

УДК 691

DOI: <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2020-17-1-122-135>

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ ДЛЯ ПЕНОБЕТОНОВ

В.В. Воронов, Е.С. Глаголев*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
г. Белгород, Россия*

АННОТАЦИЯ

Введение. Статья посвящена особенностям процессов гидратации и твердения полиминеральных композиционных вяжущих. Проведены комплексные исследования процессов гидратации и структурообразования затвердевших композиционных вяжущих с активными минеральными добавками методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и электронной микроскопии. При исследовании на растровом электронном микроскопе Tescan MIRA 3 выявлены различия в микроструктуре затвердевших вяжущих и подтверждены результатами микрозондового исследования. Изучена гидратация композиционного вяжущего, приготовленного на основе портландцемента и минеральных компонентов, исследована динамика тепловыделения системы с момента затворения водой и твердения до 72 ч выраженной связью $dQ/dt=f(t)$ с использованием дифференциального калориметра. Целью работы является изучение особенностей гидратации и твердения полиминеральных композиционных вяжущих для пенобетонных.

Методы и материалы. Экспериментальные исследования проводили в БГТУ им. В.Г. Шухова на кафедре строительного материаловедения, изделий и конструкций, Центре высоких технологий, Испытательном центре «БелГТАСМ-сервис». При этом использовали существующие базовые методы исследования, включая современные физико-химические методы анализов: рентгенофазовый, растровой электронной микроскопии и др. Основные характеристики сырьевых компонентов, композиционных вяжущих и пенобетонных на их основе определяли с применением стандартных методик и требований нормативных документов.

Результаты. На основании проведенных исследований получены результаты, свидетельствующие об особенностях протекания процессов гидратации и твердения полиминеральных композиционных вяжущих, полученных на основе портландцемента и минеральных добавок – опоксидного мергеля и золы-уноса.

Заключение. На основании проведенных исследований установлены особенности протекания процессов гидратации и твердения полиминеральных композиционных вяжущих, заключающиеся в том, что введенный в цемент опоксидный мергель приводит к активизации гидратации в индукционный и ускоренный периоды, увеличению полноты гидратации основных клинкерных минералов, благодаря проявлению пуццолановой реакции и активному связыванию блокирующего портландита, а также большей концентрации накопленных новообразований – гидросиликатов кальция второй генерации.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полиминеральные композиционные вяжущие, гидратация, твердение, рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Поступила 30.12.2019, принята к публикации 21.02.2020.

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Прозрачность финансовой деятельности: никто из авторов не имеет финансовой заинтересованности в представленных материалах или методах.

Конфликт интересов отсутствует.

Для цитирования: Воронов В.В., Глаголев Е.С. Особенности гидратации и твердения полиминеральных композиционных вяжущих для пенобетонных. Вестник СибАДИ. 2020;17(1):122-135. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2020-17-1-122-135>

© Воронов В.В., Глаголев Е.С.



Контент доступен под лицензией
Creative Commons Attribution 4.0 License.

DOI: <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2020-17-1-122-135>

POLYMINERAL COMPOSITE BINDERS FOR FOAM CONCRETE: FEATURES OF HYDRATION AND HARDENING

Vasily V. Voronov, Evgeny S. Glagolev

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov,
Belgorod, Russia

ABSTRACT

Introduction. The paper devotes to the features of hydration and hardening of polymineral composite binders. The authors carry out the complex research of the phase composition, hydration and structure formation processes of hardened composite binders with active mineral additives by X-ray phase analysis, differential scanning calorimetry and electron microscopy. The study using a Tescan MIRA 3 scanning electron microscope reveals differences in the microstructure of hardened binders and the authors confirm the results by microprobe studies. The authors study the hydration of the composite binder prepared on the basis of Portland cement and mineral components. Moreover, the paper demonstrates the dynamics of the system's heat dissipation from the moment of mixing with water and hardening up to 24 hours and up to 72 hours by the expressed bond of $dQ / dt = f(t)$ using a differential calorimeter.

Methods and materials. The authors carried out experimental studies at Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, at the Department of Building Materials, Products and Structures, at the High Technology Center and "BelGTASM-Certificate" Test Center. Therefore, the authors used the existing basic research methods, including modern physicochemical methods of analysis: X-ray phase, scanning electron microscopy, etc. The paper determined the main characteristics of raw materials, composite binders and foam concrete using standard methods and regulatory requirements.

Results. The authors obtained the results that testified the peculiarities of hydration and hardening processes of polymineral composite binders on the basis of Portland cement and mineral additives: opoka marl and fly ash.

Conclusion. The research establishes the hydration and hardening processes of polymineral composite binders. As a result, the authors demonstrate that the opoka marl introduced into the cement leads to the increased hydration in the induction and accelerated periods and also increases the hydration completeness of the main clinker minerals due to the manifestation of the pozzolanic reaction and the active binding of blocking Portlandite, as well as to the higher concentration of accumulated neoplasms, second generation calcium hydrosilicates.

KEYWORDS: polymineral composite binders, hydration, hardening, X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry.

Submitted 30.12.2019, revised 21.02.2020.

The authors have read and approved the final manuscript.

Financial transparency: the authors have no financial interest in the presented materials or methods. There is no conflict of interest.

For citation: Voronov V.V., Glagolev E.S. Polymineral composite binders for foam concrete: features of hydration and hardening. *The Russian Automobile and Highway Industry Journal*. 2020;17(1):122-135. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2020-17-1-122-135>

© Voronov V. V., Glagolev E. S.



Content is available under the license
Creative Commons Attribution 4.0 License.

ВВЕДЕНИЕ

Ячеистые бетоны автоклавного твердения являются преимущественно конструкционно-теплоизоляционными материалами, но высокая стоимость оборудования не позволяет их производить в рамках малого и среднего бизнеса. Производство пенобетона не требует значительных капиталовложений, но по качеству эти изделия значительно уступают аналогам автоклавного твердения. В настоящее время наиболее актуальным является разработка эффективного вяжущего вещества для производства пенобетона. Эта проблема может быть решена посредством создания композиционных (многокомпонентных) вяжущих на основе портландцемента с использованием эффективных минеральных добавок. Накоплен определенный опыт использования различных природных минеральных добавок, в частности цеолитсодержащих пород для приготовления смешанных вяжущих, но работ по использованию опоковидного мергеля в качестве минерального компонента нет. С целью получения эффективного пенобетона, не уступающего более дорогостоящему автоклавному газобетону, важно создание новейших технологий, которые обеспечивают развитие мелкопористой размеренно распределенной структуры, улучшение прочностных качеств и предотвращение недостатков традиционных технологий.

Разработана широкая номенклатура вяжущих веществ и различных видов бетонов для промышленного, гражданского и дорожного строительства. Оптимизация структуры компонентов как на микро-, так и макроуровне позволяет получить материал с заданными свойствами на местных сырьевых ресурсах и существенным снижением материальных ресурсов^{1,2}[1].

Однако вопросу разработки специальных, высокоэффективных композиционных вяжущих для пенобетона, удовлетворяющих возросшим требованиям современной строительной индустрии, уделяется недостаточное внимание. Композиционные вяжущие вещества по составу классифицируются на чисто клинкерные (ВНВ-100) и многокомпонентные с разнообразными органоминеральными добавками.

Решить проблему оптимизации структуры и свойств пенобетона возможно изготовлением композиционных вяжущих с частичной заменой клинкера, используемого в процессе их производства другими полезными минералами, что является выгодным с точки зрения:

- снижения количества природных ресурсов (топлива и сырья), необходимых на 1 т произведенного цемента;
- снижения выбросов парниковых газов (CO_2) на 1 т произведенного цемента;
- расширения использования минеральных компонентов искусственного (отходов топливной, металлургической промышленности и пр.) или природного происхождения (природные пуццоланы, известняк и пр.);
- применения минеральных компонентов с более низкой размолоспособностью и технологических добавок – интенсификаторов помола, что позволяет снизить удельные энергозатраты на 1 т цемента.

Переход к композиционным вяжущим – это крупный шаг вперед в материаловедении вяжущих веществ, будущее технологий строительных материалов с управлением процессами структурообразования³ [2, 3, 4, 5, 6].

Применение композиционных вяжущих в производстве бетона приводит к нескольким преимуществам, таким как:

- улучшенные свойства бетонных или растворяемых смесей (работоспособность, снижение сегрегации и т.д.);
- изменение микроструктуры и состава новообразований, уменьшение капиллярной пористости, размера новообразований и состава гидросиликатов кальция, высокая прочность на сжатие, низкая теплота гидратации и, следовательно, более высокая трещиностойкость и долговечность.

Технологические способы и методы, которые были разработаны на кафедре СММК БГТУ им. В.Г. Шухова по использованию новой сырьевой базы, домолы, интенсивного перемешивания компонентов, применения химических добавок и др. [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21], позволяют получать эффективные композиционные вяжущие с расходом цемента значительно ниже, чем для обычных бетонов и растворов.

¹ Гридчин А.М., Лесовик В.С., Гладков Д.И., Сулейманова Л.А. Новые технологии высокопоризованных бетонов // Пенобетон – 2005: материалы Международной научно-практической конференции. Белгород, 2005. С. 6–16.

² Лесовик В.С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород. М., 2006. 526 с.

³ Портник А.А. Все о пенобетоне. СПб, 2003. 224 с.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В составе пенобетона в качестве вяжущего применялся портландцемент производства ОАО «Себряковцемент» ЦЕМ I 42,5 Н, ГОСТ 31108–2003. Он удовлетворяет требованиям ГОСТа. Минеральный состав клинкера: C_3S – 60 ± 2 ; C_2S – 17 ± 2 ; C_3A – $7,0 \pm 1$; C_4AF – 13 ± 1 . Тонкость помола цемента 300–340 м²/кг.

В качестве кремнеземистого компонента применялся опоковидный мергель Хворостянского района Белгородской области и зола-унос Новотроицкой ТЭС Челябинской области.

Опоковидный мергель представляет собой карбонатно-кремнистую породу, содержащую кальцит 35–38%; смешаннослойные глинистые образования 10–20%; цеолиты 10–20%; опал до 15%. Текстура мергелей изотропная, структура пелитоморфнозернистая, глобулярная, реликтовоорганогенная.

Зола-унос ТЭС – тонкодисперсный материал, образующийся из минеральной части твердого топлива. Химический состав золы характеризуется значительным содержанием оксидов кремния и алюминия, на часть которых приходится свыше 80% от общей массы пробы. Такое значительное содержание оксидов должно содействовать высокой активности золы по отношению к портландцементу. Зола соответствует требованиям ГОСТ 25485–89.

В качестве пластифицирующей присадки – пластификатор Muraplast FK 19 – многофункциональный разбавитель для растворов строительного назначения на базе шлакопортландцемента, портландцемента, глиноземистого цемента, композиционных вяжущих. Суперпластифицирующая добавка разработана на основе полимера эфиров поликарбоксилатов, порошок белого цвета характеризуется значительной растворимостью в жидкости. Производитель – Германия.

Вода для затворения бетонов должна отвечать ГОСТ 23732–2010. Окисленность воды не может быть больше 15 м²/л. Количество органических поверхностно-действующих веществ, сахаров и фенолов, содержащихся в воде, не должно быть больше 10 м²/л. Показатель pH не должен быть меньше 4 и более 12,5. Содержание в воде растворимых солей ионов SO_4^{2-} не более 2700 м²/л, Cl^{-1} не более 1200 м²/л, растворимых солей не более 5000 м²/л.

В работе использовали следующие методы исследования: рентгенофазовый, растровой электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и др. Основ-

ные характеристики сырьевых компонентов, композиционных вяжущих и пенобетонов на их основе определяли с применением стандартных методик и требований нормативных документов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксплуатационные характеристики сформировавшихся структур затвердевших композиционных вяжущих характеризуются микроструктурой и составом новообразований. В работе проведены комплексные исследования фазового состава, процессов гидратации и структурообразования затвердевших композиционных вяжущих с активными минеральными добавками методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. В качестве структурных моделей минеральных компонентов для полнопрофильного количественного рентгенофазового анализа использовались данные ICSD – Inorganic Crystal structure Database. Дифрактограммы гидратированных цемента и композиционных вяжущих в возрасте 28 суток, приготовленные с различными минеральными добавками, представлены на рисунках 1,2.

Выявлено, что основными их составляющими являются: негидратированные клинкерные минералы C_3S – ($d=2,76; 2,19 \dots \text{Å}$); C_2S – ($d=2,78; 2,74; 2,19 \dots \text{Å}$); портландит $Ca(OH)_2$ – ($d=4,93; 3,11; 2,63; 1,93; 1,79; 1,69 \dots \text{Å}$); карбонат кальция $CaCO_3$ – $d=3,85; 3,35; 3,04; 2,78; 2,49; 2,28; 2,09; 1,93 \dots \text{Å}$); эттрингит – ($d=9,7; 5,6; 4,92 \dots \text{Å}$); частично закристаллизованный тоберморитоподобный гидросиликат кальция $CSH(\beta)$ – $d=9,8; 4,9; 3,07; 2,85; 2,80; 2,40; 2,00; 1,83 \dots \text{Å}$; гидроалюминаты и гидроферриты кальция, твердые растворы комплексных соединений и др.

При твердении композиционных вяжущих карбонатные минералы могут взаимодействовать с C_3A и продуктами его гидратации, с образованием гидрокарбоалюминатных фаз – $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$ ($d=7,6; 3,80; 2,86; 1,66 \dots \text{Å}$). Многие отражения новообразований накладываются друг на друга.

Гидратационная активность композиционных вяжущих обеспечивается высокой удельной поверхностью тонких фракций активных минеральных добавок, механохимически активированными поверхностными слоями зерен цемента и минеральных добавок, а также очень тонкими оболочками (порядка 2 мкм), возникающими в процессе гидратации вяжущих на их зернах, что обеспечивает физико-механические показатели.

