

DOI:10.12737/article_5a5dbf0c0726d6.78718008

Шошин Е.А., канд. техн. наук, доц.,
Поляков А.В., канд. техн. наук, доц.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

СОСТАВ И СТРУКТУРА ГИДРОСИЛИКАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ ИЗ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО САХАРОЗОЙ

Shoshin234@mail.ru

В статье рассматривается элементный состав и структура продуктов механохимического синтеза модифицированных силикатов кальция из цементного сырья. Установлено, что и модифицированные сахарозой гидросиликаты кальция, и продукты их термоллиза отличаются аморфной структурой. Получены косвенные свидетельства того, что модифицирующий углевод располагается в аморфной фазе.

Ключевые слова: *портландцемент, гидросиликаты, механохимический синтез, элементный состав, термоллиз, наночастицы, кристаллическая структура.*

Последние два десятилетия наблюдается резкий рост интереса исследователей различных научных направлений к гелевым фазам цементного камня (так называемые С-S-H-фазы). С одной стороны, это связано с обнаружением наноструктурных неоднородностей в цементном геле [1, 2], возникновение которых связывают, в том числе, с бивариантным течением процессов полимеризации силикатов кальция, приводящих к образованию дженнит- и тоберморит-подобных структур [3]. Обнаружение в составе цементного геля силикатов кальция низкой и высокой плотности [4] дало не только новое понимание накопленного экспериментального материала (например, [5–7]), но и ключ к управлению физико-механическими свойствами цементного геля на наноуровне (например, [7, 8]).

С другой стороны, была обнаружена способность тоберморитовых фаз к специфической адсорбции различных органических агентов, в результате чего сформировалось новое направление синтеза и применения силикатных адсорбентов [9, 10] и других материалов [11]. В большинстве случаев тоберморитовые фазы получают прямым синтезом (например, гидротермальным [10]), цемент же как сырье для получения тоберморитовых фаз не рассматривается, т.к. содержит значительное количество вспомогательных компонентов (алюминатные фазы, сульфат кальция). В то же время, проведенные ранее исследования показали, что модифицированные углеводами гидросиликаты цемента могут служить сырьем для получения минеральных дисперсий с высокой удельной поверхностью [12]. Учитывая выше сказанное, возникла необходимость более подробно исследовать структуру модифицированных углеводами гидросиликатов цемента, получаемых из портландцемента механохимическим способом.

Ранее было показано, что в условиях механохимического синтеза в присутствии изомерных дисахаридов сахарозы, мальтозы, лактозы образуются идентичные (как по морфологическим, так и по физико-химическим свойствам) продукты гидратации [13], в связи с чем в настоящем исследовании в качестве модифицирующего углевода была выбрана сахароза, как углевод, чье действие на силикатные системы наиболее изучено [5, 14] а сам углевод – наиболее доступен.

Механохимический синтез проводился в планетарной мельнице МП/0,5х4 (частота вращения стакана 280–300 об/мин, длительность синтеза 1,5 часа) при В/Ц=4/1 с целью предотвращения эффектов стеснения, получения максимально гидратированных продуктов и ускорения гидратации цемента. Минеральным сырьем для синтеза являлся портландцемент ПЦ 500-Д0 ООО "Холсим (Рус)" ГОСТ 10178-85. Водной фазой служил раствор сахарозы при концентрации последней 2 % от массы цемента.

Структурные исследования наночастиц контролировались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) CarlZeiss Libra 120, оборудованного приставкой для SAED-анализа. ПЭМ-исследование проводилось в ЦКП «Симбиоз» Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, г. Саратов.

Изменения фазового состава модифицированного цементного камня фиксировались 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) научно-образовательного центра по нанотехнологиям и наноматериалам СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов.

Элементный состав продуктов механохимического синтеза определялся с использованием

сканирующего электронного микроскопа с полевым катодом JEOL JSM 7001FA, оборудованным EDS-приставкой (ЦКП ФИАН, г. Москва).

Образующиеся после отделения из реакционной массы твердой фазы фильтраты были подвергнуты количественному анализу на наличие в них остаточной сахарозы (спектрофотометрический метод по ГОСТ 32080-2013). Остаточное содержание сахарозы составило 0,0052 %, что соответствует 0,22 % исходного количества сахарозы.

