

DOI: 10.17516/1998-2836-0192

УДК 691.54

Influence of Chemical Additives on the Properties of Composite Materials Based on Fine-Dispersed High-Calcium Fly Ash

**Olga M. Sharonova^{*a}, Valerii M. Kirilets^a,
Leonid A. Solovyov^a and Alexander G. Anshits^{a,b}**

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^bSiberian Federal University

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 10.07.2020, received in revised form 21.08.2020, accepted 11.09.2020

Abstract. Composite materials (CM) were obtained on the basis of fine-dispersed high-calcium fly ash (HCFA), selected from the 4th field of electrostatic precipitators of Krasnoyarsk TPP-2, with the addition of Melflux 5581F superplasticizer at the water: binder ratio W/B = 0.25. The influence of the concentration of superplasticizer in the range 0.06-0.6 wt. % on the strength properties of composite materials was studied. The effect of the addition of sodium sulfate as an accelerator of hydration hardening and additives-retarders of sodium phosphate, sodium tetraborate and citric acid, were studied. The optimal concentration of superplasticizer was established (0.3 wt. %). It was determined that sodium sulfate helps to improve the strength of CM, and the addition of sodium tetraborate and citric acid can effectively regulate the setting time.

Keywords: composite material, high-calcium fly ash, superplasticizer, hardening accelerator, retarder.

Citation: Sharonova O.M., Kirilets V.M., Solovyov L.A., Anshits A.G. Influence of chemical additives on the properties of composite materials based on fine-dispersed high-calcium fly ash, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 395-407. DOI: 10.17516/1998-2836-0192

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: sharon05@yandex.ru

Влияние химических добавок на свойства композитных материалов на основе тонкодисперсной высококальциевой летучей золы

**О.М. Шаронова^а, В.М. Кирилец^а,
Л.А. Соловьев^а, А.Г. Аншиц^{а,б}**

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»*

Российская Федерация, Красноярск

*^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Композитные материалы (КМ) получали на основе тонкодисперсной высококальциевой летучей золы (ВКЛЗ), отобранной с 4-го поля электрофильтров Красноярской ТЭЦ-2, с добавкой суперпластификатора Melflux 5581F при отношении вода : связующее В/С = 0.25. Изучено влияние концентрации суперпластификатора в интервале 0.06-0.6 мас. % на прочностные свойства композитных материалов, а также влияние добавки сульфата натрия в качестве ускорителя гидратационного твердения и добавок-замедлителей – фосфата натрия, тетрабората натрия и лимонной кислоты. Установлена оптимальная концентрация суперпластификатора (0.3 мас. %). Определено, что сульфат натрия способствует улучшению прочности КМ, а добавки тетрабората натрия и лимонной кислоты позволяют эффективно регулировать время схватывания.

Ключевые слова: композитный материал, высококальциевая летучая зола, гидратация, суперпластификатор, ускоритель твердения, замедлитель твердения.

Цитирование: Шаронова, О.М. Влияние химических добавок на свойства композитных материалов на основе тонкодисперсной высококальциевой летучей золы / О.М. Шаронова, В.М. Кирилец, Л.А. Соловьев, А.Г. Аншиц // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 395-407. DOI: 10.17516/1998-2836-0192

Введение

Функциональные добавки являются необходимыми компонентами в современных технологиях минеральных вяжущих материалов, бетонов и композитных материалов (КМ), изготавливаемых на основе портландцемента, для управления их реологическими, прочностными и другими свойствами. Согласно стандарту [1], по основному эффекту действия добавки классифицируют на пластифицирующие, водоредуцирующие, стабилизирующие, регулирующие подвижность, кинетику твердения (ускорители, замедлители), повышающие прочность, морозостойкость, коррозионную стойкость, расширяющие, а также добавки, придающие специальные свойства.

Важной вехой в развитии технологии бетонов служит разработка водоредуцирующих добавок, приводящих к эффективному диспергированию тонкодисперсных цементирующих компонентов в жидкой фазе без увеличения количества добавляемой воды. С применением тре-

тьего поколения таких добавок – поликарбоксилатных суперпластификаторов (Polycarboxylate Ether Superplasticizers – PCE) – стало возможным изготавливать высокотехнологичные бетоны, такие как высокопрочные бетоны (прочность на сжатие 50-100 МПа), сверхвысокопрочные бетоны (UHPC) с прочностью на сжатие >150 МПа или самоуплотняющийся бетон (SCC) [2, 3]. Механизм действия PCE основан на том, что карбоксильные группы (-COOH) основной цепи полимера обеспечивают адсорбцию на поверхности зерен цемента, а боковые цепочки создают стерические помехи, предотвращая слипание тонкодисперсных частиц [3]. Адсорбционные характеристики суперпластификаторов отличаются для разных компонентов минералогического состава цемента. Более сильное влияние на адсорбцию PCE имеют алюминат $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и алюмоферрит $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ по сравнению с силикатами кальция Ca_3SiO_5 и Ca_2SiO_4 [4].

