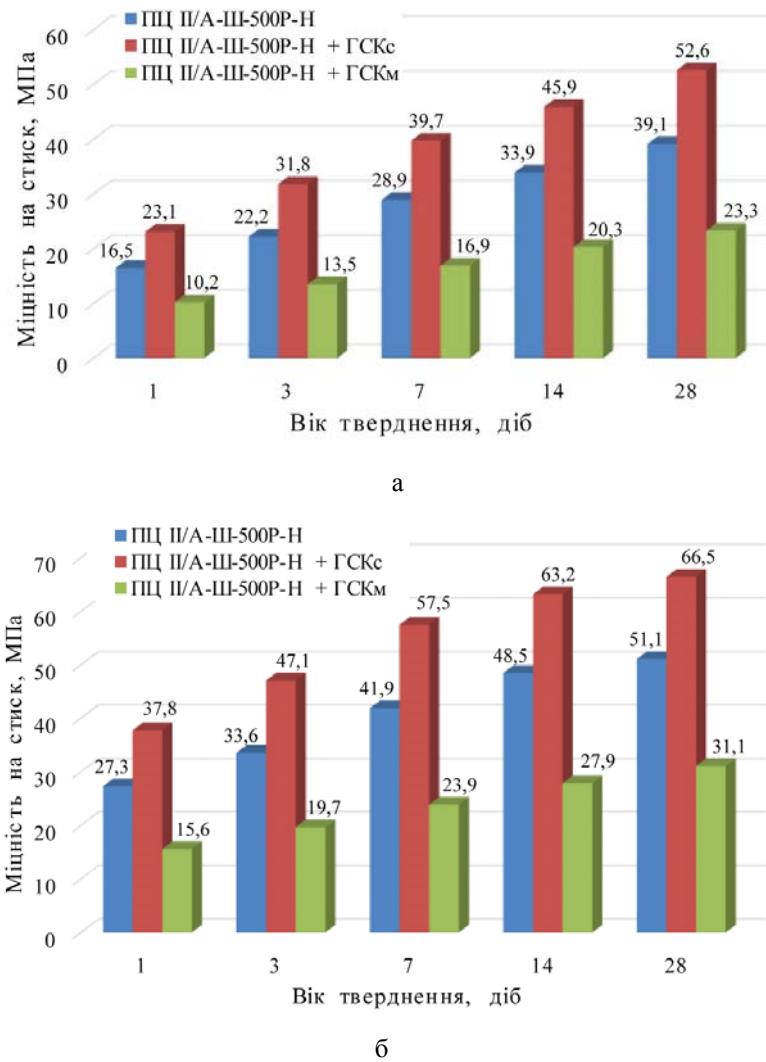


Рис. 3. Вплив добавки кальцій гідросилікату на міцність цементного каменю на стиск:
 а – ясниський пісок; б – жовківський пісок. 1 – ПЦ II/A-III-500P-H з добавкою ГСКс;
 2 – ПЦ II/A-III-500P-H; 3 – ПЦ II/A-III-500P-H з добавкою ГСКм

портландцементу спостерігається через 8,5 год після початку замішування з водою (величина тепловиділення 11,97 кДж/кг), тоді як для складу з добавкою ГСКс максимум припадає на 7,5 год після замішування з водою (величина тепловиділення 11,70 кДж/кг). З кристалохімічної точки зору можна припустити, що введення попередньо синтезованого гідросилікату кальцію спричиняє суттєве пришвидшення процесів кристалізації гідросилікатів у матриці гелеподібних продуктів гідратації клінкерних мінералів. Це, своєю чергою, приводить до збільшення проникності через її товщу води до негідратованої поверхні силікатних клінкерних мінералів і відповідно пришвидшення їх гідратації.

Натомість, як засвідчує характер зміни

тепловиділення композиції з добавкою ГСКм в процесі перших півтора доби її гідратації взаємодія клінкерної складової цементу з водою сповільнюється (рис. 4, крива 3), що фіксується зміщенням максимуму тепловиділення з 8,5 год для цементу без добавки до 9,5 год для цементу з добавкою.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями встановлено, що мікроструктура цементного каменю, модифікованого добавкою ГСКс, після 28 діб тверднення характеризується підвищеною кількістю голкоподібних волокнистих гідросилікатів кальцію і відповідно вищим ступенем заクリсталізованості (рис. 5), що, своєю чергою, приводить до збільшення показників міцності дослідних зразків.