Иными словами, наблюдается почти количественная абсорбция сахарозы продуктами синтеза.

Полученный продукт-сырец подвергался окончательной сушке в сушильном шкафу при остаточном давлении 0,2–0,3 кГс/см² и температуре 40–50 °С в течение 3 часов. Методом EDS-спектроскопии (СЭМ) был определен элементный состав полученных гидросиликатов цемента контрольного образца и гидросиликатов цемента, модифицированных сахарозой (табл. 1).

Таблица 1

Результаты элементного анализа образцов МГС цемента. Источник: [15]

Элемент	Весовой, %	Атомный, %	Элемент	Весовой, %	Атомный, %
Контрольный образец					
C	2.35	4.20	Na	0.16	0.15
O	48.99	65.76	Mg	1.33	1.17
Al	2.17	1.73	S	0.98	0.66
Si	13.47	10.30	K	0.62	0.34
Ca	27.63	14.81	Fe	2.30	0.88
Модификатор сахароза					
C	3.19	5.71	Na	0.12	0.11
O	47.90	64.35	Mg	1.27	1.12
Al	2.03	1.62	S	1.22	0.82
Si	12.77	9.77	K	0.53	0.29
Ca	28.35	15.20	Fe	2.62	1.01

Из результатов элементного анализа образцов гидросиликатов следует, что Ca/Si-отношение продуктов гидратации в присутствии сахарозы выше чем в контрольном образце (Ca/Si=2,22 в МГС против Ca/Si=2,05 в контрольном образце), что связано, по-видимому, с образованием в контрольном образце значительных количеств компактной кристаллической фазы Ca(OH)₂ (портландит), тогда как в присутствии сахарозы портландит образуется в незначительных количествах [13]. Опираясь на данные элементного анализа возможно оценить состав образующихся в ходе механохимического синтеза силикатов. При этом следует учитывать, что EDS-спектроскопия оценивает состояние поверхностного слоя образца, где эффекты карбонизации проявляются наиболее ярко, а следовательно, необходимо учесть, что при карбонизации связывается кальций, входящий в состав гидросиликатов [16] и, одновременно, вместе с CO₂ в систему привносится кислород. Таким образом, брутто-формула гидросиликатов в контрольном (немодифицированном) образце будет иметь вид: 10 SiO₂ · 15CaO · 18H₂O; состав МГС цемента описываются брутто-формулой 10SiO₂·15CaO·16 H₂O. Как видно из приведенных брутто-формул, различия между модифицированными и немодифицированными гидросиликатами цемента наблюдаются лишь в содержании структурной воды, содержание которой в

присутствие сахарозы на 12 % ниже. Последнее может быть объяснено эффектом замещения структурной воды молекулами сахарозы, которые обладая значительным количеством экваториальных ОН-групп, способных встраиваться в сетку водородных связей воды почти без ее искажения [17, 18], при этом гидратная оболочка сахарозы неразвита и легко разрушается [17], как следствие, сама сахароза практически не сорбирует влагу [19]. Учитывая, что структурная вода располагается в межслоевом пространстве слоистых гидросиликатов, полученные данные косвенно указывают на возможное расположение сахарозы именно в межслоевом пространстве слоистых гидросиликатов. В цементном камне слоистыми силикатами выступают тоберморитовые фазы, которым отвечают определенные кристаллические структуры (табл. 2). Однако присутствие тоберморитовых фаз в продуктах синтеза не обнаружено (рис. 1в).

Кроме того, следует учитывать возможность стабилизации этрингитовых фаз углеводами [21], в связи с чем возникает вопрос о принадлежности призматических частиц, составляющих основную часть реакционной массы механохимического синтеза [13], к этрингитовым фазам. Учитывая все эти аспекты, было предпринято исследование продуктов механохимического синтеза методом SAED-анализа, представляющего

собой режим электронной дифракции с выделенного участка поверхности, реализованный в

ПЭМ. Высокая локальность данного метода анализа позволила идентифицировать индивидуальную частицу (рис. 2а).

