

## КОНТАКТНАЯ ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОЙ ФАЗЫ C-S-H С ДОБАВКАМИ

Овчаренко Г.И., Ибе Е.Е., Садрашева А.О., Викторов А.В.

*Изучение вопросов контактно-конденсационных свойств материалов основывается на возможности образования прочного водостойкого искусственного камня путем сближения макрочастиц, например, в процессе прессования. Данный способ получения строительных материалов является весьма актуальным, поскольку позволяет в кратчайшие сроки получать прочный камень на основе отходов и побочных продуктов промышленности, например, нефелинового шлама, бетонного лома, основной фазой которых являются гидратированные минералы-силикаты – гелевидная цементная фаза C-S-H. Структурно-химический и термодинамический анализы строения наночастиц фазы C-S-H показывают, что для формирования кремне-кислородных цепей на портландитовых поверхностях этих частиц выгодно сочетание кремне-кислородных диортогрупп с мостиковыми алюмо-кислородными тетраэдрами. С этих позиций целесообразным является изучение вопросов контактного твердения фазы C-S-H с различными добавками, включающими алюминаты кальция. Направленное формирование кремне-алюмо-кислородных цепей и модификация основности фазы C-S-H за счет применения алюминатных и силикатных добавок является научной новизной работы. В работе выполнено исследование контактного твердения цементной фазы C-S-H с добавками портландита, нанокремнезема, нано-глинозема. Цементная фаза C-S-H синтезировалась из оксида кальция, кремнезема и воды при температуре не выше 100 °С. Экспериментальная часть содержит изучение зависимости прочности при сжатии камня из C-S-H от вида добавок, времени твердения, давления прессования, фазового состава композиций. Показано, что добавки высокоглиноземистого шлака значительно повышают прочность при сжатии прессованного камня, что обеспечивается за счет образования контактно-активных геля C-S-H и геля глинозема Al(OH)<sub>3</sub>.*

**Ключевые слова:** цементная фаза C-S-H, контактная прочность, добавки, высокоглиноземистый шлак, портландит, алюминаты кальция

**Введение.** Исследованиями канадских ученых [1], а затем В.Д. Глуховского и Р.Ф. Руновой [2,3] была установлена возможность получения водостойкого камня из предварительно гидратированного цементного камня или нефелинового шлама после прессования. В этих работах было показано, что контактно-конденсационными свойствами обладает метастабильная фаза аморфных гидросиликатов кальция C-S-H – основная фаза затвердевшего цементного камня. Позже Е.М. Чернышов с сотрудниками установил [4], что достаточной водостойкостью может обладать и чисто портландитовый камень, спрессованный при 100 МПа так же, как и портландито-алюмосиликатный камень, полученный методом контактного твердения [5]. Принцип «контактного твердения» основан на способности дисперсных силикатных и алюмосиликатных веществ, находящихся в аморфном нестабильном состоянии, образовывать прочный водостойкий камень в момент сближения частиц при уплотнении [3,6]. Данный подход может использоваться при переработке различных отходов и побочных продуктов промышленности, например, бетонного лома прессованием [6-9], т.к. гидратированный цемент лома в основном состоит из фазы C-S-H и портландита. Также остается актуальной проблема устройства дорожных оснований из предварительно гидратированных материалов типа нефелинового, бокситового шламов, цементных материалов.

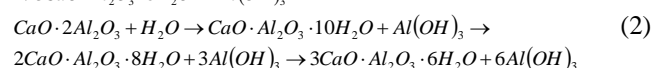
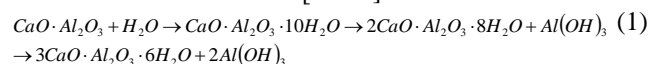
С этих позиций становится целесообразным исследование контактного твердения цементной фазы C-S-H с добавками. Принцип выбора добавок для контактного твердения фазы C-S-H нами рассматривается исходя из особенностей кристаллохимического строения данной фазы, а также из других соображений, изложенных ниже.

**Целью** данной работы является исследование контактного твердения цементной фазы C-S-H с добавками.

Исходя из кристаллохимических особенностей строения фазы C-S-H [10, 11] в качестве добавок для её конденсации в прочный искусственный камень целесообразно рассмотреть добавки нано- и микрокремнеземов (для завершения формирования кремнекислородных цепей), нано-глинозема для формирования соизмеримо-

го с кальциевым, кремне-(алюмо-) кислородного слоя. Нано-глинозем можно использовать как в виде соответствующего золя, так и в виде продуктов гидратации алюминатов кальция.

