

УДК 691.3

*Асп. М.Г. Салия, канд. техн. наук Т.А. Костюк  
(Харьковский национальный университет  
строительства и архитектуры),  
канд. техн. наук Ю.А. Спирин (Украинский  
научно-исследовательский институт  
огнеупоров им. А.С. Бережного),  
д-р техн. наук А.А. Плугин (УкрГАЗТ)*

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С ХИМИЧЕСКИМИ И МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ, ПОВЫШАЮЩИМИ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ И ВОДОНЕПРОНИЦАЕМОСТЬ**

**Введение.** Одним из наиболее доступных компонентов гидроизоляционных материалов является портландцемент. Гидроизоляционные материалы должны образовывать плотное и водонепроницаемое покрытие. Однако цементный камень склонен к образованию трещин вследствие усадки, а также от воздействия эксплуатационных динамических нагрузок. Поэтому задача

повышения его трещиностойкости и водонепроницаемости остается актуальной.

**Анализ предыдущих исследований.** В работах [1,2,3] были проведены исследования самоуплотнения состава и повышения его физико-механических характеристик за счет введения химических и минеральных добавок, в частности карбонатной добавки в виде отходов умягчения воды Харьковской ТЭЦ-5 и

стекловолокна. Предполагается, что химические добавки за счет синтеза дополнительных кристаллогидратов в порах цементного камня обеспечивают снижение пористости, а тонкодисперсная карбонатная добавка позволяет повысить плотность упаковки. Добавка стекловолокна обеспечивает изотропное микроармирование и самоуплотнение структуры за счет роста на поверхности волокон кристаллов типа кальцита и комплексных гидроалюминатов кальция. С помощью сканирующей электронной микроскопии подтверждено, что вводимые добавки обеспечили своеобразное

изотропное микроармирование цементного камня продуктами гидратации.

**Цель работы** – установление фазового состава продуктов гидратации цемента с химическими и минеральными добавками – карбонатной и стекловолокном.

**Методы исследований** – рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ. Исследовали образцы цементного камня, состав и свойства которого приведены в табл. 1. Рентгенограммы записывали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-1,5, термограммы – дерифатографа системы Паулик-Эрдеи.

Таблица 1

Состав и свойства цементного камня

№ образца	Расход компонентов, г						Прочность, МПа	
	цемент	вода	комплексная химическая добавка	карбонат кальция	стекловолокно	аэросил	при сжатии	при изгибе
5	100	20	–	–	–	–	–	–
4	100	21	–	10	–	–	42,8	4,9
1	100	22	5	–	0,1	–	44,1	5,5
2	100	23	5	10	0,1	0,1	44,7	6,2

**Результаты рентгенофазового анализа.** Рентгенограммы образцов представлены на рис. 1, результаты их анализа – в табл. 2.

На рентгенограмме образца №5 цементного камня без добавок присутствуют дифракционные максимумы: остатков клинкерных минералов  $C_3S$  и  $\beta-C_2S$  – 2,78; 2,74; 2,19; 1,937 Å; продуктов гидратации: портландита  $Ca(OH)_2$  – 4,92; 2,63 Å; этtringита  $3CaO \times Al_2O_3 \times 3CaSO_4 \times 32H_2O$  – 9,73; 5,60; 4,69; 3,67; 2,56 Å; продукта карбонизации портландита – кальцита

$CaCO_3$ : 3,86; 3,04; 2,09; 1,915; 1,877 Å. В малоугловой области рентгенограммы, кроме первого дифракционного максимума этtringита 9,73 Å, наблюдается один небольшой пик 11,95 Å, который находится вблизи первого максимума гидросиликата кальция  $CSH(I)$   $(0,8 \div 1,5)CaO \times SiO_2 \times (0,5 \div 2,5)H_2O$  12,5 Å или тоберморита  $5CaO \times 6SiO_2 \times 5H_2O$  11,3 Å, остальные максимумы которых совпадают с более сильными максимумами отмеченных выше минеральных фаз.