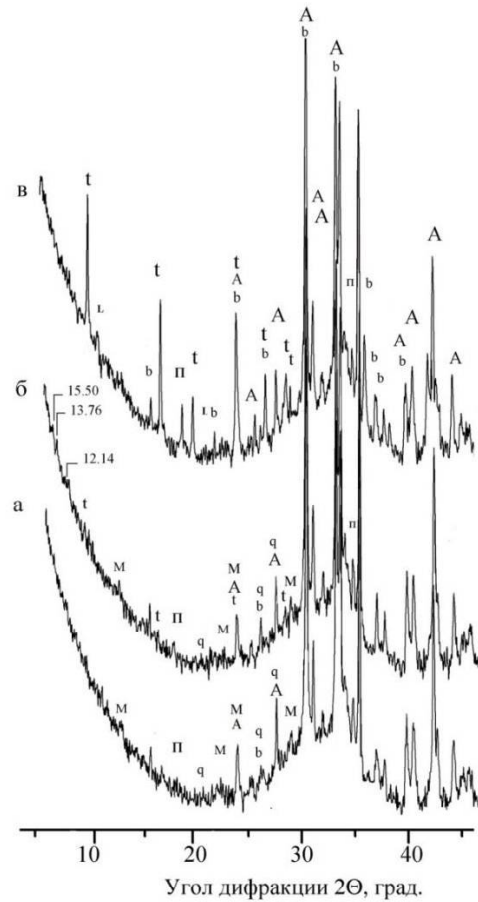


Рис. 1. Дифрактограммы образцов МГС цемента.
а – ТО 200 °С; б – ТО 150 °С; в – сушка при 50 °С.

A – алит [20 (11-593), б – γ -белит [20 (31-297)], t – этtringитовые фазы [20 (19-223), [9-414]], п – портландит [20 (4-733)]; Возможно присутствие: q – кварц [20 (5-495)], L – алюминат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ [20 (12-8)], M – алюминат $Ca_3Al_2O_{13} \cdot xH_2O$ [20 (2-83)]

Таблица 2

Наиболее интенсивные аналитические линии фаз [20]

Соединение (фаза)	Ссылка по [20]	2Θ (град) /Интенсивность (балл)			
		J ₁	J ₂	J ₃	J ₄
Алит Ca_3SiO_5	[11-593]	32,42/ 100	32,68/ 90	34,62/ 90	41,60/ 90
Белит $\gamma-Ca_2SiO_4$	[31-297]	32,8/ 100	29,68/ 80	32,52/ 70	32,92/ 100
Этtringит железистый $Ca_6Fe_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 25-27H_2O$	[19-223]	9,02/ 100	22,5/ 80	15,84/ 70	32,0/ 70
Портландит $Ca(OH)_2$	[4-733]	34,08/ 100	18,1/ 74	47,10/ 42	50,84/ 36
кварц	[5-490]	26,0/100	20,84/35	36,56/12	50,20/17
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	[12-8]	9,92/ 100	20,36/ 65	30,20/ 20	18,10/ 13
$Ca_3Al_2O_{13} \cdot xH_2O$	[2-83]	11,56/ 100	23,60/ 90	31,26/ 70	39,0/ 60
Тоберморит 12 А°	[6-0010]	7,08/ 100	29,08/ 100	32,0/ 80	49,84/ 80
Тоберморит 11 А°	[19-1364]	7,80/ 80	31,72/ 40	30,0/ 65	49,83/ 40
Тоберморит 14 А°	[29-331]	6,30/ 100	29,08/ 65	29,90/ 45	31,84/ 30
Тоберморит 9 А°	[10-374]	29,4 / 100	18,36/ 80	18,36/ 80	28,24/ 70

Данные SAED-анализа свидетельствуют об отсутствии кристаллической структуры призматических частиц (рис. 2б), на основании чего

можно однозначно утверждать, что массово образующиеся в ходе механохимического синтеза призматические частицы обладают аморфной

структурой, а следовательно, не являются этtringитовыми фазами. В то же время, тоберморитовые фазы, входящие в состав CSH (I)-геля цементного камня [21] находятся в слабозакристал-

лизованном состоянии, и именно слабозакристаллизованные фазы формируют на рентгеновских дифрактограммах широкие малоинтенсивные сигналы [22, 23], хорошо заметные и на SAED-снимках (рис. 2б).

