

Шошин Е.А., канд. техн. наук, доц.,
Поляков А.В., канд. техн. наук, доц.
Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина
Буров А.М., вед. инж.
Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, г. Саратов

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ НАНОСТРУКТУРЫ C-S-H-ФАЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В ПРОЦЕССЕ ДЕКАЛЬЦИНАЦИИ

Shoshin234@mail.ru

Методами РФА и ПЭМ исследованы изменения наноструктуры C-S-H -фаз модифицированного цементного камня в процессе декальцинации цементной системы. Обнаружено, что характер адсорбционных взаимодействий ОН-содержащих органических соединений с гелевыми фазами влияет как на фазовый состав продуктов разрушения гелевых фаз, так и характер изменений структуры C-S-H-фаз.

Ключевые слова: модифицированный цементный камень, сахароза, поливиниловый спирт, наноструктура C-S-H-фазы, декальцинация, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия.

Вопросам изучения структуры и свойств цементного геля (C-S-H(I)-фазы) посвящено большое количество работ. Среди наиболее цитируемых работ можно отметить [1–6 и др.], где методами ЯМР, ИК-спектроскопии исследовалась структура цементного геля. На основании, в частности, и этих данных сформировалась модель, представляющая наноструктуру цементного геля как систему

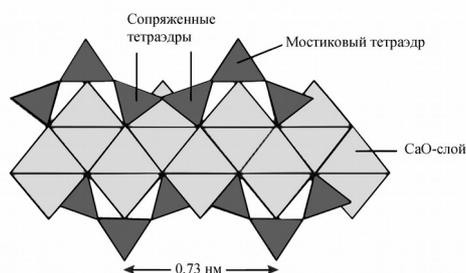


Рис. 1. Структура элементарного слоя C-S-H-геля.

Исследования, проведенные авторами [9, 10], показали, что между силикатными фрагментами могут адсорбироваться органические агенты по схеме (рис. 3). Иными словами, в наноструктуре цементного геля присутствуют участки поверхности, сильно дифференцированные по химической/адсорбционной активности. Присутствующие в системе органические вещества могут участвовать в специфической адсорбции, меняя свойства поверхности и наноструктуры CSH-геля в целом.

Для исследования влияния адсорбированных органических агентов на структурную изменчивость C-S-H -фазы была

слоев гидроокиси кальция, на поверхностях которых расположены кремнекислородные тетраэдрические структуры различной степени полимеризации. Эти силикатные структуры носят островной характер и состоят из двух типов кремнекислородных тетраэдров – сопряженных и мостиковых (рис. 1) [1, 7, 8], что, в общем виде, соответствует дефектной структуре тоберморита (рис. 2).

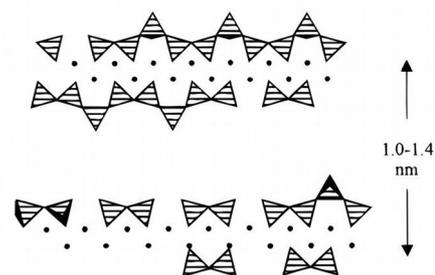


Рис. 2. Характерные структурные дефекты тоберморита

выбрана реакция декальцинации, хорошо изученная на примере карбонизации цементного камня и синтетического тоберморита CO_2 воздуха [11, 12].

Согласно указанным исследованиям, процесс декальцинации начинается с разрушения сопряженных кремнекислородных тетраэдров [11], а по мере развития реакции происходит декальцинация кремнекислородных фрагментов с большей длиной цепи до полного удаления межслоевых ионов Ca^{2+} , входящих в состав дефектных фрагментов силикатных цепочек [12]. По мере удаления кальция из структуры C-S-H-фазы Ca/Si-отношение снижается вплоть

до 0,67 – в этом случае ионы кальция присутствуют в основных слоях, зажатых между бесконечными цепочками силикатных тетраэдров. Полная декальцинация C–S–H-структуры сопровождается ее распадом с образованием карбоната кальция и гидратированной аморфной кремнеземистой фазы. По мере развития процесса декальцинации в составе последней

фиксируются сначала $(\text{SiO})_3\text{Si-OH}$, и/или $(\text{SiO})_3\text{Si}-\frac{1}{2}\text{Ca}$ фрагменты, а затем полностью сконденсированные $(\text{SiO})_4\text{Si}$ фрагменты. Учитывая описанный выше механизм декальцинации, представляло интерес изучить влияние органических веществ, способных к специфической адсорбции, на процессы декальцинации.