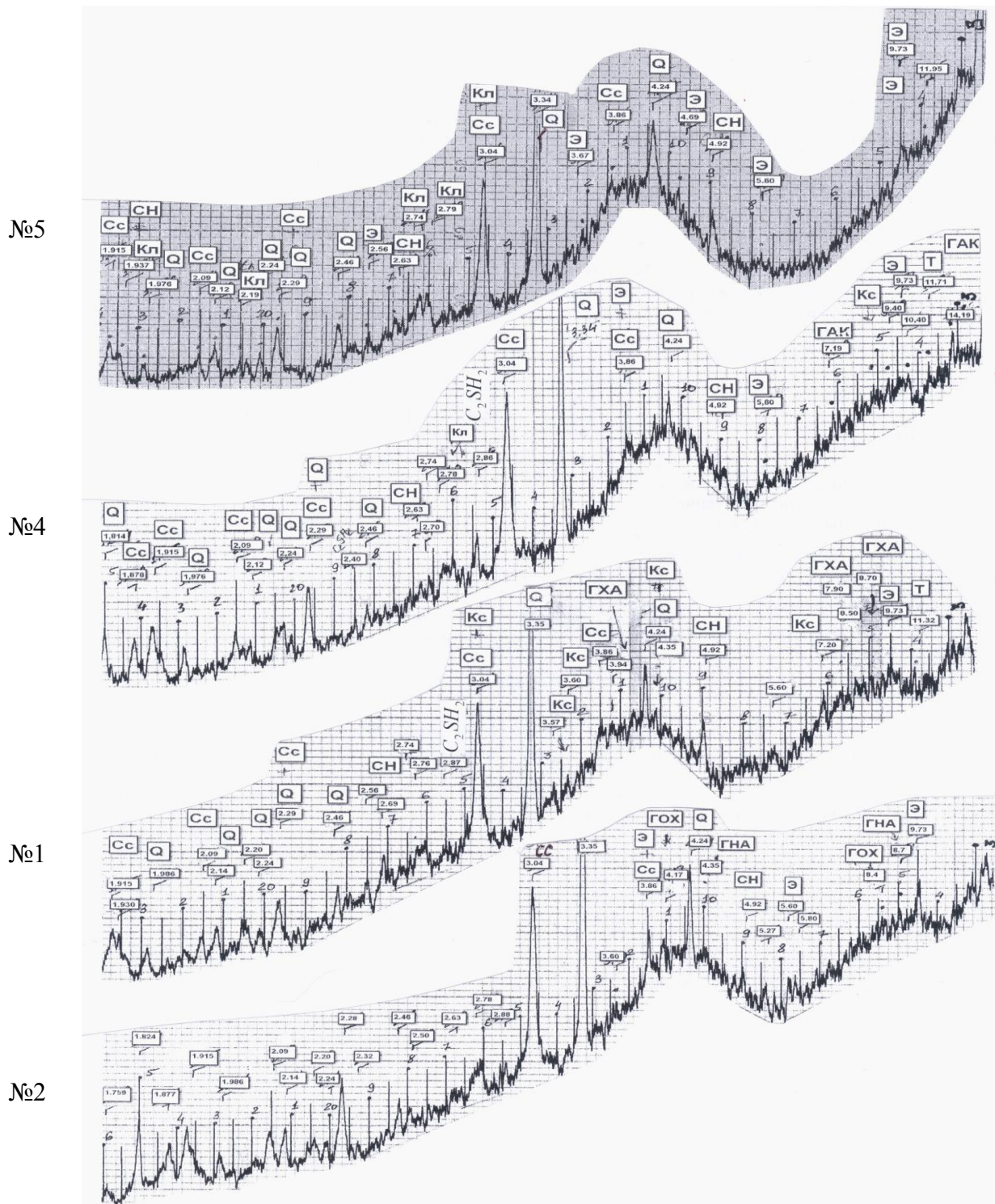


Рис. 1. Рентгенограммы образцов цементного камня: №5 – без добавок; №4 – с добавкой карбоната кальция; №1 – с комплексной химической добавкой и добавкой стекловолокна; №2 – с комплексной химической добавкой и добавками карбоната кальция, стекловолокна и аэросила; ГАК – гидроалюминат кальция, ГОХ – гидроксихлорид кальция, ГХА – гидрохлоралюминат кальция, ГНА – гидронитроалюминат кальция, СС – кальцит, Т – тоберморит, Кс – ксонотлит, СН – портландит, Э – этtringит, Q – кварц, Кл – клинкерные минералы C<sub>3</sub>S и β-C<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>SH<sub>2</sub> – гидросиликат кальция C<sub>2</sub>SH<sub>2</sub>

Результаты анализа рентгенограмм цементного камня

Минералы	№ 5 без добавок	№ 4 с добавкой карбоната кальция	№ 1 с добавками комплексной химической и стекловолокна	№ 2 с добавками комплексной химической, карбоната кальция, стекловолокна и аэросила
$C_3S$ ; $\beta$ - $C_2S$	2,78; 2,74; 2,19; 1,937	линии уменьшились	на том же уровне	на том же уровне
Портландит $Ca(OH)_2$	4,92; 2,63	линии уменьшились	линия 4,92 увеличилась	линия 4,92 и 2,63 уменьшились
Кальцит $CaCO_3$	3,86; 3,04; 2,09; 1,915; 1,877	линии увеличились	линия 3,04 увеличилась (но меньше, чем в № 4)	линии 3,04 и др. увеличились
Гидросиликат кальция $CSH(I)$ (12,5 Å)	11,95			
Тоберморит $C_5S_6H_5$ (11,3 Å)		11,7	11,3	
Ксонотлит $C_6S_6H$	–	–	8,5; 7,10; 3,6	
Гидросиликат кальция $C_2SH_2$	–	2,86; 2,40		