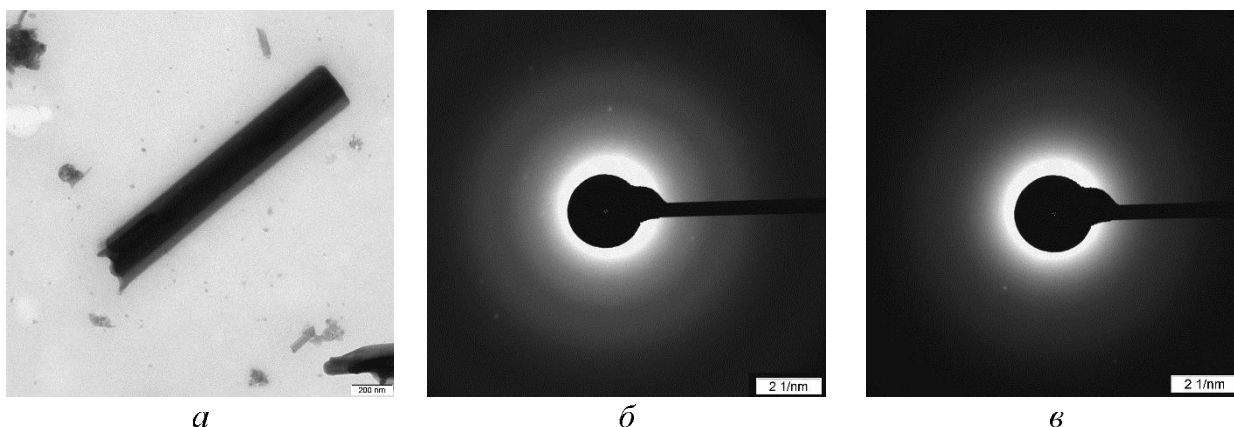


Рис. 2. Результаты SAED-анализа продуктов механохимического синтеза МГС-цемента. *а* – призматическая частица, подвергнутая анализу, *б* – электронно-дифракционная картина, полученная с данной частицы, *в* – фоновое рассеивание подложки

Формирование сферических частиц субмикронного и нанодиапазона происходит в процессе термообработки полученных МГС цемента. Фазовые изменения, сопровождающие термообработку (ТО) МГС цемента представлены на рис. 1 а, б. Анализ дифрактограммы исходных МГС цемента (рис. 1в) показывает, что в системе присутствуют как слабозакристаллизованные фазы (гало в области углов $2\Theta=25-40$ град.), так и кристаллические фазы (этtringиты (в том числе и железистый как следствие износа мельющих тел), портландит, алюминаты, исходные силикаты клинкера), при этом сигналы тоберморитовых фаз либо отсутствуют, либо их содержание ниже порога определения данным методом.

Термообработка МГС цемента при $150\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается предсказуемым разрушением этtringитовых фаз, трансформацией алюмината $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в форму $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\cdot x\text{H}_2\text{O}$, параллельно снижается интенсивность сигнала

портландита (рис. 1б). Одновременно на дифрактограмме наблюдается присутствие серии слабых сигналов, отвечающих межплоскостным расстояниям $12-15\text{ \AA}$, однако эти сигналы могут отвечать, как тоберморитовым фазам, так и алюминатам, более точное отнесение фаз невозможно в силу низкой интенсивности указанных сигналов. Также на дифрактограмме присутствуют следы этtringитовых фаз (рис. 1б). Дальнейшее увеличение температуры ТО до $200\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к почти полному исчезновению сигналов в области $2\Theta=6-10$ град, дальнейшему снижению интенсивности сигналов портландита и полному исчезновению сигналов этtringитовых фаз (рис. 1а). Дополнительные исследования продуктов термолитиза МГС цемента методом SAED-анализа свидетельствуют, что образующиеся агрегированные частицы также не имеют кристаллической структуры (рис. 3).