Водорастворимые неорганические соли щелочных и щелочноземельных металлов применяют для ускорения твердения цемента и увеличения ранней прочности [5, 6]. Это, например, CaCl_2 , CaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 [7]. Из органических веществ к добавкам-ускорителям относятся формиат кальция $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$, щавелевая кислота $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Эффект воздействия связан, в первую очередь, с активацией реакции гидратации трехкальциевого силиката $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$:



Механизм активации может быть обусловлен: 1) изменением состава поровых растворов, приводящего к увеличению растворимости компонентов вяжущего материала; 2) химическим взаимодействием с исходными компонентами вяжущего материала и с продуктами гидратации. Добавки с кристаллографическими характеристиками, близкими продуктам гидратации, служат центрами кристаллизации новообразованных фаз [7].

В ряде случаев необходимо применять добавки, замедляющие схватывание и твердение. Этими свойствами обладают многие органические вещества, например гидроксикарбоновые кислоты (винная, лимонная) и их соли, лигносульфонат кальция и неорганические вещества – гипс, фосфаты (фосфат Na), бораты (бура) [6-8]. Механизм их действия проявляется через разные типы взаимодействия частиц вяжущего материала с водой – адсорбция, осаждение, комплексобразование и нуклеация. Например, действие добавок, замедляющих схватывание, таких как сахароза, цитрат Ca, ЭДТА, объясняют адсорбцией их на продуктах гидратации, особенно на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидросиликатах кальция (C-S-H). Замедлители более эффективны для цементов с низким содержанием алюминатов, так как алюминатная фаза цемента поглощает большое количество замедлителя. В связи с этим используют добавки гипса для связывания алюмината кальция в эттрингит, что сохраняет эффективность добавок замедлителей гидратации и твердения других фаз.

Летучие золы от промышленного сжигания углей, применение которых в качестве заместителя цемента в композитных бетонах становится все более масштабным [9, 10], значительно отличаются по фазово-минералогическому составу от цемента, а следовательно, действие химических добавок также может существенно отличаться.

Целью работы было установить влияние концентрации поликарбоксилатного суперпластификатора, а также влияние добавок активаторов и замедлителей гидратационного твердения на свойства композитных материалов на основе тонкодисперсной высококальциевой летучей золы (ВКЛЗ).

Объекты и методы

В качестве исходного материала для композитных образцов использовалась тонкодисперсная высококальциевая летучая зола (ВКЛЗ) от промышленного пылевидного сжигания низкосольного (11%) бурого угля марки Б2 Канско-Ачинского бассейна при температуре 1400-1500 °С в котлоагрегатах типа БКЗ-420 с жидким шлакоудалением на Красноярской ТЭЦ-2. Проба ВКЛЗ отобрана с 4-го поля электрофильтров (ЭФ) на установке с эффективностью улавливания $\geq 98\%$. Методы исследования ВКЛЗ, в частности распределение по размерам частиц, макроэлементный состав и морфология детально описаны ранее [11, 12]. Для сравнения приводятся характеристики цемента ПЦ 42.5 Н Красноярского цементного завода. В качестве добавок применяли поликарбоксилатный суперпластификатор Melflux 5581F и реактивы – сульфат натрия Na_2SO_4 , фосфат натрия 12-ти водный $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Композитные образцы высокой прочности приготовлены из 100% этой ВКЛЗ при отношении вода : связующее В/С = 0.25 с добавкой 0.06, 0.12, 0.3 и 0.6 мас. % суперпластификатора Melflux 5581F в виде отвержденных кубиков 20x20x20 мм. Образцы хранили во влажной атмосфере в течение 1-120 сут. Испытания прочности образцов выполнены с помощью настольной двухколонной испытательной машины Instron модель 3360 (Instron, США), со скоростью движения траверса 5 мм/мин. Время схватывания определялось в соответствии с ГОСТ 310.3-76 на лабораторном приборе Вика.

Количественный фазовый анализ выполнен с применением полнопрофильного метода Ритвельда и минимизации производной разности, детали анализа приведены в [12]. Рентгенограммы снимали в геометрии на отражение с использованием $\text{Co K}\alpha$ излучения на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO с детектором PIXcel и графитовым монохроматором. Сканирование рентгенограмм проводили в диапазоне углов дифракции $2\theta = 7-100^\circ$. Весовой процент кристаллической и аморфной компоненты определяли методом внешнего стандарта (использовали корунд). Коэффициенты поглощения образцов рассчитывали исходя из общего элементного состава по данным химического анализа.

Синхронный термический анализ (СТА) гидратированных образцов КМ после сушки в течение 2 ч при 60 °С выполнен на приборе Jupiter STA 449C («Netzsch», Германия) с масс-спектральным анализатором Aeolos QMS403C («Netzsch», Германия) в Pt-Rh-тиглях с крышкой с использованием навески 20.0 ± 0.1 мг. Регистрацию изменения массы (ТГ, ДТГ), теплового потока (ДСК) и состава газообразных продуктов (по молекулярным ионам Ar^+ , O_2^+ , CO_2^+ , CO^+ , H_2O^+ и SO_2^+) проводили в режиме линейного подъема температуры со скоростью 10 °С/мин в диапазоне температур 40-1000 °С с подачей газовой смеси 20% O_2 +80% Ar (общий поток – 50 см³ НТД/мин). Коэффициент чувствительности сенсора ДСК-ТГ определяли из теплоемкости стандартного сапфирового диска, относительная ошибка определения ΔH не превышала 4%.

