

УДК 691.5

**П. В. КРИВЕНКО, О. Ю. КОВАЛЬЧУК**

Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури

## **ГІБРИДНІ ЛУЖНІ ЦЕМЕНТИ: СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ**

Існуючі уявлення на механізми гідратації та формування властивостей лужних цементів не повною мірою дозволяють описати процеси, що протікають при гідратації розроблених матеріалів. Пов'язано це з недостатньою чутливістю приладів фізико-хімічного аналізу, які традиційно використовувалися у цій сфері. Роботи вітчизняних і зарубіжних фахівців дозволили виділити певну частину лужних цементів за характером новоутворень і віднести їх до гібридних систем, в яких основні властивості забезпечуються новоутвореннями складу RCAS-H. Такі системи можуть характеризуватися широким спектром спеціальних властивостей.

**лужні цементи, структуроутворення, гібридні цементи, зола, шлак**

### **ВСТУП**

Вимоги сучасної світової економіки та розвитку суспільства вимагають приділяти значну увагу розробці та впровадженню у промисловості нових ефективних матеріалів, які б відповідали критеріям концепції сталого розвитку. В галузі будівництва та будівельних матеріалів значна увага повинна бути приділена дослідженню можливості заміни традиційного портландцементу, який є високо енерго- та ресурсоемним матеріалом, на нові, більш економічні та екологічні в'язучі матеріали. Такі цементи мають характеризуватись експлуатаційними показниками на рівні традиційного портландцементу або перевищувати його. Найбільш перспективними матеріалами. З цієї точки зору, є розроблені науковою школою проф. Глуховського лужні цементі.

Важливою ознакою таких цементів є можливість використовувати як сировину для виготовлення до 90 % промислових відходів (від маси сировини). Такий підхід дозволяє покращувати стан навколишнього середовища шляхом утилізації великотоннажних промислових відходів, знизити рівень шкідливих викидів в атмосферу шляхом зменшення кількості або уникнення високотемпературних технологічних процесів, зберігати корисні копалини та отримувати матеріали з унікальними експлуатаційними властивостями.

Перспективність розробки та впровадження таких матеріалів підтверджується більш ніж 50-річним досвідом робіт у цій сфері.

### **ОСНОВНА ЧАСТИНА**

Багаторічні дослідження процесів структуроутворення та властивостей лужних цементів та в'язучих речовин дозволили розробити класифікацію таких матеріалів [1], згідно із якою лужноактивовані цементі поділяються на два класи. Для першого класу характерні новоутворення складу  $R-Al-Si-H_2O$  (надалі –  $R-A-S-H$ , де  $R - Na^+$  або  $K^+$ ), для другого класу визначальними є новоутворення у вигляді низькоосновних гідросилікатів кальцію складу  $Ca-Si-H_2O$  (надалі –  $C-S-H$ ), що є близькими до новоутворень традиційного портландцементу. Матеріали першого класу характеризуються певною складністю у виготовленні та застосуванні, підвищеною вартістю, а тому застосовуються переважно для виготовлення спеціальних матеріалів та конструкцій (вогне- та жаростійкі бетони, обмазки, клейові суміші). Цементи другого класу переважно використовуються для створення матеріалів загальнобудівельного призначення.

Проте така термінологія описує, так би мовити, крайні випадки широкої гами лужних цементів і не описує існування ще одного класу матеріалів, продукти гідратації якого представлені новоутвореннями R-Sa складу, що і забезпечують широкий спектр властивостей таких матеріалів. Існування таких матеріалів було неодноразово підтверджено в роботах вітчизняних та зарубіжних науковців, було вивчено властивості таких систем, проте рівень чутливості існуючих приладів фізико-хімічного аналізу не давав можливості дослідити детально процеси структуроутворення таких систем та пов'язати між собою фазовий склад новоутворень та експлуатаційні характеристики матеріалів. За фазовим складом продуктів гідратації, що визначають основні експлуатаційні властивості, запропоновані цементи можна віднести до гібридних цементів.

В загальному випадку, за фазовим складом новоутворень та основністю продуктів гідратації цементи можна розділити на такі групи (рисунок 1): фазовий склад новоутворень представлений низькоосновними гідросилікатами кальцію (традиційні портландцементи); представлений змішаним складом новоутворень натрієво(калієво)-кальцієвого складу (гібридні цементи); новоутвореннями натрієвого (калієвого) складу (геоцементи).

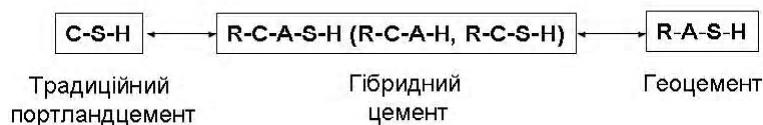


Рисунок 1 – Фазовий склад новоутворень цементів.

