

Х. С. Соболев, Т. Є. Марків*, Н. І. Петровська, О. М. Гуняк
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра автомобільних доріг та мостів,
*кафедра будівельного виробництва

АКТИВНІСТЬ ПОЛІДИСПЕРСНИХ МІНЕРАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ ТА ЇХ РОЛЬ У ФОРМУВАННІ СТРУКТУРИ ТА МІЦНОСТІ ЦЕМЕНТІВ

© Соболев Х. С., Марків Т. Є., Петровська Н. І., Гуняк О. М., 2019

Встановлено, що цеолітовий мінеральний компонент порівняно з перлітовим компонентом характеризується вищою пуцоланічною активністю. Показано, що за коефіцієнтом пуцоланічної активності полідисперсний цеолітовий компонент перевершує тонкодисперсний. Доведено, що висока міцність цементу із полідисперсним цеолітовим компонентом пов'язана з його активною роллю у формуванні мікро- та мезоструктури тверднучої системи. Підтверджено формування щільної, дрібнопористої та дрібнокристалічної структури цементного каменю зі вмістом полідисперсного цеоліту, з утворенням голчасто-волокнистих гідросилікатів CSH(I), які кольматують пори і армують контактні зони. Обґрунтовано функцію полідисперсного цеолітового компонента у створенні гідратаційного резерву води. Підтверджено роль полідисперсності складу цеоліту при реалізації його властивостей як активної мінеральної добавки та оптимізації гранулометричного складу на рівні мезоструктури.

Ключові слова: пуцоланічна активність, цеоліт, перліт, полідисперсні компоненти, мезоструктура.

Kh. S. Sobol, T. Ye. Markiv*, N. I. Petrovska, O. M. Hunyak
Lviv Polytechnic National University
Department of Highways and Bridges
*Department of Building Production

ACTIVITY OF POLYDISPERSE MINERAL COMPONENTS AND THEIR ROLE IN FORMATION OF STRUCTURE AND STRENGTH OF PORTLAND CEMENTS

© Sobol Kh. S., Markiv T. Ye., Petrovska N. I., Hunyak O. M., 2019

Among the large number of well-known and widely used active mineral additives of natural and artificial origin, zeolitic tuffs, an aluminosilicate with microporous framework structure, are of a great interest. Porous active mineral additives also include expanded perlite, which is obtained by thermal treatment of natural perlite – alkaline aluminum silicate glass. The activity of zeolite and perlite is connected to their ability to react with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and SO_4^{2-} . In addition to the composition, their dispersion also has a significant impact on the activity level of mineral additives. Therefore, the main goal of this work is to study of the peculiarities of hydration processes and structure formation of Portland cement with porous active mineral additions of different particle size composition. It has been established that the polydisperse zeolite component is characterized by higher activity in comparison with the polydisperse perlite component. It is shown that the coefficient of pozzolanic activity of polydisperse mineral components exceeds fine dispersed ones. There is no correlation between the level of activity by absorption of CaO of porous mineral additives of different dispersion and strength of Portland cement. It is proved that high strength of cement with a polydisperse zeolitic component is related to its active role in the formation of the

microstructure and mesostructure of the hardening system. The formation of a dense, fine-porous and fine-crystalline structure of cement stone has been confirmed, with formation of fibrous needle-like hydrosilicates CSH (I), which lead to colmatation of pores and reinforcement of contact zones. The function of a polydisperse zeolitic component in the creation of water reserve for hydration is substantiated. The role of polydispersity of the composition of zeolite in the realization of its properties as an active mineral additive and optimization of granulometric composition at the level of the mesostructure has been confirmed. Therefore, the application of fine and superfine grinding for zeolite as an active mineral additive in the production of Portland cement needs to be re-evaluated.

Key words: pozzolanic activity, zeolite, perlite, polydisperse components, mesostructure.

Вступ. Відповідно до світових тенденцій розвитку технології виробництва портландцементу, використання активних мінеральних добавок не втрачає свого значення як засобу скорочення паливно-енергетичних витрат та матеріальних ресурсів як напрямку, який поряд з технічними та економічними перевагами дає змогу отримувати ефективні будівельні матеріали і виробити на їх основі.

Огляд наукових джерел і публікацій. Природа активності мінеральних добавок визначається їх структурою та хіміко-мінералогічним складом. Серед великої кількості відомих і широко застосовуваних активних мінеральних добавок природного і штучного походження особливе місце займають цеолітові туфи, які все ширше залучаються у виробництво портландцементу як пуццоланічні активні мінеральні добавки [1–3].