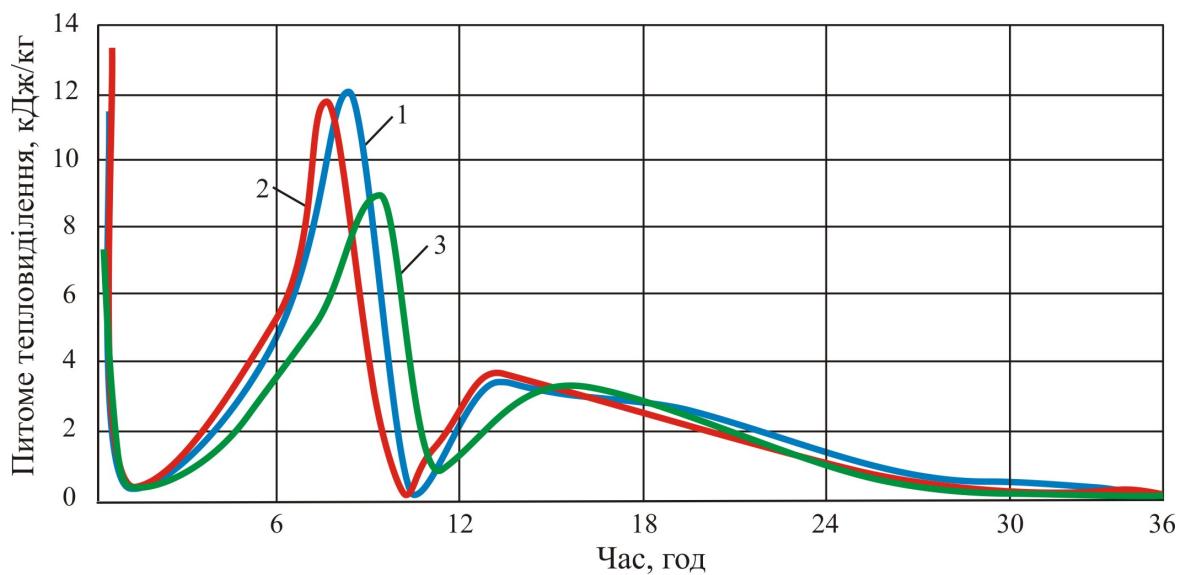


Рис. 4. Зміна швидкості тепловиділення при гідратації: 1 – ПЦ II/A-Ш-500Р-Н; 2 – ПЦ II/A-Ш-500Р-Н з добавкою ГСКс; 3 – ПЦ II/A-Ш-500Р-Н з добавкою ГСКм