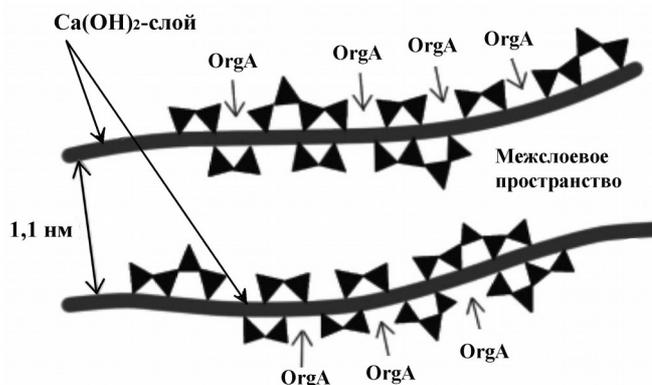


Рис. 3. Схема адсорбции органических агентов (OrgA) на поверхности CSH-геля

Реакция карбонизации исследовалась на образцах цементного камня, модифицированного сахарозой (2 %) и поливиниловым спиртом (ПВС) (0,1 % от массы вяжущего). Такой выбор органических агентов объясняется, с одной стороны, присутствием в молекулах обоих веществ большого числа ОН-групп, необходимых для образования водородных связей с поверхностями гидросиликатов (специфические взаимодействия), а с другой стороны, уникальной способностью сахарозы образовывать с силикатной поверхностью мультимолекулярные адсорбционные слои с высокой экранирующей способностью [13]. Последнее обуславливает значительное замедление процессов гидратации цемента, причем замедляющее действие наиболее сильно проявляется в отношении алито-белитовой фазы. Для компенсации замедляющего эффекта процесс гидратации модифицированного углеводами цемента был проведен в условиях

помола, позволяющего механически удалять адсорбционные оболочки. Для исключения эффектов стеснения, способных повлиять на морфологию гидратных новообразований, помол проводился при высоком $V/\Pi=4,0$.

Для приготовления суспензий использовалась дистиллированная вода и цемент

ЦЕМ П/В-Ш 32,5 Н ОАО «Вольскцемент»; измельчение проводилось в планетарной мельнице МП/0,5×4 при частоте вращения стакана 280–300 об/мин в течение 2 часов.

Морфология наночастиц контролировалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) CarlZeiss Libra 120. Подготовка образцов для ПЭМ проводилась по схеме, включающей обработку модифицированной силикатной суспензии в ультразвуковом дезинтеграторе (УЗУМИ-05, Трима, Россия) в течение 60 с. Твердая фаза полученной суспензии отделялась и наносилась на полимерную подложку.