Цеоліти належать до алюмосилікатів, структура яких утворена жорстким каркасом з впорядкованою системою каналів, з'єднаних між собою вікнами різних форм і розмірів [4]. Вони забезпечують протікання процесів масопереносу, адсорбції та десорбції крізь кристали цеоліту, чим надають їм властивостей мембран [5]. У каналах цеолітів знаходяться катіони і молекули води. Частина води є координаційно зв'язаною, а частина – рухомою водою. Це пояснює здатність цеолітів до іонообміну і зміни водовмісту [4]. За наявності відкритої каналної пористості цеоліти називають пористими кристалами. Так, вільний внутрішній об'єм клиноптилоліту $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – основного мінералу закарпатських цеолітів, становить $0,35 \text{ см}^3/\text{см}^3$ [6].

До пористих активних мінеральних добавок також належить також спучений перліт, який одержують термічною обробкою природного перліту – лужного алюмосилікатного скла [7, 8]. Але, на відміну від цеоліту, пористість спученого перліту має відкриту, а не внутрішньокристалічну природу.

Активність цеоліту і перліту зумовлена їх здатністю зв'язувати $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та SO_4^{2-} з утворенням в неклінкерній частині цементу додаткової кількості структурно-активних гідратних фаз [1, 9].

Крім складу, на рівень активності мінеральних добавок значно впливає також їх дисперсність. Із збільшенням питомої поверхні мінеральних добавок їх активність зростає, оскільки процеси гідратації починаються у поверхневих шарах частинок добавок і лише з часом просуються вглиб [10]. Але при цьому збільшується водопотреба, що негативно впливає на будівельно-технічні властивості цементів із мінеральними добавками.

Мета та завдання роботи полягали у дослідженні особливостей перебігу процесів гідратації і структуроутворення портландцементів з пористими активними мінеральними добавками різного зернового складу.

Матеріали та методи досліджень. У дослідженнях використано цеолітовий туф Сокирицького родовища Закарпатської області, який характеризується високим вмістом клиноптилоліту, спучений перліт виробництва ТОВ “Перліт-Стандарт”, портландцемент ПЦ І-500 ПАТ “Волиньцемент”.

Фізико-механічні випробування цементів та активність добавок досліджено згідно із чинними українськими та європейськими стандартами. Фізико-хімічні дослідження проведено з використанням рентгенофазового та електронно-мікроскопічного аналізу. Гранулометрію компонентів визначали за допомогою лазерного гранулометра Mastersizer 2000.

Результати досліджень. Як пористі активні мінеральні добавки використовували тонкодисперсні цеолітовий та перлітовий компоненти (ЦТК і ПТК), зерновий склад яких був співрозмірний із зерновим складом цементу ПЦ І – 500 (рис. 1, а, б), а також полідисперсні цеолітовий та перлітовий компоненти (ЦПК і ППК) (рис. 1, в). Як видно з рис. 1, в, максимум на диференційних кривих розподілу полідисперсного цеолітового компонента ЦПК знаходиться в інтервалі 100–400 мкм, а полідисперсного перлітового компонента ППК – в інтервалі 100–300 мкм. При цьому діапазон цементних фракцій 0,1–80 мкм охоплюється ними лише частково.

