

## ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДЕНИЯ ОБЪЕМНО ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ БЕТОНОВ

Леонович С.Н., Щукин Г.Л., Беланович А.Л.,  
Савенко В.П., Пелюшкевич А.И.

**Введение.** Известно [1], что процесс взаимодействия цемента с водой затвердения протекает с затухающей скоростью. Это связано с образованием на поверхности обводненных частиц портландцемента пленочных структур, состоящих из продуктов его гидратации и последующего их гидролиза. Образовавшиеся на поверхности частиц цемента различной основности гидросиликаты кальция имеют большие размеры и обеспечивают процесс формирования плотных пленочных структур вокруг его зерен. Формирование таких структур способствует количественному увеличению на поверхности цемента низкоосновных гидросиликатов и продуктов образования в перенасыщенных растворах вокруг зерен цемента квази-структур, например портландита.

Естественно, скорость взаимодействия воды затвердения с высокоосновными силикатами кальция, определяется различными факторами: энергетическим состоянием поверхности частиц цемента, скоростью переноса ионов и молекул воды в зону реакции гидролизом продуктов гидратации высокоосновных силикатных структур, ослаблением или усилением энергии химической связи в решетке распадающихся кристаллов  $C_3S$ , увеличением степени диссоциации воды, и т. д., приводящих к ускорению или замедлению гидратации и последующего гидролиза продуктов гидратации.

Установлено [2], что в конечный момент гидратации поверхности  $C_3S$  скорость процесса гидролиза их продуктов возрастает и достигает максимума, а затем уменьшается. Абсолютное значение скорости этого процесса зависит от степени перенасыщения зоны реакции продуктами гидролиза, толщины диффузных слоев на растворяющихся зернах, кинетическими характеристиками процесса гидролиза и т.д.

Общепризнанно, что на протяжении всего процесса, на поверхности гидратируемых частиц цемента растут кристаллы гидросиликатов кальция, за счет чего нарастает концентрация  $Ca(OH)_2$ , и по достижении определенного значения их концентрации скорость гидролиза и в равной степени и гидратации падает.

Можно предположить, что в этот период очень важно влияние разных факторов (температура, водоцементное соотношение, химический состав и количество добавки, метод активации и т.д.), которые могут достаточно быстро вывести систему из равновесного состояния. Замечено, что когда оболочка продукта гидратации, образующегося на частицах цемента, непрерывно удаляется (перемешивание, вибрация), скорость гидратации цемента резко возрастает.

По данным [3], первичный продукт гидратации  $C_1S$  представляет собой соединение состава  $3CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ , в котором соотношение  $CaO:SiO_2=3$ . Этот высокоосновный гидросиликат кальция за счет дальнейшего взаимодействия с

водой гидролизуется до двухосновного гидросиликата  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Со временем концентрации этих продуктов гидролиза достигают перенасыщения, и на поверхности зерна цемента формируется пленочная структура, которая сокращает диффузию воды к поверхности цемента, а вместе с этим скорость его гидратации снижается до минимума. На реальную возможность такого процесса указывает и то, что гидратация  $\text{C}_3\text{S}$  в присутствии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{NaOH}$  замедляется, а ускоряется в присутствии  $\text{CaCl}_2$ , способных взаимодействовать с продуктами гидролиза гидросиликатов. К таким добавкам относятся не только электролиты: галогениды, сульфаты, нитраты и т.д., но и органические вещества: сахара [4], глицерин [5] и др.

Именно избыток ионов  $\text{H}^+$ , которые образуются при гидролизе солей, например,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и т.д., сдерживают образование квазиструктур  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  у поверхности зерен цемента. Сахар и глицерин за счет образования растворимых сахаратов и глицератов уводят из зоны реакции гидролиза часть  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , чем ускоряют процесс гидролиза, дальнейшей гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  и создают условия для образования низко-основных гидросиликатов кальция с соотношением  $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0,8-1,5$ .