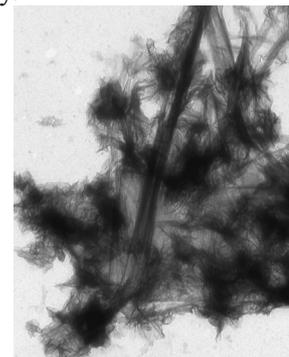
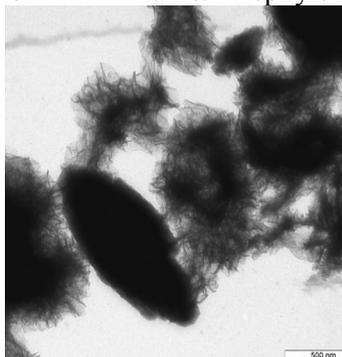
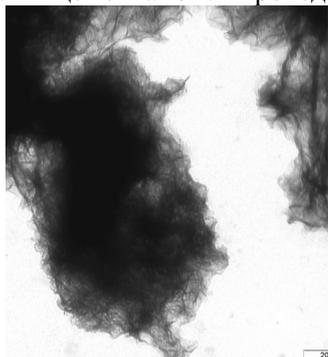
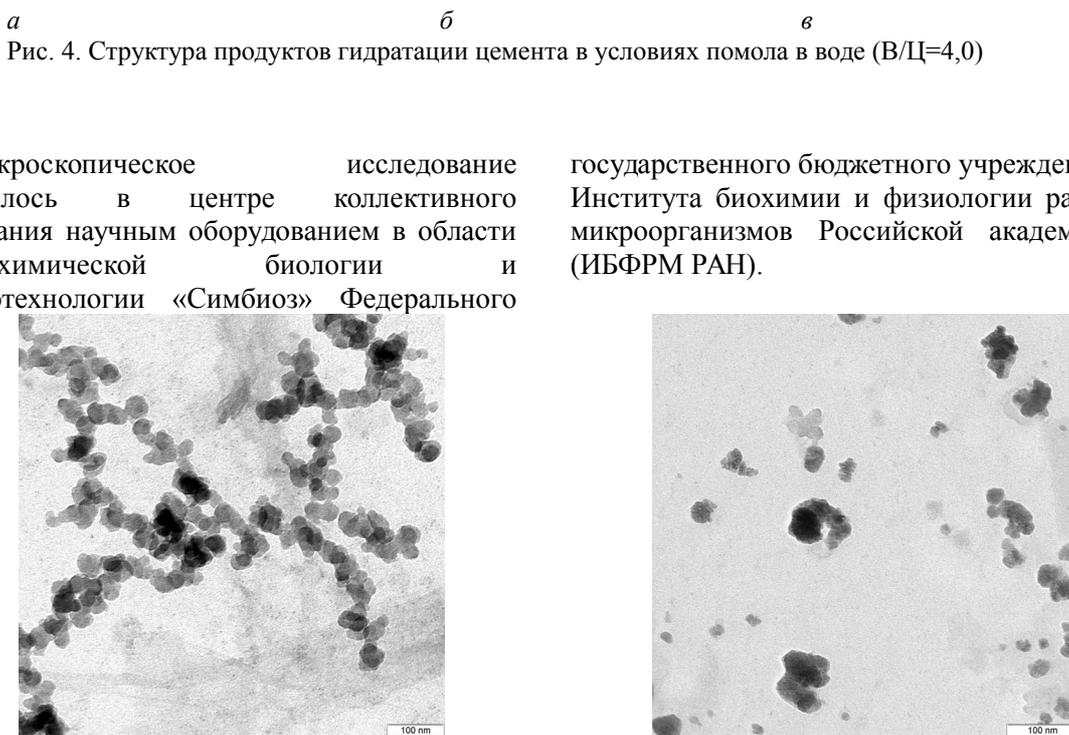


Рис. 4. Структура продуктов гидратации цемента в условиях помола в воде (В/Ц=4,0)



Микроскопическое исследование проводилось в центре коллективного пользования научным оборудованием в области физико-химической биологии и нанобиотехнологии «Симбиоз» Федерального

государственного бюджетного учреждения науки Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук (ИБФРМ РАН).

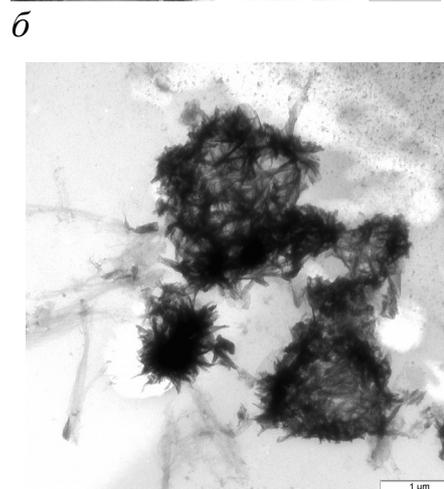
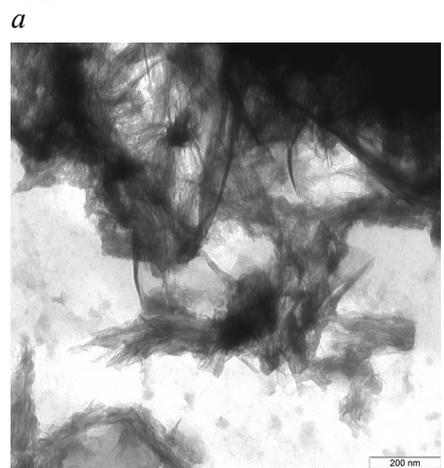