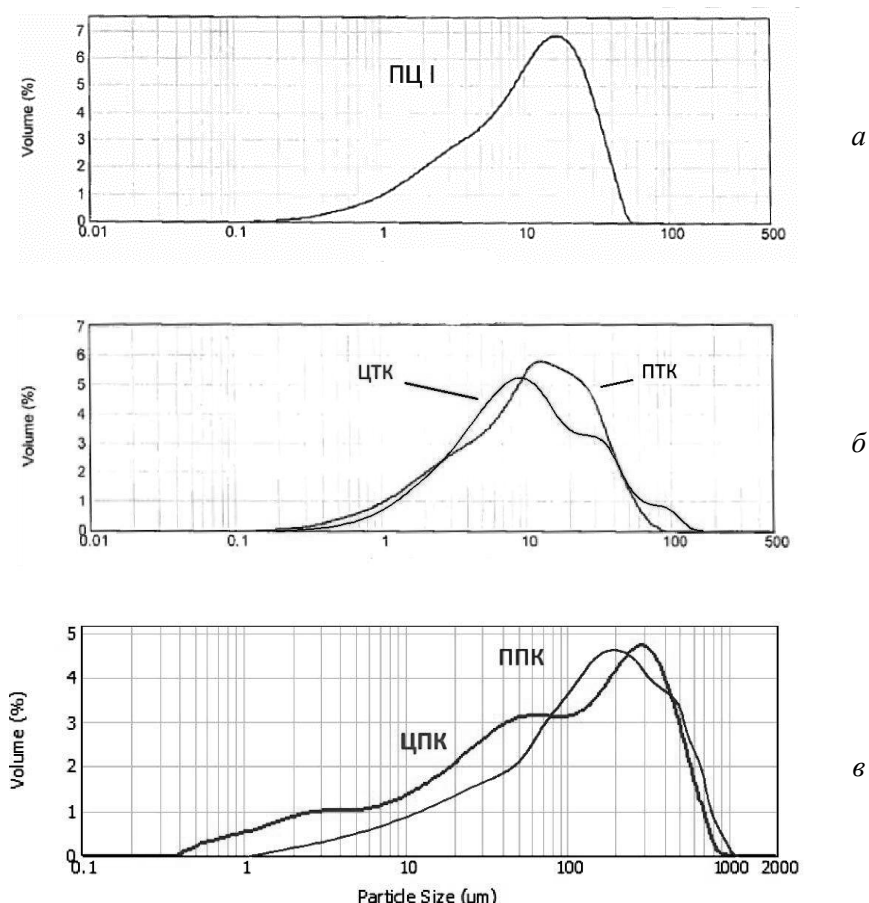


Рис. 1. Диференційні криві розподілу частинок за розмірами: а – портландцемент ПЦ І-500; б – цеолітовий (ЦТК) та перлітовий (ПТК) тонкодисперсні компоненти; в – цеолітовий (ЦПК) та перлітовий (ППК) полідисперсні компоненти

Активність мінеральних добавок досліджували за класичною методикою за поглинанням СаО з насичених розчинів протягом 28 діб та в модельних в'язучих системах [1, 10]. Одержані результати (табл. 1) свідчать про в 1,6 разу вищу пуцоланічну активність цеоліту порівняно з перлітом.

Таблиця 1

Властивості модельних в'язучих систем “СаО-мінеральний компонент” складу 1:1

Мінеральний компонент	Активність за поглинанням СаО, мг/г	В/Т	Границя міцності у віці 28 діб, МПа	
			R _{зг}	R _{ст}
ЦТК	307	0,45	1,4	10,2
ЦПК	270	0,41	2,5	14,8
ПТК	192	0,53	0,6	6,7
ППК	165	0,48	0,9	7,9

Із збільшенням дисперсності активність обох добавок закономірно зростає, що підтверджується результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2). Так, на дифрактограмах модельної в'язучої системи "СаО-цеоліт" спостерігається більш суттєве зменшення інтенсивності ліній Ca(OH)_2 (0,49; 0,263 нм) для складу з тонкодисперсним цеолітовим компонентом порівняно з полідисперсним.

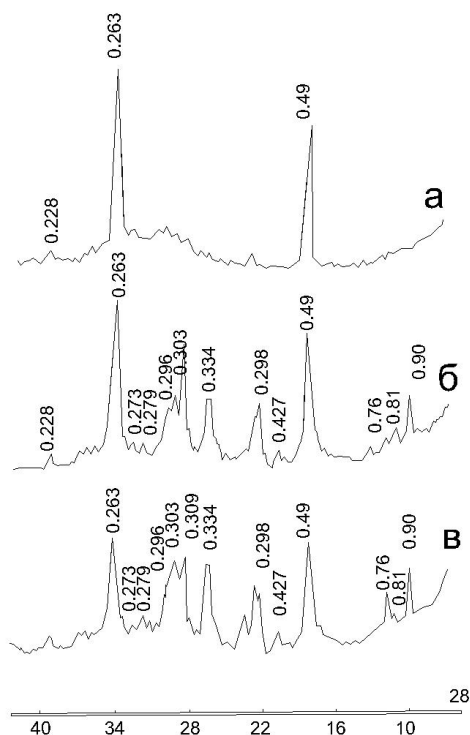


Рис. 2. Дифрактограми затверділих модельних систем, гідратованих 28 діб:
а – Ca(OH)_2 ; б – $\text{CaO} + \text{ЦПК}$ (1:1);
в – $\text{CaO} + \text{ЦТК}$ (1:1)

При визначенні в'язучих властивостей модельної системи "СаО – мінеральний компонент" встановлено, що перлітмісткі склади поступаються за міцністю цеолітмістким. Зразки, до складу яких входили полідисперсні мінеральні компоненти ЦПК і ППК, що характеризуються меншою активністю за поглинанням СаО, показали більші значення як на стиск, так і, особливо, на розтяг при згині (табл. 1).

