

Микроструктурные и микромеханические характеристики цементной пасты с порошком панциря каракатицы

Чаккарфан Сангсуван¹ , Ворачай Понлоа^{2*} 

¹ Технологический университет Раджамангала Пхра Накхон, 10800, Бангкок, улица Пибул Сонгкрам, Банг Су, Таиланд

² Бангкокский университет Тхонбури, Бангкок, 10170, улица Лиан Клонг Тхави Ватхана в районе Тхави Ватхана, Таиланд

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: worachai.pon@bkkthon.ac.th

АННОТАЦИЯ

Введение. Морские биоотходы представляют собой устойчивый источник богатого кальцием ресурса для производства цементных материалов, однако их роль в контроле гидратации остается ограниченной. Порошок из панциря каракатицы (ППК) представляет собой морской биокальций с пористой иерархической структурой, образующий наноструктурированную систему карбоната кальция. Эта система влияет на фазовые превращения и взаимосвязь структуры и свойств цементной пасты. В данном исследовании оценивается его влияние на фазовый состав, баланс соотношения Ca/Si, микроструктуру и взаимосвязь структуры и свойств. **Материалы и методы.** В исследовании используется обычная цементная паста и паста, модифицированная ППК. ППК заменяет цемент на 10–50% по весу. Во всех смесях используется постоянное водовяжущее отношение 0,5 и твердение в течение 28 дней. Фазовый состав оценивается методом термогравиметрического анализа (ТГА-TGA), методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) определяется соотношение Ca/Si, методы сканирующей электронной микроскопии (SEM) и картирование используются для изучения микроструктуры, определением твердости по Виккерсу измеряются микромеханические свойства. **Результаты.** ППК изменяет фазовый состав цементной пасты. Содержание гидроксида кальция снижается с 18,68% до 13,13%, а карбоната кальция увеличивается с 2,80% до 15,05%. Соотношение Ca/Si увеличивается и указывает на систему, богатую Ca. Микроструктура пасты становится гетерогенной, распределение Ca становится более локализованным, тогда как распределение Si остаётся относительно стабильным. Микромеханические свойства увеличиваются до состава ППК40 и уменьшаются при более высоких уровнях замещения. **Обсуждение.** ППК влияет на гидратацию за счет своей пористой иерархической структуры и карбонатного состава. Такая структура контролирует распределение ионов и образование фаз, а также регулирует баланс Ca/Si и эволюцию микроструктуры. Полученные результаты устанавливают связь между структурой и свойствами и определяют микромеханический отклик материала. **Заключение.** Порошок панциря каракатицы (ППК) действует как наноструктурированная карбонатная система и модифицирует фазовый состав, молярное отношение Ca/Si и микроструктуру цементного камня. При умеренных степенях замещения такая модификация приводит к повышению микромеханических характеристик, тогда как при более высоких уровнях замещения наблюдается снижение структурной непрерывности матрицы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: порошок панциря каракатицы, морской биокальций, соотношение Ca/Si, гидратация, микроструктура, микромеханические свойства, наноструктурированный карбонат кальция

БЛАГОДАРНОСТИ: Авторы выражают признательность за поддержку Технологическому университету Раджамангала Пхра Накхон, Бангкок, Таиланд.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Сангсуван Ч., Понлоа В. Микроструктурные и микромеханические характеристики цементной пасты с порошком панциря каракатицы. *Нанотехнологии в строительстве*. 2026;18(3):393–406. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2026-18-3-393-406>. – EDN: NXYSJF.

Microstructural and micro-mechanical characteristics of cement paste incorporating cuttlebone powder

Chakkarphan Sangsuwan¹ , Worachai Ponloa^{2*} 

¹ Rajamangala University of Technology Phra Nakhon, 10800, Bangkok, Phibul Songkhram Rd., Bang Sue, Thailand

² Bangkokthonburi University, Bangkok, 10170, Leabklongtaweewatana Rd., Taweewatana, Thailand

* Corresponding author: e-mail: worachai.pon@bkkthon.ac.th

ABSTRACT

Introduction. Marine bio-waste provides a sustainable calcium-rich resource for cementitious materials, but its role in hydration control remains limited. Cuttlebone powder (CBP) is a marine bio-calcium with a porous hierarchical structure, and it forms a nano-structured calcium carbonate system. This system influences phase evolution and structure–property relationships in cement paste. This study evaluates its effects on phase composition, Ca/Si balance, microstructure, and structure–property relationships. **Materials and Methods.** The study prepares plain and CBP-modified cement paste. CBP replaces cement at 10–50% by weight. All mixtures use a constant w/b ratio of 0.5 and cure for 28 days. TGA evaluates phase composition, EDS determines Ca/Si ratio, SEM and mapping examine microstructure, and Vickers hardness measures micro-mechanical properties. **Results.** CBP modifies the phase composition of cement paste. Calcium hydroxide decreases from 18.68% to 13.13%, while calcium carbonate increases from 2.80% to 15.05%. The Ca/Si ratio increases and indicates a Ca-rich system. The microstructure becomes heterogeneous, and Ca distribution becomes more localized, while Si remains relatively stable. Micro-mechanical properties increase up to CBP40 and decrease at higher replacement levels. **Discussion.** CBP influences hydration through its porous hierarchical structure and calcium carbonate composition. This structure controls ion distribution and phase development and governs Ca/Si balance and microstructural evolution. The results establish a structure–property relationship and define the micro-mechanical response. **Conclusion.** CBP acts as a nanostructured calcium carbonate and alters phase composition, Ca/Si balance, and microstructure. This modification improves micro-mechanical performance at moderate replacement levels but reduces matrix continuity at higher levels.

KEYWORDS: Cuttlebone powder, marine bio-calcium, Ca/Si ratio, hydration, microstructure, micro-mechanical properties, nano-structured calcium carbonate

ACKNOWLEDGMENTS: The authors acknowledge Rajamangala University of Technology Phra Nakhon, Bangkok, Thailand, for their support.

FOR CITATION:

Sangsuwan C., Ponloa W. Microstructural and micro-mechanical characteristics of cement paste incorporating cuttlebone powder. *Nanotechnologies in Construction*. 2026;18(3):393–406. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2026-18-3-393-406>. – EDN: NXYCJF.

ВВЕДЕНИЕ

Морские биоотходы представляют собой богатый кальцием ресурс, однако в современной практике их материальный потенциал практически не используется. При этом рост потребления морепродуктов привел к увеличению количества несъедобных побочных продуктов морского происхождения, включая раковины, кости и внутренние структуры [1]. Эти отходы образуются при переработке плавников, моллюсков и ракообразных и составляют значительную долю отходов предприятий рыбоперерабатывающей индустрии [1]. Многие из этих материалов содержат биоминералы, обогащенные соединениями кальция, прежде всего карбонатом кальция, что позволяет использовать их как функциональные материалы в инженерных приложениях [1]. Параллельно мы наблюдаем рост спроса на экологичные строительные материалы, что стимулирует использование вто-

ричных ресурсов в качестве альтернативного сырья в цементных системах [2–4]. Тем не менее, большая часть морских биологических отходов остается неиспользованной или просто утилизируется, что ограничивает применение веществ из их химического состава и использования структурных особенностей [1]. Таким образом, возникает разрыв между доступностью морских кальцийсодержащих ресурсов и их вовлечением в строительные цементные материалы.

Следовательно, морские кальциевые биоотходы могут служить альтернативными источниками сырья для цементных систем, и их роль требует систематической оценки в контексте расширения спектра их применений.