Рис. 5. Структура продуктов гидратации цемента, в условиях помола в растворе ПВС (В/Ц=4,0)

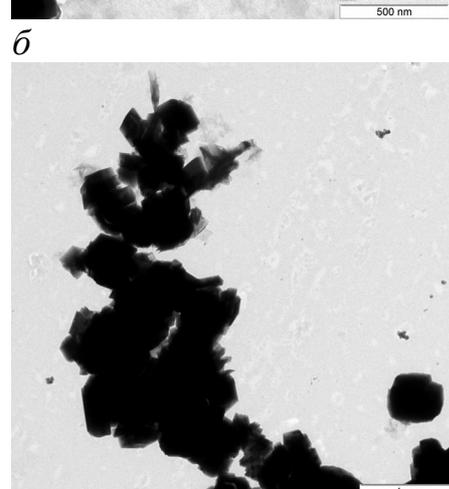
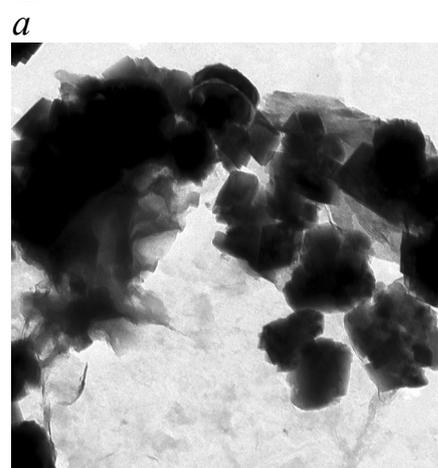


Рис. 6. Структура продуктов декальцинации цементной суспензии, модифицированной ПВС

Рентгенофазовое исследование модифицированного цементного камня проводилось на оборудовании научно-образовательного центра по нанотехнологиям и наноматериалам СГТУ имени Гагарина Ю.А. с помощью рентгеновского дифрактометра ARLX'tra (медный анод ($\lambda(\text{Cu K}\alpha 1) = 1.541 \text{ \AA}$), параметры съемки: напряжение 40 кВ и ток 40 мА).

Декальцинация полученных модифицированных цементных суспензий проводилась путем обработки последних раствором Na_2CO_3 в течение 24 часов. Концентрация Na_2CO_3 выбиралась на основании данных титриметрического анализа образцов цементных суспензий на содержание Ca^{2+} и составила 25 % от массы исходного вяжущего.

Обработанные карбонатом натрия суспензии промывались дистиллированной водой до полного удаления Na_2CO_3 , и затем обезвоживались путем промывки ацетоном.

Анализ микроснимков показывает, что присутствие в водной фазе ПВС незначительно влияет на характер продуктов гидратации: как в контрольном, так и в модифицированном образцах (рис. 4, 5) формируется войлочная структура цементного геля, в модифицированном образце отмечается также присутствие рыхлых агрегатов из кремнеземистых наночастиц, характерных для цементных систем с более низким В/Ц (рис. 5, а) [14]. Обработка ПВС-модифицированного образца карбонатом натрия привела к разрушению войлочной структуры С–S–Н-фазы ПВС-модифицированного образца и образованию скоплений частиц кальцита

микронного размера (рис. 6 б, в), а также большого числа изолированных наночастиц силикатов с диаметром частиц в диапазоне 10–100 нм (рис. 6, а). На дифрактограммах немодифицированного образца (рис. 7) видно, что декальцинация цементного камня сопровождается резким увеличением содержания кальцита и образованием кварца – продукта глубокой декальцинации С–S–Н-фазы, что полностью соответствует результатам исследований [11,12], описанных выше. При этом присутствие гидроалюминатов и гидроферритов кальция в системе сохраняется (рис. 7, б). В то же время, декальцинация ПВС-модифицированной суспензии не приводит к образованию кварца и, одновременно, сопровождается исчезновением алюминатных и ферритных фаз, отмеченных выше (рис. 8, б). Такое поведение ПВС-модифицированной системы может быть объяснено интеркаляцией ПВС в межслойное пространство С–S–Н-фаз, характерной для таких полимеров, как поливинилацетат [15], поликарбоксилаты [16]. Разрыхление в результате интеркаляции полимера межслоевого пространства, по-видимому, облегчает выщелачивание не только кальция из структуры С-S-H-фаз, но и алюминия, который в отсутствие органических агентов прочно ассоциируется с силикатным каркасом [12]. В результате наблюдается глубокая деструкция ПВС-модифицированного образца с образованием аморфных силикатных наночастиц, компактизации которых препятствует присутствующий в системе ПВС.