Тобто кореляції між рівнем активності пористих мінеральних добавок різної дисперсності за поглинанням СаО та за міцністю не спостерігається.

Беручи до уваги, що мінеральні добавки в складі портландцементу проявляють свої пуцоланічні властивості за набагато складнішою схемою [1], їх активність досліджували також за європейськими нормами EN-450-1:2009 [11] на стандартних зразках 40x40x160 мм складу 1:3 із заміною 10 мас.% ПЦ І-500 на цеолітовий та перлітовий компоненти різного гранулометричного складу (табл. 2).

Отримані коефіцієнти пуцоланічної активності вказують на її високий рівень для цеолітового компонента і дещо нижчий для перлітового. З часом тверднення коефіцієнти пуцоланічної активності зростають. При цьому характерним є збільшення коефіцієнта пуцоланової активності під час випробувань на розтяг при згині полідисперсного цеолітового компонента ЦПК порівняно з тонкодисперсним. Аналізуючи отримані показники міцності, слід зазначити, що загалом, незалежно від дисперсності, міцність цементів з добавкою цеоліту є більшою порівняно з перлітмісткими складами. А що стосується міцності на розтяг при згині, то її значення навіть перевищує міцність цементу ПЦ І-500 (табл. 2).

Особливості процесів гідратації і тверднення цементів з добавкою цеоліту пояснюються його унікальними структурними властивостями. Частинки цеоліту, будучи активними елементами цементної матриці, володіючи мембранним ефектом та маючи наскрізно-каналъну внутрішньо-

кристалічну порову структуру, на початкових стадіях гідратації забезпечують високий рівень масоперенесення та інтенсивне зародкоутворення. На відміну від традиційних АМД, при гідратації яких на поверхні частинок утворюються протекторні шари гідратних новоутворень, що сповільнюють процеси структуроутворення [12], пуцоланічна взаємодія цеоліту відбувається в об'ємі кожної частинки. При цьому зародки гідратних новоутворень не зрощуються з поверхнею частинок цеоліту, оскільки вони утворюються в рідких граничних шарах за рахунок концентраційних потоків [5]. Вони виділяються в об'єм тверднучої системи, в результаті чого формується однорідна об'ємна структура цементного каменю (рис. 3).

Таблиця 2

**Міцність та пуцоланічна активність портландцементів
із пористими мінеральними компонентами**

В'язуче	Склад, об. %	РК, мм	Міцність на згин/стиск, МПа, у віці, діб		$K_{\text{зг}}^{28}$, згин/стиск	$K_{\text{ст}}^{90}$, згин/стиск
			28	90		
ПЦ І – 500	100	190	6,9/53,0	7,3/56,5	-	-
ПЦ І – 500 ЦТК	90 10	185	7,4/49,8	8,0/56,9	1,07/0,94	1,09/1,01
ПЦ І – 500 ЦПК	90 10	175	7,6/48,7	8,3/53,4	1,1/0,92	1,14/0,95
ПЦ І – 500 ПТК	90 10	180	7,2/46,7	7,4/50,6	1,04/0,88	1,01/0,90
ПЦ І – 500 ППК	90 10	165	6,5/45,6	7,0/49,7	0,94/0,86	0,96/0,88

Відсутність або дуже повільне накопичення протекторних шарів гідратних новоутворень на поверхні частинок цементу зумовлює прискорення реакцій гідратації і збільшення його міцності. Крім того, в результаті масоперенесення в просторовій поровій структурі цеоліту формується міцна контактна взаємодія між частинками тверднучої системи, в результаті чого відбувається краще заповнення і заростання контактних зон, утворюється щільна дрібнопориста структура цементного каменю.