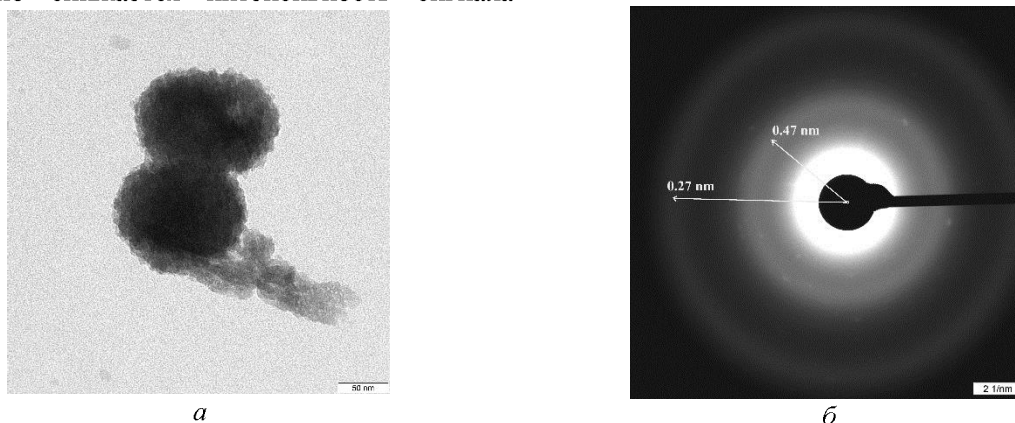


Рис. 3. Результаты SAED-анализа продуктов термолитиза МГС цемента: *а* – агрегированная частица в составе продуктов термолитиза МГС цемента; *б* – дифрактограмма агрегированной частицы

Таким образом, механохимический синтез модифицированных гидросиликатов кальция из цементного сырья сопровождается образованием преимущественно аморфных продуктов; кристаллические структуры образуют некремнийсодержащие фазы (эттрингиты, портландит, алюминаты), а также непрореагировавшие частицы цементного клинкера. Причина этого, видимо, кроется в сильно неравновесных условиях проведения механохимического синтеза гидросиликатов. Высокое пересыщение раствора по SiO_2 в сочетании с присутствием ионов кальция, снижающих растворимость силикатов, приводят к преимущественному образованию зародышевой фазы, не имеющей выраженной кристаллической структуры [24]. Приведенные выше данные позволяют предположить, что сахара располагаются именно в составе слабозакристаллизованных фаз. Однако используемые в работе методы исследования, к сожалению, не позволяют однозначно утверждать этого. Применение высокоинформативных методов исследования позволило установить, что образующиеся в ходе термолитиза модифицированных гидросиликатов цемента агрегированные частицы нано- и субмикронного размера также обладают аморфной структурой, что скорее всего связано с присутствием в их структуре углевода, выполняющего, видимо, роль стабилизатора дисперсной фазы. Аморфная структура агрегированных частиц (продуктов термолитиза МГС) позволяет предполагать их повышенную химическую активность и высокую активность в процессах структурообразования цементных систем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jennings H.M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste // *Cem. Concr. Res.* 2000. Vol. 30. P. 101–116.
2. Tennis P.D., Jennings H.M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes // *Cem. Concr. Res.* 2000. №30. P. 855–863.
3. Manzano H., Ayuela A. and Dolado J.S. On the formation of cementitious C–S–H nanoparticles // *Comp.-Aided Mater. Design.* 2007. №14. P. 45–51.
4. Tennis P.D., Jennings H.M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes // *Cem. Concr. Res.* 2000. №30. P. 855–863.
5. Maria C. Garci Juenger, Hamlin M. Jennings. New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes // *Cement and Concrete Research.* 2002. V. 32, Iss. 3. P. 393–399.
6. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. М.: Изд-во АСВ, 2006. 368 с.
7. Raki L., Beaudoin J., Alizadeh R., Makar J., Sato T. Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology-review // *Materials.* 2010. №3. P. 918–942.
8. Matthieu Vandammea, Franz-Josef Ulm, Philip Fonollosa. Nanogranular packing of C–S–H at substochiometric conditions // *Cement and Concrete Research.* 2010. №40. P. 14–26.
9. Lu Zeng, Ligang Yang, Shuping Wang, and Kai Yang. Synthesis and characterization of different crystalline calcium silicate hydrate: application for the removal of aflatoxin B1 from aqueous solution // *Journal of Nanomaterials.* 2014., Article ID 431925, 10 pages. Систем. требования: Adobe AcrobatReader. [Электронный ресурс]. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/431925>
10. Лебедева Е.Ю., Кобякова А.А., Усова Н.Т., Казьмина О.В. Синтез тоберморитового адсорбента для очистки воды // *Известия Томского политехнического университета.* 2014. Т. 324. №3. С. 137–141.
11. Hiroyoshi Matsuyama and J. Francis Young. Intercalation of polymers in calcium silicate hydrate: a new synthetic approach to biocomposites? // *Chem. Mater.* 1999. №11. P. 16–19.
12. Шошин Е.А. Силикатные наполнитель, получаемый методом термолитиза модифицированных гидросиликатов цемента // *Строительные материалы.* 2017. №7. С. 16–19.
13. Шошин Е.А., Поляков А.В., Былинкина Н.Н., Буров А.М. Микроскопическое исследование продуктов термической дегидратации модифицированных цементных гидросиликатов // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова.* 2016. №1. С. 18–25.
14. Benjamin J. Smitha, Aditya Rawala, Gary P. Funkhouserb, Lawrence R. Robertsc, Vijay Guptad, Jacob N. Israelachvilia,1, and Bradley F. Chmelka. Origins of saccharide-dependent hydration at aluminate, silicate, and aluminosilicate surfaces // *PNAS.* 2011. Vol. 108. № 22. P. 8949–8954.
15. Шошин Е.А., Иващенко Ю.Г. Исследование состава цементных гидросиликатов, модифицированных изомерными дисахаридами // *Региональная архитектура и строительство.* 2016. №. 3. С. 50–54.
16. Ikeda Y., Yasuie 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 11\AA Tobermorite // *Journal of the Ceramic Society of Japan.* 1992. V.100. (9). p. 1098–1102.