Гидроалюминат кальция $CAH_{10}$	–	14,3; 7,16		
Этtringит	9,73; 5,60; 4,69; 3,67; 2,56	линия 9,73 уменьшилась	линия 9,73 увеличилась	линии 9,73 и др. увеличились
Гидрокарбоалюминат кальция $3CaO \times Al_2O_3 \times 3CaCO_3 \times 32H_2O$	–	9,40	–	
Гидронитроалюминат кальция $CaO \times Al_2O_3 \times Ca(NO_3)_2 \times 10H_2O$	–	–	8,7; 4,35	8,7; 4,35
Гидрохлоралюминат кальция $3CaO \times Al_2O_3 \times CaCl_2 \times 10H_2O$	–	–	7,9; 3,94	
Гидроксихлорид кальция $3Ca(OH)_2 \times CaCl_2 \times 12H_2O$	–	–		9,58; 8,4

Рентгенограмма образца №4 цементного камня с добавкой карбоната кальция содержит дифракционные максимумы тех же минеральных фаз, что и в образце №5. Однако, судя по интенсивности дифракционных максимумов, в образце №4 больше кальцита, меньше остатков

глинкерных минералов и портландита. Первый наиболее сильный максимум этtringита 9,73 Å существенно меньше, чем на рентгенограмме образца №4, и рядом с ней появился пик 9,40 Å, принадлежащий, вероятно, гидрокарбоалюминату  $3CaO \times Al_2O_3 \times 3CaCO_3 \times 32H_2O$ ,

близкому по структуре к эттрингиту. В малоугловой области появились два четких дифракционных максимума 14,1 и 7,19 Å, которые близки к наиболее сильным максимумам гидроалюмината кальция  $CaO \times Al_2O_3 \times 10H_2O$  14,3 и 7,16 Å. Небольшой острый пик 11,7 Å можно отнести к тобермориту. Кроме того, на рентгенограмме наблюдаются максимумы 2,86 и 2,40 Å, присущие гидросиликату кальция типа  $C_2SH_2$ .