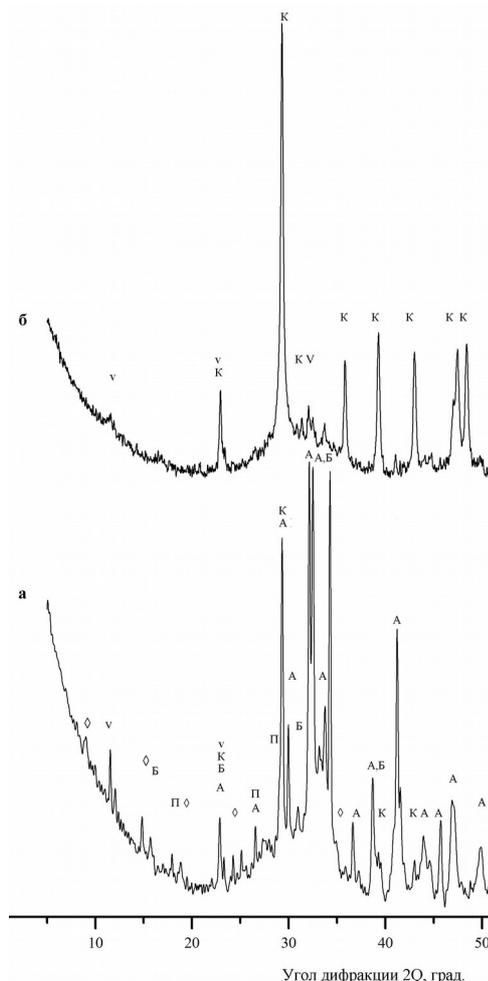
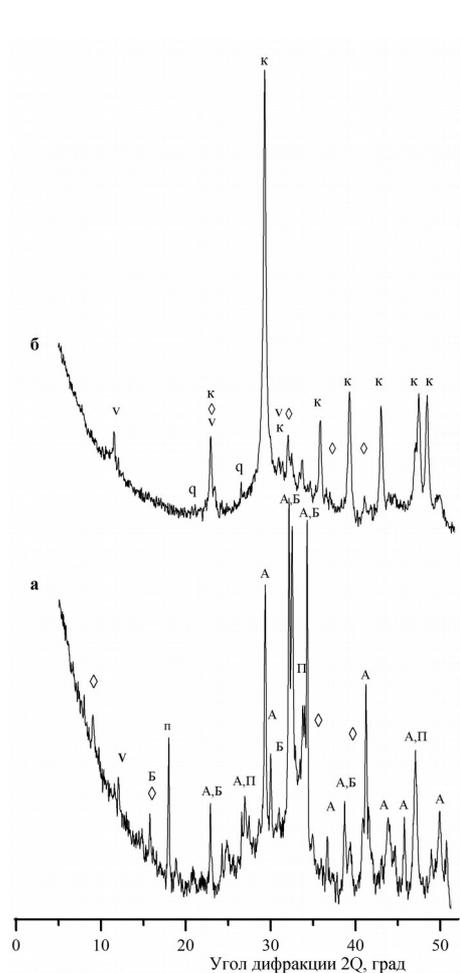


Рис. 7. Дифрактограммы немодифицированных образцов.

а – суспензия цемент/вода;

б – суспензия цемент/вода, обработанная

Na_2CO_3 .

Рис. 8. Дифрактограммы модифицированных образцов.

а – суспензия цемент/ПВС/вода;

б – суспензия цемент/ПВС/вода, обработанная

Na_2CO_3

к – кальцит [3-386]; v – $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [2-77]; п – портландит [4-733]; q – кварц [5-490];

◇ – $\text{Ca}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 25-27\text{H}_2\text{O}$ [19-223]; А – алит [11-593], Б – γ -белит [31-297].

Приводятся ссылки каталога [17].