Строительная отрасль, и прежде всего производство цемента, сталкиваются с сильным давлением по сокращению выбросов углерода. Производство цемента является одним из основных факторов глобальных выбросов парниковых газов и остается

ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

значительным источником промышленных выбросов CO_2 [4, 5]. Экологическое воздействие производства цемента и бетона обуславливает необходимость эффективных стратегий декарбонизации в строительной отрасли [6, 7]. Быстрое развитие инфраструктуры и урбанизация увеличивают спрос на строительные материалы и усиливают экологическое давление [7]. Для снижения выбросов оксидов углерода используются разные подходы. К таким подходам относятся уменьшение содержания клинкера, повышение энергоэффективности и внедрение альтернативных материалов в цементные системы [6, 7]. Отходы все чаще считаются многообразными ресурсами, а не мусором для утилизации. Восстановление ресурсов способствует их интеграции в новые материальные системы [8]. Морские отходы, такие как ракушки, служат альтернативными компонентами в цементных системах [9–11]. Эти материалы могут действовать как наполнители или как реакционные компоненты. Они влияют на развитие фаз в цементной пасте и на процессы гидратации. Пуццолановая реакция образует гель C-S-H . Этот процесс контролирует соотношение Ca/Si и микроструктуру цементной пасты [12]. Однако эффективность зависит от химического состава и взаимодействия с процессами гидратации [12]. Поэтому отходы, богатые кальцием, следует также оценивать по их роли в «низкоуглеродных» цементах.

Активные минеральные добавки играют ключевую роль в снижении содержания клинкера и повышении эффективности цементных систем [3–5, 13]. Эти материалы участвуют в гидратации за счет пуццолановых и гидравлических реакций. Они способствуют образованию дополнительного геля C-(A)-S-H и изменяют состав гидратированной матрицы [13]. Потребление гидроксида кальция приводит к формированию вторичных продуктов гидратации. Этот процесс улучшает поровую структуру и повышает долговечность цементного камня [14]. Микроструктура определяет механическое поведение и долгосрочные эксплуатационные характеристики материалов на цементной основе [15]. Наряду с традиционными активными минеральными добавками все большее внимание привлекают кальцийсодержащие компоненты природного происхождения в качестве альтернативных составляющих цементных систем [7–9].

Морские биоматериалы, например раковины моллюсков, содержат большое количество карбоната кальция и проявляют химическую совместимость с цементными матрицами [7, 8]. В зависимости от состава и условий обработки эти материалы выступают либо в роли инертных наполнителей, либо в качестве реакционноспособных фаз. Они влияют на фазообразование и эволюцию микроструктуры

цементного камня [9, 14]. Следовательно, морские биокальциевые материалы требуют дальнейшего изучения в цементных системах.

Морские биокальциевые материалы представляют собой устойчивый и функциональный источник карбоната кальция (CaCO_3) для цементных систем. Эти материалы образуются в биологических структурах, таких как раковины моллюсков и скелетные пластины каракатицы, и преимущественно состоят из карбоната кальция в различных полиморфных модификациях — главным образом, арагонита и кальцита [16, 17]. Биогенный карбонат кальция формирует иерархически организованные структуры в процессе биологической минерализации, что придает ему уникальные физико-химические свойства [16, 18].

Кристаллографическая форма CaCO_3 определяет его поведение в цементных системах. Арагонит проявляет более высокую реакционную способность, чем кальцит, и это различие влияет на высвобождение ионов и фазовые превращения [19, 20]. Растворение карбоната кальция приводит к повышению локальных концентраций Ca^{2+} и CO_3^{2-} в поровой жидкости цементного теста. Этот процесс модулирует реакции гидратации клинкерных минералов и влияет на кинетику и механизмы зародышеобразования новых фаз [20, 21]. Различные полиморфные модификации CaCO_3 могут выступать в качестве зародышеобразователей. Присутствие таких центров ускоряет раннюю гидратацию цемента и способствует формированию более плотной и однородной микроструктуры цементного камня [21, 22].

Карбонат кальция влияет на фазообразование продуктов гидратации в цементных системах. Гель C-S-H (гидрат силиката кальция), формирующийся в процессах зародышеобразования и транспорта ионов, в значительной степени определяет механические свойства цементного камня [23]. Реакции гидратации контролируют поровую структуру и распределение кристаллических фаз, а также эволюцию C-S-H и портландита [24].

Материалы, богатые кальцием, изменяют механизмы гидратации и оказывают влияние на прочность и долговечность цементных систем [25]. Морские биокальциевые материалы, благодаря своей архитектуре, обеспечивают развитие реакционно-способных поверхностей и центров взаимодействия с ионами, что позволяет им модулировать гидратацию и микроструктурную эволюцию цементного камня. Такое структурно-обусловленное поведение подчеркивает архитектуры биоматериала в регулировании фазового развития.

Такое поведение, зависящее от структуры, подчеркивает ключевую роль архитектуры биоматериала в управлении развитием фаз и формировании микроструктуры цементной матрицы.

Порошок панциря каракатицы (ППК) представляет собой морской биокальциевый материал с уникальной пористой иерархической структурой, что отличает его от традиционных источников карбоната кальция, применяемых в цементных системах. Панцирь каракатицы состоит из арагонита, расположенного в виде камер с взаимосвязанными порами и тонкими структурными стенками. Такое строение обуславливает низкую плотность материала и развитую удельную поверхность, что принципиально отличает его от плотных минеральных наполнителей [26–28].

Данная архитектура формирует наноструктурированную карбонатную систему, которая обеспечивает наличие реакционноспособных поверхностей и короткие пути диффузии для ионного обмена в процессе гидратации [26–28]. Эти особенности способствуют зародышеобразованию и контролируют локальные химические условия на микро- и наноуровне, которые определяют эволюцию фаз в цементной пасте [28, 29]. Пористая архитектура влияет на упаковку частиц, распределение воды и локальную реакционную среду во время гидратации. Внутренняя сеть пор может служить местом для продуктов гидратации, что способствует микроструктурной оптимизации (уплотнению) цементной матрицы [22]. Кроме того, поверхностные характеристики ППК оказывают влияние на распределение и рост геля C–S–H в цементном камне [23]. Благодаря своей морфологии ППК изменяет поровую структуру и плотность упаковки цементной матрицы, а также модифицирует локальные химические условия, в частности соотношение Ca/Si, которое является ключевым параметром, определяющим фазовый состав и развитие микроструктуры [25]. Однако механизмы, посредством которых ППК регулирует баланс Ca/Si, распределение фаз и развитие микроструктуры, остаются недостаточно изученными, особенно в контексте его структурных особенностей и характера взаимодействия с продуктами гидратации.

Морские биокальциевые материалы широко исследованы в качестве экологичных альтернатив в цементных системах. Предыдущие работы показали, что материалы на основе карбоната кальция влияют на кинетику гидратации, формирование микроструктуры и механические свойства [7–9, 18]. Однако большинство исследований сосредоточены на традиционном (синтетическом или природном плотном) карбонате кальция и не учитывают особенности морского биокальция с его иерархической архитектурой.

Роль порошка панциря каракатицы (ППК) в регулировании процессов гидратации и микроструктурной эволюции остается недостаточно изученной,

особенно в аспекте зависящего от структуры ионного взаимодействия и фазообразования. Влияние ППК на соотношение Ca/Si и распределение продуктов гидратации до настоящего времени систематически не проанализировано. Кроме того, взаимосвязь между микроструктурными изменениями, благодаря использованию ППК, и механическим откликом материала остается невыясненной.

Таким образом, настоящее исследование представляет собой систематическое изучение ППК как морского биокальциевого материала и устанавливает связь между архитектурой ППК, фазообразованием, развитием микроструктуры и механическими характеристиками цементного камня.

МАТЕРИАЛЫ

В качестве основного вяжущего использовали обычный портландцемент (ОПЦ) типа I, соответствующий стандарту ASTM C150 [30]; этот же состав служил в качестве контрольной смеси.

Порошок панциря каракатицы получен из отходов панциря каракатицы, образующихся в результате деятельности рыбопромышленного предприятия. Сырье промывали для удаления примесей и высушивали на солнце при температуре 40–60 °С. Высушенный материал измельчали на механической дробилке с вращающимися ножами до получения тонкодисперсного порошка. Затем порошок просеивали через сито №100 (размер ячеек 150 мкм) по стандарту ASTM E11 [31] для обеспечения контролируемого однородного гранулометрического состава.

Во всех смесях использовали деионизированную (DI) воду для обеспечения стабильных условий гидратации и минимизации влияния посторонних ионов.