Рентгенограмма цементного камня с комплексной химической добавкой и добавкой стекловолокна (образец №1) сходна с рентгенограммами образцов № 4 и 5. Отличие заключается в больших по интенсивности дифракционных максимумах портландита 4,92 Å и эттрингита 9,73 Å. Содержание кальцита (3,04 Å) выше, чем в образце № 5, но ниже, чем в №4. В малоугловой области присутствуют четкие дифракционные максимумы, соответствующие гидросиликатам кальция типа тоберморита (11,3 Å) и ксонотлита (8,5; 7,10; 3,60 Å). Кроме них на рентгенограмме присутствуют два наиболее интенсивных максимума гидронитроалюмината кальция  $3CaO \times Al_2O_3 \times Ca(NO_3)_2 \times 10H_2O$  8,7 и 4,35 Å и два наиболее интенсивных максимума гидрохлоралюмината кальция  $3CaO \times Al_2O_3 \times CaCl_2 \times 10H_2O$  7,9 и 3,94 Å.

Рентгенограмма цементного камня с комплексной химической добавкой, добавками карбоната кальция, стекловолокна и аэросила (образец № 2) отличается большими по величине максимумами кальцита 3,04 Å и др. и эттрингита 9,73 Å и др., что свидетельствует о большем содержании этих минеральных фаз в цементном камне по сравнению с тремя предыдущими образцами. Содержание портландита (4,92 и 2,63 Å) несколько меньше. В малоугловой

области также присутствуют небольшие дифракционные максимумы гидронитроалюмината кальция 8,7 и 4,35 Å. Небольшой пик 8,4 Å, вероятно, относится к гидрооксихлориду кальция  $3Ca(OH)_2 \times CaCl_2 \times 12H_2O$ , второй по интенсивности пик 9,58 Å которого может накладываться на наиболее интенсивный максимум эттрингита 9,73 Å.

**Результаты дифференциально-термического анализа.** Термограммы образцов представлены на рис. 2. Анализ терморграмм показывает, что для всех образцов на кривой ДТА регистрируются следующие эффекты.

Широкий эндоэффект (-)150 °С представляет собой суммарный эффект от удаления адсорбционной воды и дегидратации эттрингита. Также здесь может накладываться дегидратация гидросиликата кальция типа  $C_2SH_2$  и тоберморита, гидрохлоралюмината кальция, гидронитроалюмината кальция, гидрооксихлорида кальция и других гидратных соединений.

Эндоэффект (-)490 °С соответствует дегидратации портландита, а эндоэффект (-)790÷800 °С – декарбонизации кальцита, однако в этой области могут присутствовать эндоэффекты, связанные с дегидратацией гидросиликатов кальция типа ксонотлита (-)775÷800 °С.

В целом результаты дифференциально-термического анализа подтверждают результаты рентгенофазового анализа по фазовому составу и соотношению минеральных фаз исследуемых проб цементного камня. Однозначно подтверждается наименьшее содержание кальцита в образце № 5 без добавок и наибольшее – в образце № 4 с добавкой карбоната кальция.



