
РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ И МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК В ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПОСРЕДСТВОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

© 2023 г. А. С. Брыков¹, С. В. Мякин^{1, *}, М. М. Сычев^{1, 2}

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский проспект, д. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

²Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, наб. Макарова 2, Санкт-Петербург,
199034 Россия

*e-mail: svmjakin@technolog.edu.ru

Поступила в редакцию 19.08.2022 г.

После доработки 01.09.2022 г.

Принята к публикации 15.09.2022 г.

Изучено влияние электронно-лучевой и термической обработки (ТО) кремнеземсодержащих заполнителей минеральных добавок на интенсивность протекания щелочно-силикатных реакций с их участием, представляющих опасность для бетонных конструкций. Установлено, что нагрев до температуры 900°C и электронно-лучевой обработки песка, не содержащего включений, реакционноспособных по отношению к щелочным компонентам, приводят к значительному увеличению реакционной способности цементно-песчаных растворов смесей, возрастающей с увеличением поглощенной дозы, и соответствующему повышению содержания кислотных гидроксильных групп на поверхности песка. В случае песка, содержащего реакционноспособные включения халцедона, электронно-лучевая обработка приводит к росту реакционной способности, а термическая — к ее снижению. Обработка минеральных добавок микрокремнезема и метакеолина, способных к ингибированию щелочно-силикатных реакций, приводит к усилению их ингибирующего действия. Полученные результаты перспективны для моделирования процессов расширения бетонов в результате щелочно-силикатных реакций и повышения их стойкости к разрушению в щелочных средах.

Ключевые слова: портландцемент, щелочно-силикатные реакции, пуццолановые добавки, халцедон, метакеолин, электронно-лучевая обработка, термическая обработка, поверхность, функциональные группы

DOI: 10.31857/S0132665121100279, EDN: CETVGJ

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в мелких и крупных заполнителях цементных растворов и бетонов могут содержаться минеральные включения (например, халцедон или вулканическое стекло), образующие со щелочными соединениями поровой жидкости расширяющийся щелоче-силикатный гидрогель. Следствием подобных деструктивных реакций являются объемные деформации бетонных конструкций, приводящие к появлению трещин и в конечном итоге — к разрушению [1]. Поэтому содержание реакционноспособных включений в заполнителях не должно превышать значений, указанных в [2].

Применение в составе бетонов кремнеземсодержащих и алюмосиликатных минеральных добавок — метакеолина, микрокремнезема, золы-уноса и других — позволяет

повысить устойчивость портландцементных растворов и бетонов к некоторым видам коррозии, в том числе к воздействию щелочей, и тем самым повысить долговечность [3]. Исследованию причин, лежащих в основе способности минеральных добавок подавлять деструктивные щелоче-силикатные реакции (ЩСР), посвящено большое количество публикаций, в частности [4–7]. Эффективность действия минеральных добавок в значительной степени зависит от их фазово-минералогического состава, структуры и дисперсности. Некоторые из этих веществ (например, метакаолин) являются целевыми продуктами. В связи с этим актуальной является задача оптимизации технологических параметров промышленного производства указанных добавок с целью обеспечения их максимальной эффективности в составе цементных композиций. Кроме того, в состав бетонов вводят ряд добавок, представляющих собой отходы промышленных производств, эффективность применения которых определяется сочетанием достигаемого технического эффекта с экономической целесообразностью и решением экологических задач.

В связи с тем, что активность заполнителей по отношению к щелочным соединениям и способность минеральных добавок подавлять деструктивное действие щелочей определяются составом и структурой заполнителей и добавок, практический и научный интерес может представлять вопрос о влиянии термических и физико-химических воздействий на последующее поведение этих материалов в составе растворов и бетонов. В частности, данное исследование может иметь отношение к ответу на вопрос, существуют ли дополнительные возможности повышения эффективности минеральных добавок, производимых промышленностью в качестве целевых или побочных продуктов.