Приготовление образцов

Образцы состояли из двух групп: обычная цементная паста и цементная паста с замещением цемента ППК. В таблице 1 представлены пропорции смеси и уровни введения ППК.

Смешивание, отливка и твердение образцов

Сухие материалы смешивались для обеспечения равномерного распределения ОПЦ и ППК внутри цементной матрицы. Затем добавляли деионизированную воду и пасту, перемешивали с помощью миксера Hobart в соответствии с ASTM C305 [32] для получения однородной консистенции. Свежеприготовленная паста была отлита в формы-кубы 50×50×50 мм, соответствующие стандарту ASTM C109 [33], и уплотнялась для минимизации вовлечен-

Таблица 1. Пропорции смеси цементной пасты без и с добавлением ППК

Наименование образца	ОПЦ (% веса)	ППК (% веса)	В/Ц
Контрольный образец	100	0	0,5
ППК10	90	10	0,5
ППК20	80	20	0,5
ППК30	70	30	0,5
ППК40	60	40	0,5
ППК50	50	50	0,5

ного воздуха. Образцы хранились в формах 24 часа перед извлечением из формы, после чего были погружены в воду при температуре 23 ± 2 °C на 28 дней в соответствии с ASTM C511 [34].

МЕТОДЫ

SEM и EDS

Микроструктуру цементного камня исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM), что позволило изучить морфологию и распределение продуктов гидратации в матрице. Элементный состав выбранных участков определяли с помощью энергодисперсионной спектроскопии (EDS). Особое внимание уделяли распределению кальция (Ca) и кремния (Si) для оценки изменений молярного отношения Ca/Si в продуктах гидратации.

Элементное картирование

Элементное картирование выполняли для изучения пространственного распределения кальция (Ca) и кремния (Si) в цементной матрице. Анализ выявил микроструктурную гетерогенность, а также позволил определить распределение богатых кальцием фаз и силикатных фаз.

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (TGA) был проведен для оценки поведения цементной пасты при нагревании. Потеря массы в определенных температурных диапазонах выявила связанную воду, портландит (СН) и карбонат кальция (CaCO_3).

Определение твердости по Виккерсу

Микромеханические свойства цементной пасты были оценены с помощью определения твердости по Виккерсу в соответствии с ASTM E384 [35]. Для испытаний использовались образцы размером $10 \times 10 \times 50$ мм. Поверхности образцов полировались с помощью абразивной бумаги из карбида кремния

(SiC) с постепенным переходом к более мелкой зернистости до 2000 для получения гладкой и ровной поверхности. Испытание проводилось под нагрузкой 50 грамм-силы (50 gf) с выдержкой в течение 15 с для определения сопротивления локальной деформации.

РЕЗУЛЬТАТЫ

SEM

На рисунке 1 показаны SEM-микрофотографии цементного камня через 28 дней для контрольных и ППК-модифицированных образцов. Микроструктура меняется с увеличением содержания ППК, а морфология отражает различия в распределении продуктов гидратации. Контрольная выборка показывает плотную и непрерывную матрицу. Поверхность, в основном, покрыта гелеобразными фазами, которые соответствуют С–S–Н. В матрице также наблюдаются некоторые кристаллические особенности, которые могут быть связаны с СН. Общая структура выглядит компактной и хорошо интегрированной. Образец ППК10 показывает относительно плотную матрицу, похожую на контрольную, но морфология становится немного более разнородной. Распределение гелеобразных фаз кажется менее однородным. Внутри матрицы наблюдаются мелкие частицы, и эти признаки могут быть связаны с наличием CaCO_3 из ППК.

Образцы ППК20 и ППК30 проявили более заметные изменения микроструктуры. Матрица становится менее однородной, и наблюдаются как плотные участки, так и зоны с разрывами. Распределение продуктов гидратации кажется более нерегулярным, что указывает на то, что ППК влияет на пространственное расположение фаз. При более высоком содержании ППК40 и ППК50 демонстрируют более гетерогенную и менее компактную структуру. Непрерывность матрицы уменьшается, и наблюдаются более крупные разрывы. Морфология проявляет неправильные черты, что указывает на снижение когезии между продуктами гидратации. В целом, наблюдения показывают, что введение ППК влияет

ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

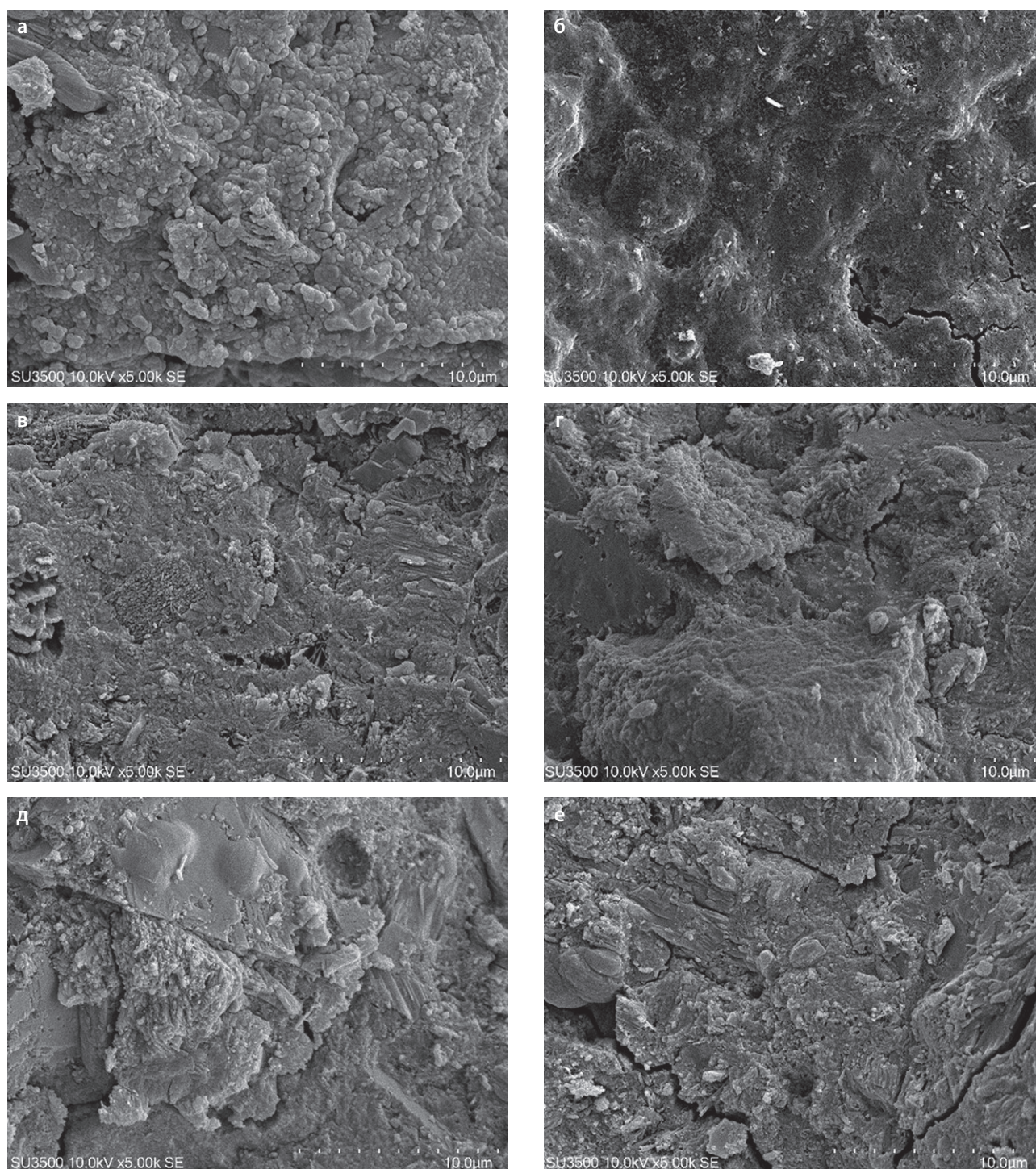


Рис. 1. Микрофотографии SEM образцов цементного камня через 28 дней: а – контрольный образец; б – ППК10; в – ППК20; г – ППК30; д – ППК40; е – ППК50, показывающая эволюцию микроструктуры с увеличением содержания ППК

на морфологию и распределение продуктов гидратации в цементной пасте. Переход от плотной матрицы в контрольном образце к более гетерогенной структуре при более высоком содержании ППК отражает изменения в развитии микроструктуры.