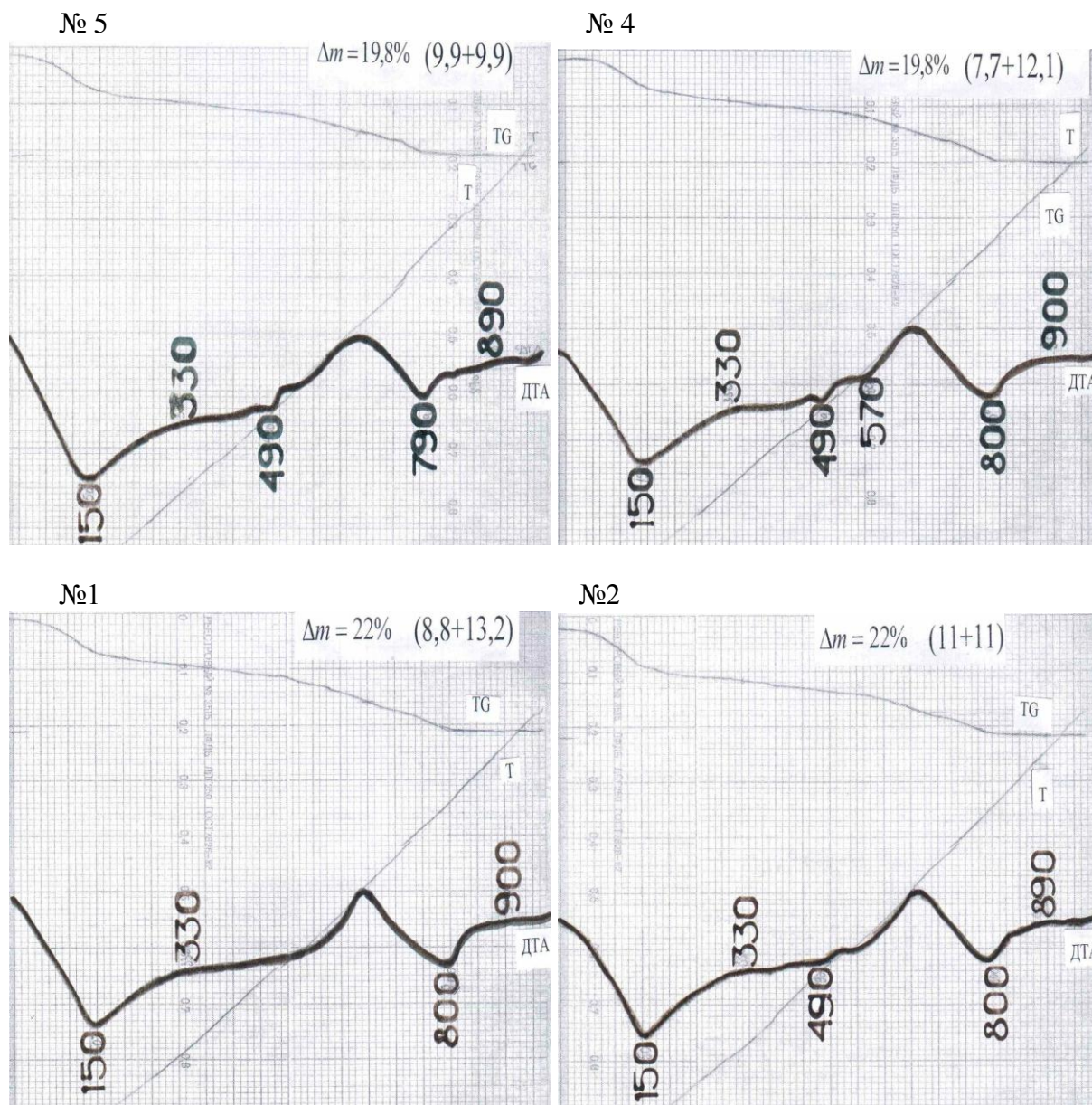


Рис. 2. Термограми образцов цементного камня: № 5 – без добавок; № 4 – с добавкой карбоната кальция; № 1 – с комплексной химической добавкой и добавкой стекловолокна; № 2 – с комплексной химической добавкой и добавками карбоната кальция, стекловолокна и аэросила

**Выводы.** В результате рентгенофазового и дифференциально-термического анализа цементного камня установлено следующее.

1. Основными минеральными фазами во всех образцах цементного камня являются остатки клинкерных минералов, портландит, кальцит, гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, эттрингит.