Цель работы заключается в исследовании влияния электронно-лучевой и термической обработки на активность кремнеземсодержащих заполнителей и минеральных добавок по отношению к щелоче-силикатным реакциям в портландцементных растворах в условиях ускоренных испытаний по методу растворных балочек (ГОСТ 8269.0). Известные примеры успешного использования электронно-лучевой обработки в целях совершенствования свойств и характеристик материалов различной природы, например, [8, 9], могут служить обоснованием для попытки применить этот метод к рассматриваемым в данной статье объектам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие материалы:

1. Портландцемент СЕМ I 42.5 R (Warta); фазовый состав по данным петрографического анализа, мас. %: алит 52–53, белит 17–18, промежуточная фаза 20–22, гипс 4–5, карбонат кальция (3–10 мкм) 4–5, CaO (Ca(OH)₂) 1–2;

2. Заполнители – строительные пески, один из которых не содержит высокорекреационноспособных включений SiO₂ (песок 1), а второй содержит халцедон, реакционноспособный по отношению к щелочам (песок 2). Промытые и высушенные при 105°C пески рассеяли на стандартном наборе сит и полученные фракции смешали в следующих пропорциях, мас. %: 1.25–2.5 мм 27.5; 0.63–1.25 мм 27.5; 0.315–0.63 мм 27.5; 0.16–0.315 мм 17.5.

По данным фазово-минералогического анализа, после фракционной подготовки песок 1 на 60–65% представлен зернами кварца; ~30–35% приходится на зерна кварц-полевошпатной породы, состоящей из сильно измененных полевых шпатов, кварца, биотита и роговой обманки; ~5% приходится на долю отдельных зерен плагиоклаза. Песок 2 представлен кварцем (~50%), кварц-полевошпатной породой (~25%), минералами группы карбонатов (~11%), халцедоном (~7%), рудными минералами (~7%).

Минеральные добавки:

бразильский метакаолин (торговая марка Centrlit NC, MC Баухеми); основная фаза метакаолина представлена изотропными агрегатами размерами до 35–50 мкм. Примесные компоненты: кварц, полевые шпаты, аморфный SiO_2 , железистые фазы;

микрокремнезем уплотненный МКУ-85 (Новокузнецкий завод ферросплавов); содержание SiO_2 – 94,6 мас. %; удельная поверхность – $15 \text{ м}^2/\text{г}$. Представлен агрегатами аморфного SiO_2 размерами от 20 до 250 мкм, преимущественно 25–80 мкм;

пластифицирующая добавка – гиперпластификатор Melflux 2651 F.

Образцы заполнителей и минеральных добавок подвергали электронно-лучевой обработке (ЭЛО) с применением плазменных разрядов с использованием резонансно-трансформаторного ускорителя электронов РТЭ-1В при энергии электронов 900 кэВ, токе 1 мА и значениях поглощенной дозы 100, 300, 600 кГр. Образцы обрабатывали в слое толщиной ~1 мм в плотно закрытых полиэтиленовых пакетах, перемещаемых под потоком электронов на совершающем возвратно-поступательные движения столе. Поглощенную дозу задавали в соответствии с предварительной калибровкой по числу перемещений стола с заданной скоростью и контролировали методом пленочной дозиметрии, основанным на зависимости прозрачности определенных веществ от поглощенной дозы, с использованием стандартизованных детекторов из материала ЦДП-Ф2 (сополимер с феназиновым красителем по ТУ 2379-006-1327/76-00).

Содержание функциональных групп на поверхности исследуемых материалов определяли методом адсорбции кислотно-основных индикаторов [10–12]. В ходе эксперимента с использованием спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Санкт-Петербург) измеряли значения оптической плотности исходного водного раствора индикатора заданной концентрации (D_0), аналогичного раствора, содержащего навеску заданной массы исследуемого вещества, взаимодействующего с растворителем и адсорбирующего индикатор (D_1), и раствора индикатора, добавленного к растворителю, декантированному после контакта с навеской вещества, что исключает процесс непосредственной сорбции индикатора (D_2).