Целью данного исследования является изучение некоторых особенностей формирования кристаллических структур бетонов в присутствии гидрофобизатора – олеата аммония, гидрофилизатора - оксизтилированного нонилфенола, а также добавки продукта взаимодействия  $\text{Si}(\text{OH})_4$  с глицерином, обеспечивающей ускоренное твердение гидрофобизированного материала.

**Результаты и обсуждение.** В подтверждение данных, приведенных в работах [4, 5], установлено, что при введении в воду затворения цементно-песчаной смеси, мас. %:

- портландцемент – 36,5;
- песок М-20 – 52,9;
- вода – 11,4;

0,5% сахара или в равной степени обезвоженного глицерина на 10–15% снижается время схватывания смеси. Добавка их в цементно-песчаную смесь, содержащую 0,5% от массы цемента объемно-гидрофобизирующего олеата аммония и 0,1% гидрофилизатора – неионогенного ПАВ оксизтилированного нонилфенола, снижают время схватывания смеси только на 5–6%.

Лишь введение в цементно-песчаную смесь, содержащую 0,5% олеата аммония и 0,1% оксизтилированного нонилфенола продуктов взаимодействия кремневой кислоты с глицерином, обеспечивает существенное сокращение времени схватывания цементно-песчаной смеси. Количественную оптимизацию добавки, содержащую 20% кремневой кислоты в глицерине и введенной в воду затворения совместно с анионным и неионогенным ПАВами, проводили с учетом требований ГОСТ 310.3-76 и данных, приведенных в работе [6].

Экспериментально установлено, что при концентрации добавки продукта взаимодействия кремневой кислоты с глицерином 1,0% от массы цемента время схватывания цементно-песчаной смеси, содержащей гидрофобизатор и гидро-

филизатор, с  $V/C=0,32$  сопоставимо с временем схватывания смеси без добавок с  $V/C=0,47$  и составило в среднем 3,1–3,5 часов.

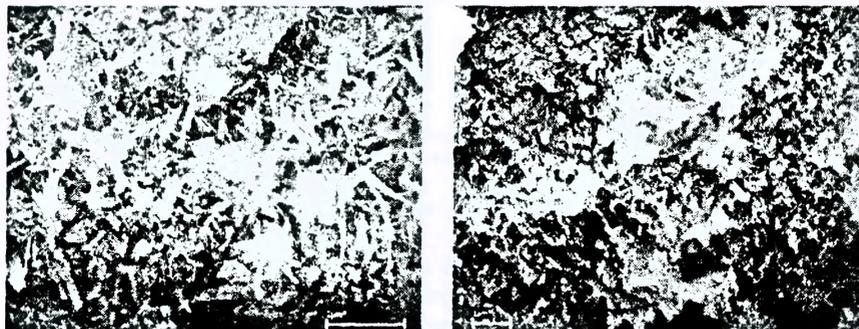
Следует отметить, что в воде затворения добавка кремневой кислоты в глицерине, представляющей собой прозрачную маэобразную массу, распадается на гель кремневой кислоты с усредненным размером аморфных частиц 10-20 нм и глицерин.

Установлено, что введение в цементно-песчаную смесь, не содержащую поверхностно-активных веществ, 1,0% добавки продукта взаимодействия кремневой кислоты с глицерином уменьшает время схватывания смеси в 2–2,5 раза. Введение в эту же цементно-песчаную смесь 0,5% олеата аммония, который обеспечивает объемную гидрофобизацию и пластичность смеси, на 43% увеличивает время ее схватывания.

Проведенное исследование указывает на то, что олеат аммония несет ответственность за торможение процесса схватывания цементно-песчаной смеси. Это подтверждается и данными микроскопического исследования поверхности скола после 28 суточного твердения, полученными с помощью растрового микроскопа LEO-1420, который был снабжен рентгеновским микроанализатором «Rontec Edwin» фирмы «Carl Zeiss».