Результаты и обсуждение

Исходная ВКЛЗ имеет размеры d_{90} – 10 мкм и является существенно более дисперсным материалом по сравнению с ПЦ 42.5Н (рис. 1). В химическом составе ВКЛЗ (табл. 1) преобладает СаО (39.6 мас. %), при этом содержится достаточно много SiO_2 (24.6 мас. %) и Fe_2O_3 (14.3 мас. %). Основные отличия от состава ПЦ 42.5Н – меньшее содержание СаО и более высокое содержа-

ние Al_2O_3 , Fe_2O_3 и MgO . В фазовом составе присутствуют кристаллические Ca-содержащие фазы $\text{Ca}_2\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{O}_5$ – 17, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ – 10, CaSO_4 – 7, CaCO_3 – 5, CaO – 4 мас. % и стеклофаза – 42 мас. % (табл. 2). Наблюдается ряд отличий фазового состава ВКЛЗ от ПЦ 42.5Н – отсутствие фаз силикатов кальция Ca_3SiO_5 и Ca_2SiO_4 , которые в ПЦ составляют 73.7 мас. %, преобладающим компонентом ВКЛЗ является аморфная фаза (42 мас. %), содержание клинкерных фаз – трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (9.9 мас. %) и алюмоферрит кальция $\text{Ca}_2\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{O}_5$ (16.9 мас. %) – несколько выше и, наконец, в составе ВКЛЗ содержится значительное количество фаз несвязанных оксидов CaO , MgO , SiO_2 , а также CaCO_3 и CaSO_4 (табл. 2).

На поведение ВКЛЗ в процессе гидратации влияет активность как кристаллических фаз, обладающих самостоятельными вяжущими свойствами ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, CaO , CaSO_4), так и стекла, содержание которого может составлять от 20 до 87% [13, 14]. Исследование стеклокристаллических микросфер в высококальциевой летучей золе [15] показало, что содержание CaO в них может меняться от 0 до 60 мас. % и при его уменьшении снижается реакционная способность микросфер к растворению в воде и кислотах. С увеличением содержания кальция

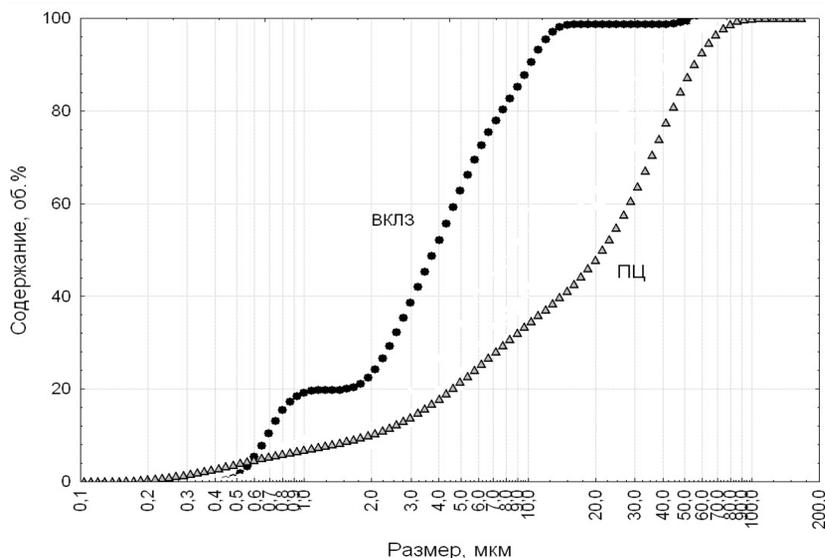


Рис. 1. Распределение по размерам частиц исходной ВКЛЗ и портландцемента ПЦ 42.5Н

Fig. 1. Particle size distribution of the initial HCFA and Portland cement PC 42.5N

Таблица 1. Химический состав (мас. %) исходной высококальциевой летучей золы (ВКЛЗ) и портландцемента ПЦ 42.5Н (ПЦ)

Table 1. The chemical composition (wt. %) of the initial high calcium fly ash (HCFA) and Portland cement PC 42.5N

Образец	Компоненты										
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	п.п.п.	Σ
ВКЛЗ	39.60	24.60	7.30	14.29	8.24	2.29	0.71	0.20	0.25	1.96	99.5
ПЦ	63.9	20.41	4.87	4.18	-	2.46	-	-	-	-	95.91

Таблица 2. Фазовый состав (мас. %) исходной ВКЛЗ и портландцемента ПЦ 42.5Н (ПЦ)

Table 2. The phase composition (wt. %) of the initial HCFA and Portland cement PC 42.5N

