

Механизм гидратации и структурообразование арболита

Ю.Г. Иващенко, В.А. Лаушкина, Д.К. Тимохин

ФГБОУВО «Саратовский государственный технический университет

имени Гагарина Ю.А.»

г. Саратов

Аннотация: В данной статье рассмотрена актуальность разработки арболита, отвечающего современным требованиям по экологической составляющей и энергоэффективности. Показаны особенности механизма структурообразования при гидратации цементного вяжущего и органического заполнителя с использованием рентгенодифракционного анализа. Определены показатели концентрации основных элементов в цементном тесте без органического наполнителя и при его наличии. Проведен сравнительный анализ структуры порового раствора арболита и структуры раствора из быстротвердеющего цемента с использованием данных растрового электронного микроскопа.

Ключевые слова: арболитобетонная смесь, органический заполнитель, быстротвердеющий цемент, рентгенодифракционный анализ, древесное волокно.

Строительные композиционные материалы на основе природных заполнителей растительного происхождения являются перспективным направлением в строительной индустрии в рамках экологической составляющей и энергоэффективных строительных технологий. В Саратовской области возрастает интерес к индивидуальному малоэтажному строительству из недорогих и экологически чистых строительных материалов, таких как арболит, который возможно изготавливать на основе местного растительного сырья. Следует отметить, что применение отходов агропромышленного комплекса помогает также решить топливно-энергетические и экологические проблемы и расширить сырьевую базу местных строительных материалов. Это особенно актуально для регионов, которые в избытке располагают промышленными отходами деревообработки и сельского хозяйства, а так же в рамках санитарных вырубок лесов и лесопосадок. [1,2] Таким образом, Поволжский регион располагает достаточной по объему сырьевой базой для производства арболитовых

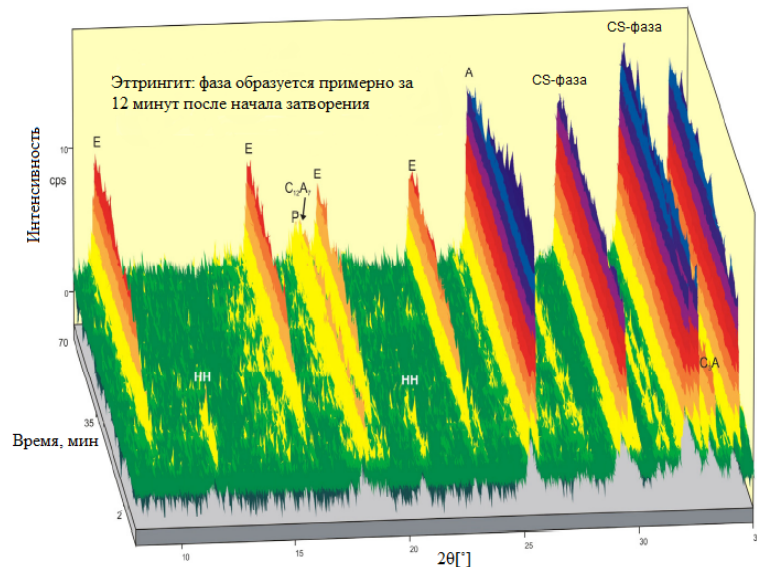
изделий. В качестве сырьевых компонентов могут использоваться отходы зерновых культур, подсолнечника, камыша, неделовая древесина, запасы которых возобновляемы. [3] Современные требования к качеству арболита и изделий на его основе возрастают, что ставит задачу по дальнейшему увеличению прочностных и эксплуатационных показателей этого вида материала с наиболее оптимальной структурой. [4, 5]