В частности, установлено (рис. 1,а), что для поверхности скола затвердевшей цементно-песчаной смеси, не содержащей добавок, характерна кристаллическая структура с нитевидным габитусом.

Для поверхности скола образца, содержащего 0,5% гидрофобизирующей добавки – олеата аммония, характерна пассивация роста кристаллов (рис. 1,б).



а)

б)

а – состав без добавки; б – то же, с добавкой 0,5% олеата аммония

Рисунок 1 – Поверхность скола образцов

Наблюдаемую пассивацию роста кристаллов на поверхности скола бетона можно объяснить последствием взаимодействия олеата аммония с кальцийсодержащим компонентом цемента и образованием труднорастворимого, не подвергающегося гидролизу олеата кальция.

В то же время на отдельных участках скола обнаруживаются места с четким проявлением кристаллических структур (рис. 2).



Рисунок 2 – Поверхность отдельных участков скола цементно-песчаного раствора, содержащего 0,5% олеата аммония

Причины неравномерной пассивации поверхности скола образца, содержащего олеат аммония, можно объяснить неудовлетворительным распределением олеата кальция в объеме цементно-песчаной смеси.

Аналогичную картину можно наблюдать и на поверхности скола образца, в состав которого одновременно введено 0,5% олеата аммония и 0,1% оксиэтилированного нонилфенола (рис. 3).

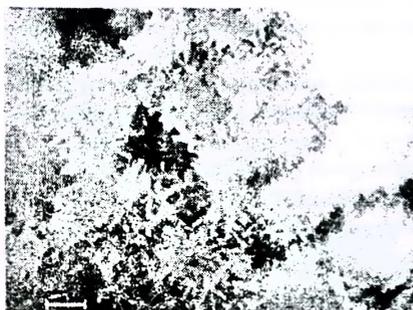


Рисунок 3 – Запассивированные (а) и незапассивированные (б) участки поверхности скола образцов, содержащих 0,5 % олеата аммония и 0,1 % нонилфенола

Из рисунка 3 следует, что наличие в цементно-песчаной смеси гидрофиллизатора – нонилфенола не обеспечивает равномерного распределения в объеме гидрофобизатора – олеата аммония, а незапассивированные олеатом кальция участки скола бетона сильно обводняются избытком в этом пространстве воды затворения. Последнее, очевидно, создает условия для более интенсивного протекания процессов гидратации частиц цемента и последующего роста кристаллов низкоосновных силикатов.

Установлено [7], что неионогенный ПАВ – оксиэтилированный нонилфенол в рассматриваемой системе выполняет роль разжижителя. Вместе с тем, он практически не оказывает влияния на процесс пассивации роста кристаллов с нитевидным габитусом при твердении смеси (рис. 4).

Отсутствие научного принципа подбора поверхностно-активных веществ для дисперсных цементных систем затрудняет трактовку механизма действия

оксигилированного нонилфенола на процессы гидратации, схватывания и твердения цементно-песчаной смеси.

Введение в цементно-песчаную смесь, содержащей олеат аммония, добавки продукта взаимодействия кремневой кислоты с глицерином в количестве 1,0 % от массы цемента уменьшает в 2–2,5 раза время ее схватывания.

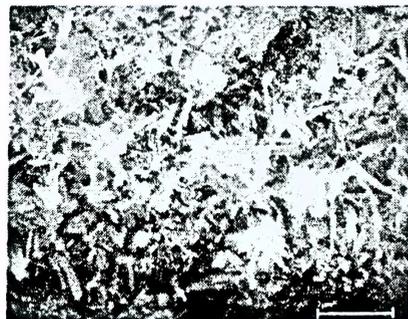


Рисунок 4 – Поверхность скола образца, содержащего 0,18 % оксигилированного нонилфенола

Наблюдаемый эффект, по-видимому, обусловлен тем, что наличие в цементно-песчаной смеси ультрадисперсной гелеобразной кремневой кислоты вызывает не только увеличение скорости гидратации поверхности цемента, но и последующее ускорение гидролиза продуктов взаимодействия  $C_3S$  с водой.