Матеріали, фазовий склад новоутворень яких представлений низькоосновними гідросилікатами кальцію, знайшли широке застосування у сучасному будівництві, проте також мають велику гаму недоліків. Для традиційного портландцементу це в першу чергу наявність великої кількості незв'язаного  $\text{Ca(OH)}_2$ , який має здатність зв'язуватись у новоутворення карбонатного типу та еtringіт у затверділому камені, призводячи до деструкційних процесів всередині штучного каменю. Такі матеріали характеризуються підвищеним ступенем вилигування, який обмежує або робить неможливим їх використання для створення жаро- та вогнестійких конструкцій або як матриць для утилізації токсичних та радіоактивних відходів. Крім того, через значний показник екзотермії такі матеріали мають обмеження при використанні для зведення масивних бетонних конструкцій.

Матеріали, продукти гідратації яких представлені новоутвореннями типу R-A-S-H, характеризуються достатньо складною технологією виготовлення, що потребує підвищеної температури приготування та формування композицій ( $85-150^\circ\text{C}$ ), складною процедурою підготовки сировинних матеріалів та формооснащення, підвищеною усадкою при висиханні, тому такі матеріали не можуть бути ефективно використані для загальнобудівельного призначення. Такі системи доцільно використовувати для створення матеріалів спеціального призначення (жаро-, вогне-, корозійностійких конструкцій, клейових сумішей з підвищеною адгезією тощо).

В представленій роботі виконана спроба узагальнити результати багатьох досліджень та встановити зв'язок між компонентним складом цементів, фазовим складом новоутворень та властивостями систем.

Як сировинні матеріали при проведенні досліджень використовували велику гаму промислових відходів, представлених доменними гранульованими шлаками, кислими золами (клас F за ASTM), як лужні компоненти використовували кальциновану соду, мета- силікат натрію, рідинні стекла різного силікатного модулю та густини, їдкий натрій та поташ [3–5].

Як основні компоненти гібридних лужних цементів переважно використовують гранульовані доменні шлаки та кислі паливні золи, а також лужні компоненти різного походження (рисунок 2). Різниця між процесами структуроутворення в таких системах полягає в тому, що для шлаколужних систем отримання гібридних цементів можливе за рахунок введення до складу цементу додаткових носіїв алюмінію (шляхом введення паливних зол, різноманітних глин, глиноземистого цементу, метакао-ліну тощо), а для зололужних цементів – за рахунок насичення системи носіями кальцію (оскільки кислі паливні золи за звичайних умов тверднення не показують високих в'язучих властивостей навіть за рахунок використання лужної активації).

Згідно з результатами проведених досліджень [2–6], сутність процесів структуроутворення гібридних лужних цементів може бути представлена наступним чином: на початковому етапі гідратації відбувається утворення C-S-H-гелю внаслідок наявності високолужного середовища та R-A-S-H

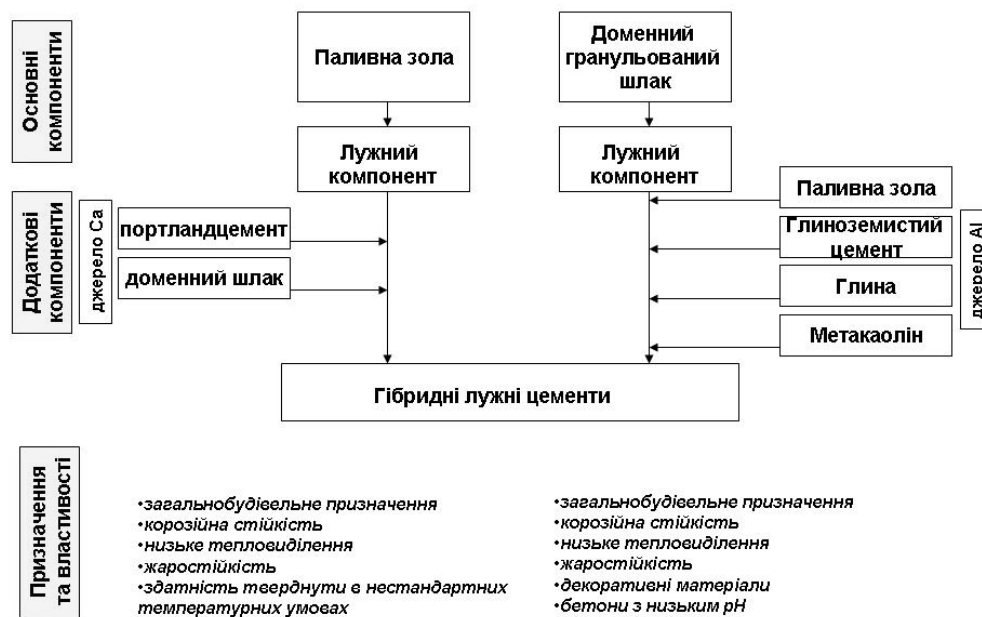


Рисунок 2 – Принципова схема отримання гібридних лужних цементів.