Содержание групп с соответствующим значением pK_a рассчитывали по формуле

$$q(pK_a) = \left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| C_{\text{ind}} V_{\text{ind}} / D_0,$$

где C_{ind} – концентрация индикатора в растворе, V_{ind} – объем раствора индикатора, взятый для анализа, m_1 и m_2 – массы соответствующих навесок; знак “+” соответствует разнонаправленному, а “–” – однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 .

Далее были приготовлены цементно-песчаные растворные смеси с применением песков 1 и 2 в необлученном состоянии (контрольные образцы) и после электронно-лучевой обработки при различных дозах облучения. Соотношение песка и цемента в смесях соответствовало 2,25 : 1 (по массе), значение водо-твердого отношения (В/Т) – 0,125.

Аналогичным образом были приготовлены цементно-песчаные растворные смеси с добавками микрокремнезема и метакаолина (в исходном состоянии и после электронно-лучевой обработки), замещающими 10 мас. % цемента. В качестве заполнителя в растворных смесях с минеральными добавками использовали реакционноспособный песок 2 с халцедоном. Поскольку введение добавок приводило к снижению подвижности растворной смеси, в смесь вместе с водой затворения вводили гиперпластификатор Melflux 2651F в количестве 0,1–0,15% от массы цемента.

Приготовленные растворные смеси были заложены в формы-балочки $20 \times 20 \times 100$ мм. После хранения 1 сут в условиях 100%-ой влажности при 20°C образцы извлекли из форм, выдержали 1 сут в воде при 80°C, после чего произвели измерение длины образцов, предварительно охладив их в закрытой емкости до 20°C. Далее образцы хранили в

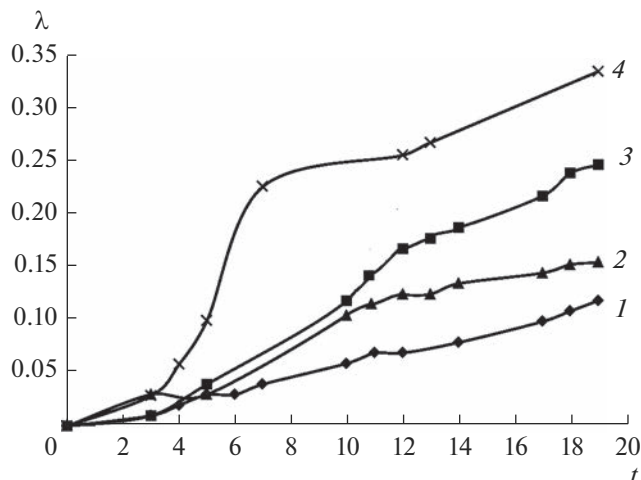


Рис. 1. Изменение относительного расширения λ (%) с течением времени t (сут) для цементно-песчаных растворов на основе песка 1 в необработанном состоянии (1) и подвергнутого ЭЛО при значениях поглощенной дозы 100 (2), 300 (3) и 600 кГр (4).

1 М растворе NaOH при 80°C, ежедневно производя измерения удлинения образцов на протяжении 20 сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны кривые расширения цементно-песчаных растворов на основе песка 1 (без облучения и облученного электронами при различных дозировках).

Полученные данные показывают, что расширение образца на необлученном песке к возрасту 14 сут не превышает критического значения (0.1%), что, в соответствии с [2], позволяет относить этот песок к нереакционноспособному виду заполнителей. Электронно-лучевая обработка песка привела к существенному увеличению расширения для соответствующих цементно-песчаных растворов, возрастающему с увеличением дозы облучения. После облучения при наиболее высокой дозе 600 кГр песок обеспечивает такое расширение раствора, которое уже на ранних этапах испытаний в несколько раз превосходит расширение контрольного образца. Таким образом, облучение песка, изначально являющегося неактивным по отношению к действию щелочей, приводит к тому, что он становится реакционноспособным.

На рис. 2 представлены результаты аналогичных испытаний цементно-песчаных растворов на песке 2, содержащем реакционноспособные включения халцедона.