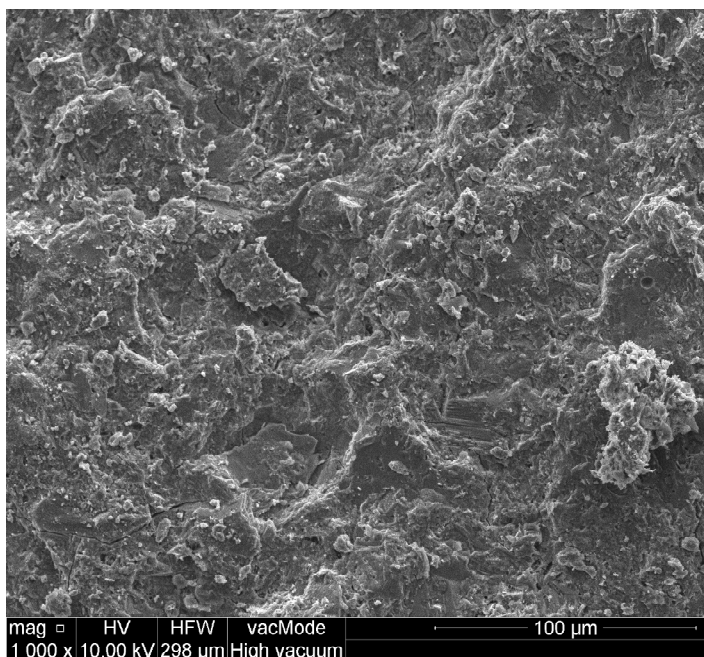


Рис. 3. Мікроструктура цементного каменю із добавкою полідисперсного цеолітового компонента, гідратованого 28 діб у нормальних умовах

Внаслідок мембранного ефекту іонний склад та концентрація рідкої фази біля частинок цеоліту відрізняється від складу і концентрації рідкої фази в об'ємі тверднучої системи. Наявність зазначених градієнтів в процесі тверднення зумовлює утворення текстур з орієнтованим ростом гідратних новоутворень [13]. Як показали електронно-мікроскопічні дослідження, для структури цементного каменю з мінеральними цеолітовими компонентами характерна зміна габітусу гідратних новоутворень. Так, повністю відсутня блочно-ритмічна структура (рис. 4, а), не спостерігається крупних структурних елементів портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. 4, б), характерних для портландцементу ПЦ І-500. Натомість встановлено меншу закристалізованість гідратних фаз, утворення дрібнокристалічної дрібнопористої структури (рис. 5, а), насиченої гелеподібними та субмікроструктурними голчато-волокнистими низькоосновними кристалами гідросилікатів кальцію CSH(I) , що армують зони контактної взаємодії та кольматують поровий простір (рис. 5, б), зменшуючи кількість дефектів та дислокацій, підвищують опір руйнуванню та збільшують міцність на розтяг при згині (табл. 2).

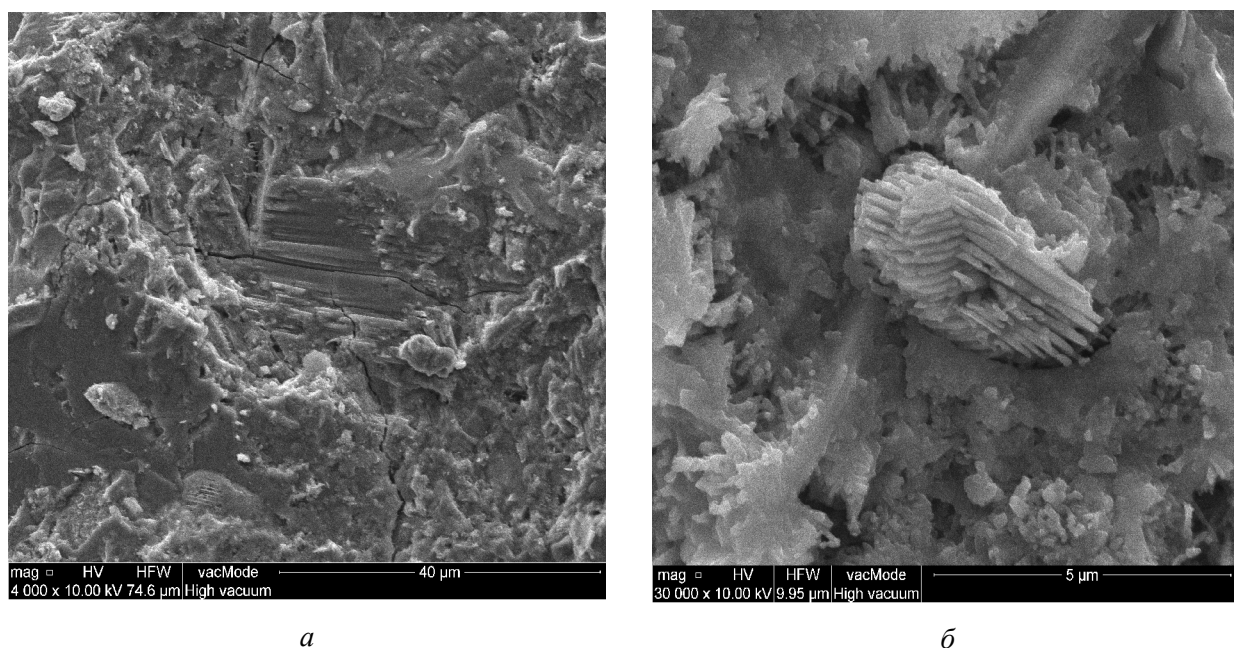
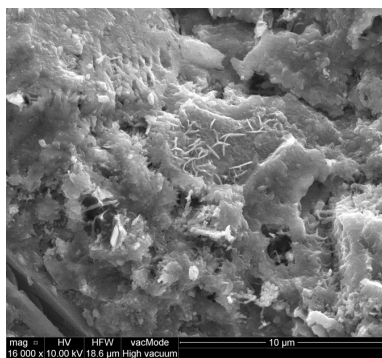