Процесс декальцинации образца, модифицированного сахарозой кардинально отличается от декальцинации ПВС-модифицированного образца. Обработка Na_2CO_3 модифицированной сахарозой суспензии приводит к значительно большему образованию кварца, чем в контрольном составе (рис. 9, б), и кроме того, сохраняется присутствие портландита. На ПЭМ-снимках суспензий,

модифицированных сахарозой отчетливо видны признаки сохранения изначальной структуры гелевой фазы: тонкие нити (рис. 10, а) в процессе декальцинации полностью разрушаются, но агрегированные частицы (рис. 10, б), хотя и теряют в процессе декальцинации изначальную плотность, но сохраняют изначальную структуру (рис. 11, а).

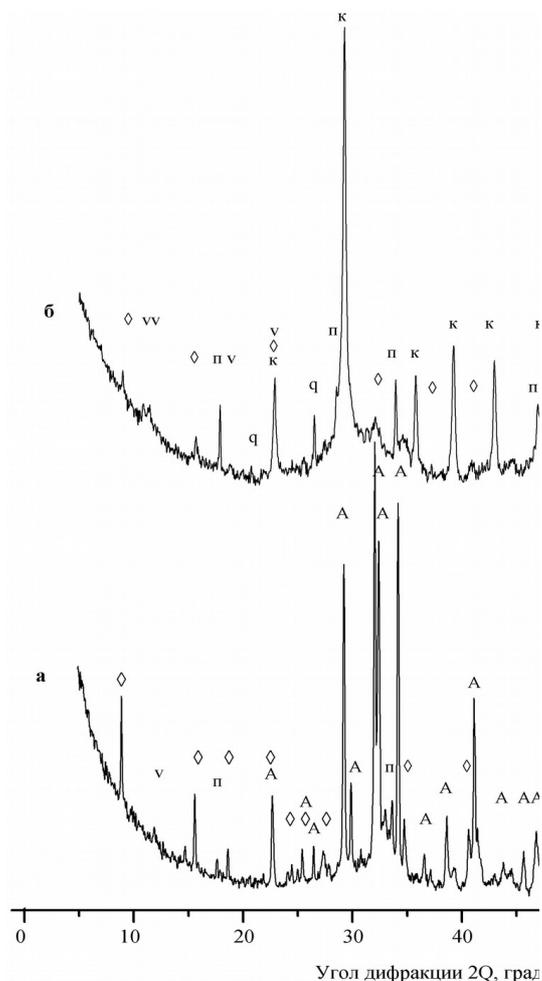
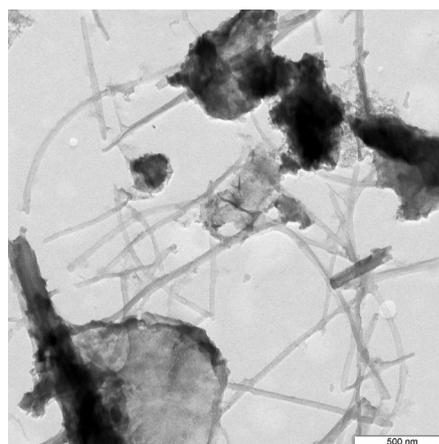
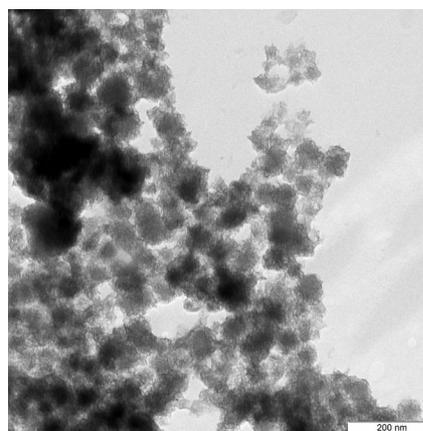


Рис. 9. Дифрактограммы модифицированных образцов.
 а – суспензия цемент/сахароза/вода.
 б – суспензия цемент/сахароза/вода, обработанная Na_2CO_3 .



а



б

Рис. 10. Структура продуктов гидратации цемента, в условиях помолы в растворе сахарозы (В/Ц=4,0).