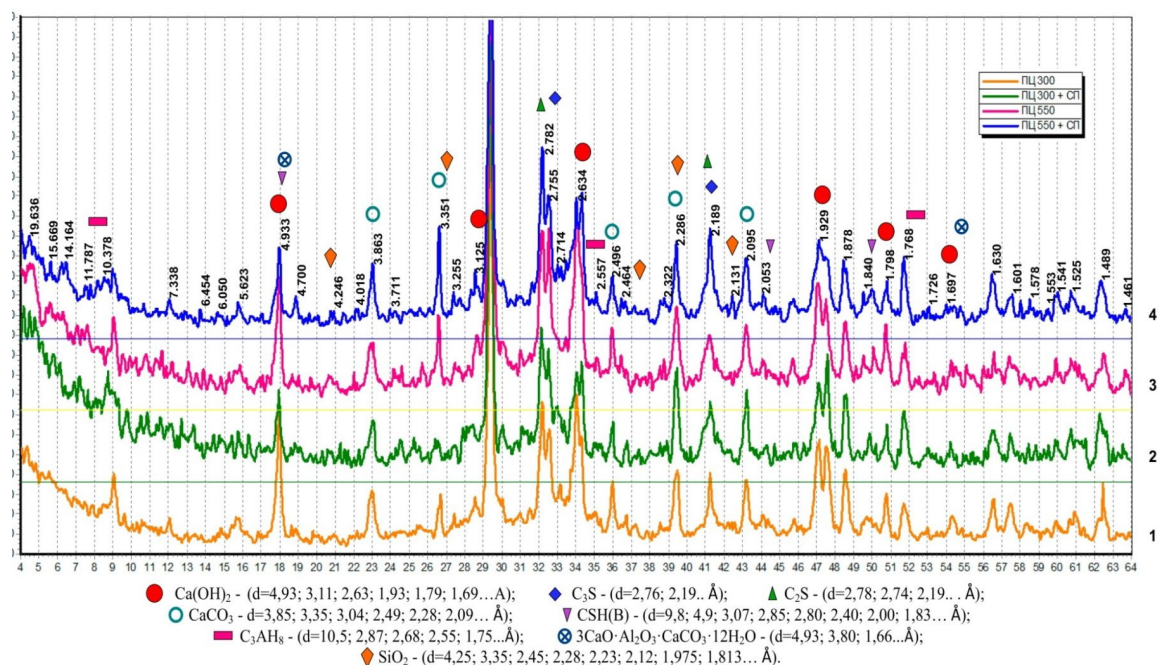


Рисунок 1 – Рентгенограммы гидратированных цементов в возрасте 28 сут:
 1 – ПЦ (удельная поверхность 324 м²/кг); 2 – ПЦ (удельная поверхность 556 м²/кг) + СП;
 3 – ПЦ (удельная поверхность 556 м²/кг); 4 – ПЦ (удельная поверхность 556 м²/кг) + СП

Figure 1 – Radiographs of hydrated cements at the age of 28 days:
 1 – PC (specific surface 324 m² / kg); 2 – PC (specific surface area 556 m² / kg) + SP;
 3 – PC (specific surface area 556 m² / kg); 4 – PC (specific surface area 556 m² / kg) + SP

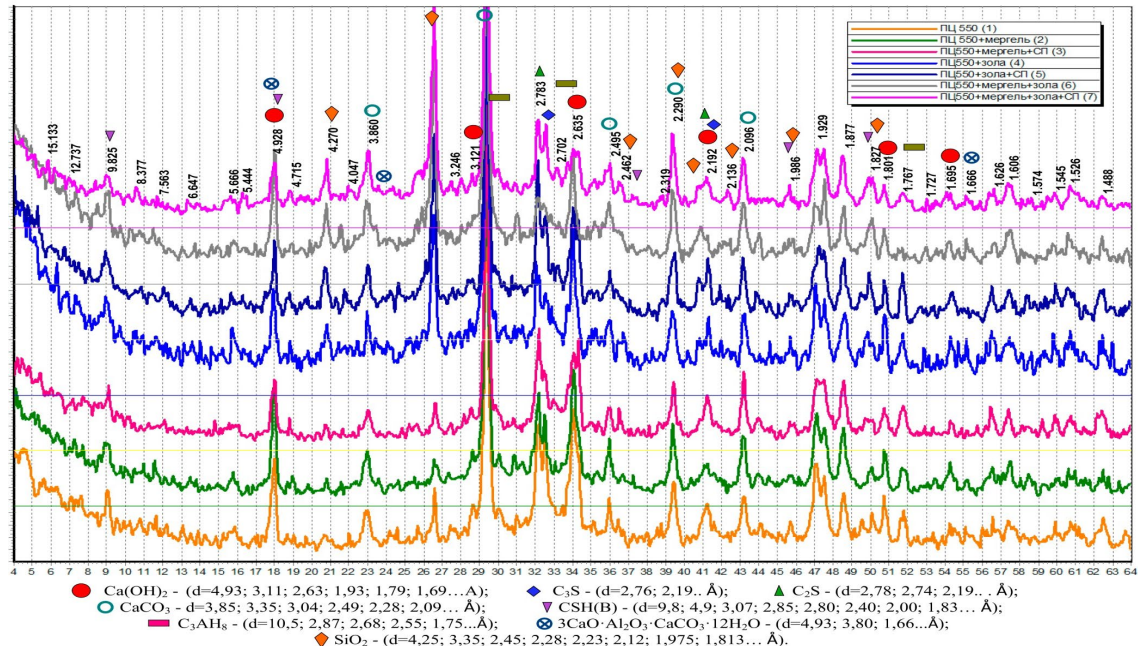


Рисунок 2 – Рентгенограммы гидратированного портландцемента и композиционных вяжущих в возрасте 28 сут:
 1 – ПЦ (удельная поверхность 556 м²/кг); 2 – КВ* с мергелем; 3 – КВ с мергелем + СП; 4 – КВ с золой;
 5 – КВ с золой + СП; 6 – КВ с золой + мергель; 7 – КВ с золой + мергель + СП
 * – композиционное вяжущее

Figure 2 – Radiographs of hydrated Portland cement and composite binders at the age of 28 days
 1 – PC (specific surface area 556 m² / kg); 2 – KB * with marl; 3 – HF with marl + SP; 4 – HF with ash;
 5 – HF with ash + SP; 6 – KV with ash + marl; 7 – HF with ash + marl + SP
 * – composite binder

Таблица 1
Относительная степень гидратации вяжущих по интенсивности дифракционных отражений портландита, алита, белита, этtringита и низкоосновных гидросиликатов кальция

Table 1
Relative degree of the binders' hydration by the intensity of diffraction reflections of portlandite, alite, belite, ettringite and low-basic calcium hydrosilicates