Последний прием имеет ряд особенностей, главная из которых заключается в поэтапном формировании всё более основных гидроалюминатов кальция со все большим выделением геля Al(OH)<sub>3</sub>. Это видно из реакций гидратации минералов глиноземистого цемента и высокоглиноземистого шлака [12-15]:



Выделяющийся гель глинозема Al(OH)<sub>3</sub>, помимо возможного участия в построении кремне-(алюмо-) кислородного слоя фазы C-S-H, является «контактно-активным», т.е. при прессовании он обеспечивает получение прочного камня.

Использование алюминатов кальция для получения прочного камня таит в себе опасность сбросов прочности при переходе гексагональных гидроалюминатов кальция (CAH<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>) в кубический C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, т.к. при этом объем твердой фазы уменьшается на 52 %. Такие переходы гидратов могут замедленно протекать десятилетиями при пониженных температурах или за дни, часы и минуты при повышенных температурах и повышенной щелочности системы.

Однако прессование таких композиций позволяет получить камень высокой прочности [16]. Это, вероятно, объясняется устранением возникающей пористости при переходе гексагональных гидратов в кубический.

Таким образом, для усиления контактной прочности цементной фазы C-S-H, целесообразно рассматривать такие добавки как портландит, нано-кремнезем и нано-глинозем.

**Материалы и методы.** Цементную фазу C-S-H синтезировали из оксида кальция и кремнезема (кремневая кислота безводная по ГОСТ 9428) с содержанием основных веществ не менее 98 %. Смеси указанных компонентов в различных мольных отношениях (CaO:SiO<sub>2</sub> = 0,5; 1,0; 1,5) усредняли помолотом в фарфоровой шаро-

вой мельнице, затворяли дистиллированной водой и в закрытых полиэтиленовых емкостях гидратировали при температуре 40 °С до полного перехода CaO в Ca(OH)<sub>2</sub>. Из «гашеных» смесей при 20 МПа прессовали цилиндры высотой и диаметром около 50 мм, которые, в соответствии с диаграммой состояния CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, пропаривали при температуре 80 °С до полного усвоения CaO для получения фазы С-S-H той или иной основности. Твердые добавки в виде портландита или алюминатов кальция в виде глиноземистого цемента или высокоглиноземистого шлака по ТУ 14-00186482-048-03 (таблица 1) усредняли в фарфоровой мельнице. Золи кремнезема и глинозема вводили путем затворения. Использовался золь кремнезема с концентрацией

Таблица 1 – Химический состав высокоглиноземистого шлака

Марка	Химический состав, %							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> + FeO	MgO	C
	класс А	класс Б	класс А	класс Б				
	не менее				в пределах	не более		
КВЦ-75	75,0	73,0	17,6	19,0	0,2-2,5	1,5	3,0	0,15
КВЦ-70	70,0	68,0	19,5	22,0	0,2-2,5	2,0	4,0	0,15

### Результаты и их обсуждение.

Ранее нами было показано [17], что прочность прессованного камня из синтезированной описанным выше методом фазы С-S-H увеличивается с ростом удельного давления прессования, временем нормального выдерживания прессовок, увеличением дозировки в смеси с ней портландита и мало зависит от основности этой фазы. Максимальные значения прочности достигаются в суточном возрасте 10 МПа, в 28-суточном – 20-23 МПа.

Добавление к смеси фаз С-S-H и 15 % портландита кремнезоля в количестве 4 % (по твердому) повышает суточную прочность прессованного камня в 1,5 раза до 15 МПа, а 28-суточную в 1,2-1,4 раза до 28 МПа. Действие других добавок показано в таблице 2. Типичный вид зависимости прочности от дозировки ВГШ и основности С-S-H приведен на рисунке 1.