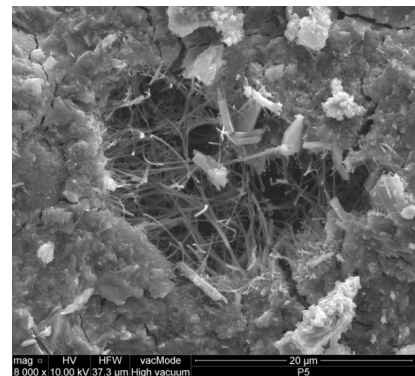
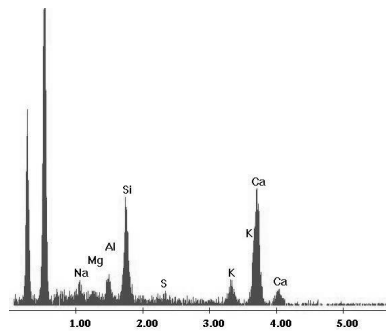
Рис. 4. Мікроструктура цементного каменю ПЦ І-500, гідратованого 28 діб у нормальних умовах

Крім того, наявність адсорбованої рухливої води у відкритій наскрізно-каналній поровій структурі частинок цеоліту створює резерв води, яка за дії капілярних сил здатна виділятися в об'ємі тверднучої системи та забезпечувати повноту перебігу процесів гідратації. Це пояснює збільшення міцності цементу з полідисперсним цеолітовим компонентом порівняно з тонкодисперсним (табл. 2), адже в процесі тонкого помолу відбувається часткове руйнування порової структури цеоліту. Тому, як показали наші дослідження, застосування тонкого і надтонкого помолу цеоліту як активної мінеральної добавки при виробництві портландцементу потребує переоцінки.

Позитивна роль крупних фракцій полідисперсного цеолітового компонента полягає також у покращенні гранулометрії тверднучих систем на мезоструктурному рівні завдяки компенсації нестачі фракцій у діапазоні між розміром частинок цементу і піску, забезпечуючи тим самим неперервність гранулометричного складу, впорядковуючи поровий простір та збільшуючи міцність та довговічність цементного каменю із добавкою ЦПК.



а



б

Рис. 5. Мікроструктура цементного каменю із добавкою полідисперсного цеолітового компонента, гідратованого 28 діб у нормальних умовах

Висновки. Встановлено доцільність та ефективність використання в складі портландцементу полідисперсного цеолітового компонента, який має високу пуцоланічну активність, регулює водовміст тверднучої системи, сприяє досягненню неперервності гранулометричного складу на рівні мезоструктури та отриманню щільної однорідної дрібнопористої структури цементної матриці, насиченої кольматуючими та армуючими голчасто-волокнистими гідросилікатами CSH(I), що забезпечує отримання міцних і довговічних виробів на основі такого цементу.