№	Вид вяжущего	Относительная интенсивность отражений																							
		Ca(OH) ₂						C ₃ S + C ₂ S												Этtringит					
		(d=4,93 Å)						(d=2,76 Å)						(d=2,78 Å)						(d=9,89 Å)					
		S	%	I	%	S	%	I	%	S	%	I	%	S	%	I	%	S	%	S	%	I	%	S	%
1	Ц330	79	100	713	100	125	100	566	100	148	100	709	100	31	100	243	100	34	100	147	100	53	100	106	100
2	Ц330+СП	16	20	167	23	52	42	281	50	94	64	333	47	53	170	134	55	37	108	94	64	15	28	82	77
3	Ц550	38	48	366	51	119	95	503	90	91	62	496	70	19	61	147	61	25	74	126	86	43	81	193	182
4	Ц550+СП	33	42	314	44	133	106	517	910	101	68	713	101	19	61	118	49	24	71	165	112	7	13	113	106
5	КВ с 3	24	30	190	26	544	43	193	340	91	62	272	38	23	74	96	40	25	74	113	77	33	62	100	94
6	КВ с 3+СП	24	30	252	35	69	55	337	60	96	65	525	74	31	100	119	49	70	205	136	93	29	55	151	142
7	КВ с М	67	85	488	68	71	57	356	63	78	53	452	64	40	129	115	47	119	350	178	121	19	36	125	118
8	КВ с М+СП	31	39	279	39	87	70	324	57	89	60	531	75	17	55	160	66	16	47	98	67	40	75	78	74
9	КВ с 3+М	49	62	408	57	84	67	413	74	175	118	242	34	7	23	119	48	20	59	180	122	30	57	169	159
10	КВ 3+М+СП	32	41	267	37	108	86	456	81	86	58	480	68	21	68	104	43	48	141	151	103	55	66	161	152

Активные минеральные добавки в составе композиционных вяжущих приводят к увеличению объемной концентрации гидратных новообразований за счет взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с их активными компонентами. О количественном отношении продуктов гидратации можно косвенно судить по интенсивности дифракционных отражений: гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – $d=4,93 \text{ \AA}$; алита C_3S – ($d=2,76 \text{ \AA}$) и белита C_2S – ($d=2,78 \text{ \AA}$); этtringита – ($d=9,89 \text{ \AA}$); гидросиликатов кальция CSH (β) – ($d=2,80; 1,83 \text{ \AA}$) – см. рисунки 1,2; таблица 1.

При проведении исследований изучали составы портландцементов и композиционных вяжущих с различными удельными поверхностями и дозировкой суперпластификатора (см. рисунки 1,2).

Было установлено, что в образцах композиционных вяжущих с опоковидным мергелем, золой-уносом и бинарной минеральной добавкой (10% опоковидного мергеля + 40% золы-уноса) интенсивность отражений и количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ убывает в 1,7, 3,3 и 1,6 раза, соответственно (см. рисунок 2, см. таблицу 1). В результате связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и вывода его из сферы реакции ускоряется гидролиз клинкерных минералов. В образцах гидратированных композиционных вяжущих количество C_3S и C_2S (особенно C_3S) существенно уменьшается в сравнении с цементным камнем, что свидетельствует об активном участии клинкерных

минералов в процессах гидратации (см. рисунок 2, см. таблицу 1).

Одновременно увеличивается количество низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(β), что положительно сказывается на прочности затвердевших композиционных вяжущих (см. рисунок 2; таблица 2).

Количество этtringита в гидратированных композиционных вяжущих с опоковидным мергелем, золой-уносом и бинарной минеральной добавкой по сравнению с цементом снижается. При наличии низкоосновных гидроалюминатов кальция (C_2AH_8) его образуется в 2 раза меньше, чем из алюминатных фаз с основностью 3–4. При разбавлении цемента минеральной добавкой снижается процентное содержание C_3A .

В присутствии суперпластификатора Muraplast FK 19 в составе композиционных вяжущих с опоковидным мергелем и с бинарной добавкой (зола-уноса + опоковидный мергель) процесс гидратации ускоряется (см. рисунок 2), что приводит к увеличению прочности в сравнении с бездобавочным цементом и подтверждается результатами физико-механических испытаний (см. таблицу 2).

При исследовании на растровом электронном микроскопе Tescan MIRA 3 были выявлены различия в микроструктуре цементного камня, приготовленного на основе композиционных вяжущих и рядового портландцемента (рисунки 3–5).

Таблица 2
Составы и физико-механические характеристики композиционных вяжущих с суперпластификатором Muraplast FK 19

Table 2
Compositions and physic-mechanical characteristics of composite binders with the Muraplast FK 19 superplasticizer

№	Состав, %			S _{уд.} м²/кг	СП Muraplast FK 19 (0.1%)				
	ПЦ	Мер-гель	Зола		НГ, %	Ср.схватывания начало/ конец мин	R _{сж} , МПа, в сроки		
							7 сут	28 сут	Про пар
1*	100	-	-	324	27	150/250	19,9	43,5	37,4
2*	100	-	-	556	30	117/205	21,8	48,9	39,3
3	100	-	-	324	18	28/220	19,9	55,3	36,8
4	100	-	-	556	19,5	25/186	21,5	58,4	41,5
5	90	10	-	551	23	15/168	45,3	79.3	51,4
6	60	-	40	549	24.5	23/168	41.7	62,2	46,3
7	50	10	40	552	23	19/169	40.1	72.3	50.2

Примечание: *составы 1 и 2 – без СП.

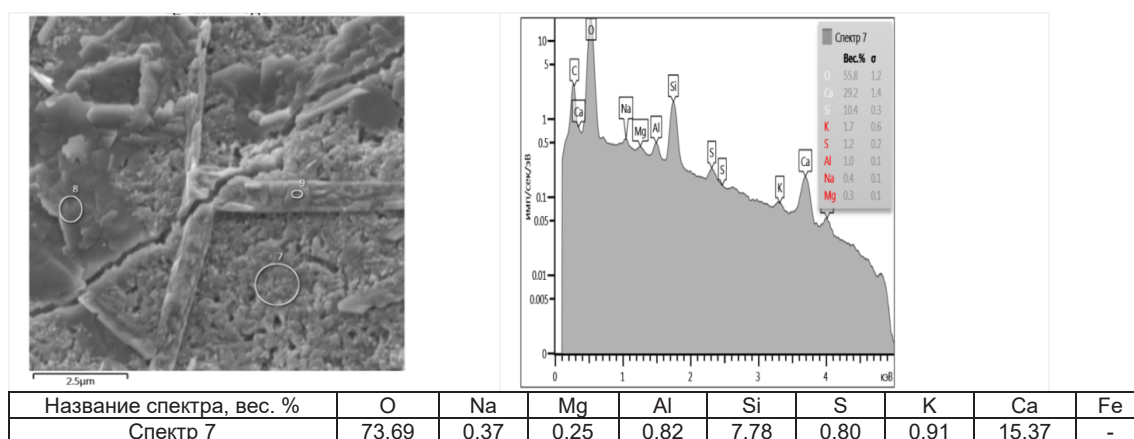


Рисунок 3 – Микроструктура и элементный состав гидратированного цемента в точках микрозондирования

Figure 3 – Microstructure and elemental composition of hydrated cement at microprobe points

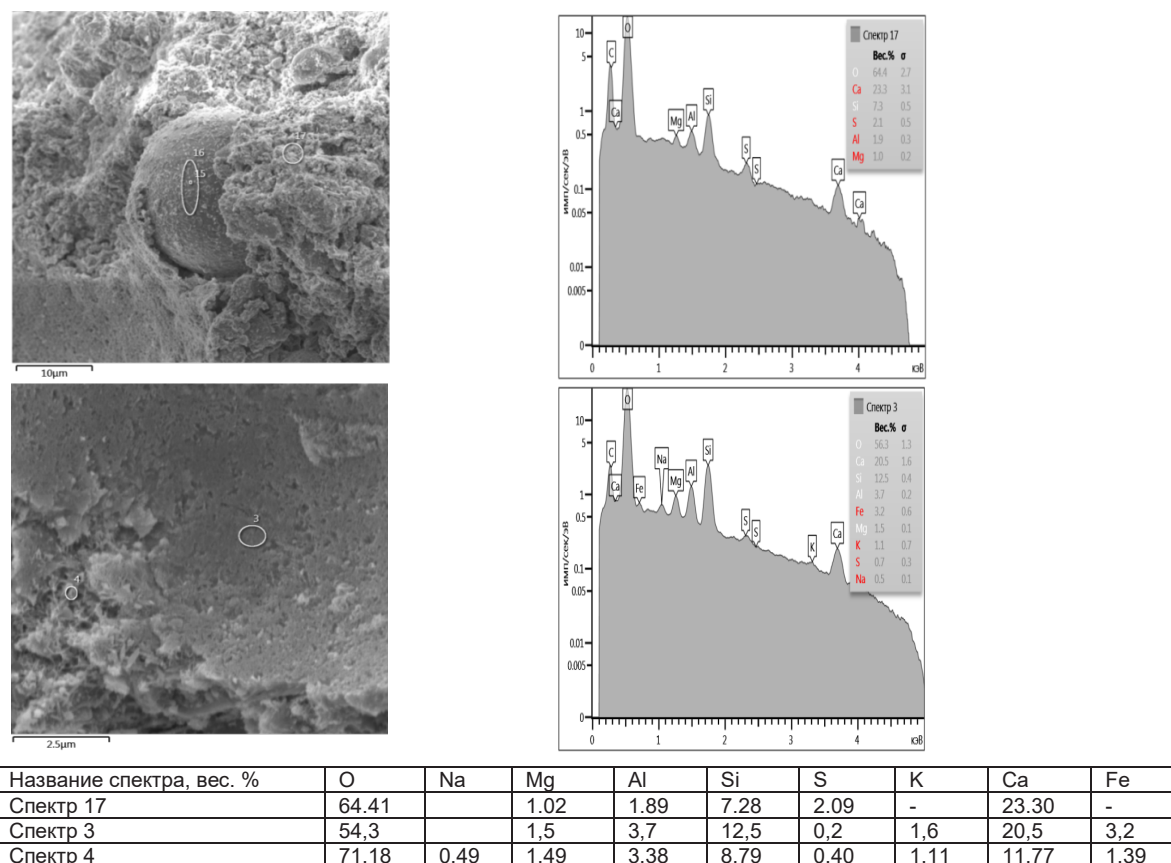
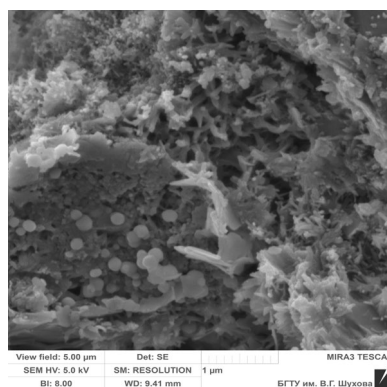
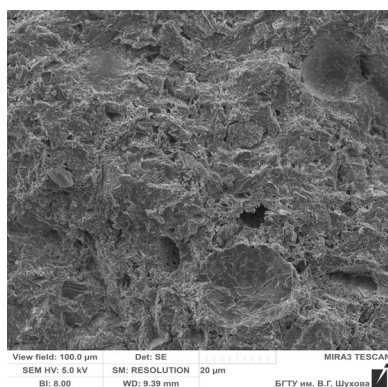
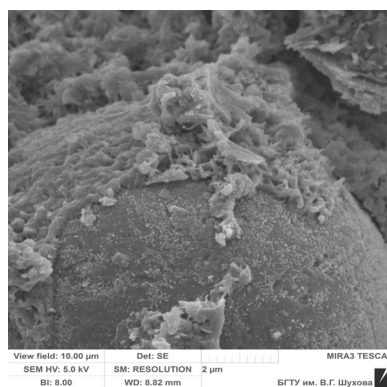
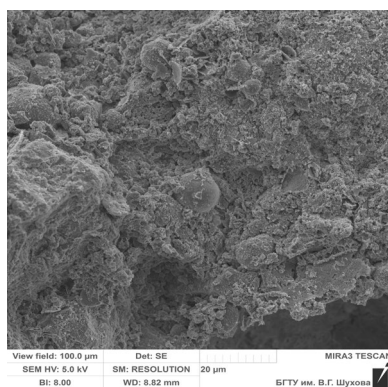


Рисунок 4 – Микроструктура и элементный состав КВ: опоковидный мергель + зола-унос в точках микрозондирования

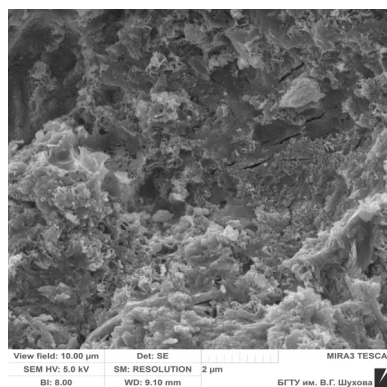
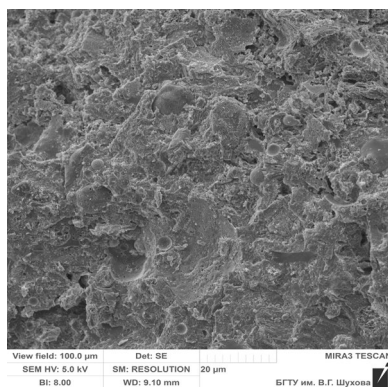
Figure 4 – Microstructure and elemental composition of HF: opoka marl + fly ash at microprobing points



Микроструктура гидратированного цемента



Микроструктура гидратированных композиционных вяжущих (цемент:зола – 60:40)



Микроструктура гидратированных композиционных вяжущих (цемент:зола:мергель – 50:40:10)

Рисунок 5 – Микроструктуры гидратированных портландцемента и композиционных вяжущих

Figure 5 – Microstructures of hydrated Portland cement and composite binders

В образцах гидратированных композиционных вяжущих образуется более плотная и совершенная, без видимых дефектов, микроструктура в результате кристаллизации различных новообразований, плотно формирующихся на поверхности зерен минераль-

ных добавок, как на подложках. Происходит более густое зарастание межзернового пространства и пор, что приводит к повышению прочности затвердевших композиционных вяжущих по сравнению с гидратированным цементом.

Таким образом, рентгенофазовый анализ и электронные микроскопические исследования продуктов гидратации композиционных вяжущих, содержащих опоковидный мергель и золу-уноса, подтвердили возможность их использования в качестве активных минеральных добавок. Процессы структурообразования цементного камня и затвердевших композиционных вяжущих имеют свои особенности, которые обусловлены формированием низкоосновных гидратных новообразований и интенсивным протеканием ионообменных процессов с участием активных минеральных добавок.

Особый теоретический и практический интерес представляют наиболее сложные ранние стадии твердения композиционных вяжущих с активными минеральными добавками, введение которых оказывает влияние на преобразование во времени характеристик тепловыделения. Поэтому информация о влиянии опоковидного мергеля и золы-уноса на кинетику гидратации композиционных вяжущих на ранних стадиях, а также количественная

оценка эффективности их действия важны в современных технологиях пенобетона, где тепловыделение может сказываться негативно, при этом вызвать нежелательные напряжения и деформации.