Это ускорение можно объяснить развитием процесса взаимодействия кремневой кислоты с одним из продуктов гидролиза высокоосновного силиката кальция –  $Ca(OH)_2$ .

На рисунке 6 приведены снимки поверхности скола образца, полученные без добавки и с 1,0% добавки продукта взаимодействия кремневой кислоты с глицерином.



а)



б)

а – без добавок. б – с 1,0% добавкой кремневой кислоты с глицерином

Рисунок 5 – Поверхность скола образцов

Полученные данные указывают на вероятность того, что добавка продуктов взаимодействия кремневой кислоты с глицерином в процессе твердения цементно-песчаной смеси стимулирует рост кристаллических структур низкоосновного силиката кальция с иглообразным габитусом.

Наиболее ярко проявляется влияние этой добавки на структуру поверхности скола образца, содержащего ее в количестве 1,0% от массы цемента, а также 0,5% олеата аммония и 0,18% нонилфенола, обеспечивающих соответственно объемную гидрофобизацию и разжижение цементно-песчаной смеси. На поверхности скола проявляются достаточно толстые с иглообразным габитусом кристаллические структуры гидросиликатов кальция со средним соотношением  $Ca:Si = 1,8:1$  (рис. 6).

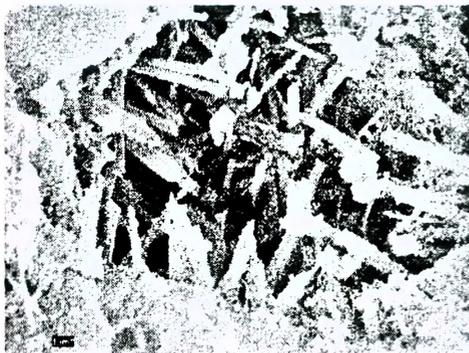


Рисунок 6 – Поверхность скола образца, содержащего 1% кремневой кислоты с глицерином, 0,5% олеата аммония и 0,18% нонилфенола

Интересное проявление роли добавок кремневой кислоты в глицерине наблюдается на рисунке 7 поверхности скола образца, содержащего 0,5% олеата аммония, 0,18% нонилфенола и 1,0% кремневой кислоты с глицерином, а также поверхности скола образца, в составе которого находилось только 1,0% кремневой кислоты с глицерином.



а)

б)

а – с добавкой 0,5% олеата аммония, 0,18% нонилфенола и 1% кремневой кислоты.

б – с добавкой 1,0 % кремневой кислоты с глицерином

Рисунок 7 – Поверхность скола образцов цементно-песчаного раствора

На поверхности скола образцов четко проявляются в виде волокон очаги роста нитевидных кристаллов низкоосновных силикатов кальция, полученных, по-видимому, за счет взаимодействия кремневой кислоты  $SiO_2 \cdot nH_2O$  с  $Ca(OH)_2$ , который присутствует на поверхности кристаллических структур как продукт гидролиза гидросиликатов  $Ca_3S$ .

Подобные волокнистые образования не проявляются на поверхности скола образца, не содержащего добавок (рис. 8)

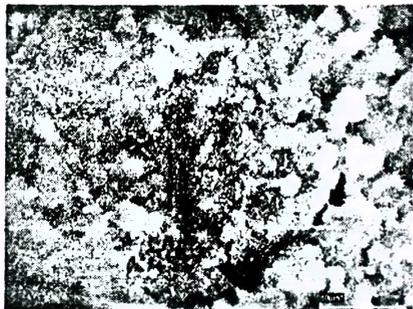


Рисунок 8 – Поверхность скола образца, не содержащего добавок

На исследуемой поверхности скола такого образца проявляются лишь слабо заметные фрагменты нитеобразных структур, которые присутствуют в объеме раствора, содержащего 0,3 % олеата аммония (рис. 9) или 0,8 % гиперпластификатора Стахемент-2000 (рис. 10).