Известно, что органический наполнитель из твердых сортов древесины замедляет сцепление и процесс схватывания портландцемента значительно сильнее, чем органический наполнитель из мягких сортов древесины, что может привести к образованию растворимых танинов, гемицеллюлозы (арабиногалактан) и сахара. [6, 7] Содержание гемицеллюлозы снижается в щелочной среде, в зависимости от стабильности щелочи, благодаря постепенному преобразованию и расщеплению. При этом от редуцированных концов цепей полисахаридов отщепляются соединения сахара в качестве глюкозосахаридных кислот. Продукты расщепления имеют схожее ингибиторное воздействие, как и мономерный сахар. Органические кислоты (дубильные кислоты и фенолы) влияют не только на гидратацию цемента, но и медленно воздействуют на цементный камень, что ведет к снижению прочности цементно-стружечных композиций. Действие лигнина оказывает незначительное влияние на процесс схватывания цемента.[8]

Для изучения влияния органического наполнителя на структурообразование при гидратации, осуществляли гидратацию быстротвердеющего цемента, а так же смеси быстротвердеющего цемента и органического наполнителя (древесины) [9, 10] с последующим рентгенодифракционным анализом (рис.1). В качестве объекта исследований использовались составы с водоцементным соотношением от 0,35 (В/Ц). Для изготовления арболитобетонной смеси использовались опилки хвойных

пород с предварительным измельчением и рассевом до размера частиц более 90 мкм.

а)



б)

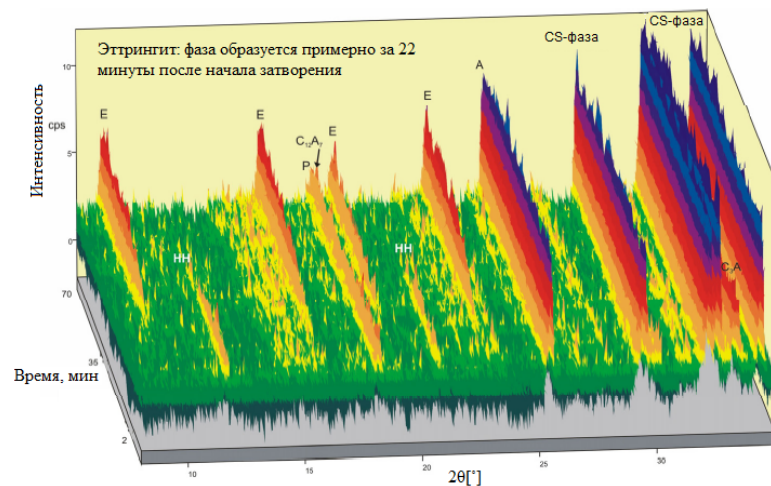
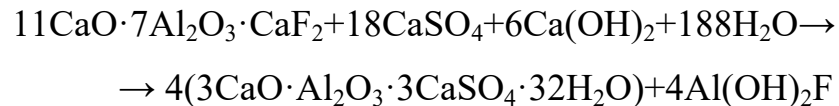


Рис.1. - Структурообразование во время ранней гидратации быстротвердеющего цемента: а) – без органического заполнителя; б) - с 15%-м содержанием органического заполнителя (древесные опилки хвойных пород), где А - ангидрит CaSO_4 ; C_{12}A_7 - флюорид $[\text{12CaO} \cdot \text{7Al}_2\text{O}_3]$, $[\text{11CaO} \cdot \text{7Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2]$; CS-фаза – алит $[\text{3CaO} \cdot \text{SiO}_2]$, белит $[\text{2CaO} \cdot \text{SiO}_2]$; C_3A – $\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; НН – базанит $[\text{CaSO}_4 \cdot \text{0,5H}_2\text{O}]$; Р – портландит $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$; Е – этtringит $[\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{3CaSO}_4 \cdot \text{32H}_2\text{O}]$

Анализируя данные рентгенодифракционных измерений установлено, что гидратация быстротвердеющего цемента происходит достаточно интенсивно, при этом алюминатные фазы реагируют с водой и сульфатами кальция, что приводит к образованию этtringита по следующей формуле:



Этtringит образуется примерно через 12 мин от начала гидратации и со временем, при дальнейшей гидратации, его содержание увеличивается, при этом содержание базанита и ангидрита снижается, а через 22-25 минут базанит более не обнаруживается в структуре. Наличие с исследуемой смеси органического заполнителя из хвойных пород приводит к существенному замедлению фазы этtringитообразования. Таким образом, введение в состав органического заполнителя приводит к увеличению образования фазы этtringита на 10 минут, базанит, соответственно, полностью исчезает.