Химические процессы при гидратации композиционных вяжущих весьма сложны. Не всегда их можно описать простыми химическими реакциями. Это связано прежде всего с некоторой неопределенностью состава получающихся продуктов гидратации, зависящего от целого ряда условий: влажности, температуры, срока твердения, соотношения клинкерных минералов, наличия примесей и т.д.

Изучались особенности гидратации композиционного вяжущего, приготовленного на основе портландцемента и минерального компонента, исследована динамика тепловыделения системы с момента затворения водой и твердения до 24 ч и до 72 ч выраженной связью $dQ/dt=f(t)$ с использованием дифференциального калориметра.

Составы проб и результаты испытаний представлены в таблице 3.

Таблица 3
Характеристики термокинетических показателей

Table 3
Characteristics of thermokinetic indicators

№ пробы	Компоненты вяжущих	Начало реакции, с	Экзоэффект			Тепловыделение макс. за 72 ч, Дж/г
			Момент достижения	Величина максимума, Дж/г·ч	Тепловыделение, Дж/г	
1	ПЦ*	15	3 мин 47 с	65,11	2,85	234,75
			7 ч 45 мин	59,37	9,34	
2	ПЦ+10 мергель	15	4 мин 06 с	70,08	3,56	196,16
			5 ч 17 мин	57,35	13,06	
3	ПЦ+40 зола-уноса	18	3 мин 13 с	65,96	2,43	186,31
			6 ч 44 мин	47,42	8,89	
4	ПЦ+мергель+зола	22	3 мин 37 с	51,82	2,25	179,02
			7 ч 47 мин	59,55	11,02	

*ПЦ с удельной поверхностью 330 м²/кг, композиционные вяжущие – 550 м²/кг.

При анализе термокинетической кривой динамики тепловыделения пробы, содержащей не молотый бездобавочный цемент с удельной поверхностью 330 м²/кг (рисунок 6, проба 1) было установлено следующее.

На первой стадии после контакта цемента с водой проявляется реакционная способность и в раствор переходят ионы Ca²⁺ и гидроксид-ионы (ОН)⁻. Наблюдается интенсивный пик тепловыделения, который обусловлен

взаимодействием с Н₂О поверхностных слоев частиц твердой фазы – процессами растворения и гидролиза наиболее активных компонентов клинкера, а именно C₃A, C₄AF и C₃S.

На второй стадии скорость реакции очень низкая и наступает индукционный период, который может длиться несколько часов. В это время цементное тесто сохраняет свою пластичность и удобоукладываемость.

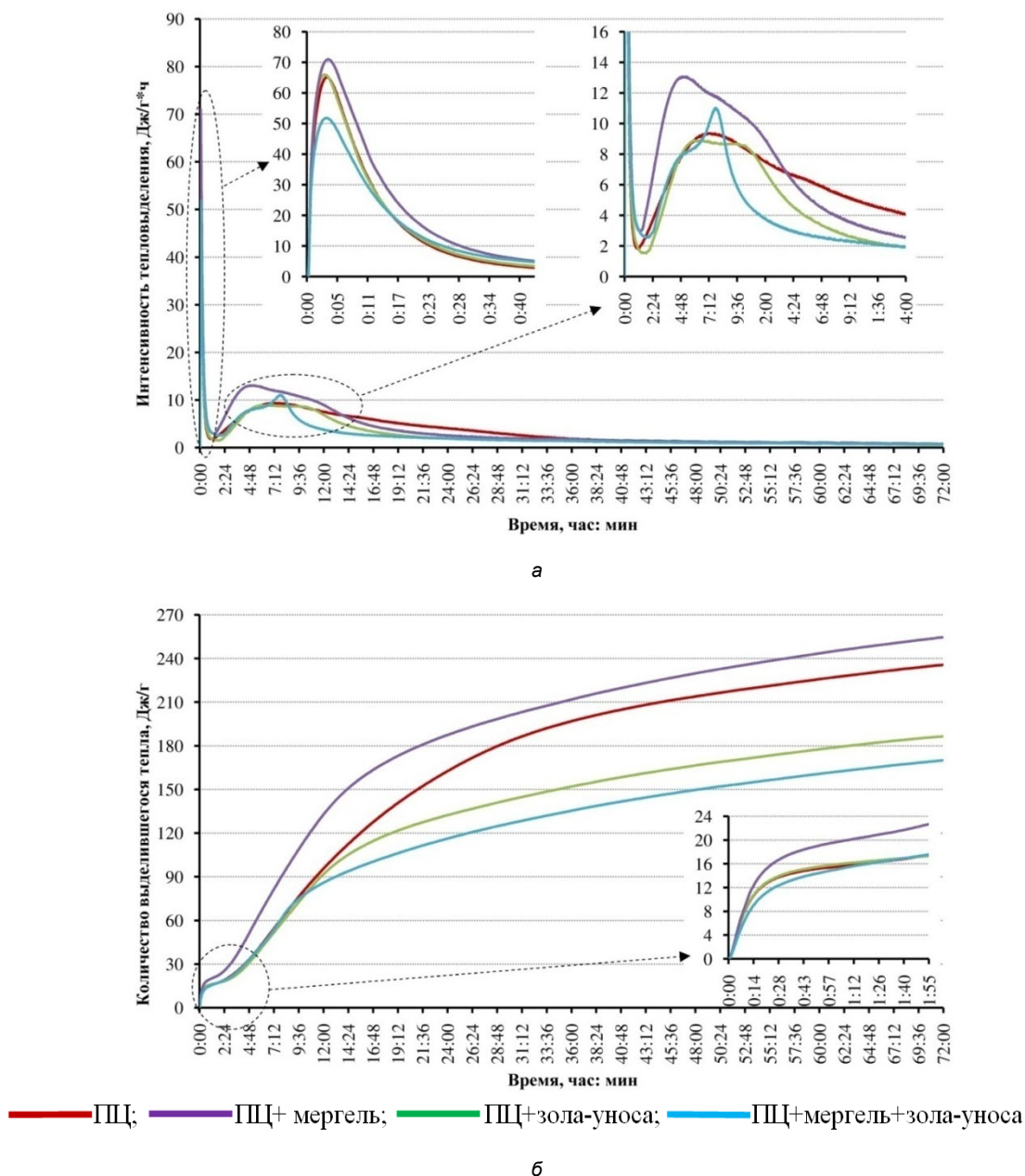


Рисунок 6 – Кинетика тепловыделения при гидратации композиционных вяжущих: а – интенсивность тепловыделения; б – теплота гидратации

Figure 6 – Kinetics of heat during the composite binders' hydration: а – heat dissipation rate; б – heat of hydration

Считается, что первые две стадии, на которые удается воздействовать с помощью добавок, оказывают влияние на последующую гидратацию C_3S , растворение которого продолжается, pH возрастает до 12,5 и начинается образование небольшого количества силикатов.

На третьей стадии после достижения критической концентрации ионов кальция и гидроксид-ионов реакция протекает активно, с самоускорением, достигая максимальной скорости. Начинается быстрая гидратация C_3S с образованием $Ca(OH)_2$ и C-S-H. Время начала схватывания практически совпадает со временем, когда скорость реакции начинает быстро возрастать, а время конца схватывания – с временем завершения третьей стадии.