Таблица 2 – Прочность прессованных образцов из фазы С-S-H с добавками

Но мер состава	Минеральная добавка	Прочность образцов МПа, через (сут), при давлении прессования			
		1 сутки		28 суток	
		20 МПа	100 МПа	20 МПа	100 МПа
1	нет	2	8-10	4	20
2	Ca(OH) <sub>2</sub> (10 – 30%)	4	10	10	22
3	Кремнезоль	4	15	8	28
4	Алюмозоль	2	5	4	12
5	ВГШ (10 – 30%)	12	18	20	36

Добавление алюмозоля в указанную смесь гидратных фаз не показало увеличение прочности. В то же время добавка высокоглиноземистого шлака (ВГШ) значительно повышает прочность прессованного камня до 34 МПа (рисунок 1). При этом наблюдается квадратическая (экспоненциальная) зависимость роста прочности с дозировкой ВГШ. Так же отмечается саморазогрев прессовок до высоких температур (рисунок 2), что

SiO<sub>2</sub> в 30% с размером частиц 30-50 нанометров и золь глинозема концентрацией в 15 % и размером частиц около 80 нм. Подготовленные смеси С-S-H с добавками затворялись (при необходимости) дистиллированной водой до формовочной влажности 10-12 % и прессовались при удельном давлении 20-100 МПа с получением образцов-цилиндров диаметром и высотой 50×50 или 35×35 мм. Образцы испытывались на прочность при сжатии сразу после прессования или после нормального выдерживания при 1-28 сутках. По полученным результатам строились соответствующие статистические математические модели.

должно приводить к повышенной скорости гидратации и быстрой перестройки гидроалюминатов в сторону кубического.

$$R = (-3,64) \cdot C/S^2 + (0,01) \cdot \text{ВГШ}^2 + (0,21) \cdot C/S \cdot \text{ВГШ} + (23,80)$$

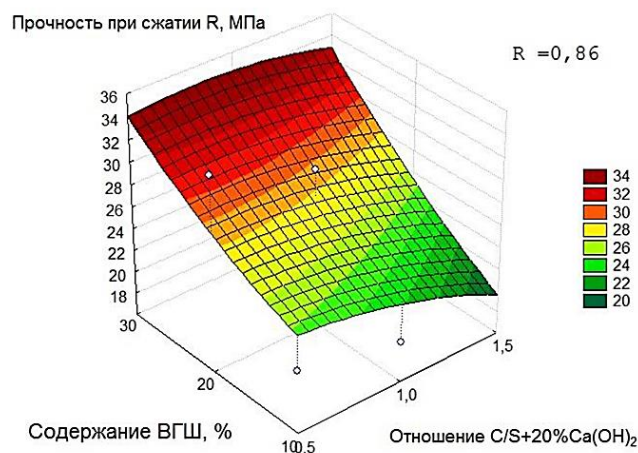
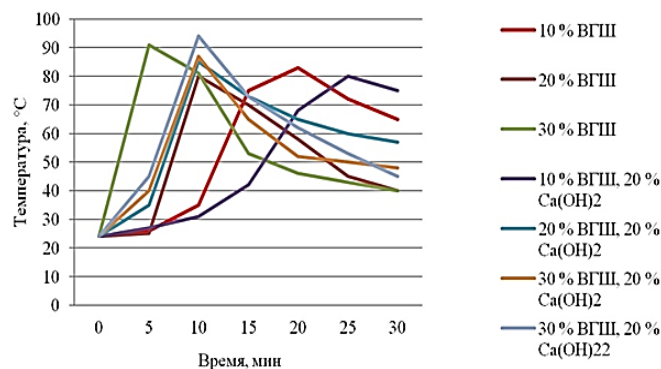
Рисунок 1 – Зависимость прочности при сжатии камня из С-S-H + 15% портландита от содержания ВГШ и от соотношения CaO/SiO<sub>2</sub> при давлении прессования 80 МПа после 28 суток нормального твердения.

Рисунок 2 – Развитие температуры в образцах из С-S-H с добавками после прессования при 80 МПа

Поскольку гидратация алюминатов кальция сопровождается выделением геля глинозема  $Al(OH)_3$ , то можно предположить, что повышение прочности также связано с его образованием, т.к. гель глинозема является высокодисперсной системой с развитой поверхностью и может значительно повысить контактную прочность камня. Предложенный механизм упрочнения камня из С-S-H и портландита с добавкой ВГШ подтверждают данные термического анализа гидратированной композиции «портландцемент + ВГШ» (рисунок 3).

Из данных термического анализа видно, что камень в повышенном количестве содержит гексагональные гидраты АFm-фазы (эндоэффект при 191 °С), кубиче-

ский  $C_3AH_6$  (эндоэффект при 321 °С) и гель  $Al(OH)_3$  – эндоэффект при 293 °С.

Проведенное дополнительное исследование по влиянию синтезированного гидрата  $C_3AH_6$  на контактную прочность С-S-H не показало его участия в увеличении прочности прессованного камня.