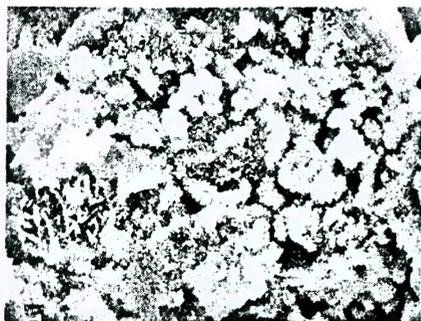


Рисунок 9 – Поверхность скола образца, содержащего 0,3 % олеата аммония

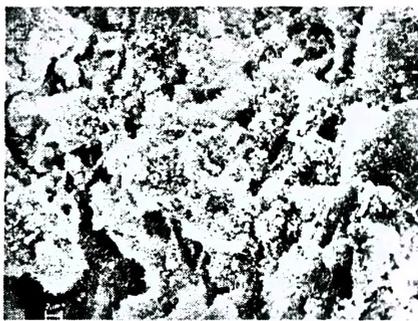


Рисунок 10 – Поверхность скола образца, содержащего 0,8 % гиперпластификатора Стахемент – 2000

В то же время на поверхности скола образца (рис. 11), в состав которого введено 0,18% оксигетилированного нонилфенола, четко проявляются пористые образования гидросиликатов кальция и наблюдается усиление нитевидных кристаллических структур (в сравнении с рис. 10).

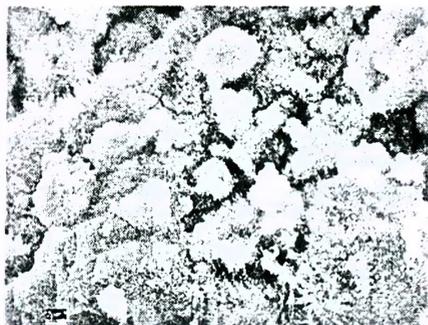


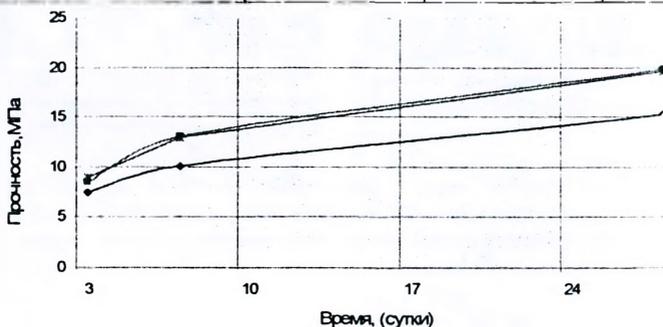
Рисунок 11 – Поверхность скола образца, в составе которого содержится 0,18 % оксигетилированного нонилфенола

Последнее, по-видимому, обусловлено положительным влиянием неионогенного ПАВ на процесс гидратации цемента.

Кроме структурного исследования особенностей твердения объемно-гидрофобизированных цементных материалов, была проведена оценка набора прочности образцами из цементно-песчаного раствора, в состав которых вводились добавки, обеспечивающие объемную гидрофобизацию, пластификацию и ускоренное твердение образцов (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние добавок на прочностные характеристики цементно-песчаного раствора

Содержание добавок	Прочность образцов на сжатие, МПа, в возрасте		
	3 суток	7 суток	28 суток
Без добавки (контрольный) В/Ц = 0,47	7,4	10,1	15,3
Продукт взаимодействия кремневой кислоты с глицерином 1,0% В/Ц = 0,47	8,5	13,1	19,8
Олеат аммония 0,3% нонилфенол 0,18% В/Ц = 0,33	6,3	9,0	15,1
Олеат аммония 0,3% нонилфенол 0,18% продукт взаимодействия кремневой кислоты с глицерином 1,0% В/Ц = 0,33	9,0	13,0	19,6



