УДК 691.54:666.951

В.Д. ЧЕРКАСОВ[1], д-р техн. наук (vd–cherkasov@yandex.ru),
В.И. БУЗУЛУКОВ[1], д-р техн. наук (buzulukov–v@yandex.ru);
О.В. ТАРАКАНОВ[2], д-р техн. наук (zigk@pguas.ru);
А.И. ЕМЕЛЬЯНОВ[1], канд. техн. наук (emeljanovai@list.ru)

[1] Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская, 68)
[2] Пензенский государственный университет архитектуры и строительства (440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28)

Структурообразование цементных композитов с добавкой модифицированного диатомита

Наиболее эффективным методом повышения качества бетона является введение в цементные системы добавок различного функционального назначения. Разработанные авторами ранее минеральные добавки на основе химически модифицированного диатомита, вводимые в количестве 1–1,5% от массы цемента, повышают прочность цементного камня при сжатии в среднем до 40%. С целью установить участие частиц модифицированного диатомита в процессах, происходящих в цементных композитах с добавкой, были изучены изменения во времени количественного фазового состава материалов сырьевой смеси с помощью рентгеновской дифрактометрии. Показано, что модифицированный диатомит активно участвует в процессах кристаллизации продуктов гидратации цемента, что приводит к улучшению структуры и прочности цементного камня.

Ключевые слова: модифицированный диатомит, цементный композит, рентгеновская дифрактометрия, добавки в бетоны.

V.D. CHERKASOV[1], Doctor of Sciences (Engineering) (vd–cherkasov@yandex.ru), V.I. BUZULUKOV[1], Doctor of Sciences (Engineering) (buzulukov–v@yandex.ru), O.V. TARAKANOV[2], Doctor of Sciences (Engineering) (zigk@pguas.ru), A.I. YEMELYANOV[1], Candidate of Sciences (Engineering) (emeljanovai@list.ru)
[1] Mordovia State University named after N.P. Ogarev (68, Bolshevistskaya Street, Saransk, 430005, Republic of Mordovia, Russian Federation)
[2] Penza State University of Architecture and Civil Engineering (28, Germana Titova Street, Penza, 440028, Russian Federation)

Structure Formation of Cement Composites with Addition of Modified Diatomite

The introduction of additives of various functional purposes in cement systems is the most efficient method for improving the concrete quality. Mineral additives developed early by authors on the basis of the chemically modified diatomite, when introduced in the quantity of 1–1,5% of cement mass, increase the cement stone strength at compression up to 40% on the average. To determine the participation of particles of the modified diatomite in processes taking place in cement composites, time changes of the quantitative phase composition of materials of the raw mix have been studied with the help of X-ray diffractometry. It is shown that the modified diatomite actively participates in the processes of crystallization of products of cement hydration that leads to improving the structure and strength of the cement stone.

Keywords: modified diatomite, cement composite, X-ray diffraction, concrete admixes.

Одной из задач в области капитального строительства является улучшение качества бетона. При этом она включает снижение материалоемкости и стоимости. Наиболее технологичным и достаточно эффективным методом повышения качества бетона является введение в цементные системы добавок различного функционального назначения [1–7]. Ранее [8–10] авторами были разработаны минеральные добавки в цементные системы на основе химически модифицированного диатомита, введение которых в цементные композиты в количестве 1–1,5% от массы цемента позволяет повысить прочность при сжатии цементного камня в среднем до 40%. Предполагается, что эффективность использования указанных добавок обусловлена их участием в процессах кристаллизации новых фаз в цементной системе.

Для установления участия частиц модифицированного диатомита в процессах, происходящих в цементных композитах с добавкой, были изучены изменения во времени количественного фазового состава материалов сырьевой смеси с помощью рентгеновской дифрактометрии (Дрон-6 с ионизационной регистрацией интенсивности ренгеновских лучей). Идентификация фаз производилась по наиболее интенсивным линиям.