17. Научные основы химической технологии углевод. Отв. ред. А.Г. Захаров. М.: Издательство ЛКИ, 2008. 528 с.

18. Galema Saskia A., Hailand N. Stereochemical aspects of hydration of carbohydrates in aqueous solutions. 3. Density and ultrasound measurements // J. Phys. Chem. 1991, vol. 95. Pp. 5321–5326.

19. Нечаев А.П., Траубенберг С.Е., Кочеткова А.А. и др. Пищевая химия. / Под ред. Нечаева А.П. Изд. 4-е, испр. и доп. СПб.: ГИОРД, 2007. 640 с.

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

21. Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Бодуэн Дж. Наука о бетоне: Физико-химическое бетоноведение. Под ред. В.Б. Ратинова. М.: Стройиздат, 1986. 278 с.

22. Jeffrey J. Chen, Jeffrey J. Thomas, Hal F.W. Taylor, Hamlin M. Solubility and structure of calcium silicate hydrate // Cement and Concrete Research. 2004. V. 34. Pp. 1499–1519.

23. Шошин Е. А., Тимохин Д. К. Влияние органических добавок на характер кристаллизации цементного геля / Прогрессивные материалы и технологии в современном строительстве: сб. науч. тр. международ. науч.-практ. конф. // Новосибирский гос. аграрн. Университет, Новосибирск, 2007. С. 169–173.

24. Шабанова Н. А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 208 с.

Информация об авторах

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

E-mail: shoshin234@mail.ru

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

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

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

E-mail: polyakovsgtu@mail.ru

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

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

Поступила в декабре 2017 г.

© Шошин Е.А., Поляков А.В., 2018

E.A. Shoshin, A.V. Polyakov

THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF HYDROSILICATES OBTAINED MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF PORTLAND CEMENT, MODIFIED SUCROSE

Elemental composition and structure of products mechano-chemical synthesis of modified calcium silicates from cement raw material discussed in the article. The method SAED spectroscopy determined, that both calcium hydro-silicates modified with sucrose and the products of their thermolysis have a crystalline structure amorphous. There are indirect evidence that modifying the carbohydrate is in the amorphous phase.

Keywords: portland cement, hydrosilicates, mechano-chemical synthesis, elemental composition, thermolysis, nanoparticles, crystal structure

Information about the authors

Evgeny A. Shoshin, PhD, Assistant professor.

E-mail: shoshin234@mail.ru

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

Russia, 410054, Saratov, Politekhnikeskaya st. 77.

Andrey V. Polyakov, PhD, Assistant professor.

E-mail: polyakovsgtu@mail.ru

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

Russia, 410054, Saratov, Politekhnikeskaya st. 77.

Received in December 2017