Картографирование

Распределение Ca и Si меняется с увеличением содержания ППК, а результаты картирования отражают изменения фазового распределения внутри

ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

цементной матрицы. На рисунке 2 показаны соответствующие карты SEM–EDS через 28 дней для контрольных и ППК-модифицированных образцов. Контрольная выборка показывает относительно равномерное распределение Ca и Si по всей матрице.

Сигналы выглядят равномерно распределенными, и эта картина указывает на хорошо распределенную систему гидратации. Перекрытие сигналов Ca и Si указывает на присутствие C–S–H в качестве доминирующей фазы в структуре.

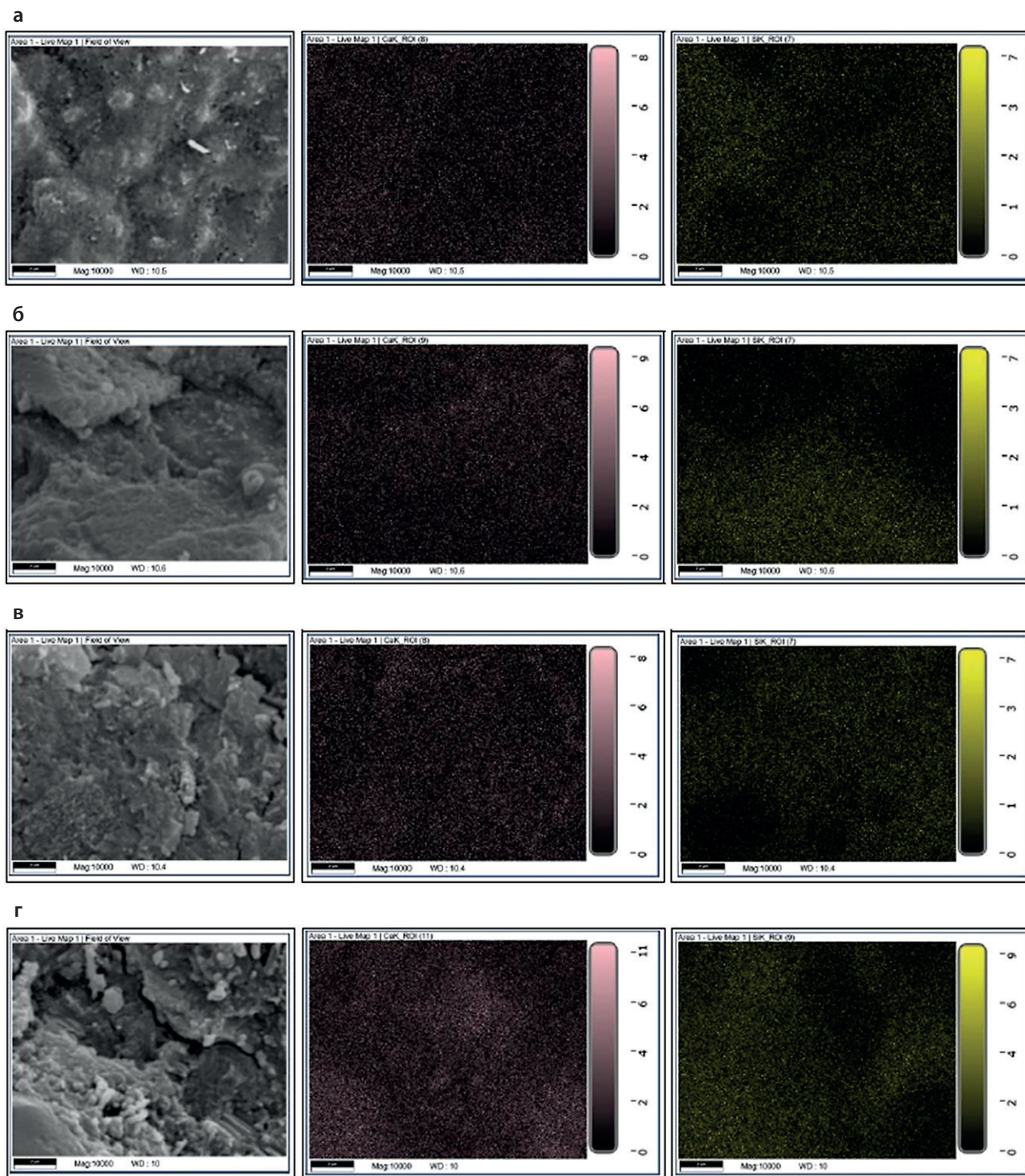


Рис. 2. Картирование цементного камня SEM–EDS через 28 дней для контрольных и ППК-модифицированных образцов: а – контроль; б – ППК10; в – ППК20; г – ППК40; д – ППК40; е – ППК50

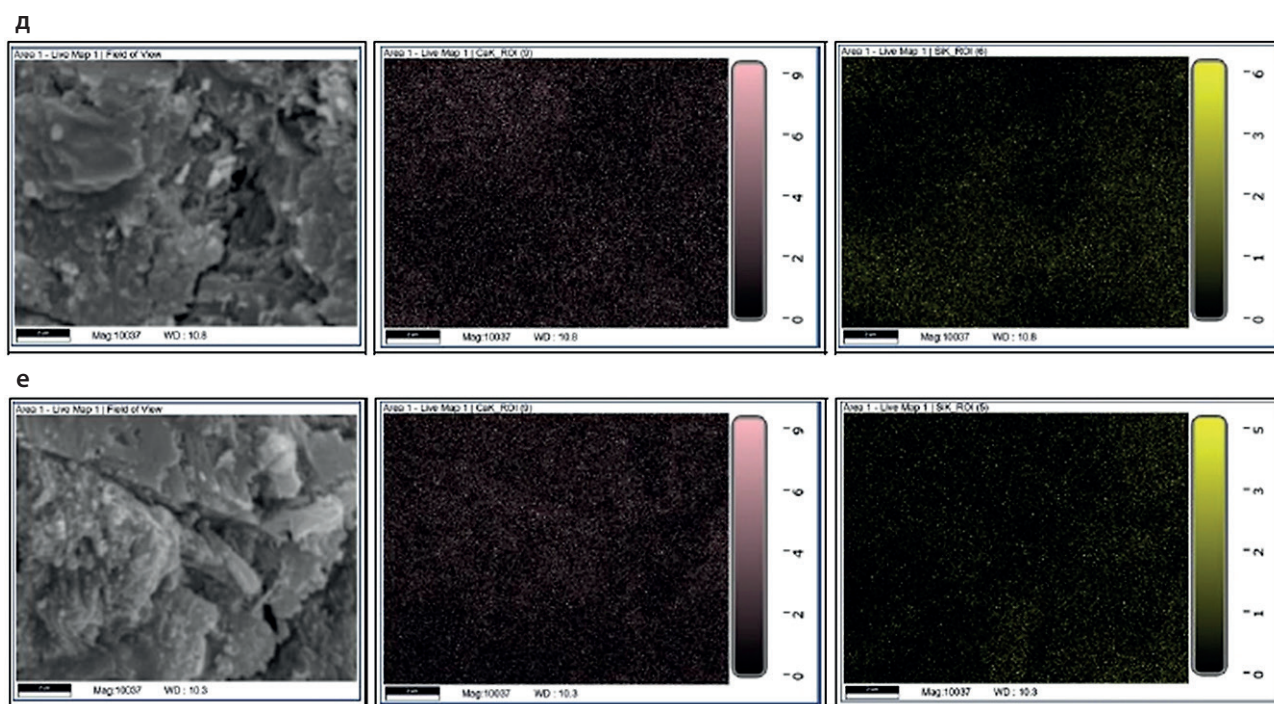


Рис. 2. Окончание

Образец ППК10 показывает схожую картину распределения, но наблюдаются небольшие вариации интенсивности. Сигнал Ca становится локально сконцентрированным в некоторых областях, тогда как сигнал Si остается относительно однородным. Такое распределение указывает на незначительные изменения фазового расположения с введением ППК. Образцы ППК20 и ППК30 показывают более выраженные изменения в распределении элементов. Сигнал от Ca становится более гетерогенным, и появляются области более высокой интенсивности. Распределение Si остается более непрерывным по сравнению с Ca. Этот контраст указывает на то, что ППК влияет на пространственное распределение фаз, содержащих кальций. При более высоких уровнях ППК40 и ППК50 видно более разнородное распределение Ca. Сигнал Ca кажется более локализованным, тогда как сигнал Si остается относительно рассеянным по матрице. Уменьшенное перекрытие между Ca и Si в некоторых областях указывает на менее равномерное распределение продуктов гидратации. Результаты картирования указывают на изменение распределения Ca с увеличением содержания ППК, в то время как распределение Si остается относительно стабильным.