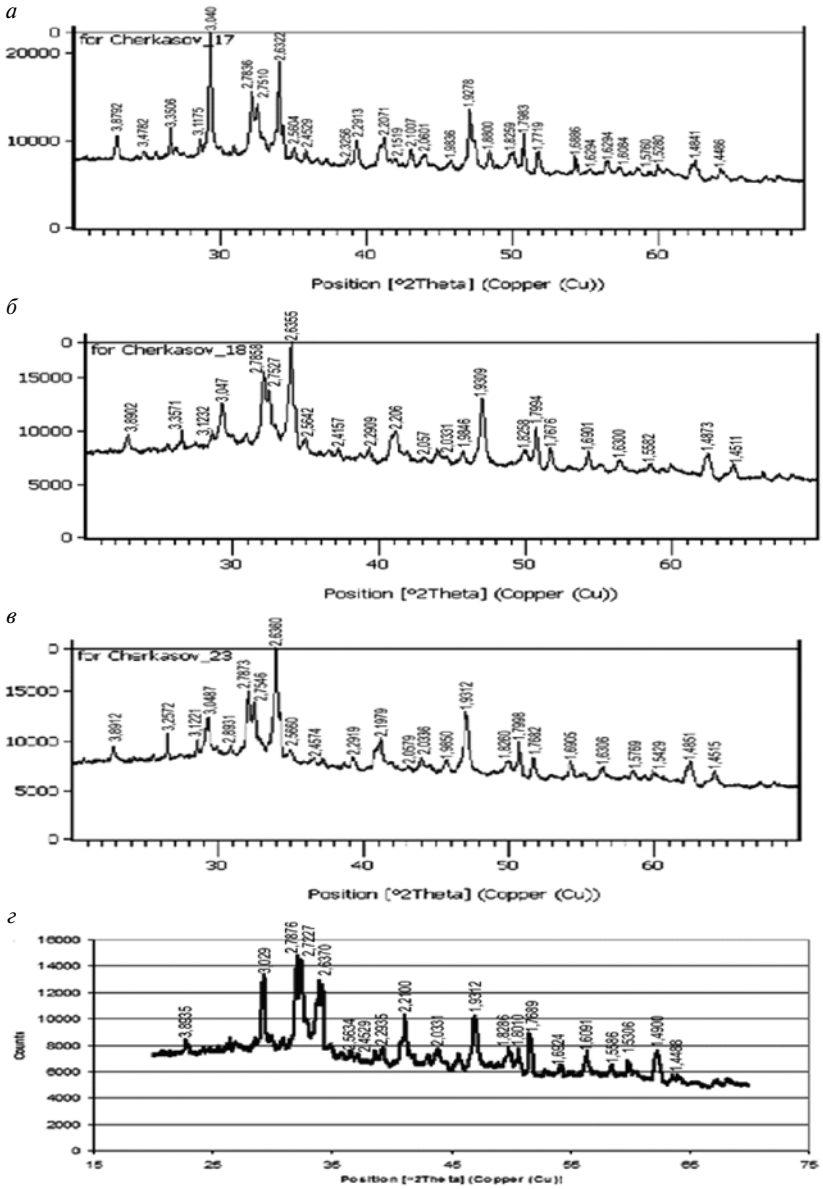
Исходный вяжущий материал был представлен портландцементом М500. В качестве добавок использовали немодифицированный диатомит и модифицированный соляной кислотой (ДХВ), известью (ДМИ) и микрочастицами углерода (ДМУ или карбонизованный диатомит). Снятие ренгенограмм проводилось после 28 сут твердения цементных композитов. Полученные результаты представлены на рисунке.

Анализ полученных данных показывает, что интенсивность рефлексов безводных силикатных фаз C_3S (2,776 и 2,73 Å) и C_2S (2,785 и 2,748 Å) относительно рефлексов $Ca(OH)_2$ (2,63 Å) в образцах с добавками ДМИ, ДХВ, ДМУ (рисунок, *а, б, в*) значительно выше по сравнению с бездобавочными образцами, что свидетельствует об активации процессов гидратации в образцах со всеми модификаторами.

В образцах, полученных с модифицированным диатомитом, наиболее низкая интенсивность безводных силикатных фаз отмечается с добавкой карбонизованного диатомита (рисунок, *в*) и диатомита, модифицированного соляной кислотой (рисунок, *б*). Косвенно это может свидетельствовать об увеличении скорости гидратации и гидролиза силикатных фаз в присутствии этих добавок.

Рефлексы извести (d=1,93; 1,79; 1,485 Å) в контрольном образце (рисунок, *г*) несколько выше, чем в образцах с добавками, что свидетельствует о ее присутствии в свободном, несвязанном состоянии. В образцах с добавками модифицированного диатомита $Ca(OH)_2$ может вступать во взаимодействие с аморфным кремнеземом диатомита с образованием гидросиликатных структур, осаждающихся на частицах микронаполнителей и углеродных частицах.

В образцах с добавлением модифицированного диатомита отражения силикатных структур имеют многоступенчатый вид. Это свидетельствует, что на поверхности цементных зерен в местах выхода силикатных минералов в присутствии гидратной извести и модифицированного диатомита образуются тонкодисперсные деформированно-напряженные гидросиликатные структуры



Рентгенограммы цементного камня после 28 сут твердения: *а* – с добавкой ДМИ; *б* – с добавкой ДХВ; *в* – с добавкой ДМУ; *г* – без добавок

различного строения. Возможно, именно подобные мелкокристаллитные структуры способствуют повышению прочности цементного камня с добавками. Следует предположить, что наиболее интенсивно гидролизная известь связывается диатомитом, модифицированным известью, о чем свидетельствуют примерно равные сравнительные значения интенсивностей $Ca(OH)_2$ и силикатных фаз в интервале углов $2\theta=30–35^o$. В образцах с добавками диатомита, модифицированного соляной кислотой и углеродными частицами, сравнительная интенсивность $Ca(OH)_2$ несколько выше.