Использование данного песка даже без ЭЛО вызывает значительное расширение цементно-песчаных образцов в щелочной среде, через 14 сут хранения в 1 М растворе NaOH составившее порядка 0.3%, в то время как электронно-лучевая обработка песка 2 усиливает данный эффект (до порядка 0.55%), особенно при высоких значениях дозы.

Полученные результаты были сопоставлены с эффектом, достигаемым при использовании традиционного подхода к активации аналогичных материалов, основанного на высокотемпературной обработке, вызывающей полиморфные превращения кремнезема. Термическую обработку (ТО) исследуемых образцов песка осуществляли в тиглях в муфельной печи при 900°C в течение 2 ч с последующим быстрым (при комнатной температуре в течение 30 мин после извлечения тиглей из печи) или медлен-

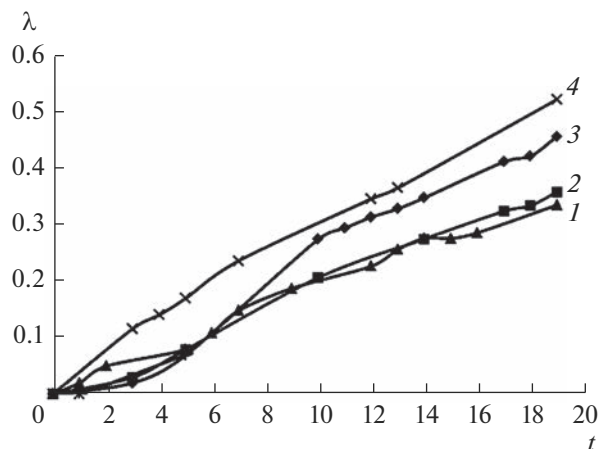


Рис. 2. Изменение относительного расширения λ (%) с течением времени t (сут) для цементно-песчаных растворов смесей на основе песка 2 в необработанном состоянии (1) и подвергнутого ЭЛО при значениях поглощенной дозы 100 (2), 300 (3) и 600 кГр (4).

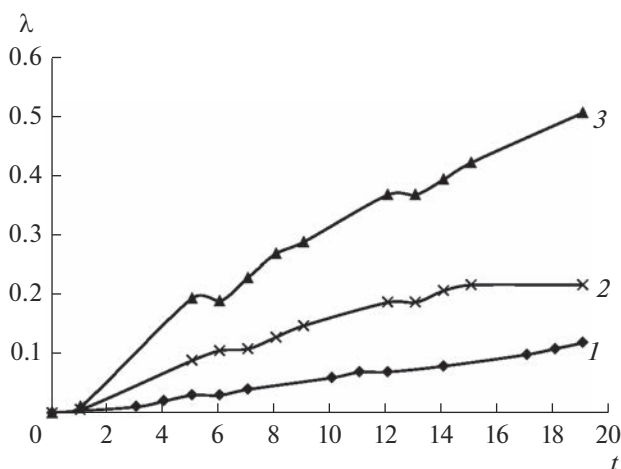


Рис. 3. Изменение относительного расширения λ (%) с течением времени t (сут) для цементно-песчаных растворов смесей на основе песка 1 в необработанном состоянии (1) и подвергнутого нагреву до 900°C с последующим быстрым (2) и медленным (3) охлаждением.

ным (в течение суток в печи после ее выключения) охлаждением. Полученные результаты, приведенные на рис. 3, показывают, что термообработка песка 1 приводит к появлению определенной реакционной способности данного материала, первоначально неактивного в отношении ЩСР, особенно в случае медленного охлаждения.