—●— Без добавки (контрольный), В/Ц=0,47  
 ●—●— Продукт взаимодействия кремневой кислоты с глицерином 1%, В/Ц=0,47  
 —○— Олеат аммония 0,3%, глицерин 0,18%, В/Ц=0,33  
 —○— Олеат аммония 0,3%, глицерин 0,18%, продукт взаимодействия кремневой кислоты с глицерином 1%, В/Ц=0,33

Рисунок 12 – Кинетика набора прочности образцов

Определение прочности образцов из цементно-песчаного раствора проводилось согласно [8] на образцах-кубах 70,7х70,7х70,7 мм в возрасте 3, 7 и 28 суток.

Из приведенных выше данных следует, что кремневая кислота в глицерине, введенная в цементно-песчаную смесь в количестве 1,0% от массы цемента, увеличивает прочность раствора в возрасте 28 суток в среднем на 29,4%, а ве-

ление олеата аммония, нонилфенола и продукта взаимодействия кремневой кислоты с глицерином в среднем на 28,9%.

**Заключение.** Полученные в работе данные указывают на то, что объемная гидрофобизация бетонов и растворов, содержащих добавку олеата аммония, обусловлена образованием олеата кальция, который и тормозит гидратацию высокоосновных силикатов кальция и пассивирует рост кристаллических структур. Неравномерность распределения олеата кальция в объеме материала обеспечивает проявление на поверхности его скола участков с достаточной интенсивным ростом кристаллических структур.

Добавка в цементно-песчаную смесь, содержащую олеат аммония, гидрофиллизатора – окситилированного нонилфенола, практически не изменяет морфологию поверхности скола образца, за исключением некоторого укрупнения кристаллических структур. В то же время неионогенный ПАВ нонилфенол изменяет реологию содержащей олеат аммония цементно-песчаной смеси, делает ее достаточно подвижной и при  $V/C = 0,30-0,32$ .

Наблюдаемый эффект разжижения цементно-песчаной смеси, содержащей гидрофобизирующие и гидрофилизирующие ПАВы, авторами работы [7] рассматривается с позиции структурированной воды, находящейся между гидрофобными поверхностями частиц цемента.

При выполнении работы замечено, что эффект разжижения загидрофобизированной цементно-песчаной смеси незначительно ускоряет ее твердение. Добавка сахара или глицерина также существенно влияния на скорость схватывания гидрофобизированной цементно-песчаной смеси не оказывает. Лишь добавка в цементно-песчаную смесь продукта взаимодействия кремневой кислоты с глицерином позволяет значительно уменьшить время ее схватывания. Наблюдаемое ускорение схватывания и твердения загидрофобизированной цементно-песчаной смеси в присутствии гелеобразной кремневой кислоты и глицерина, по-видимому, обусловлено формированием на запассивированной поверхности цементного камня новых нитеобразных кристаллических структур (рис. 8). За образование таких структур, по-видимому, отвечает процесс взаимодействия гелеобразной кремниевой кислоты с глицератом кальция, продуктами гидратации и последующего гидролиза высокоосновного силиката –  $Ca(OH)_2$ . Вместе с тем, этот процесс несет ответственность не только за скорость схватывания гидрофобизированной цементно-песчаной смеси, но и за кинетику набора прочности раствора в возрасте 3, 7 и 28 суток (таблица 1).

#### Список цитированных источников

1. Ильяхин, В.В. Гидросиликаты кальция: синтез монокристаллов и кристаллохимия: научное издание / В.В. Ильяхин [и др.] – М: Наука, 1979 – 184 с.
2. Шпыкова, Л.Г. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л.Г. Шпыкова [и др.]. – Львов: Вища школа, 1981 – 158 с.
3. Курбатова, И.И. Химия гидратации портландцемента / И.И. Курбатова – М: Стройиздат, 1977 – 158 с.
4. Андреева, Е.П. Изучение механизма влияния сахарозы на процесс гидратации  $\beta$ -двух- и трехкальциевого силиката в разбавленных суспензиях / Е.П. Андреева [и др.] // Коллоидный журнал – 1980 – Т. 42. № 1. – С. 3–10.
5. Способ приготовления бстонной смеси: а.с. 624896 СССР, МКИ С 04 В 13/24, С 04 В 15/00 / И.Г. Гранковский, Г.П. Бойко, Л.Д. Зарудная, Г.П. Нечипор – Опубл. 25 09 78 // Б.И. – № 35.