Интенсивность отражений эттрингита (d=3,88 Å) примерно равна в образцах без добавок (рис. 1, г) и образцах с добавками (рисунок, *а, б, в*), однако интенсивность отражений эттрингита при d=2,209 в возрасте 28 сут выше в контрольном образце, что свидетельствует о стабильном его состоянии и замедлении перекристаллизации в *моногидросульфоалюминат* кальция (ГСАК-1) (2,206 Å) и др.

Выявлено, что практически во всех образцах с добавками интенсивность эттрингита (при d=3,88 и 2,209 Å) снижается к 28 сут по сравнению с ранними сроками, что свидетельствует о его перекристаллизации в моносульфатную форму.

В образце с диатомитом, модифицированным углеродными частицами (рисунок, *в*) в возрасте 28 сут, наряду с гидратами C_3AH_6 (2,04; 2,30 Å) присутствуют метастабильные AFm-фазы C_2AH_8 (1,75 Å) и, возможно, C_4AH_{13-19}, что указывает на некоторую стабилизацию гидроалюминатных фаз в присутствии добавок. Эттрингит (d=3,88; 3,48 Å) в контрольном образце интенсивно образуется в ранние сроки (1 сут), и количество его снижается к 28 сут вследствие его перекристаллизации.

В образцах с добавками, судя по незначительному снижению интенсивности, не происходит резкой перекристаллизации эттрингита к 28 сут, что, очевидно, способствует общему укреплению структуры, поскольку поздняя перекристаллизация AFt-фаз приводит к высвобождению гидратной воды, протеканию процессов вторичной кристаллизации гидратов AFm-фаз, изменению плотности и пористости гидроалюминатных фаз и в целом к расшатыванию и разуплотнению структуры. В образцах с исследуемыми добавками, очевидно, подобные процессы протекают менее интенсивно в отличие от контрольного состава. В узком интервале углов $2\theta=48–52^o$ для контрольного образца в отличие от образцов с добавками характерна высокая интенсивность отражений при d=1,75 Å, которую возможно отнести к метастабильным гидроалюминатам кальция C_2AH_8, имеющим слоистую структуру, близкую по строению к $Ca(OH)_2$, получаемую из структуры $Ca(OH)_2$ при замене ионов кальция Ca^{2+} на ионы Al^{3+} или Fe^{3+}. Очевидно, это свидетельствует о том, что процессы перекристаллизации AFm-фаз в наиболее термодинамически устойчивую фазу C_3AH_6 в контрольном составе несколько замедленны. Для образцов с добавками модифицированного диатомита (особенно известью) характерно присутствие отражений C_3AH_6 (2,3; 1,6 Å). Процессы перекристаллизации AFm-фаз в кубические структуры C_3AH_6 происходят замедленно, но чем быстрее они завершаются, тем более стабильной становится структура цементного камня.

На основании вышеизложенных результатов можно сделать вывод, что модифицированный диатомит активно участвует в процессах кристаллизации продуктов гидратации цемента. Это приводит к улучшению структуры и прочности цементного камня.

Список литературы

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М.: Стройиздат, 1998. 768 с.
2. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. М.: АСВ, 2006. 368 с.
3. Демьянова В.С., Калашников В.И., Борисов А.А. Об использовании дисперсных наполнителей в цементных системах // *Жилищное строительство*. 1999. № 1. С. 17–18.

4. Калашников В.И., Ерофеев В.Т., Мороз М.Н., Троянов И.Ю., Володин В.М., Суздальцев О.В. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов. *Строительные материалы*. 2014. № 5. С. 88–92.
5. Калитина М.А., Казьмина А.В., Арсланбекова Ф.Ф. Комплексные поликомпонентные добавки для бетона. *Жилищное строительство*. 2015. № 3. С. 23–26.
6. Дворкин Л. И., Дворкин Л. О. Основы бетоноведения. СПб: ИнфоОл, 2006. 690 с.
7. Дворкин Л.П., Соломатов В.И., Выровой В.Н., Чудновский С.М. Цементные бетоны с минеральными наполнителями. Киев: Будівельник, 1991. 136 с.
8. Черкасов В.Д., Бузулуков В.И., Емельянов А.И., Киселев Е.В., Черкасов Д.В. Активная минеральная добавка на основе химически модифицированного диатомита // *Известия вузов. Строительство*. 2011. № 12. С. 50–55.
9. Черкасов В.Д., Бузулуков В.И., Емельянов А.И., Черкасов Д.В. О химическом модифицировании диатомита и возможности его дальнейшего использования в качестве активной минеральной добавки // *Вестник ВолГАСУ. Серия: Строительство и архитектура*. 2013. № 31 (50). Ч. 2. С. 207–211.
10. Бузулуков В.И., Ерофеев В.Т., Емельянов А.И., Черкасов Д.В. Эффективность применения карбонизированного диатомита в цементных композитах // *Технологии бетонов*. 2015. № 1–2. С. 30–31.