EDS

Анализ методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) показывает содержание Ca и Si в образцах цементной пасты с различным уровнем

замещения цемента ППК. Содержание Ca варьируется от 66,45% до 82,50%, а Si – от 30,87% до 15,73%. Содержание Ca увеличивается с увеличением введения ППК, тогда как содержание Si снижается. На рисунке 3 показан элементный состав и соответствующее соотношение Ca/Si. Соотношения Ca/Si составляют, соответственно, 2,15, 2,33, 2,97, 3,48, 4,27 и 5,25 для контрольных групп, ППК10, ППК20, ППК30, ППК40 и ППК50. Соотношение Ca/Si увеличивается при увеличении замещения цемента ППК. Рост становится более заметным с ППК20 до ППК40, а наибольшее значение достигается при ППК50. Такое изменение отношения Ca/Si указывает на более высокое относительное содержание Ca внутри матрицы. Тенденция указывает на изменение состава фаз, содержащих Ca, с увеличением содержания ППК. Снижение содержания Si дополнительно поддерживает сдвиг баланса Ca/Si внутри системы.

Более высокие соотношения Ca/Si при повышенных уровнях ППК указывают на менее богатую Si среду в матрице. Это состояние указывает на изменение распределения продуктов гидратации, что соответствует гетерогенной микроструктуре, наблюдаемой методом сканирующей электронной микроскопии. Вариации распределения Ca, наблюдаемые при картировании, также подтверждают эту тенденцию.

Термогравиметрический анализ

Три различных области потери массы соответствуют разложению основных продуктов гидрата-

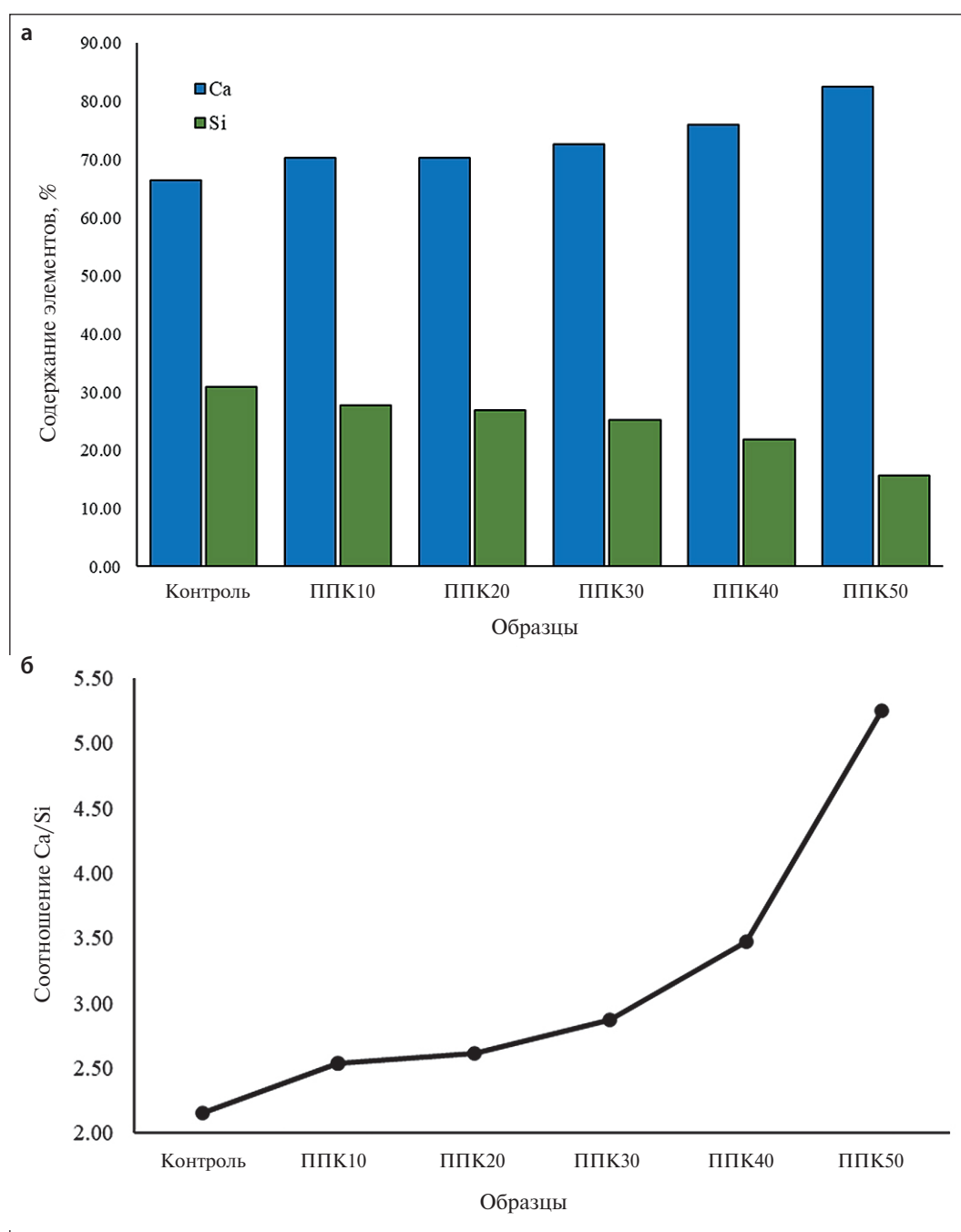


Рис. 3. Энергодисперсионная спектроскопия образцов цементного камня: а – элементный состав Ca и Si; б – соответствующее соотношение Ca/Si

ции. На рисунке 4 показаны кривые TGA образцов цементной пасты с разными уровнями замещения цемента ППК. При низких температурах (50–120 °С) потеря массы связана с удалением свободной и физически связанной воды. Значения составляют, соответственно, 18,68%, 16,15%, 17,91%, 13,49%, 15,82% и 13,13% для контрольных групп, ППК10, ППК20, ППК30, ППК40 и ППК50. Потеря массы обычно уменьшается с увеличением содержания ППК, и эта

тенденция указывает на уменьшение физически связанной воды.

При промежуточных температурах (420–480 °С) потеря массы соответствует разложению гидроксида кальция (СН). Измеренные значения составляют 7,41%, 6,30%, 5,02%, 4,42%, 3,98% и 5,33% от контрольного образца до ППК50. Потеря массы уменьшается от контрольного образца до ППК40, и эта тенденция указывает на снижение содержания СН.