Таким образом, исследование контактной прочности цементной фазы С-S-H показывает, что она повышается за счет применения добавок портландита, кремнезоля и особенно – высокоглиноземистого шлака, содержащего низкоосновные алюминаты кальция ( $CA_2$  и  $CA_6$ ), в процессе гидратации которых в повышенных количествах образуется гель  $Al(OH)_3$ .

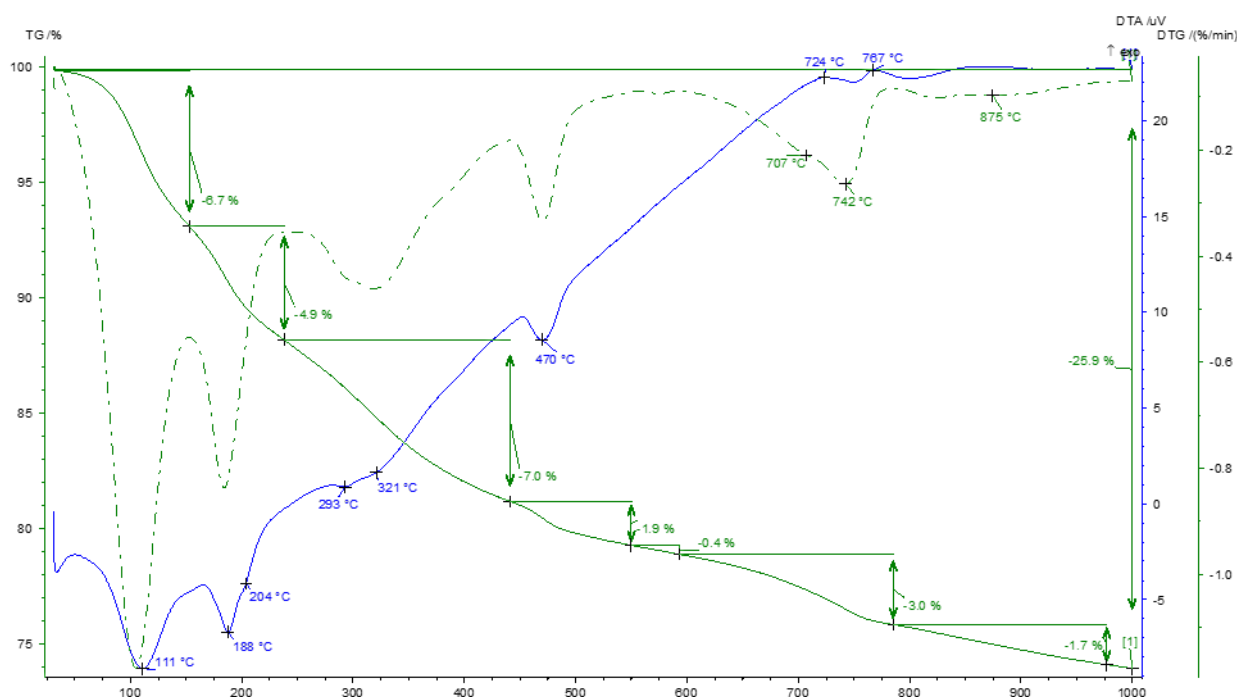


Рисунок 3 – Термограмма продуктов гидратации цементного камня с добавкой 20 % ВГШ

### Основные выводы

1. Контактные конденсационные свойства фазы С-S-H возрастают с уменьшением ее основности, особенно в более поздние периоды отверждения. Высокое давление сжатия (80–100 МПа) обеспечивает высокую прочность образцов.

2. Добавление портландита к гидросиликатам кальция С-S-H повышает прочность искусственного камня в сопоставимых условиях в 1,3-1,5 раза.

3. Добавки оксида алюминия в виде золя оксида алюминия увеличивают контактную прочность камня С-S-H

### Литература:

1. Soroka I., Sereda P.J. The structure of cement-stone // Proceedings of the Fifth International Symposium of the Chemistry of Cement. Tokio, 1968. Part III. Vol. III. Pp. 67–73.
2. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф. Свойства дисперсных продуктов гидратации цемента // Доклады и выступления Шестого Международного конгресса по химии цемента. – Москва: Стройиздат, 1976. Т. 2. Кн. 1. С. 90–94.
3. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Максун С.Е. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. – Киев: Вища школа, 1991. – 243 с

в 1,7 раза. Это объясняется особым поведением гидроалюминатов кальция.