При определении В/Ц для арболитовой смеси было условлено, что оптимальное насыщение древесины водой происходит при 55%. В ходе проведения исследований были определены показатели концентрации основных элементов в цементном тесте без органического наполнителя и арболите с 15% содержанием древесного заполнителя в зависимости от продолжительности гидратации при В/Ц=0,5 (табл.1).

Таблица №1

Показатели концентраций основных элементов в цементном тесте и арболите в зависимости от продолжительности гидратации

№ п/п	Наименование измеряемого показателя	Значение показателя в зависимости от продолжительности гидратации					
		10 мин		20 мин		30 мин	
		цементное тесто	арболит	цементное тесто	арболит	цементное тесто	арболит
1	рН-показатель	13,03	12,68	13,47	12,71	13,51	13,08
2	Концентрация кальция, Са	124	581	10	249	19	89

	[мг/л]						
3	Концентрация кремния, Si [мг/л]	32	90	51	45	117	18
4	Концентрация сульфатов, SO ₄ [мг/л]	24600	11240	20500	11475	21000	7600
5	Концентрация алюминия, Al [мг/л]	6	1	740	10	320	810
6	Концентрация натрия, Na [мг/л]	11250	5250	13375	6625	13750	6500
7	Концентрация калия, K [мг/л]	6000	2875	7000	3250	7500	3300
8	Соотношение катионов к анионам	1,01	1,16	0,99	1,22	1,0	1,29

Анализируя данные табл.1 следует отметить, что во время гидратации быстротвердеющего цемента был достигнут высокий рН-показатель (13,03) за первые 10 минут, при последующей гидратации рН-показатель и концентрация алкалитов продолжали увеличиваться, содержание кальция в процессе гидратации уменьшается, таким образом, повышение рН-показателя связано с расходом кальция в процессе фазообразования этtringита. Установленная высокая концентрация сульфатов в структуре, более чем 24000 мг/л, которая со временем сокращается, может привести к наличию остаточных сульфатов алкалита в структуре прогидратированного быстротвердеющего цемента. Наличие алюминия в структуре указывает на короткий индукционный период при гидратации $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$, таким образом, через 20 минут с начала процесса гидратации, концентрация алюминия возросла более чем в 300 раз, что указывает на растворение алюминатных фаз. При таких высоких концентрациях алюминия в системе, этtringит образуется непосредственно в ходе структурирования фазы силиката кальция в процессе растворения.

Структура порового раствора арболита существенно отличается от структуры раствора из быстротвердеющего цемента. Концентрация ионов

кальция со временем сокращается, возможными причинами этого являются незначительный уровень рН-показателя, высокая растворимость портландита и образование комплексов ионов кальция с растворимыми органическими составляющими древесины. Также на образование органических комплексов с ионами кальция указывает увеличение неорганических катионов соотношения (неорганических) зарядов катионов/анионов в растворе арболита (табл.1). В растворах арболита были обнаружены относительно высокие концентрации органического углерода (ТОС). Таким образом, содержание органического углерода через 10 минут после начала процесса гидратации составило около 2400 мг/л. На рисунках 2,3 показаны структура арболита с органическим наполнителем хвойных пород и быстротвердеющим цементом через 28 суток гидратации, полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