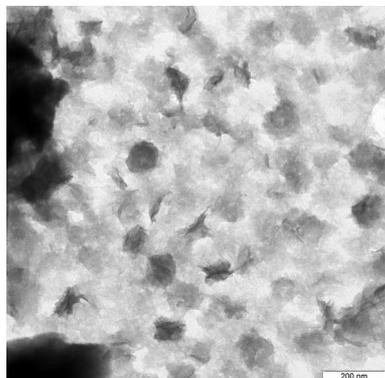
При этом рыхлые фрагменты с войлочной структурой в ходе обработки суспензии карбонатом натрия активно разрушаются – на снимке (рис. 11, б) отчетливо видно образование облака наночастиц диаметром до 10 нм вокруг разрушающихся нитей первичной гелевой структуры.

Таким образом, полученные данные вступают в кажущееся противоречие друг с другом: с одной стороны, в присутствии сахарозы декальцинация, по данным рентгенофазового анализа, усиливается (увеличивается содержание кварца в системе), а с другой стороны, присутствие портландита свидетельствует о замедлении процессов декальцинации. Данное противоречие объясняется адсорбцией сахарозы, приводящей к дифференциации поверхностей цементного геля по химической активности. Известно, что присутствие сахарозы увеличивает электрокинетический потенциал силикатных

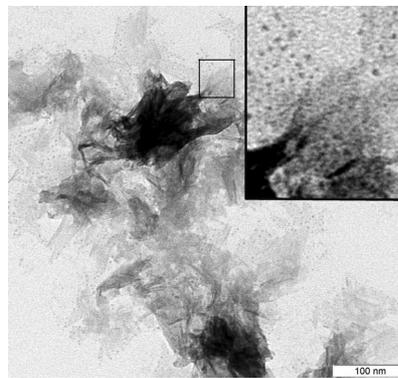
наночастиц и провоцирует их коагуляцию и уплотнение [18, 19]. В результате в модифицированной цементной суспензии к окончанию процесса помолы наравне с рыхлыми неуплотненными фрагментами С–S–Н-фазы (войлочная структура, рис. 10, а) присутствуют продукты ее компактизации (рис. 10, б). Уплотнение геля сопровождается снижением Ca/Si-отношения и ростом средней длины силикатных цепей, что, по-видимому, и способствует селективному развитию плотных адсорбционных оболочек сахарозы на продуктах компактизации геля. Последние, в результате, оказываются более защищенными к действию корродирующих агентов и декальцинация происходит по участкам СН-слоя, свободным от силикатных фрагментов. Выщелачивание Ca^{2+} снижает среднюю плотность продуктов компактизации геля, что и заметно на ПЭМ-снимках (рис. 11, а), но, в то же время, сохраняется защищенный адсорбционными

слоями силикатных каркас. Рыхлые, неуплотненные гелевые фазы, обладают относительно короткими силикатными цепями, которые не могут прочно фиксировать сахарозу в адсорбционных слоях, в результате чего она координируется с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, способствуя его вымыванию из гелевой структуры и карбонизации в растворе. Результатом

описанных процессов является активное разрушение рыхлых гелевых структур с образованием большого числа крупных частиц кальцита и наночастиц силикатов при сохранении продуктов более глубокой компактизации цементного геля и портландита, входящего в их структуру.



а



б

Рис. 11. Структура продуктов декальцинации цементной суспензии, модифицированной сахарозой.

Таким образом, характер взаимодействия адсорбата с С–S–Н -фазой определяет не только устойчивость последней в условиях реакции декальцинации, но и характер продуктов коррозии. ПВС, интеркалируя в межслоевое пространство С–S–Н -фазы, не только снижает устойчивость последней, но и препятствует агрегированию и полимеризации силикатных наночастиц. Сахароза, напротив, адсорбируется на силикатных поверхностях и при определенных условиях способна эффективно противостоять коррозионному действию CO_3^{2-} -иона.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Taylor H. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel // *J. Am. Ceram. Soc.* 1986. v. 69 (6). Pp. 464–467.
2. Tennis P. D., Jennings H. M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes // *Cement and Concrete Research*. 2000. №30. Pp. 855–863.
3. Jennings H.M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste // *Cement and Concrete Research*. 2000. №30. Pp. 101–116.
4. Chen J.J., Thomas J.J. Taylor. H.W., Jennings H. M. Solubility and structure of calcium silicate hydrate // *Cement and Concrete Research*. 2004. №34. Pp. 1499–1519.
5. Richardson I.G. The calcium silicate hydrates // *Cement and Concrete Research*. 2008. №38. Pp. 137–158.