4. Добавление высокоглиноземистого шлака повышает прочность материала с содержанием 30%: до 12–15 МПа в ранние периоды и до 34 МПа в более поздние периоды упрочнения. Это связано с образованием геля  $Al(OH)_3$  в процессе гидратации такой композиции, несмотря на быстрое образование кубического  $C_3AH_6$  в таких условиях.

### References:

1. Soroka I., Sereda P.J. The structure of cement-stone // Proceedings of the Fifth International Symposium of the Chemistry of Cement. Tokio, 1968. Part III. Vol. III. Pp. 67–73.
2. Gluhovskij V.D., Runova R.F. Svojstva dispersnyh produktov gidratatsii cementa [Properties of dispersed products of cement hydration] // Shestoj Mezhdunarodnyj kongress po himii cementa. Moskva: Strojizdat, 1976. T. 2. Kn. 1. Pp. 90–94. (rus)
3. Gluhovskij V.D., Runova R.F., Maksunov S.E. Vyazhushchie i kompozicionnye materialy kontaktnogo tverdeniya [Binding and composite materials of contact hardening]. – Kiev: Vishcha shkola, 1991. – 243 s. (rus)

4. Чернышов Е.М., Потамоснева Н.Д. Искусственный камень на основе кристаллизации порландита // Современные проблемы строительного материаловедения. Академические чтения РААСН: материалы Междунар. конференции. – Самара, 1995. – С. 20–21.
5. Степанова М. П. Наноструктурные порландито-алюмосиликатные контактно-конденсационные системы твердения и композиты на их основе // Вестник МГСУ. 2013. № 2. С. 114–122.
6. Wang S. et al. Influence of drying conditions on the contact-hardening behaviors of calcium silicate hydrate powder // Construction and Building Materials. 2017. Vol. 136. Pp. 465-473.
7. Рамачандран, Фельдман Р., Бодуэн. Дж.В. Наука о бетоне. Физико-химическое бетоноведение. – Москва: Стройиздат, 1986. – 278 с.
8. Овчаренко Г.И., Назаров Д.М., Викторов А.В. Переработка растворной части бетонного лома // Эффективные рецептуры и технологии в строительном материаловедении: сборник Международной научно-технической конференции. – Новосибирск, 2017. – С. 224-227.
9. Овчаренко Г.И., Викторов А.В., Дорофеев А.А., Пупынин М.Г. Материалы и конструкции контактного твердения из бетонного лома (часть 1) // Ползуновский альманах. 2017. № 2. С. 201-203.
10. Aslam Kunhi Mohamed, Sandra Galmarini, Steve Parker, Karen Scrivener, Paul Bowen. Atomic structure of Calcium Silicate Hydrate // Calcium-Silicate Hydrates Containing Aluminium: CASH II. 2018. Pp. 20
11. Lothenbach B., Nonat A. Calcium silicate hydrates: solid and liquid phase composition // Cement and Concrete Research. 2015. Vol. 78. Pp. 57-70.
12. Richardson I. G. The nature of CSH in hardened cements // Cement and concrete research. – 1999. Vol. 29. Vol. 8. Pp. 1131-1147.
13. Румянцев П.Ф., Хотимченко В.С., Никущенко В.М. Гидратация алюминатов кальция. Л.: Изд-во «Наука», 1974. 80 с.
14. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. – М.: Стройиздат, 1986. – 208 с.
15. Абзаев Ю.А., Саркисов Ю.С., Кузнецова Т.В., Самченко С.В., Клопотов А.А., Клопотов В.Д., Афанасьев Д.А. Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция // Инженерно-строительный журнал. 2014. №3. С. 56-62
16. Пашенко А.А., Чистяков В.В., Мясникова Е.А., Абакумова Л.Д. Гидратация и твердение в системе «глиноземистый цемент - порландцемент» при прессовании // Цемент. 1990. № 9. С.16-18.
17. Овчаренко Г.И., Садрашева А.О., Викторов А.В. Контактно-конденсационные свойства гидратных фаз цементного камня // Труды Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (Сибстрин). 2017. Т. 20. № 2 (65). С. 141-149.
4. Chernyshov E.M., Potamoshneva N.D. Iskustvennyj kamen' na osnove kristallizacii portlandita [Portlandite-based artificial stone] // Sovremennye problemy stroitel'nogo materialovedeniya. Akademicheskie chteniya RAASN: materialy Mezhdunar. konferencii. Samara, 1995. Pp. 20–21. (rus)