References

1. Batrakov V. G. Modifitsirovannye betony [Modified concretes]. Moscow: Stroiizdat. 1998. 768 p.
2. Bazhenov Yu.M., Dem'yanova V.S., Kalashnikov V.I. Modifitsirovannye vysokokachestvennye betony [Modified high quality concrete]. Moscow: ASV, 2006. 368 p. (In Russian).
3. Demyanova V. S., Kalashnikov V. I., Borisov A. A. About the use of particulate fillers in cement systems. *Zhilishchnoe Stroitel'stvo* [Housing Construction]. 1999. No. 1, pp. 17–18. (In Russian).
4. Kalashnikov V.I., Erofeev V.T., Moroz M.N., Troyanov I.Yu., Volodin V.M., Suzdal'tsev O.V. Nanohydrosilicate technologies in concrete production. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 5, pp. 88–92. (In Russian).
5. Kalitina M.A., Kazmina A.V., Arslanbekova F.F. Influence of complex multicomponent additives on properties of a cement stone and concrete. *Zhilishchnoe Stroitel'stvo* [Housing Construction]. 2015. No. 3, pp. 23–26. (In Russian).
6. Dvorkin L.I., Dvorkin L.O. Osnovi betonovedeniya [Concrete science]. St. Petersburg. 2006. 690 p.
7. Dvorkin L.P., Solomatov V.I., Vyrovoy V.N., S.M. Chudnovsky. Cementnye betony s mineral'nymi napolniteljami [Cement concretes with mineral fillers]. Kiev: Budivelnik. 1991. 136 p.
8. Cherkasov V.D., Buzulukov V.I., Emel'yanov A.I., Kiselev, E.V., Cherkasov D.V. Active mineral additive on the basis of chemically modified diatomite. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2011. No. 12, pp. 11–21. (In Russian).
9. Cherkasov. V.D., Buzulukov V.I., Emel'yanov A.I., Cherkasov D.V. On the chemical modification of diatomite and the possibility of its further use as an active mineral additives. *Vestnik VolGASU. Seriya: «Stroitel'stvo i arkhitektura»*. 2013. No. 31 (50), P. 2, pp. 30–31. (In Russian).
10. Buzulukov V.I., Erofeev V.T., Emel'yanov A.I., Cherkasov, D.V. Effectiveness of carbonized diatomite in cement composites. *Tekhnologii betonov*. 2015. No. 1–2, pp. 30–31. (In Russian).

VIII Международная конференция

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

NTC-2016

Внимание! Изменились даты проведения конференции!

12–16 марта 2016 г. — **Шарм-эль-Шейх, Египет**

Организаторы конференции

Национальный исследовательский центр жилья и строительства (HBRC)
Египетско-российский университет (ERU)
Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова
Египетский союз инженеров

Тематика конференции

- Нанокомпозиты в строительных материалах
- Нанотехнологии в строительстве
- Защита от пожара с помощью наночастиц
- Нанотехнологии в кондиционировании воздуха
- Наноструктурирующие материалы в архитектуре
- Производство лакокрасочных материалов с нанодобавками
- Нанотехнологии стеклах и керамики
- Нанотехнологии для энергоэффективности в зданиях
- Моделирование нанокомпозитов
- Модификация минеральных вяжущих наносистемами

Информационная поддержка – журнал «Строительные материалы»®

Сайт конференции: http://inter.istu.ru/russian/nano_r.html

Контактная информация в России
Профессор Григорий Иванович Яковлев
ИжГТУ им. М.Т. Калашникова
426069 Ижевск, ул. Студенческая, 7
E-mail: gyakov@istu.ru
Тел.: 8-91285666688. Факс: +7(3412)59 25 55

Контактная информация в Египте
Профессор Шериф Солиман Хелми
Египетско-российский университет
Cairo High Road, Bard City-Suez
E-mail: president@eruegypt.com
Тел.: +20(02)28643349, (02)28643341. Факс:+20(02)28643332