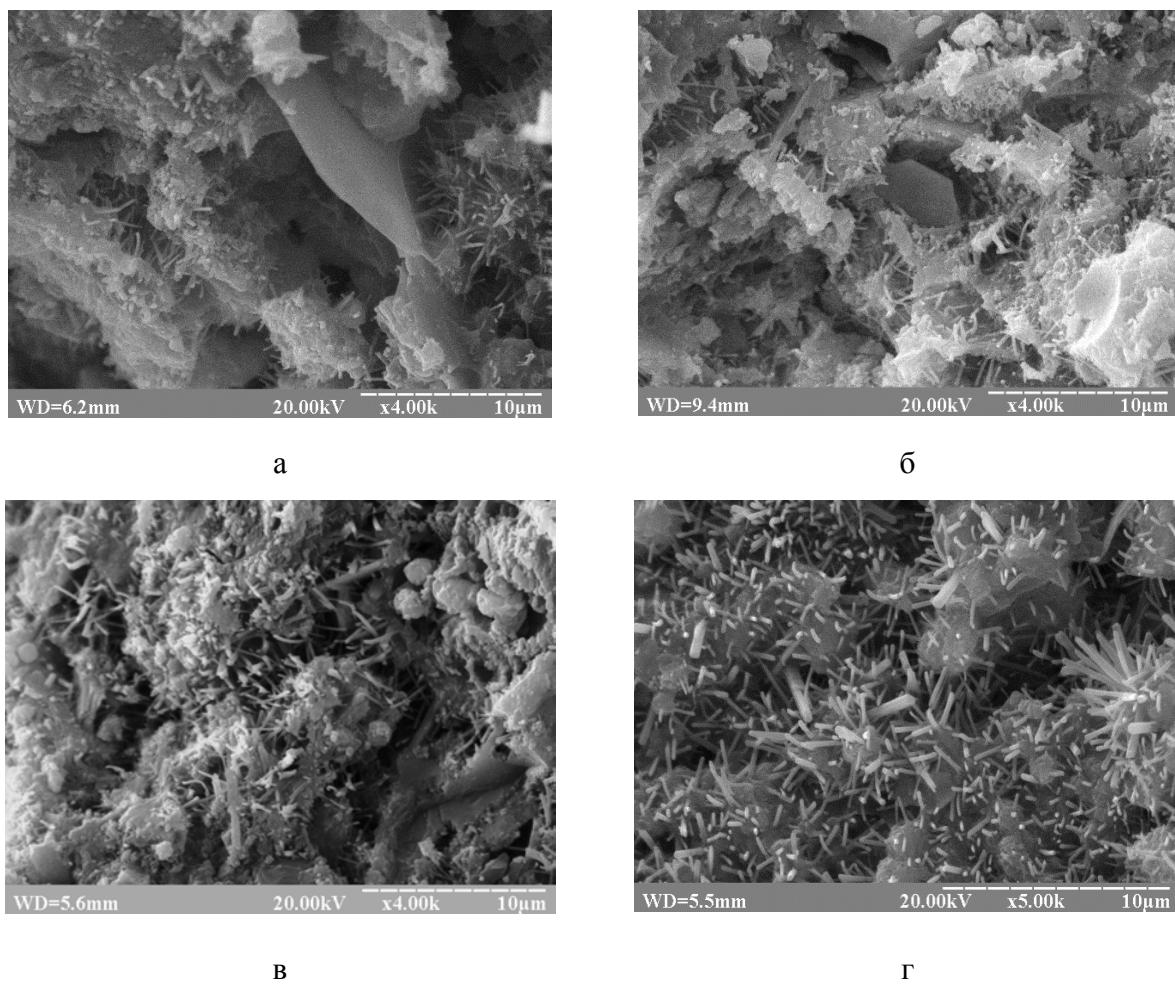


Рис. 5. Мікроструктура каменю у віці 28 діб:
а, б – ПЦ II/A-Ш-500Р-Н; в, г – ПЦ II/A-Ш-500Р-Н з добавкою ГСКс

Висновки

Встановлено, що в процесі взаємодії суміші аморфного кремнезему та кальцій гідроксиду протягом 5 діб відбувається інтенсивна взаємодія між її компонентами з утворенням кальцій гідросилікату тоберморитового складу. Показано, що введення добавки висушеного після синтезу кальцій гідросилікату в кількості 1 мас.% приводить до збільшення міцності цементного каменю в усі терміни тверднення в середньому до 40%. Кальцій гідросилікат, який зберігається у вологих умовах, втрачає активність і при введенні до складу цементних композицій призводить до зменшення міцності затверділого каменю. Характер зміни термокінетичних показників показує, що введення сухого кальцій гідросилікату активізує процес гідратації клінкерних мінералів та процеси кристалізації гідросилікатів кальцію під час тверднення цементного каменю.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Hewlett P.C., Liska M. Lea's chemistry of cement and concrete. — Oxford: Butterworth-Heinemann, 2019. — 896 p.
2. Kurdowski W. Cement and concrete chemistry. — Springer, 2014. — 700 p.
3. Kurdowski W. Chemistry of cement and concrete. — Warsawa: Scientific Publishing PWN, 2010. — 728 p.
4. Schneider M. The cement industry on the way to a low-carbon future // Cem. Concr. Res. — 2019. — Vol.124. — Art. No. 105792.
5. Scrivener K.L., John V.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry // Cem. Concr. Res. — 2018. — Vol.114. — P.2-26.
6. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050 / Miller S.A., John V.M., Pacca S.A., Horvath A. // Cem. Concr. Res. — 2018. — Vol.114. — P.115-124.
7. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength / Marushchak U., Sanytsky M., Mazurak T., Olevych Yu. // East. Eur. J. Enterprise Technol. — 2016. — Vol.6/6(84). — P.50-57.
8. Peculiarities of nanomodified portland systems structure formation / Marushchak U., Sanytsky M., Pozniak O., Mazurak O. // Chem. Chem. Technol. — 2019. — Vol.13. — No. 4. — P.510-517.
9. Sanytsky M., Sobol Kh., Markiv T. Modyfikovani kompozitsiini tsementy. — Lviv: Vyadvnytstvo Lvivskoyi Politekhniki, 2010. — 130 p.
10. Development of nanomodified rapid hardening clinker-efficient concretes based on composite Portland cements / Kropyvnytska T., Sanytsky M., Rucinska T., Rykhliksa O. //

East. Eur. J. Enterprise Technol. — 2019. — Vol.6/6(102). — P.38-48.

11. Vstanovlennia optymalnykh parametrov vibroaktivuvannia hidratnoho vapna / Zahrai A.I., Borovets Z.I., Lutsyuk I.V., Novitskyi Ya.M. // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. — 2021. — No. 6. — P. 25-31.