В целом полученные данные свидетельствуют о том, что термическая или электронно-лучевая обработка неактивных в отношении ЩСР песков позволяет получать растворные смеси или заполнители для портландцемента, характеризующиеся зависимостью реакционной способности от условий обработки (нагрева/охлаждения,

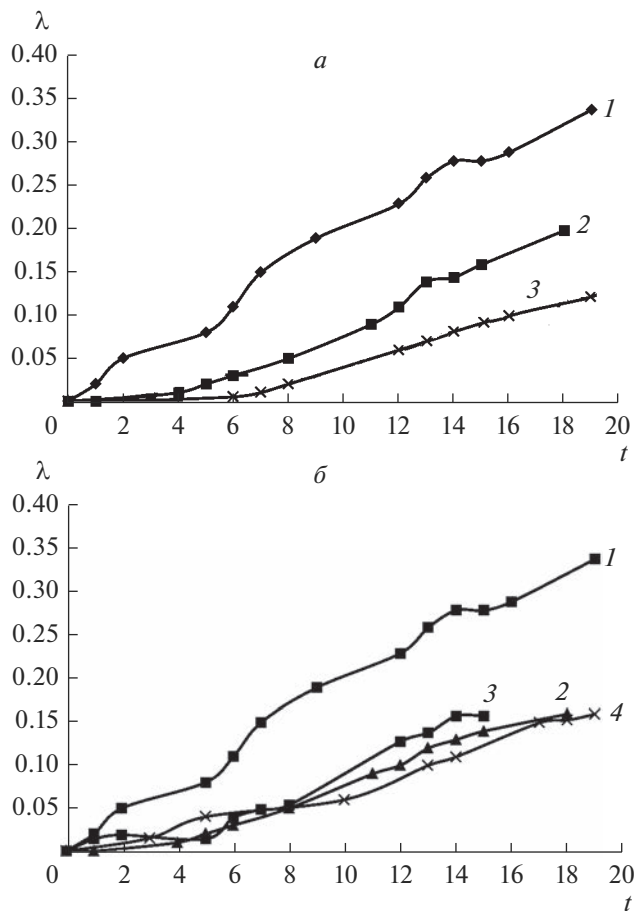


Рис. 4. Изменение относительного расширения λ (%) с течением времени t (сут) для цементно-песчаных растворных смесей на основе песка 2, содержащего метакраин (а) и микрокремнезем (б), в необработанном состоянии (1) и подвергнутого ЭЛО при значениях поглощенной дозы 100 (2), 300 (3) и 600 кГр (4).

облучения). Такие материалы могут применяться в составе цементных композиций для моделирования процессов расширения, вызываемых ЩСР. Кроме того, стойкость заполнителей в составе цементов к ЩСР может варьировать в результате определенных физико-химических воздействий в процессе эксплуатации.

Как видно из рис. 4а, ЭЛО метакраина повышает его способность к подавлению щелочного расширения растворных смесей, содержащих песок 2. Это обусловлено тем, что метакраин, представляющий собой продукт термического разложения и аморфизации краина, подвергается дальнейшему разупорядочению первоначальной структуры под действием ЭЛО при поглощенной дозе до 100 кГр. Однако еще большее увеличение дозы, как следует из того же рисунка, не представляется целесообразным.

Аналогичная обработка была применена в отношении микрокремнезема, также используемого в качестве пуццолановой добавки, сравнимой с метакраином в отношении подавления расширения цементных смесей в результате ЩСР. Как видно из рис. 4б, ЭЛО в некоторой степени усиливает ингибирующее действие данной добавки при дозах до 100 кГр, однако дальнейшее повышение поглощенной дозы является неэффектив-

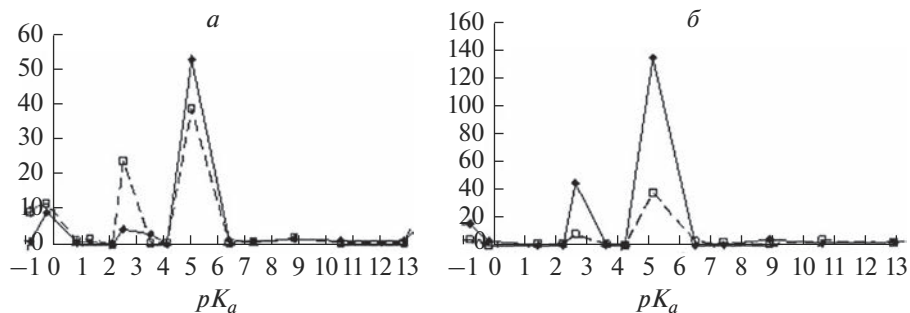


Рис. 5. Распределение центров адсорбции на поверхности песка *1* (а) и метакАОлина (б) до (—) и после (---) ЭЛО при поглощенной дозе 300 кГр.