6. Yu P., R. Kirkpatrick R.J., Poe B., McMillan P. F., Cong X. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. v. 82 (3). Pp. 742–748.

7. Cong X., Kirkpatrick R.J. ^{29}Si and ^{17}O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates // *Advanced Cement Based Materials*. 1996. №3. Pp. 133–143.

8. Cong X., Kirkpatrick R.J. ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate // *Advanced Cement Based Materials*. 1996. №3. Pp. 144–156.

9. Beaudoin J. J., Patarachao B., Raki L., Alizadeh R. Adsorption of methylene blue as a descriptor of C–S–H nanostructure // *Cement & Concrete Composites*. 2011. №33. Pp. 246–250.

10. Beaudoin J. J., Patarachao B., Raki L., Alizadeh R. The Interaction of Methylene Blue Dye with Calcium–Silicate–Hydrate // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. v.92. (1). Pp. 204–208.

11. Ikeda Y., Yasuike Y., Kumagai M., Park Y.-Y., Harada M., Tomiyasu H., Takashima Y. ^{29}Si MAS NMR Study on Structural Change of Silicate Anions with Carbonation of Synthetic 11Å Tobermorite // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1992. v.100. (9). Pp. 1098–1102.

12. Sevelsted T. F., Skibsted J. Carbonation of C–S–H and C–A–S–H samples studied by ^{13}C , ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy // *Cement and Concrete Research*. 2015. №71. Pp. 56–65.

13. Smith B. J., Rawal A., Funkhouser G. P., Roberts L. R., Gupta V., Israelachvili J. N., Chmelka B. F. Origins of saccharide-dependent

hydration at aluminate, silicate, and aluminosilicate surfaces // PNAS. 2011. vol. 108, no.22. Pp. 8949–8954.

14. Шошин Е.А., Былинкина Н.Н. Углеводы как инструмент управления структурой нанофазы цементного камня // Вестник БГТУ им. Шухова. 2015. №5. С. 52–57.

15. Matsuyama H., Young J. F. Intercalation of Polymers in Calcium Silicate Hydrate: A New Synthetic Approach to Biocomposites? // Chem. Mater. 1999. №11. Pp. 16–19.

16. Plank J., Zhimin D., Keller H., Hössle F., Seidl W. Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement //

Cement and Concrete Research. 2010. v. 40. Pp. 45–57.

17. Powder Diffraction File, Inorganic, JCPDS-Swartwore, Pennsylvania, USA – 1987.

18. Шошин Е. А., Широков А.А. Исследование электрокинетического потенциала модифицированных углеводами цементных паст на начальной стадии гидратации // Вестник БГТУ им. Шухова. 2015. №5. С. 235–240.

19. Шошин Е.А., Поляков А.В., Горшков Н.В., Былинкина Н.Н., Буров А.М. Соотношение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – сахараза как фактор влияния на морфологию аморфных гидросиликатов кальция. // Научное обозрение. 2015. №16. С. 168–179.

Shoshin E.A., Polyakov A.V., Burov A.M.

STUDY OF THE DEGRADATION OF THE NANOSTRUCTURE OF C-S-H-PHASES OF THE MODIFIED CEMENT STONE IN THE PROCESS OF DECALCIFICATION

Changes of the nanostructure of C-S-H-phase of the modified cement stone in the process of decalcification of the cement system were studied by XRay Diffracton and transmission electron microscopy. The nature of the adsorption interactions effect on the phase composition of products cement gel destruction and the nature of changes in the structure of C-S-H-phase

Key words: Modified cement stone, sucrose, polyvinyl alcohol, nanostructure of C-S-H phase, decalcification, x-ray diffraction analysis, electron microscopy examination.

Шошин Евгений Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов и технологии.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.

Адрес: Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

E-mail: Shoshin234@mail.ru

Поляков Андрей Владимирович, кандидат технических наук кафедры экспертизы и управления недвижимостью.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.

Адрес: Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77.

E-mail: polyakovsgtu@mail.ru

Буров Андрей Михайлович, ведущий инженер Центра Коллективного Пользования «Симбиоз».

Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН.

Адрес: 410012, г. Саратов, ул. Московская, 155, корп.1.

E-mail: Burov.anmi@gmail.com