Образец	Фазы													
	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{O}_5$	CaO	MgO	$\alpha\text{-SiO}_2$	CaCO_3	CaSO_4	Ca(OH)_2	Ca_3SiO_5	Ca_2SiO_4	Ферро-шпинель	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Аморфная фаза
ВКЛЗ	9.9	16.9	4.2	5.7	5.3	4.9	6.5	2.1	-	-	2.4	-	-	42.1
ПЦ	5.8	13.2	-	-	0.5	2.4	-	-	64.5	9.2	-	3.9	0.5	-

в алюмосиликатных и силикатных стеклах у них появляются самостоятельные вяжущие свойства, которые зависят от величины основности $R = \text{CaO}/\text{SiO}_2$ [16]. В системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при $R < 0.5$ стекла проявляют только пуццоланические свойства; самостоятельные вяжущие свойства улучшаются для стекол с R от 0.5 до 1.3 и лучшие вяжущие свойства имеют стекла с $R > 1.3$.

В работах [11, 12] описан бесцементный композитный материал (КМ), полученный на основе тонкодисперсной ВКЛЗ 4 поля ЭФ Красноярской ТЭЦ-2. В работе [12] приведен состав стекла этой ВКЛЗ, из которого следует, что величина R для него составляет в среднем около 0.8, следовательно, такие стекла могут проявлять вяжущую активность. Для улучшения пластичности образцов на основе тонкодисперсной ВКЛЗ использован поликарбоксилатный суперпластификатор Melflux 5581F при концентрации 0,12%, что позволило снизить отношение «вода/цементирующий материал» (В/Ц) до 0.25. Прочность на сжатие образцов КМ возросла от 17 до 72 МПа при сроках отверждения от 1 до 120 сут. Из этих данных следует, что тонкодисперсная ВКЛЗ может применяться в качестве самостоятельного вяжущего материала и обеспечивать высокую прочность за счет гидратации как гидравлически активных кристаллических фаз, так и активного стекла. Дополнительное регулирование свойств возможно с помощью варьирования концентрации суперпластификатора, а также добавок ускорителей и замедлителей процесса твердения.

Влияние концентрации суперпластификатора

На рис. 2 приведены зависимости прочности на сжатие от концентрации суперпластификатора Melflux 5581F при разных сроках твердения. Для образцов, приготовленных из тонкодисперсной ВКЛЗ при $\text{В/С} = 0.4$ без добавки суперпластификатора, величина прочности составляет 11, 22 и 30 МПа при сроках твердения 3, 28 и 80 сут соответственно. Для образцов, приготовленных с добавкой суперпластификатора в интервале от 0.06 до 0.6 мас. % при $\text{В/С} = 0.25$, кривые проходят через максимум. В частности, при добавке 0.06% величина прочности возросла до 24, 34 и 58 МПа при сроках твердения 3, 28 и 80 сут соответственно. Максимальное значение прочности наблюдалось при увеличении концентрации суперпластификатора до 0.3%, которое возросло до ~ 45, 60 и 78 МПа при сроках твердения 3, 28 и 80 сут соответственно. Пройдя через максимум, дальнейшее повышение концентрации суперпластификатора до 0.6% приводит

к уменьшению прочности композитных образцов (рис. 2). В литературе аналогичные результаты объясняются неоднородностью распределения жидкости и твердой фазы вследствие локального расслоения в цементирующих растворах высокой текучести, которая возникает при добавлении высоких концентраций суперпластификатора [3].

Зависимости прочности на сжатие от времени твердения в течение 140 сут изображены на рис. 3, самую низкую величину прочности (11–30 МПа) имеют образцы на основе ВКЛЗ при В/С = 0.4 (рис. 3, кривая 1). При этом прочность образцов, полученных на основе 100%-го портландцемента ПЦ 42.5Н, в сравнимых условиях в ~2 раза выше и составляет 24–66 МПа (рис. 3, кривая 2). При добавке суперпластификатора Melflux 5581F с концентрацией 0.12 мас. % было уменьшено отношение В/С до 0.25, что позволило достичь прочности 24–68 МПа в эти же сроки твердения (рис. 3, кривая 3), которая сопоставима с прочностью образцов на основе ПЦ 42.5Н без добавки суперпластификатора (рис. 3, кривая 2). При увеличении концентрации суперпластификатора до 0.3 мас. % прочность образцов КМ на основе тонкодисперсной ВКЛЗ возросла до ~45–84 МПа, что значительно превышает прочность образцов на основе цемента (рис. 3, кривая 4).

Melflux 5581F – это поликарбоксилатный суперпластификатор, состоящий из боковых цепочек метоксиполиэтиленгликоля, прикрепленных к основной цепи полиметакриловой кислоты [17]. Механизм диспергирования с помощью Melflux 5581F считается связанным с электростатическими силами отталкивания, создаваемыми карбоксильными функциональными группами ($-\text{COO}^-$) основной цепи на поверхности зерен цемента, и с эффектом стерического затруднения, создаваемым гидрофобными боковыми цепями метоксиполиэтиленгликоля [18]. Эффективное диспергирование тонкодисперсного вяжущего материала способствует более быстрому и полному взаимодействию компонентов при растворении и образовании новых фаз.