ным, по-видимому вследствие того, что микрокремнезем изначально имеет сильно разупорядоченную, аморфную структуру.

Наблюдаемые различия в изменении свойств исследуемых материалов под воздействием ускоренных электронов подтверждаются результатами исследования их поверхности, приведенными на рис. 5.

ЭЛО песка *1* приводит к увеличению содержания на его поверхности центров Бренстеда с pK_a около 2.5, соответствующих реакционноспособным гидроксильным группам (по-видимому за счет разрыва силоксановых связей и хемосорбции воды), что коррелирует с наблюдаемым ростом активности в отношении ЩСР. Напротив, поверхность метакАОлина в исходном состоянии обогащена бренстедовскими центрами с pK_a 2–5, в то время как ЭЛО приводит к резкому снижению их содержания (вероятно за счет удаления слабо связанных с поверхностью гидроксильных групп и дегидратации поверхности), соответствующему снижению активности в ЩСР и подавлению расширения цементных смесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическая и электронно-лучевая обработка кремнеземсодержащих заполнителей и минеральных добавок оказывает влияние на их химическую активность в щелочно-силикатных реакциях в цементно-песчаных растворных смесях и бетонах.

Подобно термической обработке при оптимальных параметрах, электронно-лучевая обработка строительного песка, не содержащего реакционноспособных по отношению к щелочной среде компонентов, превращает их в активные заполнители, реакционная способность которых возрастает с увеличением поглощенной дозы.

Для материалов, содержащих реакционноспособные компоненты (например, метакАОлин), электронно-лучевая обработка способна усиливать их ингибирующее действие в отношении ЩСР.

Наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены структурными превращениями в материалах, в особенности вызываемыми воздействием ускоренных электронов изменениями функционального состава поверхности, в частности повышением содержания активных центров на поверхности первоначально неактивных компонентов либо снижением поверхностной активности компонентов, первоначально содержащих реакционноспособные группы.

Работа выполнена в рамках темы НИР ГЗ ИХС РАН, государственный регистрационный номер 1021050501062-1-1.4.3, номер проекта 0081-2022-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона / Пер. с нем. Киев: Оранта, 2004. 301 с.
2. ГОСТ 8269.0. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний.
3. Брыков А.С. Цемент и его применение. 2009. № 5. С. 31–37.
4. Swamy R.N. The alkali silica reaction in concrete // Blackie and Son Ltd. 1992. 336 p.
5. Duchesne J., Berube M.-A. The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR: another look at reaction mechanisms: Part 1. Concrete expansion and portlandite depletion // Cem. Concr. Res. 1994. V. 24. № 1. P. 73–82.
6. Chappex T., Scrivener K. Alkali fixation of C–S–H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction // Cem. Concr. Res. 2012. V. 42. № 8. P. 1049–1054.
7. Thomas M. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: a review // Cem. Concr. Res. 2011. V. 41. № 12. P. 1224–1231.
8. Puhova I.V., Rubtsov K.V., Kurzina I.A., Kazakov A.V., Medovnik A.V. Modification of polymer materials by electron beam treatment // Key Engineering Materials. 2016. V. 670. P. 118–125.
9. Abou Elmaaty T., Okubayashi S., Elsisi H., Abouelenin S. Electron beam irradiation treatment of textiles materials: a review // J. Polym. Res. 2022. V. 29. P. 117.
10. Sychov M.M., Zakharova N.V., Mjakin S.V. Surface functional transformations in BaTiO₃–CaSnO₃ ceramics in the course of milling // Ceramics International. 2013. V. 39. P. 6821–6826.
11. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 271 с.
12. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань. 2017. 284 с.