гелю, причому розчинені у воді іони кальцію видозмінюють структуру такого гелю, частково замінюючи натрій на кальцій та обумовлюючи утворення R-C-A-S-H гелю. В роботах [2, 3] показано можливість співіснування одночасно обох типів таких гелів. У загальному випадку підвищена лужність середовища зсуває рівновагу у бік утворення більшої кількості C-A-S-H гелю, тоді як висока концентрація іонів алюмінію та силіцію в таких системах зумовлює формування саме гібридних новоутворень. Результати досліджень [2] показали, що формування гібридних фаз має місце при співвідношенні  $0,72 < \text{CaO} / \text{SiO}_2 < 1,94$  та  $0 < \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 < 0,1$ . Також можливим є співіснування у таких системах рівноважних кількостей C-S-H та R-A-S-H гелів у чистому вигляді.

Введення великої кількості алюмосилікатного компоненту на заміну основних складових шлако-лужного цементу призводить до різкого підвищення водопотреби цементного тіста за рахунок розвинутої питомої поверхні зол та глин. Такі технологічні особливості можуть бути використані для систем, де необхідно використовувати підвищені значення В/Ц з точки зору технологічності виробничого процесу та збереження достатньої кількості води для нормального протікання процесів гідратації, зокрема у складі оздоблювальних матеріалів типу мінеральних фарб, шпаклівок та розчинів, а також для цементних розчинів, призначених для транспортування, заливання та перекачування.

Відомо також, що лужні цементі є найкращим в'язучим матеріалом для створення матриць для утилізації рідких, небезпечних для життя та навколишнього середовища, відходів. До таких відходів можна віднести гальванічні шлами, рідкі радіоактивні відходи атомних електростанцій тощо. В таких системах іони небезпечних металів надійно хімічно фіксуються у матриці новоутворень лужних цементів, які представлені продуктами гідратації типу низькоосновних гідросилікатів кальцію та натрію, ксонотлітом, томсонітом, гідронефеліном та ін. Підвищення В/Ц в таких системах дозволяє підвищити рівень наповнення матриці шкідливими елементами.

Гібридні лужні цементі можуть біти використані у багатьох галузях промисловості будівельних матеріалів: окрім означених вище напрямків утилізації рідких радіоактивних відходів атомних електростанцій та токсичних відходів, штукатурних, шпаклювальних розчинів, мінеральних фарб, жаро- і вогнестійких розчинів та бетонів, корозійностійких матеріалів, бетонів з низьким тепловиділенням та здатних тверднути при нестандартних температурних режимах, такі матеріали також можуть бути використані для створення цементів і бетонів загальнобудівельного та спеціального призначення. Крім того, за рахунок підвищеної пластичності та зниженої усадки при висиханні такі системи можуть бути використані для створення тампонажних систем, розчинів та бетонів, здатних до розширення, заповнювачів швів, бетонів з пониженим pH тощо.

## ВИСНОВКИ

Вперше на пострадянському просторі вводиться термін «гібридні лужні цементи», який відноситься до лужних цементів із змішаним натрієво-кальцієвим складом продуктів гідратації, які визначають його характеристики. Показано визначну роль новоутворень саме R-C-A-S-H та R-C-S-H складу на формування основних та спеціальних властивостей таких цементів. Визначено перспективні шляхи використання матеріалів на їх основі для загальнобудівельного та спеціального призначення, зокрема у вигляді матриць для утилізації небезпечних рідких відходів, для створення декоративних матеріалів, тампонажних розчинів, тощо.