12. The effect of vibro-activation time on the properties of highly active calcium hydroxide / Yakymchko Ya., Lutsyuk I., Jaskulski R., Dulnik J., Kropyvnytska T. // Buildings. — 2020. — Vol.10. — Art. No. 111.

Надійшла до редакції 24.11.2023

USE OF SYNTHETIC CALCIUM HYDROSILICATE IN PORTLAND CEMENT COMPOSITIONS

Z.I. Borovets, I.V. Lutsyuk *

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

* e-mail: ira_lutsuk@ukr.net

We investigated the patterns of the synthesis of calcium hydrosilicate of tobermorite composition in the «amorphous silica—calcium hydroxide—water» system. The gradual interaction of calcium hydroxide and amorphous silicon(IV) oxide leading to the formation of synthetic tobermorite was confirmed by X-ray diffraction analysis. It was determined that the optimal duration of the synthesis of calcium hydrosilicate was 5 days, which, according to electron microscopic studies, ensured the production of grains with a size of 0.4–4 µm. The influence of the synthesized tobermorite on the change in strength characteristics of cement stone during setting was studied using cement-sand mortar mixtures with sands of different particle size distribution. A comparative analysis of the effect of storage conditions of the synthesized product on the structure-forming processes of cement stone was carried out. It was established that the modifying effect of synthetic tobermorite was observed when it was dried after synthesis and stored in a dry state. Conversely, prolonged storage of calcium hydrosilicate in a wet state led to a loss of its activity and a decrease in the strength characteristics of cement stone. The mechanism of the influence of calcium hydrosilicate additive was studied by measuring the change in the rate of heat release of cement dough at the initial stage of hydration. It was shown that the addition of dry calcium hydrosilicate accelerated the physicochemical processes of hydration of clinker minerals, while the addition stored in wet conditions slowed down hydration. Electron microscopic studies of cement stone after 28 days of setting confirmed that the introduction of dry calcium hydrosilicate contributed to the formation of a structure characterized by a higher degree of crystallization and an increase in the strength of the samples.

Keywords: calcium hydrosilicate; tobermorite; Portland cement; cement hydration; early strength of cement stone; heat release of cement.

REFERENCES

1. Hewlett PC, Liska M. *Lea's chemistry of cement and concrete*. Elsevier; 2019. 896 p. doi: 10.1016/C2013-0-19325-7.
2. Kurdowski W. *Cement and concrete chemistry*. Springer; 2014. 700 p. doi: 10.1007/978-94-007-7945-7.
3. Kurdowski W. *Chemistry of cement and concrete*. Warsaw: Scientific Publishing PWN; 2010. 728 p.

4. Schneider M. The cement industry on the way to a low-carbon future. *Cem Concr Res.* 2019; 124: 105792. doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105792.
5. Scrivener KL, John VM, Gartner EM. Eco-efficient cements: potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cem Concr Res.* 2018; 114: 2-26. doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015.
6. Miller SA, John VM, Pacca SA, Horvath A. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. *Cem Concr Res.* 2018; 114: 115-124. doi: 10.1016/j.cemconres.2017.08.026.
7. Marushchak U, Sanytsky M, Mazurak T, Olevych Yu. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength. *East Eur J Enterprise Technol.* 2016; 6/6(84): 50-57. doi: 10.15587/1729-4061.2016.84175.
8. Marushchak U, Sanytsky M, Pozniak O, Mazurak O. Peculiarities of nanomodified Portland systems structure formation. *Chem Chem Technol.* 2019; 13(4): 510-517. doi: 10.23939/chcht13.04.510.
9. Sanytsky M, Sobol Kh, Markiv T. *Modyfikovani kompozytsiini tsementy* [Modified composite cements]. Lviv: Vydavnytstvo Lvivskoyi Politekhniki; 2010. 130 p. (in Ukrainian).
10. Kropyvnytska T, Sanytsky M, Rucinska T, Rykhliksa O. Development of nanomodified rapid hardening clinker-efficient concretes based on composite Portland cements. *East Eur J Enterprise Technol.* 2019; 6/6(102): 38-48. doi: 10.15587/1729-4061.2019.185111.
11. Zahrai AI, Borovets ZI, Lutsyuk IV, Novitskyi YaM. Vstanovlennya optymalnykh parametrov vibroaktivuvannya hidratnoho vapna [Determination of optimal parameters of vibro-activation of hydrated lime]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2021; (6): 25-31. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2021-139-6-25-31.
12. Yakymechko Y, Lutsyuk I, Jaskulski R, Dulnik J, Kropyvnytska T. The effect of vibro-activation time on the properties of highly active calcium hydroxide. *Buildings.* 2020; 10: 111. doi: 10.3390/buildings10060111.