На четвертой стадии скорость тепловыделения C_3S постепенно уменьшается, но гидратация продолжается.

На пятой (последней) стадии образуется лишь небольшое количество продуктов гидратации C_3S .

Анализ термокинетических кривых проб композиционных вяжущих показал, что динамика их тепловыделения имеет иной характер, чем портландцемент (см. рисунок 6).

Продолжительность индукционного этапа и начало активного увеличения гидратной фазы в пробах характеризуются большим содержанием цемента: чем его больше, тем интенсивнее проходят данные этапы. При этом за счет совместного помола механоактивированные частицы кремнеземсодержащих зерен «запускают» пуццолановую реакцию. Образующийся портландит активно вступает во взаимодействие с механоактивированными минеральными добавками, вследствие чего не происходит разделения основного экзотермического эффекта на два. Создавшиеся условия способствуют равномерной кристаллизации новообразований без возникновения внутренних напряжений.

Введение в систему цемента опоковидного мергеля (см. рисунок 6) приводит к активации гидратации в индукционный и ускоренный периоды, увеличению полноты гидратации основных клинкерных минералов благодаря проявлению пуццолановой реакции и активному связыванию портландита, а также большей концентрации накопленных новообразований – гидросиликатов кальция второй генерации.

У составов цемента и композиционных вяжущих с золой-уносом (см. рисунок 6) кривые основного экзотермического эффекта практически совпадают, отмечается наступление

индукционного периода с 9 до 11 ч, замедляющего процесс гидратации композиционных вяжущих. На первичной стадии взаимодействия на поверхности зольных элементов образуется оболочка из кристаллов $Ca(OH)_2$, выпавших из раствора воды. Между этой оболочкой и поверхностью частичками золы остается слой воды, который существует продолжительное время, со временем заполняясь продуктами взаимодействия Ca^{+2} , диффундирующими через слой воды и растворимыми элементами стекловидной части золы. Основными продуктами взаимодействия являются гидросульфаталюминаты кальция, потом формируются гидроалюминаты и позже – гидросиликаты кальция. Присутствие водных слоев на зернах золы на ранних этапах не способствует увеличению прочности зольноцементного камня, однако по мере их «зарастания» прочность камня возрастает и способна превышать прочность цементного камня.

Совместное введение рациональных количеств опоковидного мергеля с золой-уносом в цементную систему приводит к увеличению интенсивности протекания гидратации за счет их минеральных составляющих. Проведенные термокинетические исследования согласуются с показателями физико-механических характеристик композиционных вяжущих (см. таблицу 2).

Таким образом, выполненные исследования позволили сформулировать теоретические основы повышения эффективности композиционных вяжущих, заключающиеся в установлении особенностей их структурообразования за счет многокомпонентности вяжущих для повышения эффективности пенобетонов на их основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенными детальными исследованиями была установлена возможность и эффективность применения минеральных добавок природного и техногенного происхождения при производстве композиционных вяжущих для пенобетонов – опоковидного мергеля Хворостянского месторождения и золы-уноса Новотроицкой ТЭС, которые содержат в своем составе рентгеноаморфные вещества, определяющие их гидравлическую активность при взаимодействии с $Ca(OH)_2$ с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция и других новообразований, уплотняющих микроструктуру твердеющей матрицы и, как следствие, повышающих стабильность композиций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зин М.Х., Тихомирова И.Н. Теплоизоляционный материал на основе вспученного перлита и вспененного минерального связующего // Строительные материалы. 2019. № 1–2. С. 107.
2. Storodubtseva T.N., Aksomitny A.A., Sadrtidinov A.R. Thermal insulation properties of wood polymeric sand composite // *Solid State Phenomena*. 2018. T. 284. C. 986–992.
3. Basiurski, J. Wells D. The use of foamed concrete in construction and civil engineering // *Conspectus*. 2001. – pp. 65–73.
4. Евтушенко Е.И., Дороганов В.А., Перетокина Н.А., Зайцева Т.И. Теплоизоляционные материалы, модифицированные нанодисперсным кремнеземом // Новые огнеупоры. 2014. № 8. С. 25–27.
5. Трунов П.В., Алфимова Н.И., Вишневская Я.Ю., Евтушенко Е.И. Влияние способа помола на энергоемкость изготовления и качественные характеристики композиционных вяжущих // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. Т. 2. № 4. С. 37.
6. Трунов П.В., Алфимова Н.И., Вишневская Я.Ю., Евтушенко Е.И. Влияние способа помола на энергоемкость изготовления и качественные характеристики композиционных вяжущих // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2012. № 4. С. 37–39.
7. Баженов, Ю.М. Бетон: технологии будущего // Строительство: новые технологии – новое оборудование. 2009. № 8. С. 29–32.
8. Коляда, С.В. Перспективы развития производства строительных материалов в России до 2020 года // Строительные материалы. 2008. № 6. С. 4–7.
9. Вернеке, Д. Энергоэффективное строительство – это мировая тенденция // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2008. № 10. С. 40–41.
10. Евстигнеева, Ю.А. История развития ячеистых бетонов в России и за рубежом // Технологии бетонов. 2007. № 3. С. 38–39.
11. Загороднюк Л.Х., Сумской Д.А., Чепенко А.С. Особенности процессов гидратации высокодисперсных вяжущих // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. № 12. С. 105–113.
12. Volodchenko A.A., Lesovik V.S., Zagorodnjuk L.H., Volodchenko A.N., Kuprina A.A. The control of building composite structure formation through the use of multifunctional modifiers // *Research journal of applied sciences*. 2015. T. 10. No 12. pp. 931–936.
13. Bazhenov Y.M., Zagorodnjuk L.H., Lesovik V.S., Yerofeyeva I.V., Chernysheva N.V., Sumskoy D.A. Concerning the role of mineral additives in composite binder content // *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016. T. 8. No 4. pp. 22649–22661.
14. Lesovik V.S., Zagorodnjuk L.H., Mestnikov A.E., Kudina A.I., Sumskoy D.A. Designing Of Mortar Compositions On The Basis Of Dry Mixes // *International Journal of Applied Engineering Research*. 2015. T. 10. No 5. pp. 12383–12390.
15. Загороднюк Л.Х., Сумской Д.А., Чепенко

А.С. Особенности процессов гидратации высокодисперсных вяжущих // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. № 12. С. 105–113.

16. Лесовик В.С., Пучка О.В., Вайсера С.С., Елистраткин М.Ю. Новое поколение строительных композитов на основе пеностекла // Строительство и реконструкция. 2015. № 3. С. 146–154.

17. Ramachandran V.S. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology, Norwich, New York, 2001.

18. Volodchenko A.A., Lesovik V.S., Zagorodnjuk L.H., Volodchenko A.N., Kuprina A.A. The control of building composite structure formation through the use of multifunctional modifiers // *Research journal of applied sciences*. 2015. T. 10. No 12. pp. 931–936.

19. Шейченко М.С., Лесовик В.С., Алфимова Н.И. Композиционные вяжущие с использованием высокомагнезиальных отходов Ковдорского месторождения // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 4. С. 16–19.