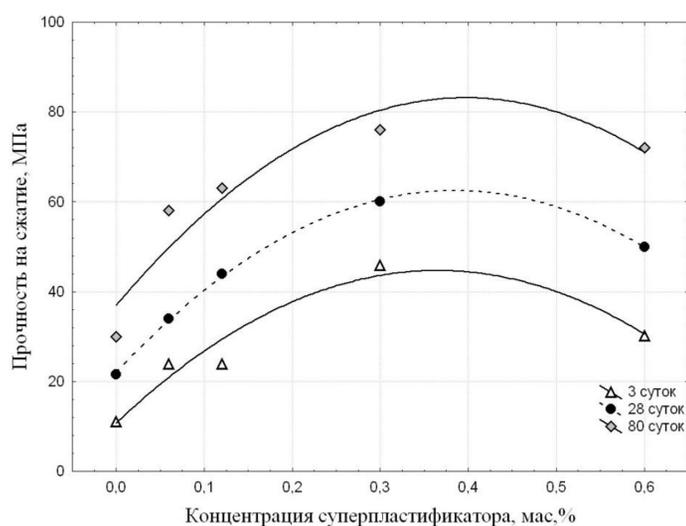


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие от концентрации суперпластификатора Melflux 5581F для композитных образцов на основе тонкодисперсной ВКЛЗ при В/С = 0.25

Fig. 2. The dependence of compressive strength on the concentration of Melflux 5581F superplasticizer for composite samples based on fine-dispersed HCFA at W/B = 0.25

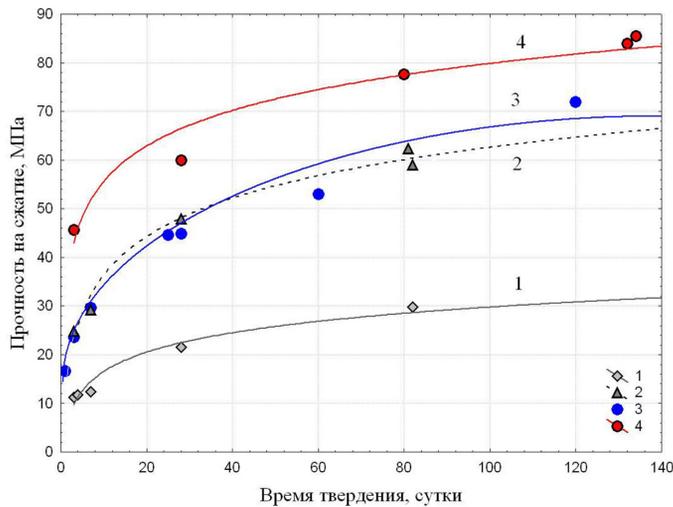


Рис. 3. Зависимость прочности на сжатие от времени твердения для образцов, приготовленных при В/С = 0.4 на основе тонкодисперсной ВКЛЗ (1) и на основе портландцемента ПЦ 42.5 Н (2); при В/С = 0.25 на основе тонкодисперсной ВКЛЗ с добавкой суперпластификатора 0.12 % (3) и 0.3 % (4)

Fig. 3. The dependence of compressive strength on hardening time for samples prepared at W/B = 0.4 based on fine-dispersed HCFA (1) and based on Portland cement PC 42.5 N (2); at W/B = 0.25 based on fine-dispersed HCFA with the addition of superplasticizer 0.12 % (3) and 0.3 % (4)

Фазовые превращения в КМ на основе 100%-го ВКЛЗ детально описаны ранее в работах [11, 12], и установлено, что на третьи сутки полностью прореагировали алюмоферрит кальция $\text{Ca}_2\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{O}_5$ и сульфат кальция CaSO_4 . При этом активно образуются этtringит $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, карбонат кальция CaCO_3 , портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$. На 28-е сутки твердения наблюдается значительное уменьшение количества CaCO_3 и образование гидратов карбоалюминатов кальция $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{13}(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с очень низкой кристалличностью, а также значительно возрастает количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и уменьшается содержание аморфной фазы (табл. 3). Главными новообразованными фазами являются этtringит $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и гидраты карбоалюминатов кальция $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{13}(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с низкой кристалличностью, а также скрытокристаллические гидросиликаты кальция, тонкая смесь которых создает высокую прочность композитного материала в процессе гидратационного твердения.