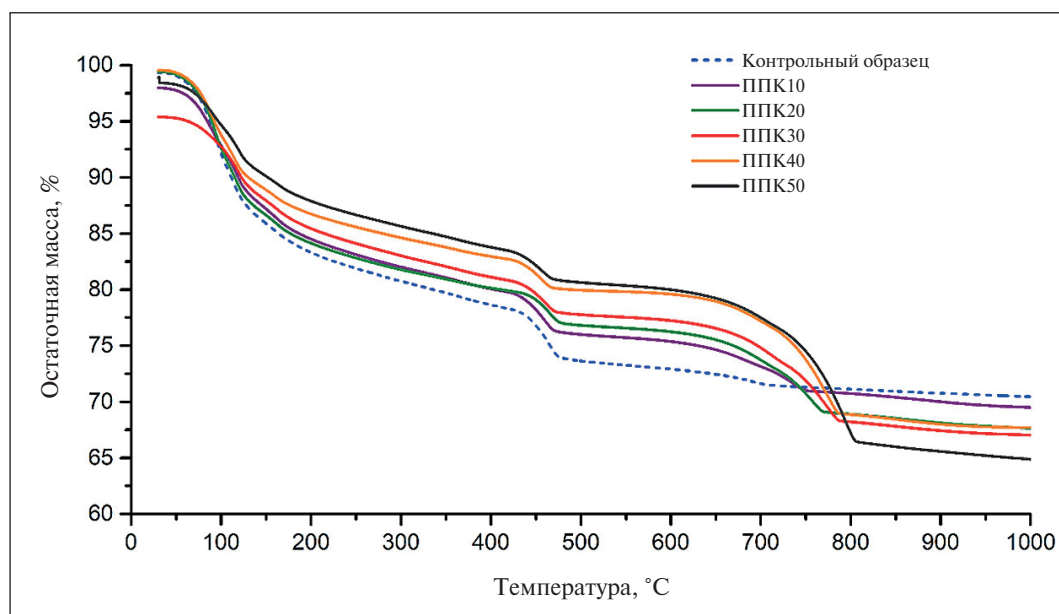


Рис. 4. Кривые TGA образцов цементной пасты с разными уровнями введения ППК

Небольшое увеличение наблюдается для образцов ППК50, и это изменение указывает на дополнительный вклад кальцийсодержащих фаз при более высоких уровнях замещения. При более высоких температурах (700–780 °C) потеря массы соответствует разложению карбоната кальция (CaCO_3). Значения увеличиваются с 2,80% в контрольном образце до 15,06% для ППК50. Постоянное увеличение указывает на более высокий вклад карбонатных фаз с увеличением содержания ППК.

В дифференциальных термогравиметрических кривых (DTG) в тех же температурных диапазонах появляются отдельные пики, как показано на рисунке 5. Положения пиков почти не изменяются во всех образцах, и это поведение указывает на то, что основные механизмы температурного разложения остаются неизменными. Максимальная интенсивность варьируется в зависимости от содержания ППК. Пик, связанный с СН, уменьшается от контрольного образца до ППК40 и немного увеличивается при ППК50, тогда как пик, связанный с CaCO_3 , увеличивается с содержанием ППК. Результаты TGA и DTG показывают, что ППК изменяет фазовый состав цементного камня. Снижение СН и увеличение карбонатных фаз отражают изменения в гидратации и химическом равновесии, и эти изменения соответствуют наблюдаемой микроструктурной эволюции.

Определение твердости по Виккерсу

Морфология отпечатков демонстрирует четкие отпечатки пирамидки Виккерса на поверхности цементного камня. На рисунке 6 представлены опти-

ческие и СЭМ-изображения отпечатков. Геометрия отпечатков хорошо выражена, что отражает устойчивость микроструктуры к внедрению индентора. Твердость по Виккерсу увеличивается при введении ППК до оптимального уровня, а затем снижается при более высоких степенях замещения. На рисунке 7 приведены соответствующие значения твердости. Контрольный образец (без ППК) имеет твердость 11,86 НВ. Твердость увеличивается до 16,93, 17,90 и 18,73 НВ для ППК10, ППК20 и ППК30, соответственно. Максимальное значение наблюдается для ППК40 с 21,09 НВ. Затем твердость снижается до 17,51 НВ для ППК50. Стандартное отклонение колеблется от 1,90 до 2,74 на основе 10 точек вдавливания на каждом образце, и этот диапазон указывает на хорошую воспроизводимость результатов измерений. Повышение твердости при переходе от ППК10 к ППК40 свидетельствует об уплотнении микроструктуры. Частицы ППК действуют как активные наполнители, улучшая упаковку частиц цементной матрицы. Это приводит к уменьшению объема внутренних пор и формированию более плотной структуры цементного камня, которая обеспечивает более высокое сопротивление внедрению индентора.

Наибольшая твердость для ППК40 указывает на оптимальные условия. На этом уровне достигается баланс между эффектом наполнителя и содержанием цемента. Снижение твердости для ППК50 указывает на чрезмерную замену цемента. В таких условиях снижается реактивность цемента и образуется менее однородная микроструктура. Результаты указывают на оптимальное содержание ППК в цементной пасте.

ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

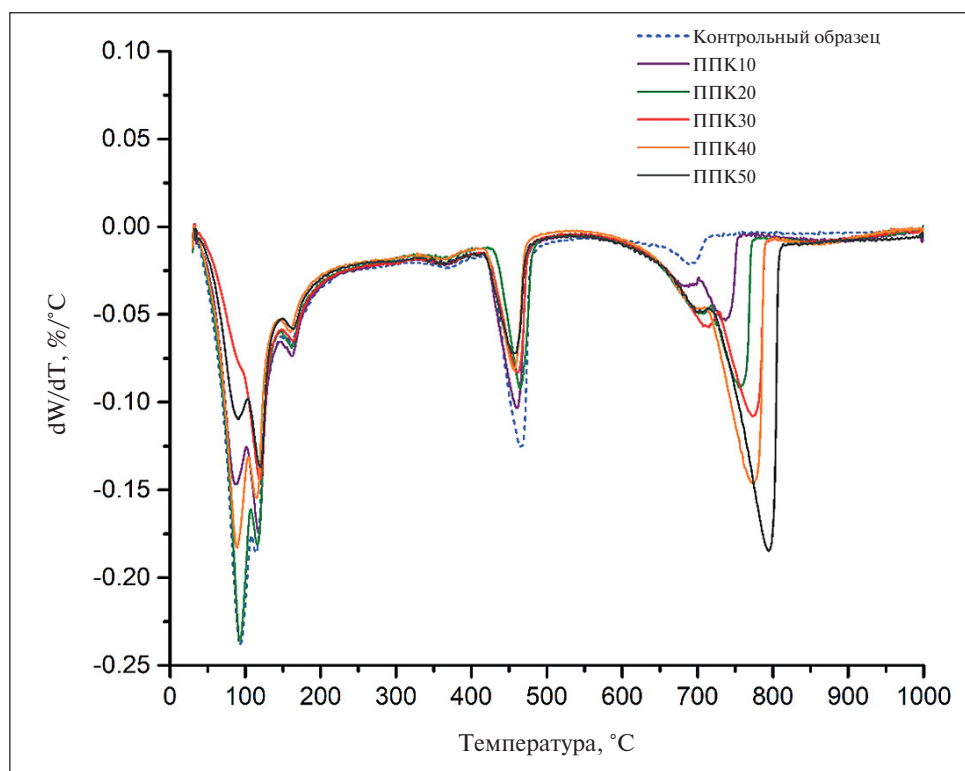


Рис. 5. Кривые DTG образцов цементной пасты с разными уровнями введения ППК

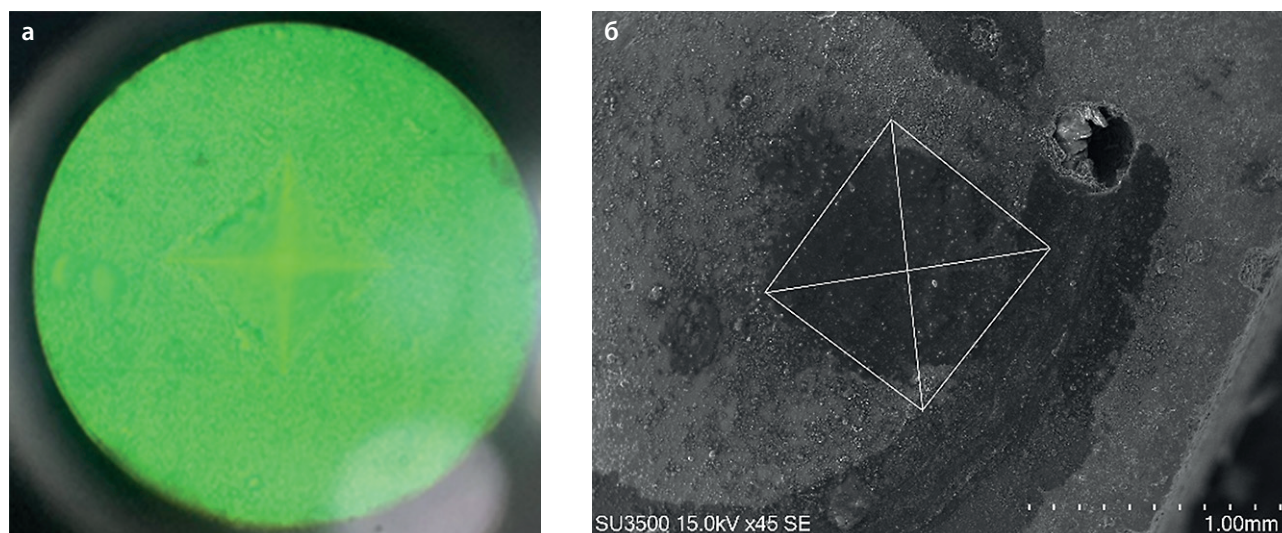


Рис. 6. Визуализация твердости по Виккерсу на образцах цементного камня: а – оптическое изображение; б – изображение SEM на поверхности образца

Смесь ППК40 демонстрирует наибольшую твердость и наиболее плотную структуру.

ОБСУЖДЕНИЕ

Включение ППК модифицирует фазовый состав и микроструктуру цементного камня. Результаты термогравиметрического анализа (ТГА) свидетельствуют о снижении содержания СН и увеличении

содержания карбоната кальция (CaCO_3) по мере повышения дозировки ППК. Данные энергодисперсионной спектроскопии (EDS) показывают увеличение молярного отношения Ca/Si , что указывает на относительно более высокое содержание кальция в матрице. Соотношение Ca/Si возрастает от контрольного образца к составам с высоким содержанием ППК, формируя фазы, обогащенные кальцием. Эта тенденция наиболее выражена для состава ППК50

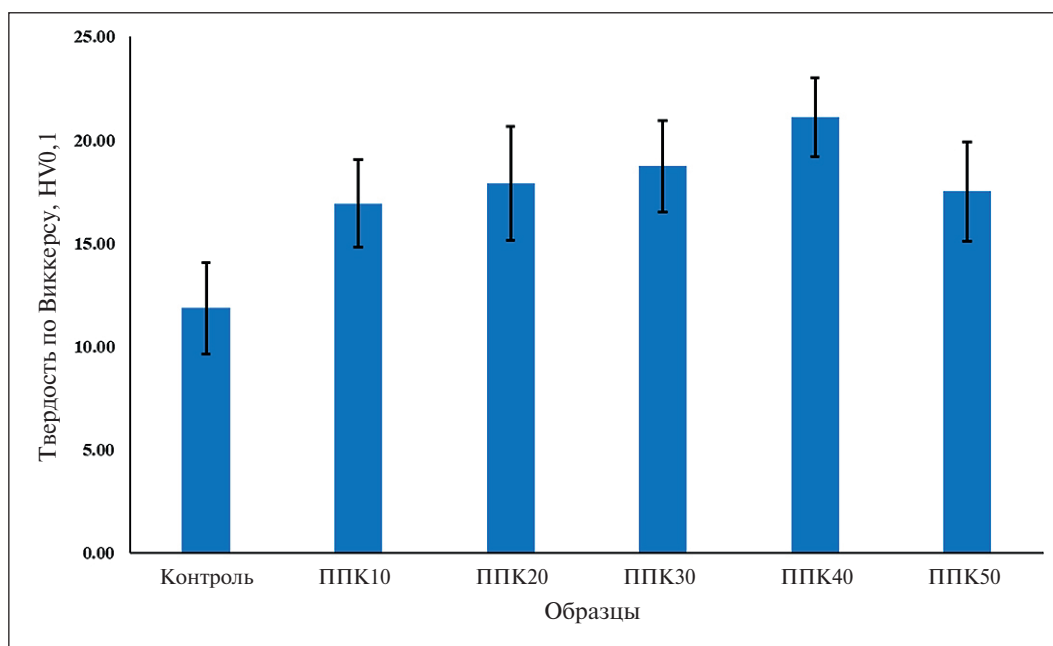


Рис. 7. Твердость по Виккерсу образцов цементного камня с разным содержанием ППК

и соответствует наблюдаемым изменениям микро-структуры и механических характеристик.

Такое поведение можно объяснить наличием в ППК наноструктурированного карбоната кальция, который обеспечивает реакционноспособные поверхности и способствует ионному обмену в процессе гидратации, что приводит к изменению фазообразования и потреблению СН [26, 27].

Более высокое соотношение Ca/Si увеличивает вклад кальцийсодержащих фаз и изменяет их распределение. При высоких дозировках ППК высокое отношение Ca/Si обуславливает формирование более гетерогенной микро-структуры и снижение структурной связности матрицы. Результаты элементного картирования показывают, что распределение Ca становится более гетерогенным, тогда как распределение Si остается относительно однородным.

ППК модифицирует баланс кальцийсодержащих фаз и перераспределяет продукты гидратации. Эти изменения регулируют микро-структурное развитие и механические свойства материала. Увеличение отношения Ca/Si отражает структурно обусловленное ионное взаимодействие на микро- и наноуровне, при котором архитектура ППК определяет локальные химические условия и модулирует фазовую эволюцию C–S–H [28, 29].

Данные сканирующей электронной микроскопии (SEM) демонстрируют переход от плотной и непрерывной матрицы в контрольном образце к более гетерогенной структуре при повышенном содержании ППК. Твердость возрастает при низких или умеренных дозировках ППК и снижается при

более высоких степенях замещения. ППК влияет на плотность упаковки и структурную связность матрицы. Повышение твердости при низком содержании ППК соответствует формированию более плотной структуры, тогда как ее снижение при высоком содержании ППК отражает уменьшение связности матрицы.

Эти тенденции коррелируют с изменением молярного отношения Ca/Si при различных дозировках ППК. Результаты СЭМ, элементного картирования, ЭДС и ТГА (EDS и TGA) демонстрируют согласованные закономерности и подтверждают прогрессирующее влияние ППК на фазовый состав и изменения микро-структуры. Полученные данные подчеркивают роль молярного отношения Ca/Si как ключевого фактора, определяющего фазовую эволюцию, микро-структуру и механический отклик в цементных системах, модифицированных ППК.

Данная корреляция между структурой и свойствами обусловлена процессами зародышеобразования и роста, контролируемые наноструктурированной поверхностью ППК, которая, в свою очередь, регулирует распределение продуктов гидратации и структурную связность матрицы при различных степенях замещения [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Порошок панциря каракатицы (ППК) модифицирует фазовый состав, молярное отношение Ca/Si и микро-структуру цементного камня. Данные термogravиметрического анализа (ТГА) свидетельствуют

ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

о снижении содержания портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и повышении содержания карбоната кальция CaCO_3 , что указывает на изменение кинетики и/или механизмов гидратации. Результаты энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) подтверждают увеличение молярного соотношения Ca/Si и формирование фаз, обогащенных кальцием. Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) демонстрируют переход от плотной, однородной матрицы к более гетерогенной структуре по мере увеличения содержания ППК.

Твердость цементного камня возрастает при умеренном росте содержания ППК и снижается при более высоких уровнях замещения, что отражает

изменения в степени непрерывности и плотности упаковки матрицы.