6 Леонович, С.Н. Особенности объемной гидрофобизации бетонов / С.Н. Леонович, Г.Л. Щукин, А.Л. Беланович, В.П. Савенко, А.И. Пелюшкевич // Строительная наука и техника – 2008 – № 2(17) – С. 23–26

7 Леонович, С.Н. Особенности пластификации и разжижения цемент-содержащего теста композицией гидрофобизирующего и гидрофилизующего ПАВ / С.Н. Леонович, А.И. Пелюшкевич, Г.Л. Щукин, А.Л. Беланович // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь: сб. тр. XV Международ. науч.-метод. семинара, г. Новополоцк, 27–28 нояб. 2008 г. / М-во образования Респ. Беларусь (и др.). – Новополоцк: ПГУ, 2008 – Т. 2 – С. 9–13

8 Растворы строительные. Методы испытаний: ГОСТ 5802-86 – Введ. 01.07.1986. – М. ЦНИИСК им. Кучеренко, Госстрой СССР, 1986 – 22 с.

УДК 666.972.69

## ФАЗОВО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С ДОБАВКОЙ МОЛОТОГО ОТСЕВА

Смоляков А.В., Батяновский Э.И.

**Введение.** Использование многотоннажных отходов дробления гранитной породы на РУПП «Гранит» Брестской области, является важной народнохозяйственной задачей. Результаты исследований, выполненных авторами в последние годы, свидетельствуют о возможности полного и эффективного использования гранитного отсева как в качестве минеральной добавки в цемент (раствор, бетон), для получения которой рекомендуется «отсев» мелких фракций (менее 1,25 мм), так и в качестве обогащающих мелкие (природные, речные) пески крупных фракций (1,25–5,0 мм) предварительно рассеянного на сите №1,25 вновь образующегося и отвального гранитного отсева [1, 2]. Отделение мелких (менее 1,25 мм) фракций отсева облегчает условия последующего помола и обеспечивает получение минеральной добавки с  $S_{уд} \sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$  за 15 мин. работы шаровой мельницы. Продукт помола, введенный в цемент в количестве 10%–30% от его массы, способен существенно повысить прочность цементного камня (из теста нормальной густоты), несмотря на уменьшение доли клинкерной составляющей в смешанном вяжущем. Сущность «механизма» данного эффекта рассматривается в настоящей статье.

**Прочность цементного камня.** На рис. 1 приведены данные об изменении коэффициента нормальной густоты цементного теста и относительной прочности цементного камня (образцы: размерами  $2 \times 2 \times 2 \text{ см}$ ), полученного на «чистом» цементе и при различных дозировках минеральной добавки.

Из результатов испытаний следует, что введение добавки с  $S_{уд} \sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$  не только не снижает прочность пропаренного (режим:  $2+3+6+(12-13) \text{ ч.}$ ) цементного камня, но и в дозировке до 20–30% от массы цемента способствует ее росту. При этом оптимум приходится примерно на 15–20%-ю дозировку добавки; увеличение дозировки > 20 % сопровождается вначале замедлением роста, а затем и снижением прочности пропаренного цементного камня из смешанного вяжущего, в сравнении с образцами, изготовленными на чистом цементе.

Результаты испытаний образцов цементного камня естественного твердения (образцы размерами  $2 \times 2 \times 2 \text{ см}$ ) подтвердили общие закономерности, установленные при испытаниях образцов-аналогов после пропаривания.