2. Введение карбонатной добавки в виде отходов ТЭЦ-5 приводит к повышению содержания в цементном камне кальцита и образованию гидрокарбоалюмината кальция  $3CaO \times Al_2O_3 \times 3CaCO_3 \times 32H_2O$ , близкого по структуре к эттрингиту, однако снижает содержание самого эттрингита. Кроме того,

добавка способствует лучшей кристаллизации гидросиликатов кальция, что подтверждается четкими дифракционными максимумами тоберморита и  $C_2SH_2$ .

3. Введение комплексной химической добавки и добавки стекловолокна способствуют общему повышению степени гидратации с образованием большего количества портландита, гидросиликатов кальция типа тоберморита и ксонотлита и комплексных

гидроалюминатов кальция – гидронитроалюмината и гидрохлоралюмината.

4. Комплекс химических и минеральных добавок также способствует повышению степени гидратации, увеличению содержания кальцита (преимущественно за счет карбонатной добавки) и увеличению содержания этtringита по сравнению с другими образцами. Из комплексных гидратов зафиксированы гидронитроалюминат кальция и гидрооксихлорид кальция.

### Список литературы

1. Мінеральна суміш, що самоущільнюється, для гідроізоляційного покриття [Текст]: пат. 93322 UA МПК С04В 41/65 (2011.01) С04В 103/65 (2006.01) С04В 24/00 С04В 14/00 С04В 28/00 / Т.О. Костюк, М.Г. Салія, Д.О. Бондаренко, Ю.М. Ізбаш. – № а 2010 00925; заявл. 29.01.2010; опуб. 25.01.2011, Бюл. №2.

2. Плугин, А.А. Применение карбонатных добавок в цементных составах для гидроизоляционных и реставрационных работ зданий и сооружений [Текст] / А.А. Плугин, Т.А. Костюк, М.Г. Салія, Д.А. Бондаренко // Сб. науч. трудов Института строительства и архитектуры (Посвящ. 90-летию ф-та ПГС). – М.: МГСУ, 2011. – С. 224-227.

3. Плугин, А.А. Изотропное микроармирование цементного камня продуктами гидратации для повышения физико-механических характеристик гидроизоляционных покрытий [Текст] / А.А. Плугин, М.Г. Салія, Т.А. Костюк // Вісник НТУ «ХПІ». Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». – Харків, 2011. – Вип. 50. – С. 97–103.

**Ключевые слова:** цементный камень, химические добавки, минеральные добавки, трещиностойкость, водонепроницаемость.

### Аннотации

Проведено фізико-хімічні дослідження цементного каменю з хімічними та мінеральними добавками, що підвищують тріщиностійкість і водонепроникність гідроізоляційних матеріалів на основі портландцементу. Досліджено цементний камінь з добавками: карбонатним відходом пом'якшення води ТЕЦ, скловолокном, аеросилом, комплексною хімічною добавкою. Методи досліджень: рентгенофазовий і диференціально-термічний аналіз. Встановлено вплив вказаних добавок на фазовий склад цементного каменю.

Проведены физико-химические исследования цементного камня с химическими и минеральными добавками, повышающими трещиностойкость и водонепроницаемость гидроизоляционных материалов на основе портландцемента. Исследован цементный камень с добавками: карбонатным отходом умягчения воды ТЭЦ, стекловолокном, аеросилом, комплексной химической добавкой. Методы доисследований: рентгенофазовый и

дифференциально-термический анализ. Установлено влияние указанных добавок на фазовый состав цементного камня.

Carried out physico-chemical studies of cement with chemical and mineral additives that increase the crack stability and waterproofness of hydro insulation materials based on portland cement. Cement stone was studied with the addition of: carbonate waste water softening of the thermal power plant, fiberglass, aerosil, a complex chemical additive. Method of investigation vary: X-ray diffraction and differential thermal analysis. The influence of additives on the phase composition of cement was found