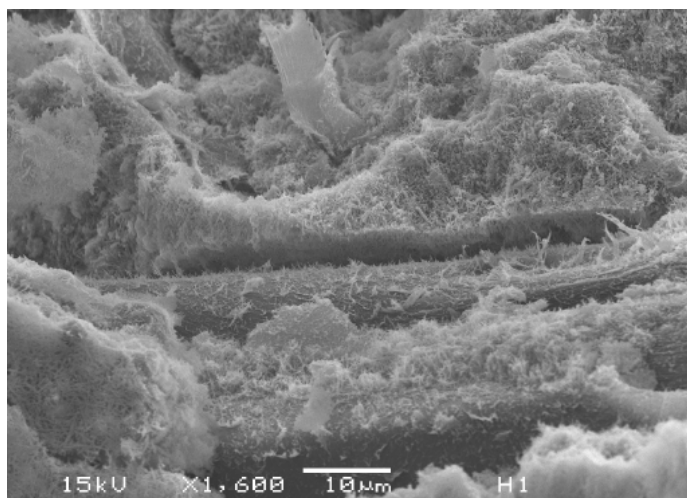


Рис.2. Результат исследования на растровом электронном микроскопе арболита на основе быстротвердеющего цемента и органического наполнителя (щепа хвойных пород) через 28 суток гидратации

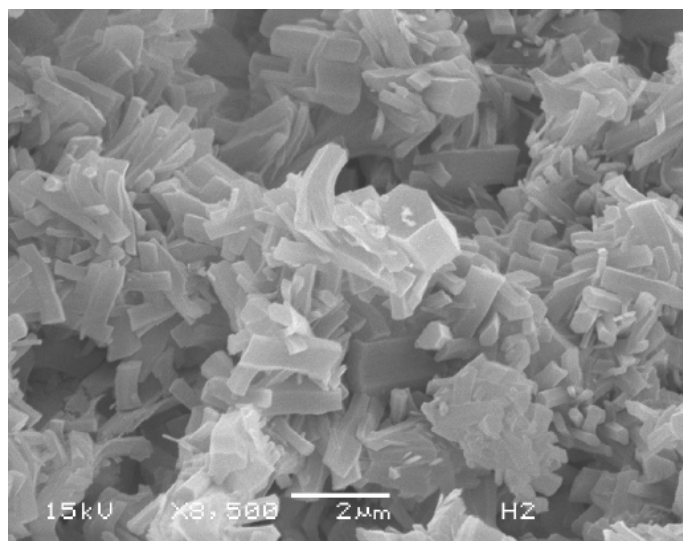


Рис.3. Результат исследования на растровом электронном микроскопе арболита на основе быстротвердеющего цемента и органического заполнителя (щепа хвойных пород) через 28 суток гидратации - длиннопризматический этtringит в матрице вяжущего.

Представленная структура состоит из плотной грубоволокнистой матрицы вяжущего вещества (этtringит и фаза гидросиликата кальция) и древесного волокна.

Анализируя данные следует отметить, что концентрация силикатов в растворе арболита выше, чем в растворе цементного вяжущего (табл.1). Снижение концентрации кремния за 8 часов гидратации указывает на образование гидрата силиката кальция, который образуется на поверхности алита в качестве водонепроницаемого слоя гидратов силиката кальция (CSH) и предотвращает дальнейшую гидратацию. Похожий процесс происходит при гидратации чистого трехкальцевого силиката. При этом уже в первые минуты снижается неконгруэнтное растворение C_3S , концентрация силикатов при одновременном увеличении концентрации ионов кальция, что ведет к возникновению водонепроницаемого CSH на поверхности негидратизированных C_3S .