Наблюдаемые эффекты обусловлены пористой иерархической архитектурой ППК, который функционирует как наноструктурированная карбонатная система. Такая структура обеспечивает наличие реакционноспособных поверхностей и способствует ионному обмену в процессе гидратации, тем самым регулируя фазовую эволюцию и микроструктурное развитие. Полученные результаты устанавливают четкую корреляцию «структура – свойства», в рамках которой ППК модулирует гидратационные процессы, распределение фаз и механический отклик цементных систем.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Boudreau S., Lam E., Kerton F.M. Accessing biominerals from by-products wasted by the seafood processing industry. *RSC Sustainability*. 2026;4:1–614. <https://doi.org/10.1039/d5su00527b>
2. Benhelal E., Shamsaei E., Rashid M.I. Challenges against CO₂ abatement strategies in cement industry: A review. *Journal of Environmental Sciences*. 2021;104:84–101. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.11.020>
3. Barbhuiya S., Kanavaris F., Das B.B., Idrees M. Decarbonising cement and concrete production: Strategies, challenges and pathways for sustainable development. *Journal of Building Engineering*. 2024;86:108861. <https://doi.org/10.1016/j.job.2024.108861>
4. Dahanni H., Ventura A., Le Guen L., Dauvergne M., Orcesi A., Cremona C. Life cycle assessment of cement: Are existing data and models relevant to assess the cement industry's climate change mitigation strategies. *Construction and Building Materials*. 2024;411:134415. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134415>
5. Scrivener K.L., John V.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*. 2018;114:2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>
6. Andrew R.M. Global CO₂ emissions from cement production. *Earth System Science Data*. 2018;10:195–217. <https://doi.org/10.5194/essd-10-195-2018>
7. Wang J., Liu E., Li L. Characterization on the recycling of waste seashells with Portland cement towards sustainable cementitious materials. *Journal of Cleaner Production*. 2019;220:235–252. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.122>
8. Prasad M.N.V., Shih K., editors. *Environmental Materials and Waste: Resource Recovery and Pollution Prevention*. Amsterdam: Elsevier; 2016.
9. Mo K.H., Alengaram U.J., Jumaat M.Z., Lee S.C., Goh W.I., Yuen C.W. Recycling of seashell waste in concrete: A review. *Construction and Building Materials*. 2018;162:751–764. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.009>
10. Hasan K., Karim A., Islam M.T., Ali M.B., Rahman M.T., Rahman M.M., Yahaya F.M. A review of the mechanical properties and durability of concrete containing recycled seashells as a partial cement replacement. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2023. <https://doi.org/10.1007/s10163-023-01795-5>
11. Kurdowski W. *Cement and Concrete Chemistry*. Dordrecht: Springer; 2014. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7945-7>
12. Taylor H.F.W. *Cement Chemistry*. 2nd ed. London: Thomas Telford Publishing; 1997.
13. Siddique R. *Supplementary Cementitious Materials*. Berlin: Springer; 2011.
14. Thomas M. *Supplementary Cementing Materials in Concrete*. Boca Raton: CRC Press; 2013.
15. Mehta P.K., Monteiro P.J.M. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*. 4th ed. New York: McGraw-Hill; 2014.
16. Checa A.G., Cartwright J.H.E., Sánchez-Almazo I., Andrade J.P., Ruiz-Raya F. The cuttlefish *Sepia officinalis* constructs cuttlebone from a liquid-crystal precursor. *Scientific Reports*. 2015;5:11513. <https://doi.org/10.1038/srep11513>
17. Piras S., Salathia S., Guzzini A., Zovi A., Jackson S., Smirnov A., Fragassa C., Santulli C. Biomimetic use of food-waste sources of calcium carbonate and phosphate for sustainable materials—A review. *Materials*. 2024;17:843. <https://doi.org/10.3390/ma17040843>
18. Zhou M., Chen J., Huang W., Chao H., Yu L., Ma X., Ouyang X. Multiscale study on the effect of seashell powder on rheology, hydration and strength development of cement paste. *Construction and Building Materials*. 2024;456:139257. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.139257>
19. Zhou M., Chen S., Chao H., Ma Y., Li Z., Ouyang X. Impact of the aragonite-to-calcite transition in bio-fillers on cement hydration. *Journal of Building Engineering*. 2026;117:114885. <https://doi.org/10.1016/j.job.2025.114885>
20. Morse J.W., de Kanel J., Harris K. Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater VII: The dissolution kinetics of synthetic aragonite and pteropod tests. *American Journal of Science*. 1979;279:488–498.

ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

21. Burgos-Cara A., Putnis C.V., Rodriguez-Navarro C., Ruiz-Agudo E. Hydration effects on the stability of calcium carbonate pre-nucleation species. *Minerals*. 2017;7:126. <https://doi.org/10.3390/min7070126>
22. Hay R., Peng B., Celik K. Filler effects of CaCO₃ polymorphs derived from limestone and seashell on hydration and carbonation of reactive magnesium oxide cement. *Cement and Concrete Research*. 2023;164:107040. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.107040>
23. Bligh M.W., d'Eurydice M.N., Lloyd R.R., Arns C.H., Waite T.D. Investigation of early hydration dynamics and microstructural development in ordinary Portland cement using ¹H NMR relaxometry and isothermal calorimetry. *Cement and Concrete Research*. 2016;83:131–139. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.01.007>
24. Franus W., Panek R., Wdowin M. SEM investigation of microstructures in hydration products of Portland cement. In: Polychroniadis E.K., Oral A.Y., Ozer A.Y., editors. *Springer Proceedings in Physics*. Vol. 145. Cham: Springer; 2015. p. 37–46.
25. Cheng Y., Mu W. Hydration characteristics, microstructure, and mortar properties of incineration bottom ash–cement composites. *Waste and Biomass Valorization*. 2026. <https://doi.org/10.1007/s12649-026-03518-x>
26. De Weerd K, Kjellsen KO, Sellevold E, Justnes H. Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. *Cement and Concrete Composites*. 2011;33:30–38. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.006>
27. Antoni M, Rossen J, Martirena F, Scrivener K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research*. 2012;42:1579–1589. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>
28. Scrivener KL, Juilland P, Monteiro PJM. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2015;78:38–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>
29. Richardson IG. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*. 2008;38:137–158. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>
30. ASTM International. ASTM C150/C150M-19: Standard specification for Portland cement. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2019. https://doi.org/10.1520/C0150_C0150M-19
31. ASTM International. ASTM E11-24: Standard specification for woven wire test sieve cloth and test sieves. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2024. <https://doi.org/10.1520/E0011-24>
32. ASTM International. ASTM C305-20: Standard practice for mechanical mixing of hydraulic cement pastes and mortars of plastic consistency. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2020. <https://doi.org/10.1520/C0305-20>
33. ASTM International. ASTM C109/C109M-20: Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or 50-mm cube specimens). West Conshohocken, PA: ASTM International; 2020. https://doi.org/10.1520/C0109_C0109M-20
34. ASTM International. ASTM C511-21: Standard specification for mixing rooms, moist cabinets, moist rooms, and water storage tanks used in the testing of hydraulic cements and concretes. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2021. <https://doi.org/10.1520/C0511-21>
35. ASTM International. ASTM E384-22: Standard test method for microindentation hardness of materials. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2022. <https://doi.org/10.1520/E0384-22>

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Авторы заявляют, что при подготовке этой статьи не использовались ни генеративные технологии искусственного интеллекта, ни технологии на основе искусственного интеллекта.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сангсуван Чаккарфан – доктор технических наук, доцент, Кафедра гражданского строительства, Инженерный факультет, Технологический университет Раджамангала Пхра Накхон, 10800, Бангкок, Пибул Сонгкрам Роуд, Банг Су, Таиланд, chakkarphan.s@rmutp.ac.th, <https://orcid.org/0009-0004-5169-0141>

Понлоа Ворачай – доктор технических наук, преподаватель Кафедры гражданского строительства, Инженерный факультет, Бангкокский университет Тхонбури, Бангкок, 10170, улица Лиан Клонг Тхави Ватхана в районе Тхави Ватхана, Таиланд, worachai.pon@bkkthon.ac.th, worachai.p@ku.th, <https://orcid.org/0000-0001-7342-5446>

ВКЛАД АВТОРОВ

Сангсуван Ч. – концептуализация, методология, исследование и рецензирование и редактирование рукописи.

Понлоа В. – концептуализация, исследование, формальный анализ, визуализация, подготовка оригинального черновика, редакция рукописи, надзор и переписка с журналом.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 15.04.2026; одобрена после рецензирования 06.06.2026; принята к публикации 10.06.2026.