1. Саницький М. А., Соболев Х. С., Марків Т. Є. Модифіковані композиційні цементи: навч. посібник. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – 132 с. 2. Ahmadi B., Shekarchi M. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *CemConcrCompos* 2010; 32:134–141. 3. Гуняк О. М., Соболев Х. С., Марків Т. Є. Оптимізація складів спеціальних цеолітовмісних портландцементів // *Містобудування та територіальне планування*. – 54 (2014): – С. 139–143. 4. Breck, D. W. (1964). Crystalline molecular sieves. *Journal of Chemical Education*, 41 (12), p. 678. 5. Вагнер Г. Р. Формирование структур в силикатных дисперсиях. – К.: Наук. думка, 1989. – С. 44–48. 6. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. И. Киров, Л. Д. Филизова. – М.: Химия, 1985. – 224 с. 7. Erdem, T. K., et al. “Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements.” *Cement and Concrete Composites* 29.1 (2007): 13-21. 8. Yu, L-H., H. Ou, and L-L. Lee. “Investigation on pozzolanic effect of perlite powder in concrete.” *Cement and Concrete Research* 33.1 (2003): 73-76. 9. Mertens, G., Snellings, R., Van Balen, K., Bicer-Simsir, B., Verlooy, P., & Elsen, J. (2009). Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity. *Cement and Concrete Research*, 39(3), pp. 233–240. 10. Рунова Р. Ф., Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., & Носовський Ю. Л. (2012). В'яжучі речовини: підручник. – К.: Основа, 128–129. 11. British Standard Institution, BS EN 450-1 Fly ash for concrete. Definition, specifications and conformity criteria. London: BSI; 2012. 12. Peucert S. Cementy powszechnego uzytku i specjalne.: Krakow: Polski cement Sp. z. o. o, 2000. – 280 s. 13. Тимашев В. В. Избранные труды. Синтез и гидратация в'яжущих материалов. – М.: Наука, 1986. – 224 с.

References

1. Sanytskyi M. A., Sobol Kh. S., Markiv T. V. (2010), *Modyfikovani kompozytsiyni tsementy [The modified composite cements]: teach. manual*. Lviv, Lviv Polytechnic National University Publishing House. – 132 p. [In Ukrainian] 2. Ahmadi B., Shekarchi M. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *CemConcrCompos* 2010; No. 32, pp. 134–141. 3. Hunyak, O. M., Sobol H. S., Markiv T. Ye.. (2014), *Optymizatsiya skladiv spetsial'nykh tseolitovmisnykh portlandtsementiv. [Optimization of the zeolite containing special Portland cement]*, Urban Development and Territorial

Planning, No. 54, pp. 139–143. [In Ukrainian] 4. Breck, D. W. (1964). Crystalline molecular sieves. *Journal of Chemical Education*, No. 41 (12), p. 678. 5. Vagner G. R. (1989), *Formirovanie struktur v silikatnyh dispersijah* [Structure formation in silicate dispersions], Naukova dumka, Kyiv, pp. 44–48. [in Russian] 6. Cicishvili G. V., Andronikashvili T. G., Kirov G. I., Filizova L. D. (1985), *Prirodnye ceolity* [Natural zeolites]. Himija, Moskva, 224 p. [in Russian] 7. Erdem, T. K., et al. (2007), Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements. *Cement and Concrete Composites*, No. 29.1, pp. 13–21. 8. Yu, L-H., H. Ou, and L-L. Lee. (2003), Investigation on pozzolanic effect of perlite powder in concrete. *Cement and Concrete Research* No. 33.1, pp. 73–76. 9. Mertens, G., Snellings, R., Van Balen, K., Bicer-Simsir, B., Verlooy, P., & Elsen, J. (2009). Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity. *Cement and Concrete Research*, No 39(3), 233–240. 10. Runova R. F., Dvorkin J. L., Dvorkin O. L., & Nosovskiy Y. L. (2012). *Vyazhuchi rechovyny* [Binders]: Textbook. C.: Osnova, 128–129 [In Ukrainian]. 11. British Standard Institution, BS EN 450-1 Fly ash for concrete. Definition, specifications and conformity criteria. London: BSI; 2012. 12. Peucert S. (2000), *Cementy powszechnego uzytku i specjalne*. [Cements of general use and special]. Polski cement Sp. z. o. o., Krakow, 280 p. [in Polish] 13. Timashev V. V. (1986), *Izbrannye trudy. Sintez i gidratacija v'jazhushhih materialov*. [Selected papers. Synthesis and hydration of binders], Nauka, Moskva, 224 p.