20. Вишневская Я.Ю., Лесовик В.С., Алфимова Н.И. Энергоемкость процессов синтеза композиционных вяжущих в зависимости от генезиса кремнеземосодержащего компонента // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 3. С. 53–56.

21. Sun J., Chen Z., Wang Z. Hydration mechanism of composite binders containing blast furnace ferronickel slag at different curing temperatures // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018. T. 131. No 3. pp. 2291–2301.

REFERENCES

1. Zin M.Kh., Tikhomirova I.N. Teploizolyatsionnyy material na osnove vspuchennogo perlita i vspennogo mineral'nogo svyazuyushchego [Heat-insulating material based on expanded perlite and foamed mineral binder]. *Stroitel'nye materialy*. 2019; 1–2: 107 (in Russian).
2. Storodubtseva T.N., Aksomitny A.A., Sadrtidinov A.R. Thermal insulation properties of wood polymeric sand composite. *Solid State Phenomena*. 2018; 284: 986–992.
3. Basiurski, J. Wells D. The use of foamed concrete in construction and civil engineering. *Conspectus*. 2001: 65–73.
4. Evtushenko E.I., Doroganov V.A., Peretokina N.A., Zaytseva T.I. Teploizolyatsionnye materialy, modifitsirovannye nanodispersnym kremnezemom [Heat-insulating materials modified with nanosized silica]. *Novye огнеупоры*. 2014; 8: 25–27 (in Russian).
5. Trunov P.V., Alfimova N.I., Vishnevskaya Ya.Yu., Evtushenko E.I. Vliyanie sposoba pomola na energoemkost' izgotovleniya i kachestvennye kharakteristiki kompozitsionnykh vyazhushchikh [Influence of the grinding method on the energy consumption of manufacturing and quality characteristics of composite binders]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2013; 2. No 4: 37 (in Russian).
6. Trunov P.V., Alfimova N.I., Vishnevskaya Ya.Yu., Evtushenko E.I. Vliyanie sposoba pomola na energoemkost' izgotovleniya i kachestvennye kharak-

teristiki kompozitsionnykh vyazhushchikh [Influence of the grinding method on the energy consumption of manufacturing and quality characteristics of composite binders]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2012; 4: 37–39 (in Russian).

7. Bazhenov Yu.M. Beton: tekhnologii budushchego [Concrete: technologies of the future]. *Stroitel'stvo. Novye tekhnologii Novoe oborudovanie*. 2009; 8: 29–32 (in Russian).

8. Kolyada S.V. Perspektivy razvitiya proizvodstva stroitel'nykh materialov v Rossii do 2020 goda [Prospects for the development of production of building materials in Russia until 2020]. *Stroitel'nye materialy*. 2008; 6: 4–7 (in Russian).

9. Verneke D. Energoeffektivnoe stroitel'stvo – eto mirovaya tendentsiya [Energy-efficient construction is a global trend]. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka*. 2008; 10: 40–41 (in Russian).

10. Evstigneeva, Yu.A. Istoriya razvitiya yachestikh betonov v Rossii i za rubezhom [History of the development of cellular concrete in Russia and abroad]. *Tekhnologii betonov*. 2007; 3: 38–39 (in Russian).

11. Zagorodnyuk L.Kh., Sumskey D.A., Chepenko A.S. Osobennosti protsessov gidratatsii vysokodispersnykh vyazhushchikh [Features of hydration processes of highly dispersed binders]. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*. 2018; 12: 105–113 (in Russian).

12. Volodchenko A.A., Lesovik V.S., Zagorodnyuk L.H., Volodchenko A.N., Kuprina A.A. The control of building composite structure formation through the use of multifunctional modifiers [Control of building composite structure formation through the use of multifunctional modifiers]. *Research journal of applied sciences*. 2015; 10. No 12: 931–936 (in Russian).

13. Bazhenov Y.M., Zagorodnyuk L.H., Lesovik V.S., Yerofeyeva I.V., Chernysheva N.V., Sumskey D.A. Concerning the role of mineral additives in composite binder content. *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016; 8. No 4: 22649–22661.

14. Lesovik V.S., Zagorodnyuk L.H., Mestnikov A.E., Kudina A.I., Sumskey D.A. Designing of mortar compositions on the basis of dry mixes. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2015; 10. No 5: 12383–12390.

15. Zagorodnyuk L.Kh., Sumskey D.A., Chepenko A.S. Osobennosti protsessov gidratatsii vysokodispersnykh vyazhushchikh [Features of hydration processes of highly dispersed binders]. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*. 2018; 12: 105–113 (in Russian).

16. Lesovik V.S., Puchka O.V., Vaysera S.S., Elistratkin M.Yu. Novoe pokolenie stroitel'nykh kompozitov na osnove penostekla [New generation of building composites based on foam glass]. *Stroitel'stvo i rekonstruktsiya*. 2015; 3: 146–154 (in Russian).

17. Ramachandran V.S. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology, Norwich, New York, 2001.

18. Volodchenko A.A., Lesovik V.S., Zagorodnyuk L.H., Volodchenko A.N., Kuprina A.A. The control of building composite structure formation through the

use of multifunctional modifiers. *Research journal of applied sciences*. 2015; 10. No 12: Pp. 931–936.

19. Sheychenko M.S., Lesovik V.S., Alfimova N.I. Kompozitsionnye vyazhushchie s ispol'zovaniem vysokomagnezial'nykh otkhodov Kovdorskogo mestorozhdeniya [Composite binders using high magnesian waste from the Kovdor deposit]. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*. 2014; 4: 16–19 (in Russian).

20. Vishnevskaya Ya.Yu., Lesovik V.S., Alfimova N.I. Energoemkost' protsessov sinteza kompozitsionnykh vyazhushchikh v zavisimosti ot genezisa kremnezemsoderzhashchego komponenta [Energy intensity of the synthesis of composite binders, depending on the genesis of the silica-containing component]. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*. 2011; 3: 53–56 (in Russian).

21. Sun J., Chen Z., Wang Z. Hydration mechanism of composite binders containing blast furnace ferromagnetic slag at different curing temperatures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018; 131. No 3: 2291–2301.

ВКЛАД СОАВТОРОВ

Воронов Василий Васильевич – 50 %.

Глаголев Евгений Сергеевич – 50 %.

AUTHORS' CONTRIBUTION

Vasily V. Voronov – 50 %.

Evgeny S. Glagolev – 50 %.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Воронов Василий Васильевич – соискатель кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ORCID 0000-0002-8499-190X (Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, д. 46, e-mail: voronoff_82@mail.ru*).

Глаголев Евгений Сергеевич – канд. техн. наук, доц. кафедры промышленного и гражданского строительства. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ORCID 0000-0002-9011-7282 (Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, д. 46, e-mail: sk31.es@gmail.com).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vasily V. Voronov – Applicant at the Department of Building Materials Science, Products and Structures. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, ORCID 0000-0002-8499-190X (Russia, 308012, Belgorod, 46, Kostyukova St., e-mail: voronoff_82@mail.ru*).

Evgeny S. Glagolev – Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of the Industrial and Civil Construction, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, ORCID 0000-0002-9011-7282 (Russia, 308012, Belgorod, 46, Kostyukova St., e-mail: sk31.es@gmail.com).