Влияние сульфата натрия

Одной из добавок-активаторов гидратации является сульфат натрия Na_2SO_4 . Например, применение в качестве активатора 3-4% Na_2SO_4 способствует увеличению активности алюмосиликатного стекла летучей золы и кальцийалюмосиликатного стекла доменного шлака в смеси с CaO в соотношении ЛЗ : CaO = 80 : 20 и ЛЗ : Шлак : CaO = 60 : 27 : 13, а также в смеси ЛЗ с ПЦ (30 : 70) [19] и ЛЗ : ПЦ = 80 : 20 [20]. С добавлением Na_2SO_4 протекает его реакция с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в результате которой возрастает pH раствора, что увеличивает растворение зольного и шлакового стекол и скорость пуццоланических реакций с образованием гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция. Кроме того, возрастает количество гидрата $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,

Таблица 3. Фазовый состав (мас. %) исходной ВКЛЗ и композитных образцов на ее основе с 0.12 % Melflux 5581F при В/С = 0.25 без добавки и с добавкой 5 % Na₂SO₄ после 28 сут тверденияTable 3. The phase composition (wt. %) of the initial HCFA and composite samples based on it with 0.12 % Melflux 5581F at W/B = 0.25 without additives and with the addition of 5 % Na₂SO₄ after 28 days of hardening

Фаза	Исходная ВКЛЗ	28 сут [12]	28 сут (5 % Na ₂ SO ₄)
<i>Кристаллические фазы</i>			
Ca ₂ Fe _x Al _y O ₅	16.9	-	-
Ca ₃ Al ₂ O ₆	9.9	8.1	8.7
CaSO ₄	6.5	-	-
MgO	5.7	4.0	4.7
α-SiO ₂ (кварц)	5.3	5.7	5.6
CaCO ₃	4.9	2.1	2.8
CaO	4.2	2.3	2.4
Феррошпинель	2.4	2.7	2.9
Ca(OH) ₂	2.1	9.6	5.9
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O (этtringит)	-	12.4	13.4
Ca ₂ SiO ₄ (ларнит)	-	3.4	3.3
Σ	57.9	50.3	49.7
<i>Слабокристаллизованные и аморфная фазы</i>			
Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₃ (CO ₃) _{0.5} ·4H ₂ O	-	14.1	3.6
Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ CO ₃ ·5H ₂ O	-	5.3	-
Аморфная фаза	42.1	30.3	46.7
Σ	42.1	49.7	50.3
Прочность на сжатие, МПа	-	45	49

приводящего к образованию дополнительного этtringита. В совокупности эти процессы способствовали увеличению прочности [19, 20].

В табл. 3 приведены данные по фазовому составу и прочности КМ на основе тонкодисперсной ВКЛЗ, полученных при В/С = 0.25, концентрации суперпластификатора 0.12 мас. % без добавки и с добавкой 5 мас. % Na₂SO₄. Из этих данных следует, что содержание этtringита увеличилось от 12.4 до 13.4 мас. %. Более значительные изменения наблюдаются в превращении гидратов карбоалюминатов – исчезла фаза монокарбоалюмината Ca₄Al₂(OH)₁₂CO₃·5H₂O и уменьшилась от 14.1 до 3.6 мас. % фаза полукарбоалюмината Ca₄Al₂(OH)₁₃(CO₃)_{0.5}·4H₂O, а также – в увеличении количества аморфной фазы от 30.3 до 46.7 мас. %. При этом прочность отвержденных образцов несколько увеличилась (от 45 до 49 МПа). Наиболее вероятным результатом этих превращений является образование аморфных фаз моносульфалюмината 3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O и фаз AFm общего состава [Ca₂(Al,Fe)(OH)₆]·X·xH₂O, где в качестве X могут быть анионы OH⁻, SO₄²⁻ и CO₃²⁻, содержащих меньшее количество воды по сравнению с этtringитом [5].

Из данных синхронного термического анализа (СТА) также следует, что при добавлении 5% Na₂SO₄ на кривых ТГ, ДТГ, ДСК наблюдаются видимые изменения, включая уменьшение

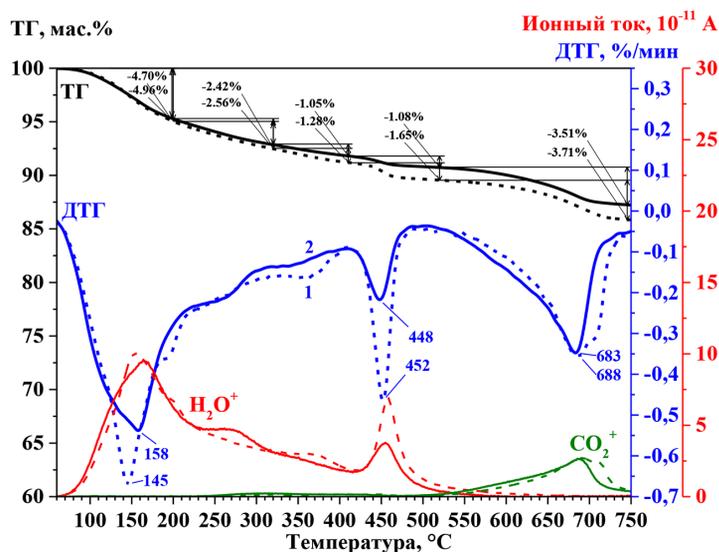


Рис. 4. Данные СТА (ТГ/ДТГ и масс-спектры H_2O и CO_2) для образцов, приготовленных на основе тонкодисперсной ВКЛЗ при В/С = 0.25 с добавкой суперпластификатора 0.12 мас. % (1) и дополнительной добавкой 5 % Na_2SO_4 (2) при времени твердения 28 сут

Fig. 4. STA data (TG / DTG and mass spectra of H_2O and CO_2) for samples prepared on the basis of fine-dispersed HCFA at W/B = 0.25 with the addition of superplasticizer 0.12 wt. % (1) and additional addition of 5 % Na_2SO_4 (2) at the time of hardening 28 days

потерь массы во всех обозначенных интервалах температур (рис. 4) в 1.1-1.2 раза, которые означают различия в составе гидратных фаз. В частности, исчезновение точек перегиба при 195 и 362 °C в образце с Na_2SO_4 связано с уменьшением содержания гидратов карбоалюминатов. Снижение массы в 1.5 раза наблюдалось в интервале дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (410-520 °C), что согласуется с данными РФА (табл. 3) и означает активирующее действие Na_2SO_4 на степень превращения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по сравнению с бездобавочным образцом.

Влияние добавок-замедлителей

Самым лучшим неорганическим замедлителем для цемента является трифосфат натрия Na_3PO_4 [8]. Он адсорбируется на поверхности частиц цемента и первых продуктов гидратации, образуя защитный слой фосфата кальция. Однако в случае ВКЛЗ добавка 1% Na_3PO_4 , напротив, ускоряет схватывание, что приводит к быстрой потере пластичности цементирующей композиции. Уменьшение концентрации Na_3PO_4 до 0.2 мас. % не дало ожидаемого эффекта. По-видимому, высокая плотность отрицательного заряда аниона PO_4^{3-} обеспечивает его более высокую активность по сравнению с карбоксильными функциональными группами ($-\text{COO}^-$) суперпластификатора при взаимодействии с поверхностью зольных микросфер.

Известными добавками-замедлителями являются также тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ [6, 7]. Даже при близком химическом составе и относительно небольших отличиях в фазовом составе для ВКЛЗ разных источников наблюдались радикальные отличия в составе поровых растворов, особенно в содержании ионов SO_4^{2-} , Ca^{2+} и Na^+ и в со-

отношении образующихся гидратных фаз – этtringита $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(\text{SO}_4)_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, моносульфоалюмината кальция $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, стратлингита $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [14, 21]. Видимо, как результат влияния этих факторов для высококальциевых зол с 15 теплоэлектростанций США, близких по химическому составу (содержание CaO варьируется от 26 до 28%), показано, что прочность на 28-е сут отличалась на порядок (от 3 до 30 МПа) и наблюдалось противоречивое влияние добавки тетрабората натрия, предназначенной для регулирования твердения [22].

Испытания композитных образцов на основе тонкодисперсной ВКЛЗ с добавкой 1% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ увеличивает время схватывания в 6 раз, при этом прочность на сжатие образцов на 106-е сутки уменьшается на 12% по сравнению с бездобавочным образцом. Очень сильное замедляющее действие наблюдалось при добавке 1% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (время схватывания больше в 90 раз), при этом прочность образцов на 86-е сутки была ниже на 16% относительно образца сравнения. Эффективное регулирование времени схватывания было при концентрации $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ в интервале 0.1–0.3 мас. %, в котором обеспечивается увеличение времени схватывания в 2.5–20 раз при снижении прочности образцов менее 10%.

Заключение

Для композитного материала на основе тонкодисперсной ВКЛЗ исследовано влияние концентрации суперпластификатора Melflux 5581F на величину прочности на сжатие в интервале от 0.06 до 0.6 мас. %. Установлено, что лучшими прочностными характеристиками 45–84 МПа при различных временах твердения обладает композитный материал, полученный с добавкой 0.3 мас. % суперпластификатора Melflux 5581F при низком соотношении В/С = 0,25, что существенно превышает значения прочности на сжатие 24–66 МПа для образцов на основе портландцемента ПЦ 42.5Н.

Изучено влияние добавок активаторов и замедлителей. Установлено, что при добавке 5% Na_2SO_4 возрастает активность превращения $\text{Ca}(\text{OH})_2$, значительно изменяется состав слабокристаллизованных и аморфных продуктов, что несколько увеличивает прочность композитов. Изучено действие добавок-замедлителей Na_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, среди которых Na_3PO_4 не имеет эффекта для композитного материала на основе тонкодисперсной ВКЛЗ с добавкой суперпластификатора Melflux 5581F. Установлено, что наиболее эффективное регулирование замедления оказывает $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота) в интервале концентраций 0.1–0.3 мас. % при снижении прочности образцов примерно на 10%.

Благодарности / Acknowledgements and Funding

Авторы выражают благодарность сотруднику ИХХТ СО РАН В.В. Юмашеву за выполнение синхронного термического анализа образцов композитного материала. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект АААА-А17-117021310222-4) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

We are grateful to staff members of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Krasnoyarsk) V.V. Yumashev for performing the simultaneous thermal analysis analysis.

The study was performed at the Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences within the framework of a state contract (AAAA-A17-117021310222-4) using the equipment of the Krasnoyarsk regional center of collective use of FRC KSC SB RAS.