Литература

1. М.А. Зырянов, Н.В. Аксёнов. Повышение эффективности использования отходов деревоперерабатывающей промышленности в производстве плитной продукции // Инженерный вестник Дона, 2017, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2017/3990.
 2. А.П. Мохирев, Ю.А. Безруких, С.О. Медведев. Переработка древесных отходов предприятий лесопромышленного комплекса, как фактор устойчивого природопользования // Инженерный вестник Дона, 2015, № 2 (часть 2). URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/3011.
 3. В.А. Лаушкина, Д.К. Тимохин. Перспективы использования растительного сырья при производстве арболитовых изделий в Саратовской области // Международный сборник научных трудов «Эффективные рецептуры и технологии в строительном материаловедении». Новосибирск: 2017. С. 192-195.
 4. В.А. Лаушкина, Ю.Г. Иващенко, Д.К. Тимохин. Современные тенденции технологии арболитовых изделий // Техническое регулирование в транспортном строительстве. – 2017. – № 3(23); URL: trts.esrae.ru/42-309.
 5. В.А. Лаушкина, Д.К. Тимохин Теоретические аспекты формирование структуры материалов с использованием древесного заполнителя и минеральных вяжущих // Физико-химические процессы в строительном материаловедении: сб. науч. тр. по материалам нац. науч.-техн. конф. с междунар. участием. Новосибирск: 2018. С. 31-34.
 6. Weatherwax, R.C., Tarkow, H.: Effects of wood on setting of Portland cement // Forest Product Journal. 1964. pp. 567-570.
 7. Jorge, F.C., Pereira, C., Ferreira, J.M.F.: Wood-cement composites: a review. Holz als Roh- und Werkstoff. Vol. 62, 2004, pp. 370-377.
-

8. Wei, Y.M., Zhou, G.Z., Tomita, B.: Hydration Behaviour of wood cement-based composite I: evaluation of wood species on compatibility and strength with ordinary Portland cement. J. Wood Sci. Vol. 46, 2000, pp. 296-302.
9. Д.К. Тимохин, В.А. Лаушкина. Конструкционный арболит на основе быстротвердеющего портландцемента // Научно-технический журнал «Новости инженерной науки и образования Западного Казахстана». 2017. №2 (14). С. 21-24.
10. В.А. Лаушкина, Д.К. Тимохин Исследование составов арболита на смешанном вяжущем // Техническое регулирование в транспортном строительстве. 2018. №6(32). URL: trts.esrae.ru/55-358.

References

1. М. А. Zyryanov, N. V. Aksenov. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2017, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2017/.
 2. А.Р. Mokhirev, Yu.A. Bezrukikh, S.O. Medvedev. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2015, № 2 (chast' 2). URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/3011.
 3. V.A. Laushkina, D.K. Timokhin. Mezhdunarodnyy sbornik nauchnykh trudov «Effektivnye retseptury i tekhnologii v stroitel'nom materialovedenii». Novosibirsk: 2017. pp. 192-195.
 4. V.A. Laushkina, Yu.G. Ivashchenko, D.K. Timokhin. Tekhnicheskoe regulirovanie v transportnom stroitel'stve. 2017. № 3(23); URL: trts.esrae.ru/42-309/.
 5. V.A. Laushkina, D.K. Timokhin. Mezhdunarodnyy sbornik nauchnykh trudov «Effektivnye retseptury i tekhnologii v stroitel'nom materialovedenii». Novosibirsk: 2018. pp. 31-34.
 6. Weatherwax, R.C., Tarkow, H.: p Forest Product Journal. 1964. pp. 567-570.
-



7. Jorge, F.C., Pereira, C., Ferreira, J.M.F.: Wood-cement composites: a review. Holz als Roh- und Werkstoff. Vol. 62, 2004, pp. 370-377.
8. Wei, Y.M., Zhou, G.Z., Tomita, B.: Hydration Behaviour of wood cement-based composite I: evaluation of wood species on compatibility and strength with ordinary Portland cement. J. Wood Sci. Vol. 46, 2000, pp. 296-302.
9. D.K. Timokhin, V.A. Laushkina. Nauchno-tekhnicheskiy zhurnal «Novosti inzhenernoy nauki i obrazovaniya Zapadnogo Kazakhstana». 2017. №2 (14). pp. 21-24.
10. V.A. Laushkina, D.K. Tekhnicheskoe regulirovanie v transportnom stroitel'stve. 2018. №6(32). URL: trts.esrae.ru/55-358.