5. Stepanova M.P. Nanostrukturnye portlandito-alyumosilikatnye kontaktno-kondensacionnye sistemy tverdeniya i kompozity na ih osnove [Nanostructured portlandite-aluminosilicate contact-condensation curing systems and composites based on them] // Vestnik MGSU. 2013. No 2. Pp. 114–122. (rus)
6. Wang S. et al. Influence of drying conditions on the contact-hardening behaviors of calcium silicate hydrate powder // Construction and Building Materials. 2017. Vol. 136. Pp. 465-473.
7. Ramachandran, Fel'dman R., Boduen. Dzh.V. Nauka o betone. Fiziiko-himicheskoe betonovedenie [The science of concrete. Physico-chemical Concrete Science]. – Moskva: Strojizdat, 1986. – 278 s. (rus)
8. Ovcharenko G.I., Nazarov D.M., Viktorov A.V. Pererabotka rastvornoj chasti betonogo loma [Recycling of the mortar part of concrete scrap] // EHeffektivnye receptury i tekhnologii v stroitel'nom materialovedenii: sbornik Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnichejskoj konferencii. Novosibirskij gosudarstvennyj agrarnyj universitet. 2017. Pp. 224-227. (rus)
9. Ovcharenko G.I., Viktorov A.V., Dorofeev A.A., Pupynin M.G. Materialy i konstrukcii kontaktnogo tverdeniya iz betonogo loma (chast' 1) [Contact hardening materials and structures from concrete scrap (part 1)] // Polzunovskij al'manah. 2017. No. 2. Pp. 201-203. (rus)
10. Aslam Kunhi Mohamed, Sandra Galmarini, Steve Parker, Karen Scrivener, Paul Bowen. Atomic structure of Calcium Silicate Hydrate // Calcium-Silicate Hydrates Containing Aluminium: CASH II. 2018. Pp. 20
11. Lothenbach B., Nonat A. Calcium silicate hydrates solid and liquid phase composition // Cement and Concrete Research. 2015. Vol. 78. Pp. 57-70.
12. Richardson I. G. The nature of CSH in hardened cements // Cement and concrete research. – 1999. Vol. 29. Vol. 8. Pp. 1131-1147. (rus)
13. Rummyancev P.F., Hotimchenko V.S., Nikushchenko V.M. Gidrataciya alyuminatov kal'ciya [Calcium Aluminates Hydration]. – L.: Izd-vo «Nauka», 1974. – 80 s. (rus)
14. Kuznecova T.V. Alyuminatnye i sul'foalyuminatnye cement [Aluminate and sulfoaluminate cements]. – M.: Strojizdat, 1986. – 208 s. (rus)
15. Abzaev Yu.A., Sarkisov Yu.S., Kuznetsova T.V., Samchenko S.V., Klopotov A.A., Klopotov V.D., Afanasyev D.S. Analysis of structural-phase state of monoaluminate calcium // Magazine of Civil Engineering. 2014. No. 3. Pp. 56-62. (rus)
16. Pashchenko A.A., CHistyakov V.V., Myasnikova E.A., Abakumova L.D. Gidrataciya i tverdenie v sisteme «glinozemistyj cement - portlandcement» pri pressovanii [Hydration and hardening in the system "alumina cement - portland cement" during pressing] // Cement. 1990. No. 9. Pp.16-18. (rus)
17. Ovcharenko G.I., Sadrasheva A.O., Viktorov A.V. Kontaktno-kondensacionnye svojstva gidratnyh faz cementnogo kamnya [Contact-condensation properties of hydrated phases of cement stone] // Trudy Novosibirskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta (Sibstrin). 2017. T. 20. No. 2 (65). Pp. 141-149. (rus)

---

**Научно-исследовательская работа выполнена в рамках гранта РФФИ 18-43-220005**

**Овчаренко Геннадий Иванович** – доктор технических наук, профессор, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия, *E-mail* [egogo1980@mail.ru](mailto:egogo1980@mail.ru)

**Ибе Екатерина Евгеньевна** – кандидат технических наук, доцент, Хакасский технический институт – филиал ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Абакан, Россия, *E-mail* [Katerina.ibe@mail.ru](mailto:Katerina.ibe@mail.ru)

**Садрашева Айжана Олеговна** – аспирант, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия

**Викторов Артем Владимирович** – аспирант, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия