MATERIĀLZINĀTNE UN LIETIŠĶĀ ĶĪMIJA

2018/35

2018, vol. 35, pp. 134-159

doi: 10.7250/msac-2018-0006



MINERĀLO SAISTVIELU PĒTĪJUMI SILIKĀTU MATERIĀLU INSTITŪTĀ

JANĪNA SĒTIŅA^{1*}, INNA JUHŅEVIČA², JĀNIS BARONIŅŠ³, LIENE GULBE⁴

^{1,2,4} Silikātu materiālu institūts, Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija,
³ Department of Mechanical and Industrial Engineering,
Tallinn University of Technology, Estonia

Kopsavilkums. Parādīti pēdējās desmitgades pētījumi minerālo saistvielu jomā. Pētīta dažādu aktīvo ķīmisko piedevu ietekme uz betona struktūru, mehāniskajām un fizikālajām īpašībām. Novērtēta iegūto betonu korozijas izturība pret sulfātu sāļu šķīdumiem. Pētīta dažādu rūpniecisko blakus produktu – pelnu – kā pucolānu piedevas ietekme uz betona īpašībām.

Atslēgas vārdi – saistvielas, betons, pucolāna piedevas, pelni, betona korozija.

I. Ievads

Javu saistvielas un to izmantošanas iespējas Silikātu materiālu institūtā un katedrā ir pētītas kopš to dibināšanas.

Javu saistvielas ir attīstījušās līdz ar mūsu civilizāciju. Ievērojams progress iezīmējās saistībā ar hidrauliskās saistvielas – cementa – ražošanu. Cements ir hidrauliska saistviela, un šis termins tiek lietots gan attiecībā uz dabiskas izcelsmes saistvielu, gan arī attiecībā uz mākslīgi veidotu saistvielu. Izplatītākais un nozīmīgākais mākslīgi veidota cementa paveids ir portlandcements [1], [2].

Cements ir viens no visplašāk izmantotajiem celtniecības materiāliem pasaulē un ir arī viena no galvenajām izejvielām otra pasaulē patērētākā materiāla – betona – ražošanā. Attīstoties celtniecības nozarei, ir

Korespondējošais autors.
E-pasts: janina.setina@rtu.lv

Minerālo saistvielu pētījumi Silikātu materiālu institūtā

attīstījušies arī celtniecības materiāli, tajā skaitā cements. Pēdējos gados arvien vairāk tiek meklētas dažādas piedevas cementam, kas spētu uzlabot cementa izstrādājumu īpašības. Ņemot vērā mūsdienās aktuālo jautājumu par iespējām samazināt CO₂ emisijas, tiek meklēti materiāli, kas daļēji varētu aizstāt cementu, jo cementa ražošanas laikā rodas aptuveni 5 % no kopējiem pasaules CO₂ izmešiem. Šādi materiāli var būt, piemēram, pucolāni [3]–[6].

Pucolāni ir aktīvo minerālu (SiO₂, Al₂O₃) saturoši materiāli, kurus var izmantot kā daļējus cementa aizstājējus. Šiem materiāliem pašiem par sevi nepiemīt cementējošās īpašības (vai to ir nedaudz), bet smalki samaltā formā mitruma klātbūtnē (normālā temperatūrā) tie ir ķīmiski aktīvi un reaģē ar kalcija hidroksīdu, veidojot savienojumus ar cementējošām īpašībām [7]–[9].

Arheoloģiskie atklājumi parāda, ka pucolānu pielietošana kā neorganiska javu saistviela kopā ar apdedzinātiem kaļķiem sākusies jau antīkajā pasaulē. Daudz plašāk pucolānu piedevas sāka izmantot romieši dažādu ēku un pieminekļu celtniecībā. 20. gadsimtā daļēja cementa aizstāšana ar pucolāniem ir kļuvusi par ierastu praksi.

Pēdējās desmitgadēs ir palielinājusies zinātnieku interese par pucolānu pielietošanas iespējām. Pucolānu piedevu pētījumus izraisījušas salīdzinoši dārgās cementa ražošanas izmaksas un ar to saistītie piesārņojumi, celtniecības nozares attīstība un nepieciešamība pēc kvalitatīviem, izturīgiem materiāliem.

Īpaši aktuāla pucolānu piedevu izmantošana ir tad, ja pucolāni veidojas kā blakusprodukti rūpnieciskajā ražošanā, piemēram, vieglie pelni, domnas krāsns izdedži, mikrosilika [9]–[10]. Šādi, daļēji aizstājot cementu, tiek samazināts ne tikai cementa patēriņš un tā ražošanā radītais piesārņojums, bet arī tiek risināta atkritumu deponēšana un būtiski tiek samazinātas izstrādājuma izmaksas.

Nozīmīgi ir pētījumi par pucolānu piedevu ietekmi uz cementa hidratācijas procesu, kas ļauj izprast un spriest par pucolānu ietekmi uz C-S-H veidošanos, betona struktūru, īpašībām [9]. Veicot šādus pētījumus, ir iespējams noteikt optimālās pucolānu piedevas betonam, kuras spēs uzlabot tā īpašības un padarīt to ilgmūžīgāku.

Lai piedevu varētu saukt par pucolānu piedevu, tai ir jāatbilst sekojošām prasībām: tās sastāvā ir jābūt silikātiem vai alumosilikātiem; tās daļiņām ir jābūt smalkām, lai tās varētu nodrošināt pietiekoši lielu virsmas laukumu, uz kura tām varētu norisināties cietvielu ķīmiskās reakcijas; daļiņām reakcijā ar sārmiem un kalcija hidroksīdu no cementa ir jāveido cementējoši savienojumi (piemēram, kalcija silikāta hidrāts, u. c.).

Pucolānu piedevu pielietošanai betona ražošanā ir sekojošas priekšrocības: samazinātas ekonomiskās izmaksas; palielināta betona stiprība (pucolāni turpina reaģēt ar brīvo Ca(OH)₂, tādejādi palielinot betona

stiprību laika gaitā); samazināta ūdens un gāzes caurlaidība (pucolānu reakcijas rezultātā tiek aizpildītas brīvās vietas betona matricā līdz ar to tiek samazināta caurlaidība); palielināta ķīmiskā izturība pret sulfātiem, jūras ūdeni un vājām skābēm; samazināts sarukums (pucolāni samazina nepieciešamo ūdens daudzumu, tādejādi samazinot arī sarukumu, kas rodas izžūstot ūdenim); samazināts hidratācijas siltums (pucolānu reakcijā starp Ca(OH)₂ un pucolāniem tiek izdalīts mazāks siltuma daudzums kā rezultātā tiek samazināts termiskais krekings; samazināta sārmusilīcija reakcijas aktivitāte (pucolāni saistās ar sārmiem no cementa, kas citā gadījumā būtu reaģējoši ar silīcija dioksīdu); ļoti zema hlorīdu jonu difūzija (pucolāni padara betonu izturīgāku pret jūras ūdens iedarbību) [8]–[10].

Svarīgi ir arī izpētīt dažādu pucolānu piedevu ietekmi uz cementa hidratācijas procesa norisi, vai piedevu ietekme būs labvēlīga un betona īpašības (spiedes stiprība, caurlaidība, ilgmūžība, ķīmiskā izturība u. c.) tiks uzlabotas vai tieši pretēji – pasliktināsies. Hidratācijas procesa izpēte ļauj noteikt optimālās pucolānu piedevas betonam, kuras atstās labvēlīgu ietekmi uz betona struktūru, īpašībām un padarīs to ilgmūžīgāku.

Kā pucolāna piedevas izmanto gan dabīgos pucolānus, gan sintētiskos. Veikti plaši pētījumi ražošanas blakusproduktu izmantošanai par cementa aizvietotājam: nano/mikrosilika, biomasas un akmeņogļu pelni, stikla pulveris [9], [10].

Pēdējos gadu desmitos, paaugstinoties būvniecības nozares prasībām attiecībā pret betona kvalitāti (mehāniskām un ķīmiskajām īpašībām), ir izveidots jauns betona paveids – augstas izturības betons un īpaši augstas izturības betons (*high perfomance concrete* – HPC; *ultra high perfomance concrete* – UHPC). To spiedes stiprība ir lielāka par 120–150 MPa [11]–[13].

Augsta stiprība un elastīgums padara šo materiālu par piemērotu tiltu, dambju, augstceltņu, kolonu un citu konstrukciju projektēšanā. HPC un UHPC ir raksturīga arī augsta ķīmiskā izturība, izcila pretestība dažādiem korozijas veidiem. Tas arī dod iespēju pielietot šo materiālu dažādās konstrukcijās [14].

HPC ir raksturīgs augsts cementa saturs, mikro- un nano-izmēra pildvielas kā arī ķīmiski aktīvās vielas, kas ļauj variēt ūdens cementa attiecību, paātrināt betona struktūras veidošanos un rezultātā paaugstināt betona ķīmiskās, mehāniskās, fizikālās īpašības. Smalkām betona sastāvdaļām ir liela aktīvā virsma, ātri notiek betona cietēšana – tā rezultātā iegūst homogēnu, blīvu augstas stiprības materiālu [11]–[15].

Viena no betona ķīmiskajām piedevām, kuru pievienojot var samazināt ūdens/cementa attiecību un rezultātā palielināt betona plūstamību un blīvumu, iegūstot augstas stiprības izstrādājumus, ir superplastifikatori [16].

Minerālo saistvielu pētījumi Silikātu materiālu institūtā

Visi superplastifikatori (SP) satur lielmolekulārus, ūdenī šķīstošus polimērus, lielākā daļa no tiem ir sintētiskas vielas.

Plaši tiek izmantots uz polikarboksilāta ētera bāzes izveidots superplastifikātors *Semflow MC*.

Betonu ar superplastifikatora piedevu raksturo ļoti zema porainība. SP daļiņu diametrs ir mazāks par 0,5 mm, tās tiek adsorbētas uz cementa daļiņām vai kopā ar citiem smalki dispersiem materiāliem aizpilda tukšumus starp lielākām cementa daļiņām. Rezultātā betona blīvums un izturība palielinās. Izmantojot SP, nepieciešamais ūdens daudzums cietu daļiņu saistīšanai un sablīvēšanai var tikt samazināts līdz 20–30 %.

Tā kā HPC ir raksturīga blīva struktūra, ko nosaka zema ūdens/ cementa attiecība un mikro-, nano-piedevu klātbūtne, perspektīva ir šāda betona pielietošana dažādās ķīmiski agresīvās vidēs [17].

Betona koroziju izraisa agresīvas vielas, kas migrācijas rezultātā nokļūst betona masā. Korozija ir sairšanas process, ko izsauc ķīmiskās reakcijas starp materiālu un apkārtējo vidi. Koroziju ievērojami paātrina pastāvīga agresīvo vielu filtrācija cauri betona plaisām un porām [18]– [20]. Atkarībā no kaitīgo faktoru rakstura, koroziju iedala fizikālajā un ķīmiskajā korozijā, bet praksē šie korozijas veidi summējas.

Ķīmiskā korozija notiek mitruma klātbūtnē. Tās cēloņi ir dažāda veida agresīvu vielu ķīmiskā iedarbība uz betona izstrādājumu sastāvdaļām. Tāpēc ir svarīgs betona blīvums un poru sadalījums, jo no tā ir atkarīga betona necaurlaidība un agresīvu vielu nokļūšana betonā.

Īpaši agresīva iedarbība uz betonu ir sulfāta jonus saturošiem šķīdumiem. Sulfāti ir plaši izplatīti dabā, tie ir arī ražošanas procesu blakusprodukti. To šķīdumi ir spējīgi iesaistīties ķīmiskajās reakcijās ar savienojumiem, kas ir betona sastāvā, izraisot tilpuma izplešanos, sabrukšanu, atslāņošanas vai mīkstināšanos un sadalīšanos [21], [22].

Darba uzdevums bija: apkopot pēdējā desmitgadē veiktos pētījumus par dažādu ķīmiski aktīvo piedevu, superplastifikatoru ietekmi uz betona ar zemu ūdens/cementa attiecību (Ū/C), mineraloģisko sastāvu, mehāniskajām un ķīmiskajām īpašībām; noteikt mineraloģiskā sastāva, porainības un citu īpašību izmaiņas pēc eksponēšanas agresīvos sulfāta jonu saturošos šķīdumos.

II. Izejmateriāli un metodes

Tika pētīta cementa pastas mijiedarbība ar dažādām aktīvām piedevām: siliku, nano-siliku, biomasas pelniem, akmeņogļu pelniem, stikla pulveri, ar sola-gela metodi sintezētu amorfu SiO₂. Tika izveidoti paraugi

I. tabula

Betona paraugu ar superplastifikatoru receptes

	D	audzums, ma	asas%		
Materiāls	HPC HPC 1.0 1.5		HPC	Blīvums,	Daļiņu diametrs
			2.5	- g·ciii	didifietits
Cements AAlbourg White CEM I 52.5N		26,43		3,15	<0,25 mm
Granīts Nybrogrus AB		41,52		2,10	0–8 mm
Smiltis, SIA SaulkalneS		21,88		2,64	0–2 mm
MSP, Elkem-mikrosilica –		4,07		2,40	0,1–1,0 µm
	0.21	0.21	0.22	_	_
	0.21	0.21	0.22	-	_
Superplastifikators Semflow MC	0.26	0.36	0.66	-	0.1–1.0 µm

ar dažādu piedevu daudzumu, hidratācijas process tika pētīts pēc 3, 7, 14, 28 dienām vai 6 mēnešiem.

Betona īpašību izpētei tika sagatavoti un pētīti vairāku grupu betona maisījuma paraugi ar dažādām piedevām – paraugi ar mainīgu superplastifikatora daudzumu (I. tabula), paraugi ar dažādām ķīmiski aktīvām piedevām ar pucolāna īpašībām (II. tabula).

Tika izgatavoti un pētīti betona paraugi ar elektrostaciju pelnu cenosfēru piedevām (mullīta (M) un kvarca (Q)) no uzņēmuma *INOTEK* (Krievija).

Lai sasniegtu labākas produkta īpašības un lielāku homogenitāti, izejvielu maisījums tika sagatavots, ņemot vērā izejvielu izmēru sadalījumu, t. i., klasifikācijas līknes. Sausas komponentes nosvēra un samaisīja vienas minūtes laikā. Nākamās minūtes laikā pievienoja 70 % no masas pagatavošanai paredzētā ūdens daudzuma. Samaisīšanas procesā kā pēdējo komponenti pievienoja superplastifikatoru un ķīmiski aktīvo piedevu. Sagatavotos maisījumus ielēja $40 \times 40 \times 160$ mm tērauda formās un sablīvēja uz vibrogalda. Pēc divām dienām paraugus izņēma no formas un pārvietoja ūdenī boksā, kurā tie tika izturēti 28 dienas, 20 °C temperatūrā. Lai varētu veikt tālāko izpēti, paraugus pēc 28 dienām gatavināja 2 mēnešus gaisā (T ~ 20 °C).

Izejvielu un betona ķīmiskā analīze veikta atbilstoši LVS EN 196-2:2013 [23], [24].

Ķīmiski aktīvo piedevu pucolāna aktivitāti noteica pēc pielāgotas *Costa and Massazza* metodes [25], [26].

Minerālo saistvielu pētījumi Silikātu

materiālu institūtā

Ūdens un sāls šķīdumu absorbciju noteica atbilstoši LVS EN ISO 15148:2003 [27].

Rentgenfāžu analīzi veica ar *Rigaku X-Ray Ultima+* rentgendifraktometrijas iekārtas palīdzību, izmantojot filtrētu vara katoda starojumu K_{α}. Pētāmās vielas identificēšanai un kvalitatīvai analīzei izmantoja elektroniskās ICDD datu bāzes (*PDF-4+ 2016, PDF-4/Organics 2016*) [28].

Paraugu spiedes stiprības testi tika veikti saskaņā ar standarta LVS EN 12390-3:2002 prasībām, izmantojot *Controls* presi [29]. Paraugus vienmērīgi noslogoja, uzturot noteiktu slogošanas ātrumu diapazonā no 0,2 MPa·s⁻¹ līdz 1,0 MPa·s⁻¹.

Betona paraugu porainību un poru sadalījumu noteica ar dzīvsudraba porozimetru *QUANTACHROME POREMASTER*, diapazonā no 0,01 μm līdz 1000 μm.

Pucolāna materiālu dispersitāti un virsmas laukumu noteica ar BET iekārtu *Nova 1200 E-Series, Quantachrome Instruments* un lāzera difrakcijas granulometrijas iekārtu *CILAS 930 Naβ*, mērīšanas diapazons $0,2-500 \mu m$.

ll. tabula

					l	Biomasas p	pelni
Materiāls	Mikro-	Mikro-/	Amorfs	Stikla	Koka	Koka +	Dažādu
	silika	nano- silika	SiO ₂	pulveris,	pelni	salmu	salmu
	ELKEM,	ELKEM,	90–100 nm	50-400	< 200	pelni,	pelni,
	30-450	30-450/15-	vai	nm	μm	< 200	< 200 µm
	nm	100 nm	(kalcinēts)			μm	
			590-600				
			nm				
1. CEMI 42.5N,	950	950	950	950	700	700	700
52.5R, kg							
2. Diabass	-	-	-	-	370	370	370
2/5 mm, kg							
3. Smilts	470	470	470	470	-	-	-
0.3/2.5 mm, kg							
4. Smilts	200	200	200	200	520	520	520
0/0.5 mm, kg	2/2	242	242	2/2			
5. Kvarca	340	340	340	340	300	300	300
pulveris, kg	150	14.0/10	140/10	1/0/10	210	210	210
6. Pucolāna	150	140/10	140/10	140/10	210	210	210
materiāls, kg							
	0.20	0.20	0.20	0.20	0.26	0.26	0.26
U/C attiecība	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

Eksperimentālo betona paraugu recepte ar dažādām pucolāna piedevām

MATERIĀLZINĀTNE UN LIETIŠĶĀ ĶĪMIJA

2018/35

Ķīmisko piedevu mijiedarbības izvērtēšanai izmantoja Furjē transformāciju infrasarkanās spektroskopijas metodi (FTIR), iekārta *Shimadzu Prestige-21*.

Skenējošo elektronmikroskopijas (SEM) analīzi veica ar mikroskopu *HITACHI Tabletop TM-3000 – HisScope*.

III. Eksperimentālā daļa

A. Cementa pastas mijiedarbība ar aktīvām piedevām

Plašākais zinātnisko un eksperimentālo darbu klāsts veltīts dabīgo un mākslīgo pucolāna piedevu un mikro-pildvielu piedevu ietekmes izpētei uz cementa pastas hidratācijas procesu, struktūru un īpašībām [30]–[38]. Pētījumos izmantotas dažādas dispersitātes un ķīmiskā sastāva piedevas: mikro- un nano-silika, ar sola-gela metodi sintezēts amorfais silīcija dioksīds (kalcinēts 500 °C un nekalcinēts), stikla pulveris, augsti dispersa smilts, pelni – gan elektrostacijas, gan biomasas pelni (koka, miežu salmu, salmu maisījuma pelni), cenosfēras. Piedevas pievienoja no 10 masas% līdz 40 masas%.

Pētījumiem, izvēloties piedevas, tika noteikts pucolāna piedevu ķīmiskais sastāvs un aktivitāte (III. tabula un IV. tabula).

Visas piedevas raksturo augsts silīcija dioksīda daudzums. Ķīmiskajā analīzē noteikts, ka aktīvā SiO₂ daudzums sasniedz 12–13 masas%.

Rentgenfāžu analīzē noteiktas galvenās kristāliskās fāzes. Biomasas pelnos: kvarcs, kristabolīts un attiecīgie kalcija silikāti – volastonīts un

III. tabula

Komponente	Stikla pulveris DRL	Stikla pulveris, LB	Miežu salmu pelni	Salmu maisījuma pelni	Koka pelni	Koka + miežu salmu pelni	Mikro-/ nano-silika	Amorfs SiO ₂ (kalcinēts, nekalcinēts)
SiO ₂	74,20	69,07	66,07	50,43	59,92	50,22	97/99,9	~ 95
PbO	-	20,02	-	-	-	-		
B_2O_3	16,63	-	-	-	-	-		
AI_2O_3	1,65	1,03	5,38	3,13	4,30	4,96		
Fe_2O_3	0,16	0,19	1,78	1,20	1,60	1,84		
CaO	2,09	1,39	6,06	12,47	19,89	23,28		
MgO	-	-	1,68	1,72	2,32	5,06		
Na₂O	3,82	8,02	0,24	0,17	0,37	0,37		
K ₂ O	0,93	1,17	7,14	19,40	3,59	4,10		

Pucolāna piedevu ķīmiskais sastāvs, masas%

IV. tabula

Minerālo saistvielu pētījumi Silikātu materiālu institūtā

Komponente	mullīta (M), masas%	kvarca (Q), masas%
SiO ₂	55,8 ± 0,5	61,4 ± 0,5
AI_2O_3	37,9 ± 0,5	24,4 ± 0,5
Fe ₂ O ₃	1,5 ± 0,2	3,4 ± 0,2
CaO	1,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2
MgO	0,9 ± 0,2	1,6 ± 0,2
Na ₂ O	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1
K ₂ O	0,3 ± 0,1	2,2 ± 0,1
Masas zudumi		
20-400 °C	0,5 ± 0,1	3,9 ± 0,1
400–1000 °C	0,1	0,2

Cenosfēru kīmiskais sastāvs

akermanīts. Mikro- un nano-silika, kā arī ar sola-gela metodi sintezētais SiO_2 ir rentgena amorfi. Teorētiski var pieņemt, ka liels amorfās fāzes daudzums norāda uz šo materiālu aktivitāti.

Pētītas kvarcu (Q) un mullītu (M) saturošu cenosfēru īpašības atkarībā no dispersitātes un to mijiedarbība ar cementa pastu.

Balstoties uz ķīmiskā sastāva un savienojumu stehiometriskās attiecības datiem, rengenfāžu analīzi un FTIR analīzi, tika noskaidrots, ka Q cenosfērās (kristāliskā fāze kvarcs – SiO₂) ir ap 37,9 % brīvā Al₂O₃, bet M cenosfērās (kristāliskā fāze – mullīts 3Al₂O₃·2SiO₂) ir ap 30,5 % brīvā SiO₂.

Noteikts, ka gan Q, gan M cenosfēras ir lodveida daļiņas ar dobumiem uz čaulām, kuru iekšienē atrodas vēl mazākas cenosfēras. Gan Q, gan M gadījumā cenosfēru malu biezums ir ap 1,1–13,5 μm.

Visām pucolāna piedevām tika noteikta aktivitāte.

Pucolāna aktivitāti raksturo kā pucolāna reakciju ar Ca(OH)₂, izsakot kā reaģējušo CaO daudzumu (masas%).

Cenosfēru dispersitāte					
	Bez smalcināšanas	Malts 2 h	Malts 6 h		
Mullīta (M)	MO	M2	M6		
	7–195 µm	1–70 µm	0,3–12 µm		
Kvarca (Q)	QO	Q2	Q6		
	1–160 µm	0,3–22 µm	0,3–12 µm		

V. tabula

Piedeva	CaO daudzums pēc 24 h	CaO daudzums pēc 7 d.	CaO daudzums pēc 14 d.	CaO daudzums pēc 28 d.	Īpatnējā virsma, m²•g¹i
Mikro-silika	0,0694	0,057	0,112	0,071	7,917
Nano-silika	0,0918	0,102	0,122	0,1004	22,025
Koka pelni	0,050	0,0054	0,0165	0,0012	2,869
Salmu pelnu maisījums	0,005	0,0032	0,004	0,0045	3,787
Stikla pulveris LB	0,09184	0,095	0,011	0,0264	
Stikla pulveris DRL	0,01568	0,0175	0,0222	0,0206	
Amorfs SiO ₂	3,56	7,54	12,67	13,55	
Kalcinēts 500 °C SiO2	2,79	4,23	4,86	4,697	
Cenosfēras Q, 0,3–12 µm	1,63	5,08	7,38	7,76	
Cenosfēras M, 1,0–80 µm	2,05	4,66	7,50	8,4	

Pucolāna piedevu aktivitāte (reaģējušā CaO daudzums, masas%) un īpatnējā virsma

Pucolāna aktivitātes mērījumi parādīja, ka pucolānu reakcijas spēju galvenokārt nosaka aktīvā SiO₂ un Al₂O₃ daudzums un specifiskais virsmas laukums, t. i., dispersitāte. Literatūrā arī ir norādīts [26], ka pucolāna reakcijas spēja ir atkarīga no CaO (vai CaO un MgO) tajā, respektīvi CaO un SiO₂ vai CaO+MgO un SiO₂ attiecības jeb skābes un sārmu oksīdu attiecības.

Augstāko pucolāna aktivitāti visā izpētes periodā (28 dienās) uzrāda ar sola-gela metodi sintezētais amorfais SiO₂, kā arī nano-silika. Piedevas ar augstu sārmu oksīdu saturu, miežu salmu pelni un stikla pulveris ir ar nelielu pucolāna aktivitāti.

Abu veidu cenosfēras uzrādīja pucolāna aktivitāti: Q gadījumā labākos rezultātus uzrāda maltie (0,3–12 μm) pelni, M gadījumā labākos rezultātus uzrāda nemaltās (1,0–80 μm) cenosfēras.

Rentgenfāžu analīze tika veikta cementa pastas paraugiem bez piedevām, ar mikro-silikas un biomasas piedevām pēc 3, 7, 14 un 28 dienu hidratācijas (1. att., 2. att.). Rentgenogrammā cementa pastai ar mikrosilikas piedevu konstatētas sekojošas kristāliskās fāzes: kalcīts, tobermorīts, haturīts, larnīts, portlandīts un kvarcs. Tobermorīta veidošanās paraugos ar mikro-silikas piedevu novērojama jau pēc 3 dienu hidratācijas, kamēr pārējos cementa pastas paraugos bez piedevām un ar biomasas piedevām tobermorīta veidošanās konstatēta tikai pēc 14 dienu hidratācijas.

Rentgenfāžu analīzē konstatēts, ka paraugiem ar pucolāna piedevām hidratācijas procesa sākumā galvenā kristāliskā fāze ir portlandīts, kas saglabājas visā pētīšanas periodā. Mikro- un nano-silikas piedeva

Minerālo saistvielu

pētījumi Silikātu materiālu institūtā



1. att. Rentgenogramma cementa pastai pēc: 1 – 3; 2 – 7; 3 – 14; 4 – 28 dienu hidratācijas.



2. att. Rentgenogramma cementa pastai ar mikro-silikas piedevu pēc: 1 – 3; 2 – 7; 3 – 14; 4 – 28 dienu hidratācijas.

veicina kalcija silikāta hidrāta jeb tobermorīta veidošanos jau pēc 3 dienu hidratācijas, skat. VII. tabulu.

Nemaltām (1,0–80 μ m) M cenosfērām pēc to apstrādes ar Ca(OH)₂ šķīdumu ar rentgenfāžu analīzi tika konstatēti kalcija alumīnija oksīda hidrāti, kuru klātbūtne liecina par pucolāna reakcijas norisi.

SEM attēli ļauj izsekot cementa pastas struktūras izmaiņām atkarībā no hidratācijas laika un piedevu veida.

Pēc 3 dienu hidratācijas paraugu SEM attēlos ir novērojama daļiņu sakopojumu veidošanās; tie varētu būt kalcija silikāta hidrāti.

VII. tabula

Diadaya	Kristāliskā fāze – hidratācijas laiks					
Fledeva	3 dienas	7 dienas	14 dienas	28 dienas		
Koka	Portlandīts, kalcīts,	Portlandīts, kalcīts,	Portlandīts, kalcīts,	Portlandīts, kalcīts,		
pelni	haturīts, larnīts,	haturīts, larnīts,	larnīts, tobermorīts	larnīts, tobermorīts		
	kvarcs	kvarcs				
Miežu	Portlandīts, kalcīts,	Portlandīts, kalcīts,	Portlandīts, kalcīts,	Portlandīts,		
salmu	haturīts, larnīts,	haturīts, larnīts,	larnīts, tobermorīts,	kalcīts, larnīts,		
pelni	kvarcs	kvarcs	kvarcs	tobermorīts, kvarcs		
Mikro-	Portlandīts, kalcīts,	Portlandīts, kalcīts,	Portlandīts, kalcīts,	Portlandīts, kalcīts,		
silika	haturīts, larnīts,	haturīts, larnīts,	haturīts, larnīts,	haturīts, larnīts,		
	kvarcs, tobermorīts	kvarcs, tobermorīts	kvarcs, tobermorīts	kvarcs, tobermorīts		
Bez	Portlandīts, kalcīts,	Portlandīts, kalcīts,	Portlandīts, kalcīts,	Portlandīts, kalcīts,		
piedevas	haturīts, larnīts	haturīts, larnīts	haturīts, larnīts,	haturīts, larnīts,		
			tobermorīts	tobermorīts		

Pucolāna piedevu ietekme uz kristālisko fāžu veidošanos atkarībā no hidratācijas laika

Cementa pastas paraugā bez piedevām un cementa pastas paraugā ar mikro-silikas piedevu pēc 7 dienu hidratācijas SEM attēlā var ievērot kalcija silikāta hidrātu (C-S-H) veidošanos. Pēc 14 dienām C-S-H klātbūtne ir vērojama visos paraugos, visizteiktāk tas ir redzams cementa pastas paraugā ar mikro-silikas piedevu. Savukārt cementa pastas parauga ar salmu pelnu piedevu SEM attēlā novērojama portlandīta klātbūtne (3. att.).

Pēc 28 dienām hidratācijas process turpinās, SEM attēlos ir redzams C-S-H. Cementa pastas paraugā bez piedevām un paraugā ar salmu pelnu piedevām joprojām ir konstatējama portlandīta klātbūtne. Cementa pastas paraugā, kas kā pucolānu piedevu satur salmu pelnus, novērojama daļiņu sakopojumu (grupējumu) formēšanās, kas varētu būt C-S-H.

SEM analīze pēc 6 mēnešiem parādīja, ka kalcija hidrosilikātu veidošanās ir turpinājusies, aktīvāk tas ir noticis paraugos ar mikro- un nano-siliku.

Cementa pastas hidratācijas procesa ar cenosfēru piedevām līdz 30 % pētījumi periodā no 3 līdz 28 dienām parādīja, ka dažādas dispersitātes Q cenosfēru ķīmiskā mijiedarbība starp šīm divām komponentēm notiek vāji – iespējamo jaunu kristālisko (kalcija silikātu/aluminātu hidrāti) savienojumu veidošanos var novērot tikai pēc 28 dienām.

Paraugiem ar M cenosfēru piedevu SEM attēli liecina par amorfās daļas īpatsvara palielināšanos. Pēc 28 dienu hidratācijas paraugu struktūra kļūst vienmērīgāka, ir novērojama amorfu adatveida savienojumu (kalcija aluminātu hidrātu) veidošanās.

Minerālo saistvielu pētījumi Silikātu materiālu institūtā

Darbā iegūtie rezultāti parāda, ka kvarcu saturošās cenosfēras var izmantot kā pildvielu betonam, bet mullītu saturošās cenosfēras – kā aktīvo pucolāna piedevu.

Lai iegūtu informāciju par cementa pastas hidratācijas procesa norisi, kalcija silikātu hidrāta veidošanos un pucolānu piedevu mijiedarbību ar cementu, tika uzņemti Furjē transformāciju infrasarkanās spektroskopijas (FTIR) spektri pēc 3, 7, 14 un 28 dienām ar mikro-silikas, koka pelnu,



3. att. SEM cementa pastai bez piedevām (A), ar koka pelnu (B), ar salmu maisījuma pelnu (C) un mikro-silikas (D) piedevām pēc 3, 7, 14 un 28 dienu hidratācijas (palielinājums 3000×).

MATERIĀLZINĀTNE UN LIETIŠĶĀ ĶĪMIJA

2018/35



4. att. SEM attēli paraugiem ar 6 h maltām Q un M cenosfērām.

salmu pelnu, cenosfēru un ar sola-gēla metodi sintezētā amorfā SiO $_{2}$ piedevām.

FTIR analīzē cementa pastai pēc 3 un 28 dienām ir novērojamas intensīvas OH grupas absorbcijas joslas pie $3600-3750 \text{ cm}^{-1}$, 5. att. Absorbcijas joslas, kuras konstatētas pie $1400-1480 \text{ cm}^{-1}$ un 870 cm^{-1} atbilst $CO_3^{2^-}$ asimetriskajām svārstībām. Joslas pie $900-1100 \text{ cm}^{-1}$ ir Si-O-Si asimetriskās svārstības agrīnā C-S-H formā. FTIR spektrā ir konstatēta kristāliskā silīcija dioksīda klātbūtne, uz kuru norāda absorbcijas josla pie 670 cm^{-1} . Absorbcijas joslas pie $450-500 \text{ cm}^{-1}$ atbilst Si-O-Si deformācijas svārstībām [40], [41].

Cementa pastai ar piedevām ātrāk parādās absorbcijas maksimumi, kas norāda uz C-S-H klātbūtni.

FTIR analīzē cementa pastai ar koka pelniem vai mikro-/nano-siliku kā pucolāna piedevu pēc 3 un 28 dienām ir novērojamas absorbcijas joslas pie: 1400–1480 cm⁻¹ (atbilst CO_3^{2-} asimetriskajām svārstībām); 1118 cm⁻¹ (atbilst Si-O asimetriskām valences svārstībām [SiO₄⁴⁻] tetraedrā); 900–1100 cm⁻¹ (Si-O-Si asimetriskās svārstības agrīnā C-S-H formā); ~ 500 cm⁻¹ (atbilst Si-O-Si deformācijas svārstībām).

Minerālo saistvielu pētījumi Silikātu materiālu institūtā

FTIR spektrā cementa pastai ar amorfā SiO₂ piedevu pēc 28 dienu hidratācijas ir konstatētas absorbcijas joslas, kuras atbilst Si-O un Si-OH asimetriskām svārstībām. Pie 3387 cm⁻¹ konstatētas absorbcijas joslas, kuras atbilst O-H svārstībām ūdenī un pie 1643 cm⁻¹ konstatētas absorbcijas joslas, kuras atbilst deformācijas svārstībām molekulārā ūdenī. Absorbcijas joslas pie 2939 cm⁻¹ (CH₃) un 2885 cm⁻¹ (CH₂) liecina par neizreaģējuša *tetraethyl ortosilicate* (TEOS) klātbūtni amorfā SiO₂ daļiņās, skat. 8. att. [40], [41].

Visos FTIR spektros ir novērojams, ka absorbcijas maksimumi, kas saistīti ar Si-O asimetriskām svārstībām, palielinoties hidratācijas laikam, kļūst intensīvāki. Tas norāda uz kondensācijas procesu.



5. att. FTIR spektrs cementa pastai pēc 3 (1), 28 (2) dienām.



7. att. FTIR spektrs cementa pastai ar nanosilikas piedevu pēc 7 (1) un 28 (2) dienām.



6. att. FTIR spektrs cementa pastai ar koka pelnu piedevu pēc 3 (1), 28 (2) dienām.



8. att. FTIR spektrs cementa pastai ar amorfa SiO₂ piedevu pēc 7 (1) un 28 dienām (2).

Intensīvākās absorbcijas joslas ir novērojamas, ja kā pucolānu piedevas tiek izmantotas mikro- un nano-silika un ar sola-gēla metodi sintezēts amorfs SiO₂.

FTIR analīzē, izvērtējot galveno spektra līniju savstarpējo sakritību, konstatēts, ka cementa pastas paraugos ar pucolāna piedevām hidratācijas procesā norit ortosilikātu [SiO₄⁴⁻] kondensācijas process, uz kuru norāda absorbcijas josla pie 1118 cm⁻¹ un kuru apstiprina pucolānu aktivitātes pieaugums paraugu hidratācijas laikā.

Paraugiem ar cenosfēru piedevām ar FTIR tika konstatēts, ka, palielinoties malto (0,3–12 µm) Q cenosfēru īpatsvaram, cementa pastā pēc 28 dienu hidratācijas pieaug H-OH (~ 3450 cm⁻¹) grupu svārstību un Si-O-Si (~ 980 cm⁻¹) asimetrisko svārstību agrīnā C-S-H formā intensitāšu maksimumi, kuri norāda uz hidratācijas procesa norisi. Palielinoties hidratācijas laikam, pieaug absorbcijas intensitāte pie 1010 cm⁻¹, kura atbilst Si-O-Si valences svārstībām, kas norāda uz SiO₂ savienojumu klātbūtni amorfā formā.

No iegūtajiem datiem izriet, ka Q cenosfēras vairāk darbojas kā telpu aizpildošā pildviela.

B. Augstas stiprības betons (HPC)

Betona mineraloģiskais sastāvs, mehāniskās un ķīmiskās īpašības pētītas atkarībā no pievienotā superplastifikatora *Semflow MC* (SP) daudzuma, ūdens-cementa attiecības, aktīvām ķīmiskām piedevām, mikropildvielu ķīmiskā sastāva [43]–[48]. Konstatēts, ka pievienotais SP daudzums (1,0 %, 1,5 %, 2,0 %) maz ietekmē betona mineraloģisko sastāvu. Galvenās kristāliskās fāzes visos gadījumos ir: kvarcs, tobermorīts, kalcīts, mikroklīns (skat. 9. att.).

Rentgenfāžu analīzē paraugiem ar SP konstatēta likumsakarība – palielinoties hidratācijas laikam, samazinās portlandīta daudzums un konstatēta kalcija hidrosilikātu tobermorīta un hilebrandīta veidošanās.

Paaugstinot superplastifikatora daudzumu, betona paraugi kļūst homogēnāki un blīvāki, paaugstinās blīvums un atbilstoši spiedes stiprība – līdz 154 MPa, skat. VIII. tabulu.

VIII. tabula

stipriba, MPa
112,73
129,25
54,04

HPC paraugu spiedes stiprība un blīvums

Minerālo saistvielu pētījumi Silikātu materiālu institūtā



9. att. Betona paraugu mineraloģiskais sastāvs atkarībā no hidratācijas ilguma.

Porozitāte ir parametrs, kas tieši raksturo materiāla blīvumu un netieši parāda šī materiāla caurlaidību un ķīmisko izturību. Poras, kas ir lielākas kā 0,1 µm, veicina difūzijas procesu, jonu migrāciju, kapilaritāti, caurlaidību, kamēr mazākas poras nosaka gāzu difūzijas procesu, sorbciju, jonu difūziju un migrāciju.



10. att. Poru sadalījums betona paraugos: a – bez piedevas; b – ar 2,5 % superplastifikatora.

C. Betona korozija

Betona korozijas procesa izpēte un superplastifikatora un pucolāna piedevas mikro-silikas ietekme uz betona ķīmiskās izturības paaugstināšanu tika pētīta, izturot paraugus H_2O un sulfāta jonu saturošos šķīdumos (0,25 M H_2SO_4 , 0,25 M Na_2SO_4 un 0,25 M MgSO₄). Betona paraugu eksponēšanas laiks visos šķīdumos – 12 mēneši, ik pēc 30 dienām tika veikta paraugu vizuāla novērtēšana. Betona sastāva recepte parādīta I. tabulā.

Betona paraugu kapilārā H₂O un sulfāta jonu saturošo šķīdumu (0,25 M H₂SO₄, 0,25 M Na₂SO₄ un 0,25 M MgSO₄) uzsūce noteikta saskaņā ar augstāk norādīto metodiku. Šķīdumu uzsūce tika izvērtēta atkarībā no pieliktā superplastifikatora daudzuma un sulfātu šķīduma veida. Visos gadījumos maksimālais šķīduma uzsūces laiks bija 120–130 min, turpmāk līknēm "masas pieaugums–laiks" praktiski ir horizontāls raksturs, 11. att.

Šķīdumu uzsūces līkņu raksturs nav atkarīgs no šķīduma veida, bet ir funkcija no eksponēšanas laika. Pievienotā superplastifikatora daudzums nedaudz ietekmē uzsūktā šķīduma daudzumu, mazāko masas pieaugumu konstatēja paraugiem HPC 2.5.

Pēc kapilārās uzsūces pārbaudes sulfātu sāļu šķīdumos uz paraugu virsmas tika novērota sāļu izkristalizēšanās, kas parāda šķīdumu kapilārās uzsūces ceļu.

Pēc 12 mēnešu eksponēšanas Na₂SO₄ un MgSO₄ šķīdumos ar pH = 6 uz betona virsmas netika konstatētas korozijas pazīmes, paraugiem pēc eksponēšanas MgSO₄ šķīdumā novērojām tikai sāļu izkristalizēšanos, t. i., izsāļošanos. Rentgenfāžu analīzē uz virsmas konstatēja kristālisko MgSO₄ – epsomītu.



11. att. Masas izmaiņas dinamika.

Minerālo saistvielu pētījumi Silikātu

materiālu institūtā

Atšķirīgi rezultāti iegūti paraugiem pēc eksponēšanas sērskābes šķīdumā. Tika konstatēta korozijas radīta heterogēna virsma ar baltu kristālisku nogulšņu plēvīti uz paraugu virsmas. Rentgenfāžu analīzē konstatēts kristāliskas savienojums – ģipsis, kas veidojies atbilstoši vienādojumam:

 $Ca(OH)_2 + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2OH^{-}$ (1) No iegūtiem rezultātiem var secināt, ka:

- eksponējot betona paraugus neitrālos šķīdumos pH = 6,0 (H₂0, 0,25 M Na₂SO₄, 0,25 M MgSO₄), galvenokārt norisinās karbonizācijas un hidratācijas procesi, kas izpaužas kā paraugu masas pieaugums. Pēc izturēšanas ūdenī hidratācijas rezultātā masa pieaug līdz 1,72 %, bet pēc izturēšanas sāļu šķīdumos masas pieaugumu galvenokārt nosaka šķīduma sāļu kristalizācija uz virsmas un virsmas porās, piemēram, MgSO₄ sāļu šķīdumā paraugu masas pieaugums – 1,66 % (sāļu izkristalizēšanās norāda uz sāļu difūziju virsmas porās).
- pēc eksponēšanas skābā sulfāta jonus saturošā šķīdumā notiek mijiedarbība atbilstoši reakcijai (1); sērskābes agresīvās iedarbības rezultātā pieaug Ca(OH)₂ skalošanās no betona paraugiem, kas rezultējas kā masas zudumi – 2,04 %. Pēc 12 mēnešu eksponēšanas iegūstam neitrālu sulfāta jonus saturošu šķīdumu.

Lai noteiktu sulfāta sāļu šķīdumu difūzijas dziļumu pēc 12 mēnešu izturēšanas sulfāta jonus saturošos šķīdumos, HPC 1.5 betona paraugiem tika veikta rentgenfāžu analīze. 12. att. parādītas izpētes vietas, t. i.:

- dziļums 1–2 mm,
- dziļums 10–15 mm,
- dziļums 20–25 mm.

Betona paraugu rentgenogrammās pēc eksponēšanas 0,25 M H₂SO₄ šķīdumā visos gadījumos konstatēti sekojoši kristāliskie savienojumi: kvarcs, portlandīts, kalcīts un kalcija hidrosilikāts – tobermorīts. Pēc 12 mēnešu eksponēšanas sulfāta jonu saturošos šķīdumos saglabājas betona minerāls tobermorīts, bet šķīdumu iedarbības rezultātā pēc eksponēšanas vēl konstatēts portlandīts. Iegūtie rentgenfāžu analīzes rezultāti parādīja, ka sulfātu šķīdumi kavē betona minerālu veidošanos, jo pēc 12 mēnešiem vienlaicīgi ar kalcija hidrosilikātu tika konstatēts portlandīts.

Pēc eksponēšanas Na₂SO₄ un MgSO₄ sāļu šķīdumos betonā atbilstošo sāļu tenardīta vai epsomīta kristalizēšanās nebija konstatēta. Pēc eksponēšanas sērskābes šķīdumā ģipsis konstatēts tikai 1–2 mm dziļumā. Tas nozīmē, ka iegūtajiem paraugiem ir paaugstināta ķīmiskā izturība pret sulfāta jonus saturošiem šķīdumiem.

Spiedes stiprība betona paraugiem tika mērīta pēc 12 mēnešu eksponēšanas ūdenī un 0,25 M H_2SO_4 šķīdumā. No IX. tabulas datiem redzams, ka pēc 12 mēnešu eksponēšanas ūdenī parauga spiedes stiprība

IX. tabula

HPC 1.5 paraugu kopējā vaļē	ējā porainība pirms un pē	X. tabula c 12 mēnešu eksponēšanas, %
	Eksponēšanas vide	Pirms eksponēšanas 1,47
	H ₂ O	1,46
Pēc 12 mēnešu	0,25 H ₂ SO ₄	1,35
eksponešana dažadas vidēs	0,25 Na ₂ SO ₄	0,92

0,25 MgSO₄

0,89

Spiedes stiprība pirms un pēc 12 mēnešu eksponēšanas

Pirms eksponēšanas, MPa	Pēc 12 mēnešu eksponēšanas, MPa		
	H ₂ O	H_2SO_4	
129,25			
	145,26	112,70	

palielinājās no 129,25 MPa līdz 145,26 MPa. Masas pieaugumu nosaka hidratācijas process, kas turpinās pēc 28 dienu gatavināšanas un kura rezultātā veidojas kalcija hidrosilikāti.

Pēc 12 mēnešu betona paraugu eksponēšanas sērskābes šķīdumā paraugu spiedes stiprība samazinās par 12,8 % - no 129,25 MPa līdz 112,70 MPa. Tas ir saistīts ar sērskābes šķīduma agresīvo, korodējošo iedarbību. Korozijas procesa rezultātā paraugs klūst poraināks, un spiedes stiprība samazinās.

Betona paraugu korozijas izturības izvērtēšanai svarīgi ir analizēt poru sadalījumu pirms un pēc eksponēšanas sulfātjonu saturošos škīdumos.

Pēc betona paraugu eksponēšanas sulfātu šķīdumos poru lielums un sadalījums mainās plašā diapazonā. Konstatēts, ka paraugos galvenokārt ir sekojoša diametra poras: $6 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2} \mu m$, 5–20 μm un 50–1000 μm . Vislielāko tilpumu ieņem poras, kuru diametrs atrodas diapazonā $6 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2} \mu m$ (sasniedz $1,75 \cdot 10^{-3} cm^3 \cdot g^{-1}$), 13. att.

Porainības rezultāti pēc eksponēšanas sulfāta jonus saturošos šķīdumos ir doti X. tabulā. Kopējā porainība visiem SP saturošiem paraugiem, neskatoties uz šķīdumu korozīvo iedarbību, visos gadījumos samazinās. Tas ir saistīts gan ar noritošiem hidratācijas procesiem, gan ar sāļu kristalizāciju porās. No tā var spriest, ka betona gatavināšanas process turpinās – tā ir aktīva sistēma. Iegūtie rezultāti parāda, ka pievienojot SP līdz 2,5 % ir iegūts augstas izturības betons (HPC) – materiāls ar augstu kīmisko izturību, un to var ieteikt pielietošanai konstrukcijās, kur nepieciešama augsta ķīmiskā izturība.

Minerālo saistvielu pētījumi Silikātu materiālu institūtā



13. att. Poru lielums un sadalījums betona paraugiem pēc eksponēšanas ūdenī un sulfātu šķīdumos.

IV. Secinājumi

- Pētītas dabīgo un mākslīgo pucolāna piedevu un mikro-pildvielu piedevu ietekme uz cementa pastas hidratācijas procesu, struktūru un īpašībām. Izmantotas dažādas dispersitātes un ķīmiskā sastāva piedevas: mikro- un nano-silika, ar sola-gela metodi sintezēts amorfais silīcija dioksīds (kalcinēts 500 °C un nekalcinēts), stikla pulveris, augsti dispersa smilts, pelni – gan elektrostacijas gan biomasas pelni (koka, miežu salmu, salmu maisījuma pelni), cenosfēras. Piedevas pievienoja no 10 masas% līdz 40 masas%.
- 2. Rentgenfāžu analīzē konstatēts, ka paraugiem ar pucolāna piedevām hidratācijas procesa sākumā galvenā kristāliskā fāze ir portlandīts, kas saglabājas visā pētīšanas periodā. SEM analīze apstiprina, ka mikro- un nano-silikas piedevas veicina kalcija silikāta hidrāta jeb tobermorīta veidošanos.
- 3. Cementa pastas ar piedevām hidratācijas procesa pētīšanai izmantota FTIR spektroskopija. Konstatēts, ka visos FTIR spektros absorbcijas maksimumi, kas saistīti ar Si-O asimetriskām svārstībām, palielinoties hidratācijas laikam, kļūst intensīvāki. Tas norāda uz kondensācijas procesu. Intensīvākās absorbcijas joslas

ir novērojamas, ja kā pucolānu piedevas tiek izmantotas mikro- un nano-silika, ar sola-gēla metodi sintezēts amorfs SiO₂.

- 4. Pucolāna aktivitātes mērījumi parāda, ka pucolāna reakcijas spēju galvenokārt nosaka aktīvā SiO₂ un Al₂O₃ daudzums un specifiskais virsmas laukums, t. i., dispersitāte. Atkarībā no pucolāna aktivitātes ķīmiskās piedevas var izmantot kā pildvielu betonam, bet, piemēram, mullītu saturošās cenosfēras – kā aktīvo pucolāna piedevu.
- 5. Pētīts betona mineraloģiskais sastāvs, mehāniskās un ķīmiskās īpašības atkarībā no pievienotā superplastifikatora *Semflow MC* daudzuma. Iegūti betona paraugi, kuru blīvums un spiedes stiprība atbilst HPC – spiedes stiprība 154 MPa.
- 6. Veikta HPC betona paraugu 12 mēnešu eksponēšana sulfātu jonus saturošos šķīdumos (0,25 M H₂SO₄, 0,25 M Na₂SO₄, 0,25 M MgSO₄) un konstatēts, ka sulfātu šķīdumi kavē betona minerālu veidošanos. Eksponēšanas šķīdumu sulfātu sāļu kristāliskie savienojumi betona paraugos netika konstatēti. Poru daudzums un diametrs pēc eksponēšanas sulfāta jonus saturošos šķīdumos mainās, veidojas vairāk mikroporu (6·10⁻³-1·10⁻² µm). Spiedes stiprība pēc eksponēšanas sērskābes šķīdumā samazinājās.
- 7. Veiktie pētījumi parāda, ka betona paraugi ar zemu Ū/C attiecību, pucolāna piedevām un SP saturu līdz 2,5 % pēc mehāniskām un ķīmiskām īpašībām atbilst HPC raksturlielumiem un uzrāda augstu ķīmisko izturību sulfāta jonus saturošos šķīdumos.

Pateicības

Darba izstrādē piedalījušies: bakalaurante Ieva Ose, maģistranti Veronika Ozoliņa, Svetlana Kirilova, Jūlija Petrova, Jānis Baroniņš un Līga Paušus.

Pētījumi veikti, pateicoties **ERAF -projekta** "Augstas izturības nanobetons" (N°2010/0286/2DP/2.1.1.1.0/10/APIA/VIAA/033) un Valsts **pētījumu programmas "Vietējo resursu ilgtspējīga izmantošana jauni produkti un tehnoloģijas (NATRES un GEO),"** apakšprojekta "Jauni keramikas materiāli un tehnoloģijas" un "Zemes dzīļu resursu izpēte dabisko izejvielu dažādošanai un jaunu tehnoloģiju izstrādei" (2010–2017) finansējumam.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] F. W. Locher, *Cement: Principles of production and use.* Düsseldorf, Germany: Verlag Bau+Technik, 2006.
- [2] P. C. Hewlett, Ed., *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. London: Elsevier, 2003.

Minerālo saistvielu

materiālu institūtā

pētījumi Silikātu

- [3] X. C. Qiao, C. S. Poon, and C. R. Cheeseman, "Investigation into the stabilization/solidification performance of Portland cement through cement clinker phases," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 139, no. 2, pp. 238– 243, Jan. 2007. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.009
- [4] I. A. Chen and M. C. G. Juenger, "Incorporation of waste materials into portland cement clinker synthesized from natural raw materials," *Journal of Materials Science*, vol. 44, no. 10, pp. 2617–2627, Mar. 2009. https://doi.org/10.1007/s10853-009-3342-x
- [5] R. M. Edmeades and P. C. Hewlett, "Cement admixtures," in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, P. C. Hewlett, Ed. London: Elsevier, 2003.
- [6] V. G. Papadakis and S. Tsimas, "Supplementary cementing materials in concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 32, no. 10, pp. 1525–1532, Oct. 2002. https://doi.org/10.1016/s0008-8846(02)00827-x
- [7] V. G. Batrakov, S. S. Kaprielov, and A. V. Sheinfeld, "Influence of different types of silica fume having varying silica content on the microstructure and properties of concrete," In Proc. Of International conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, 1992, p. 963.
- [8] P. Fidjestol and R. Lewis, "Microsilica as addition," in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, P. C. Hewlett, Ed. London: Elsevier, 2003.
- [9] A. Korpa and R. Trettin, "The use of synthetic colloidal silica dispersions for making HPC and UHPC systems, preliminary comparison results between colloidal silica dispersions and silica fumes," In Proc. Of International symposium on ultra high performance concrete, 2004, p. 155.
- [10] A. R. Pourkhorshidi, M. Najimi, T. Parhizkar, F. Jafarpour, and B. Hillemeier, "Applicability of the standard specifications of ASTM C618 for evaluation of natural pozzolans," *Cement and Concrete Composites*, vol. 32, no. 10, pp. 794–800, Nov. 2010. https://doi.org/10.1016/j. cemconcomp.2010.08.007
- [11] P. Rougeau and B. Borys, "Ultra high performance concrete with ultrafine particles other than silica fume," In Proc. Of International symposium on ultra high performance concrete, 2004, p. 214.
- [12] J. Terzijski and J. Odstricilik, "Development and properties of ultra high perfomance concrete (UHPC)". Applied Advanced Materials, p. 63–64, 2008.
- [13] S. J. Barnett, J.-F. Lataste, T. Parry, S. G. Millard, and M. N. Soutsos, "Assessment of fibre orientation in ultra high performance fibre reinforced concrete and its effect on flexural strength," *Materials and Structures*, vol. 43, no. 7, pp. 1009–1023, Oct. 2009. https://doi.org/10.1617/ s11527-009-9562-3
- [14] O. Mazanec, D. Lowke, and P. Schießl, "Mixing of high performance concrete: effect of concrete composition and mixing intensity on mixing time," *Materials and Structures*, vol. 43, no. 3, pp. 357–365, Mar. 2009. https://doi.org/10.1617/s11527-009-9494-y
- [15] P.-C. Aïtcin, *High Perfomance concrete*. London, UK: CRC Press, 1998.
- [16] V. Morin, F. Cohen Tenoudji, A. Feylessoufi, and P. Richard, "Superplasticizer effects on setting and structuration mechanisms of

ultrahigh-performance concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 31, no. 1, pp. 63–71, Jan. 2001. https://doi.org/10.1016/s0008-8846(00)00428-2

- B. Graybeal and J. Tanesi, "Durability of an Ultrahigh-Performance Concrete," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 19, no. 10, pp. 848–854, Oct. 2007. https://doi.org/10.1061/(asce)0899-1561(2007)19:10(848)
- [18] A. Guerrero, M. S. Hernández, and S. Goñi, "The role of the fly ash pozzolanic activity in simulated sulphate radioactive liquid waste," *Waste Management*, vol. 20, no. 1, pp. 51–58, Feb. 2000. https://doi.org/10.1016/ s0956-053x(99)00300-1
- [19] Z. Ahmad, Principles of corrosion engineering and corrosion control. Oxford, UK: Elsevier, 2006.
- [20] E. F. Irassar, M. González, and V. Rahhal, "Sulphate resistance of type V cements with limestone filler and natural pozzolana," *Cement and Concrete Composites*, vol. 22, no. 5, pp. 361–368, Oct. 2000. https://doi. org/10.1016/s0958-9465(00)00019-6
- [21] P. J. Tikalsky, D. Roy, B. Scheetz, and T. Krize, "Redefining cement characteristics for sulfate-resistant Portland cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 32, no. 8, pp. 1239–1246, Aug. 2002. https://doi. org/10.1016/s0008-8846(02)00767-6
- [22] M. Eglinton, "Resistance of concrete to destructive agencies," in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, P. C. Hewlett, Ed. London: Elsevier, 2003.
- [23] International Centre for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property ICCROM, 2017. [Online]. Available: http://www.iccrom. org. [Accessed: Nov. 10, 2017]
- [24] LVS EN 196-2:2013 Method of Testing Cement Part 2: Chemical Analysis of Cement.
- [25] S. Donatello, M. Tyrer, and C. R. Cheeseman, "Comparison of test methods to assess pozzolanic activity," *Cement and Concrete Composites*, vol. 32, no. 2, pp. 121–127, Feb. 2010. https://doi.org/10.1016/j. cemconcomp.2009.10.008
- [26] M. F. Massazza, "Structure of pozzolana and fly-ash and the hydration of pozzolanic and fly-ash cements," In Proc. of the 7th International Congress on the Chemistry of Cements, 1980, pp. 85–91.
- [27] EN ISO 15148;2002. Hygrothermal performance of building materials and products Determination of water absorption coefficient by partial immersion.
- [28] D. Popov, R. Dahn, D. Grolimund, P. Pattison, and E. Wieland, "Application of X-ray micro-diffration techniques for characterizing cement materials," In Proc. of 17. Internationale Baustofftagung IBAUSIL, 2009, pp. 931–936.
- [29] BS EN 12390-3:2009. Testing hardened concrete. Compressive strength of test specimens.
- [30] J. Setina, J. Baroninsh, J. Petrova, and I. Juhnevica, "Influence of Cenospheres on Properties of Cement Paste," In Proc. of 19. Internationale Baustfftagung IBAUSIL, 2015, pp. 526–542.

Minerālo saistvielu

materiālu institūtā

pētījumi Silikātu

- [31] L. Krage, D. Bajare, A. Korjakins, J. Setina, I. Juhnevica, and I. Kirilovica, "Studies of the Relationship between Morphology and Pozzolanic Activity of Different Micro Fillers for HPC," *Materials Science and Applied Chemistry*, vol. 30, p. 28, Sep. 2014. https://doi.org/10.7250/msac.2014.005
- [32] J. Setina, V. Akishins, A. Gabrene, and I. Ose, "Latvijas atradņu kvarca smiltis kā pucolāna piedeva betonam," *Materials Science and Applied Chemistry*, vol. 29, no. 29, p. 69, Feb. 2014. https://doi.org/10.7250/ msac.2013.023
- [33] J. Baronins, J. Setina, G. Sahmenko, S. Lagzdina, and A. Shishkin, "Pore Distribution and Water Uptake in a Cenosphere-Cement Paste Composite Material," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 96, p. 012011, Nov. 2015. https://doi. org/10.1088/1757-899x/96/1/012011
- [34] J. Baronins, A. Shishkin, J. Setina, and V. Mironovs, "Influence of Al-W-B Recycled Composite Material on the Properties of High Performance Concrete," *Construction Science*, vol. 17, no. 1, Jan. 2015. https://doi. org/10.1515/cons-2015-0001
- [35] J. Setina, I. Juhnevica, J. Petrova, and J. Baroninsh, "Activity of Mullite and Quartz Containing Fly Ashes," In Abstracts of the Riga Technical University 56th International Scientific Conference, 2015, p. 28.
- [36] J. Setina, A. Gabrene, and I. Juhnevica, "Effect of Pozzolanic Additives on Structure and Chemical Durability of Concrete," *Procedia Engineering*, vol. 57, pp. 1005–1012, 2013. https://doi.org/10.1016/j. proeng.2013.04.127
- [37] J. Sētiņa, J. Petrova, A. Gabrene, and J. Baroniņš, "Augstas izturības betona mikrostruktūras, mehānisko īpašību un ķīmiskās izturības likumsakarības", *Materials Science and Applied Chemistry*, vol. 27, pp. 43–49, 2013.
- [38] J. Setina, L. Krage, I. Juhnevica, T. Skripkina, and G. Sahmenko, "The Influence of Different Pozzolanic Admixtures on Structure and Properties of Concrete," In Proc. of 18. Internationale Baustfftagung IBAUSIL, 2012, pp. 154–161.
- [39] J. Setina, L. Krage, D. Bajare, L. Lacere, and I. Rozenstrauha, "Influence of particular types of industrial waste additive to the propertied of Portland cement based mortars," In Proc. of 17. Internationale Baustfftagung IBAUSIL, 2009, pp. 667–671.
- [40] M. Y. A. Mollah, M. Kesmez, and D. L. Cocke, "An X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) investigation of the long-term effect on the solidification/stabilization (S/S) of arsenic(V) in Portland cement type-V," *Science of The Total Environment*, vol. 325, no. 1–3, pp. 255–262, Jun. 2004. https://doi.org/10.1016/j. scitotenv.2003.09.012
- [41] T. Richard, L. Mercury, F. Poulet, and L. d' Hendecourt, "Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy as a tool to characterise water in adsorption/confinement situations," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 304, no. 1, pp. 125–136, Dec. 2006. https://doi. org/10.1016/j.jcis.2006.08.036

- 2018/35
- [42] J. Setina, A. Gabrene, and I. Juhnevica, "Effect of Pozzolanic Additives on Structure and Chemical Durability of Concrete," *Procedia Engineering*, vol. 57, pp. 1005–1012, 2013. https://doi.org/10.1016/j. proeng.2013.04.127
- [43] J. Setina, J. Justs, and G. Sahmenko, "Investigation of Microstructure and Chemical Resistance of High Performance Concrete," In Proc. of International Congress on Durability of Concrete, 2012, pp. 1–8.
- [44] J. Setina and S. Kirilova, "Clay Based Poultices for Desalination of Building Materials," *Journal of Sustainable Architecture and Civil Engineering*, vol. 1, no. 1, Oct. 2012. https://doi.org/10.5755/j01.sace.1.1.2618
- [45] J. Setina and S. Kirilova, "Lime Based Mortars for Desalinization of Historical Buildings," In Proc. of 18. Internationale Baustfftagung IBAUSIL, 2012, pp. 1222–1227.
- [46] J. Setina, L. Krage, J. Svare, S. Kirilova, "Simulation of desalination processes using lime-based mortars," *Chemine Technologija*, vol. 50, no. 1, 2009.
- [47] L. Krage, D. Bajare, J. Setina, I. Rozenstrauha, and L. Lacere, "Leaching of Heavy Metals from Cement Based Mortars with Waste Additive," In Proc. of International Conference "Advanced Construction", 2008, pp. 201–207.
- [48] L. Krage, J. Setina, I. Vitina, V. Ozolina, and L. Lindina, "Corrosion Effect of Different Chloride Salts on Concrete," In Proc. of 16. Internationale Baustfftagung IBAUSIL, 2006, pp. 653–660.

Janīna Sētiņa, *Dr. sc. ing.* (1977. g.), Rīgas Politehniskais Institūts (kopš 1992. g. Rīgas Tehniskā universitāte). Darba pieredze: kopš 1972. g. vadošā pētniece un docente Rīgas Tehniskās universitāteses Silikātu materiālu institūtā; kopš 1999. g. Silikātu materiālu testēšanas laboratorijas vadītāja.

135 zinātnisku publikāciju autore, bakalauru, maģistru un promocijas darbu vadītāja.

E-pasts: janina.setina@rtu.lv ORCID: 0000-0003-0561-5007

Inna Juhņeviča, *Dr. sc. ing.* (2003. g.), Rīgas Tehniskā universitāte. Kopš 1998. g. viņa ir vadošā pētniece un asociētā profesore Rīgas Tehniskā universitātes Silikātu materiālu institūtā.

26 zinātnisku publikāciju autore, bakalauru un maģistru darbu vadītāja. E-pasts: inna.juhnevica@rtu.lv ORCID: 0000-0003-0061-7572

Jānis Baroņiņš, *Mg. chem.* (2013. g.), doktorantūras students, Tallinn University of Technology, School of Engineering, Department of Mechanical and Industrial Engineering, Laboratory of Tribology. 11 zinātnisku publikāciju autors.

E-pasts: jbaronins@gmail.com

Minerālo saistvielu pētījumi Silikātu materiālu institūtā

Liene Gulbe, *Mg. sc. ing.* (2015. g.), doktorantūras studente un pētniece Rīgas Tehniskās universitātes Silikātu materiālu institūtā. Viņas intereses ietver ķīmijas tehnoloģiju un materiālzinātni. 6 zinātnisku publikāciju autore. E-pasts: liene.gulbe@inbox.lv

> Janīna Sētiņa, Inna Juhņevica, Jānis Baroniņš, Liene Gulbe.

Investigation of Mineral Binders in the Institute of Silicate Materials.

Keywords - binders, concrete, pozzolanic additives, ash, concrete corrosion.

The influence of natural and artificial pozzolanic and micro-filler additives on the cement paste hydration process, structure, properties was studied. Different additives and chemical compositions were used: micro- and nano-silica, amorphous silicon dioxide synthesized by sol-gel method, glass powder, highly disperse sand, different types of ash. The pozzolanic activity of additives mainly depends on quantity and specific surface area, i. e., the dispersity of active SiO₂ and Al₂O₃. Depending on the pozzolanic activity chemical additives can be used as concrete aggregates or as active additives.

The influence of superplasticizer *Semflow MC* (SP) on microstructure and properties of concrete was investigated. The compressive strength of concrete with SP increased to 154 MPa, corresponding to HPC. The capillary absorption of water and solutions containing sulphate ions into HPC depends on amount of SP. The depth of penetration of solution in the samples decreases consistently by increasing the amount of SP. The formation of crystalline phase during maturation was analysed, and it was found that by increasing testing time the amount of portlandite decreased and calcium hydrosilicate formed. The concrete samples with low W/C ratio, pozzolanic additives and SP up to 2.5 % according mechanical and chemical properties conform to the characteristics of HPC. The investigated concrete has high chemical resistance to solutions containing sulphate ions.