Список литературы / References

1. Межгосударственный стандарт ГОСТ 24211–2008 Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. Москва: Стандартинформ, 2010. 16 с. [Interstate standard GOST 24211-2008. Admixtures for concretes and mortars. General specifications. Moscow: Standartinform, 2010. 16 p. (In Russ.)]
2. Lange A., Plank J. Contribution of non-adsorbing polymers to cement dispersion. *Cement and Concrete Research* 2016. Vol. 79, P. 131-136.
3. Li Z. Advanced concrete technology. New Jersey: Wiley & Sons, 2011. 506 p.
4. Yoshioka K., Tazawa E., Kawai K., Enohata T. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. *Cement and Concrete Research* 2002. Vol. 32, P. 1507–1513.
5. Taylor H.F.W. Cement Chemistry, 2nd Edition. London: Tomas Telford, 1997. 476 p.
6. Lee T., Lee J., Kim Y. Effects of admixtures and accelerators on the development of concrete strength for horizontal form removal upon curing at 10 °C. *Construction and Building Materials* 2020. Vol. 237, article 117652.
7. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. Москва: Высшая школа, 1980. 472 с. [Butt Yu.M., Sychev M.M., Timashev V.V. Chemical technology of binders. Moscow: Higher school, 1980.472 с. (In Russ.)]
8. Zhang Y., Yang J., Cao X. Effects of several retarders on setting time and strength of building gypsum. *Construction and Building Materials* 2020. Vol. 240, article 117927.
9. Azimi-Pour M., Eskandari-Naddaf H., Pakzad A. Linear and non-linear SVM prediction for fresh properties and compressive strength of high volume fly ash self-compacting concrete. *Construction and Building Materials* 2020. Vol. 230, article 117021.
10. Yu J., Lu C., Leung Ch. K.Y., Li G. Mechanical properties of green structural concrete with ultrahigh-volume fly ash. *Construction and Building Materials* 2017. Vol. 147, P. 510–518.
11. Sharonova O.M., Yumashev V.V., Solovyov L.A., Anshits A.G. The fine high-calcium fly ash as the basis of composite cementing material. *Magazine of Civil Engineering* 2019. Vol. 91(7), P. 60–72.
12. Sharonova O.M., Kirilets V.M., Yumashev V.V., Solovyov L.A., Anshits A.G. Phase composition of high strength binding materials based on fine microspherical high-calcium fly ash, *Construction and Building Materials* 2019. Vol. 216, P. 525–530.
13. Акимочкина Г.В., Роговенко Е.С., Фоменко Е.В. Определение сопротивления раздавливанию и кислотостойкости узких фракций микросфер летучих зол как основы композитных материалов. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия* 2020. 13(2). С. 189-200. [Akimochkina G.V., Rogovenko E.S., Fomenko E.V. Crush and acid resistance of microsphere narrow fractions from fly ash as the basis of composite materials, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2020, 13(2), P. 189-200 (In Russ.)].
14. Tishmark J.K., Olek J., Diamond S., Sahu S. Characterization of pore solutions expressed from high-calcium fly-ash-water pastes. *Fuel* 2001. Vol. 80, P. 815-819.

15. Zhao Y., Zhang J., Tian C., Li H., Shao X., Zheng C. Mineralogy and chemical composition of high-calcium fly ashes and density fractions from a coal-fired power plant in China. *Energy and Fuels* 2010. 24(2). P. 834–843.
16. Sharonova O. M., Solovyov L.A., Oreshkina N.A., Yumashev V.V., Anshits A.G. Composition of high-calcium fly ash middlings selectively sampled from ash collection facility and prospect of their utilization as component of cementing materials. *Fuel Processing and Technology* 2010. Vol. 91(6), P. 573–581.
17. Fediuk R.S, Timokhin R.A., Mochalov A.V., Otsokov K.A, Lashina I.V. Performance properties of high-density impermeable cementitious paste, *Journal of Materials in Civil Engineering* 2019. Vol. 31(4), 04019013.
18. Ferrari L., Kaufmann J., Winnefeld F., Plank J. Multi-method approach to study influence of superplasticizers on cement suspensions, *Cement and Concrete Research* 2011, Vol. 41, P. 1058–1066.
19. Jueshia Q., Caijun S., Zhi W. Activation of blended cements containing fly ash. *Cement and Concrete Research* 2001. Vol. 31, P. 1121–1127.
20. Donatello S., Fernandez-Jimenez A., Palomo A. Very high volume fly ash cements. Early age hydration study using Na₂SO₄ as an activator. *Journal of the American Ceramic Society* 2013. Vol. 96, P. 900–906.
21. Huang X., Wang F., Hu S., Lu Y., Rao M., Mu Y. Tishmark J.K., Olek J., Diamond S. Brownmillerite hydration in the presence of gypsum: The effect of Al/Fe ratio and sulfate ions. *Journal of the American Ceramic Society* 2018. Vol. 102, P. 5545-5554.
22. Roskos C., Cross D., Berry M., Stephens J. Identification and verification of self-cementing fly ash binder for “Green” concrete, Proc. 2011 World of Coal Ash (WOCA) conference, 9-12 May, 2011. Denver, USA.