**Acknowledgement.** This outcome has been achieved with financial support of the research plan SUPMAT – Promotion of Further Education of Research Workers from Advanced Building Material Centres CZ.1.07/2.3.00/20.0111.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кривенко, П. В. Лужні цементы: терминология, классификация, галузі застосування [Текст] / П. В. Кривенко // Будівельні матеріали і конструкції. – 1995. – № 1. – С. 23–24.
2. Caijun Shi, A. Fernandez-Himenez, Angel Palomo. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement [Текст] / Caijun Shi, A. Fernandez-Himenez, Angel Palomo // Special Issue: 13th International Congress on the Chemistry of Cement. July 2011. – 2011. – Volume 41, Issue 7. – P. 750–763.
3. Palomo, Angel. Alkaline activation of fly ashes : NMR study of the reaction products [Текст] / Angel Palomo, Santiago Alonso, Ana Fernandez-Himenez // Journal of American ceramic society. – 2004. – No. 87 (6). – P. 1141–1145.
4. Грабовчак, В. В. Лужні золомісні цементы та бетони на їх основі [Текст] : автореф. дис. ... на соискание научн. степени канд. техн. наук : 05.23.05 строительные материалы и изделия / В. В. Грабовчак. – Київ, 2013. – 20, [1] с.
5. Provis, John. Binder chemistry – blended systems and intermediate Ca content [Текст] / L. John Provis, A. Susan Bernal // State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM. Chapter 5. – 2013.
6. Ковальчук О. Ю. Пінобетон на основі лужного портландцементу [Текст] : автореф. дис. ... на соискание научн. степени канд. техн. наук : 05.23.05 строительные материалы и изделия / О. Ю. Ковальчук. – Київ, 2008. – 20, [1] с.

Отримано 06.12.2013

П. В. КРИВЕНКО, О. Ю. КОВАЛЬЧУК

ГИБРИДНЫЕ ЩЕЛОЧНЫЕ ЦЕМЕНТЫ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Научно-исследовательский институт вяжущих веществ и материалов  
им. В. Д. Глуховского Киевского национального университета строительства и  
архитектуры

Существующие представления о механизме гидратации и формирования свойств щелочных цементов не в полной мере позволяют описать процессы, протекающие при гидратации разработанных материалов. Связано это с недостаточной чувствительностью приборов физико-химического анализа, которые традиционно использовались в данной сфере. Работы отечественных и зарубежных специалистов позволили выделить определенную часть щелочных цементов по характеру новообразований и отнести их к гибридным системам, в которых основные свойства обеспечиваются новообразованиями состава R-C-A-S-H. Такие системы могут характеризоваться широким спектром специальных свойств.

**щелочные цементы, структурообразование, гибридные цементы, зола, шлак**

PAVEL KRYVENKO, OLEKSANDR KOVALCHUK

HYBRID ALKALI CEMENTS: STRUCTURE AND PROPERTIES

V. D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Astringents of the Kiev National University  
of Civil Engineering and Architecture

Existing views on the mechanisms of formation and hydration properties of alkali cements does not fully allow us to describe the processes occurring in some parts of the developed materials. This is due to insufficient sensitivity of the instruments of physical and chemical analysis, which is traditionally used in this area. Operation of domestic and foreign experts allowed to allocate a certain part of the nature of the alkali

cements tumors and take them to hybrid systems, in which the main properties are provided neoplasm of RCAS-H. Such systems are characterized by a wide range of special properties.  
**alkali activated cements, structure formation, hybrid cements, fly ash, slag**

**Кривенко Павло Васильович** – доктор технічних наук, професор кафедри будівельних матеріалів та виробів, директор Науково-дослідного інституту в'яжучих речовин і матеріалів ім. В. Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка наукових основ та технології отримання цементів нового покоління, зокрема, лужних цементів, та бетонів для загальнобудівельного та спеціального призначення на їх основі.

**Ковальчук Олександр Юрійович** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Науково-дослідного інституту в'яжучих речовин і матеріалів ім. В. Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка складів та технологій отримання лужних цементів та бетонів на їх основі загальнобудівельного та спеціального призначення, зокрема на основі паливних зол.

**Кривенко Павел Васильевич** – доктор технических наук, профессор кафедры строительных материалов и изделий, директор Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов им. В. Д. Глуховского Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка научных основ и технологий получения цементов нового поколения, в частности, щелочных цементов, и бетонов на их основе для общестроительного и специального применения.

**Ковальчук Александр Юрьевич** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов им. В. Д. Глуховского Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка составов и технологий получения щелочных цементов и бетонов на их основе для общестроительного и специального применения, в том числе, на основе топливных зол.

**Kryvenko Pavel** – DSc (Eng.), Professor of Building Materials Department, director of V. D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Astringents of the Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of theoretical backgrounds and technologies of manufacture of cements of new generation, including alkali activated cements, and concretes on their basis for common and special application.

**Kovalchuk Oleksandr** – PhD (Eng.), senior researcher of V. D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Astringents of the Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of compositions and technologies of alkali activated cements and concretes on their basis for common and special application, including materials on fly ash basis.