

3. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. («Теоретическая физика», том V). – М.: Изд-во «Наука»; Гл. ред. физ.-мат. лит. – 584 с.
5. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
6. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1979. – 744 с.
7. Зайцев В.Ф., Полянин А.Д. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 576 с.

УДК 666.972.16

*Батяновский Э.И.*

## О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ДОБАВОК УСКОРИТЕЛЕЙ ТВЕРДЕНИЯ БЕТОНА

**Состояние вопроса.** Из многообразия химических веществ, используемых в современной технологии для модификации свойств бетонной смеси и бетона, в настоящей работе рассмотрим воздействие на процессы гидратации и твердения цемента добавок ускорителей его твердения. Опыт использования химических ускорителей твердения цементного бетона практически не имеет явно выраженного авторского приоритета, поскольку получил распространение в строительной практике наряду с расширением использования этого строительного материала. Накопление эмпирического опыта в 20-30 гг. XX века, развертывание масштабного строительства в 50-60 гг. требовало интенсификации процесса упрочения бетона, т.к. это обеспечивало высокий темп работ в строительстве в целом. Одним из наиболее доступных и простых решений этой проблемы оказался способ воздействия на цементный бетон путем введения в смесь на стадии приготовления химических веществ-электролитов. Эти добавки, диссоциирующие в водной среде на ионы, активно вовлекаются в процесс взаимодействия вяжущего вещества с водой, способствуют ускоренному и углубленному развитию процессов сорбции, гидратации, возникновения новых фаз, становления коагуляционной и кристаллогидратной структур цементного геля и камня, и, как следствие, обеспечивают повышению темпа роста прочности цементного бетона во времени [1-5].

Постепенное накопление знаний в рассматриваемой области позволило ученым сформулировать целый ряд гипотез о механизме взаимодействия химических добавок в виде хлористого кальция ( $\text{CaCl}_2$ ), нитрата кальция ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), нитрит-нитрата кальция ( $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и ряда других веществ, которые входят в современные реестры добавок ускорителей твердения. Наиболее значимыми из известных предложений по разновидностям механизма воздействия добавок - электролитов на цементное вяжущее в бетоне являются следующие представления, которые изложены по принципу последовательности развития процессов, имеющих место после контакта цемента с водой в присутствии добавки.

Например, это изменение (ускорение) растворимости клинкерных минералов вяжущего вещества под влиянием добавки и, как следствие, повышение темпа протекания процессов гидратации и образования новых фаз, становления и упрочения структуры цементного геля, а затем - камня. При этом разновидности данного механизма воздействия добавок видят как в прямом повышении растворимости клинкерных минералов (вследствие роста «ионной силы» жидкой фазы, из-за присутствия в ней ионов вещества добавки), так и благодаря воздействию на гидратационный процесс за счет связывания продуктов их гидратации (в частности, гидроокись кальция), что смещает реакцию гидратации в сторону ускорения и косвенно способствует повышению растворимости клинкерных минералов.

По другой гипотезе добавки – электролиты, диссоциируя на разноименно заряженные ионы, влияют на адсорбцию воды поверхностью вяжущего, изменяют энергетический баланс двойного электрического слоя, что приводит к ускоренной дезагрегации цементных флокул в присутствии добавки, способствует вовлечению дополнительной реакционноспособной поверхности вяжущего к взаимодействию с водой. Так, при контакте цемента с водой затвердения, последняя вначале адсорбируется на внешней стороне цементной флокулы, а затем устремляется вглубь ее под воздействием потенциала поверхности вяжущего. Проникая в зону соприкосновения частиц, составляющих флоку-

лу, «пленка» жидкости утоньшается, вплоть до образования монослоев. В результате ориентации поляризованных молекул воды силовым полем твердой фазы появляется эффект взаимного отталкивания этих слоев жидкости («эффект Ребиндера»), который направлен по нормали к поверхности твердой фазы и стремится разъединить контактирующие частицы вяжущего. Введение в воду затворения бетона добавок-электролитов, которые вместе с ней проникают в зону соприкосновения частиц, значительно усиливает этот эффект за счет зарядов диссоциировавших ионов, что вызывает ускоренное распадение цементных флокул (их «пептизацию») на составляющие зерна. В результате «вскрываются» дополнительные реакционноспособные поверхности вяжущего, интенсивнее развивается процесс гидратации, и в единице объема системы «цемент-вода» возникает большее количество новообразований, чем в бетоне без добавки. Формируется более однородная и плотная коагуляционная структура цементного геля, а на этом фоне – и кристаллогидратная структура цементного камня. Повышается темп роста прочности бетона.

Весьма основательно в научно-технической литературе представлена гипотеза о механизме ускорения твердения цемента за счет химических реакций в водной среде с веществом добавки, сопровождающихся образованием новых соединений. При этом возможно протекание как прямых реакций добавок с минералами портландцементного клинкера, так и с продуктами их гидратации. Например, известны представления об эффекте ускорения за счет взаимодействия вещества добавок с наиболее быстро формируемыми новообразованиями в виде кристаллов гидросульфатоалюмината кальция. В бетоне без добавок их образование приводит к некоторой стабилизации реагирующей системы цемент-вода, за счет формирования гелеобразной «пленки» у поверхности вяжущего. Введение электролитов, способных взаимодействовать с гидросульфатоалюминатом, препятствует ее образованию и уплотнению, чем обеспечивает ускоренное протекание гидратационного процесса. Наиболее детально развиты представления о химическом взаимодействии добавок – электролитов с гидратными новообразованиями кальция и алюмоферритов, в результате которого образуются вторичные и двойные соли, уплотняющие коагуляционную структуру цементного геля, а в конечном итоге – цементного камня.

При этом, различают характер развития реакций, которые могут протекать как реакции присоединения и в виде обменных. Итоговым результатом развития процесса воздействия химической добавки на процесс гидратации цемента является рост плотности структуры и прочности цементного камня за счет коагуляции пор (дефектов структуры) трудно растворимыми соединениями, а также образования в системе вместо первичных (низкопрочных) соединений – вторичных, двойных солей гидратов, характеризующихся значительно большей прочностью, что обеспечивает рост прочности бетона.

Все больший интерес проявляется к механизму воздействия на гидратирующийся и твердеющий цемент «добавок-затравок», представляющих собой тонкодисперсную твердую фазу, являющуюся подложкой, инициирующей ускорение образования новых фаз в цементном геле, т.е. снижающих энергетический порог начала образования кристаллогидратов. В результате вокруг готовых (привнесенных в виде добавки) центров кристаллизации с меньшими потерями энергии в системе цемент-вода формируются микрокристаллы силикатов, что способствует ускоренному росту прочности бетона. Эффект применения данного типа добавок (например, микрокремнезема) основывается на том, что образование и формирования новых фаз из водного раствора является энергетически невыгодным (затратным) процессом. Его развитие может быть инициировано введением готовых «центров» кристаллизации, обладающих сродством по отношению к реагирующему с водой вяжущему веществу.

Анализ приведенных гипотез влияния химических добавок на процессы гидратации и твердения цемента позволяет сделать вывод, что каждая из них обоснована и может быть принята априори, как имеющая место. Но, на наш взгляд, ни одна из них не дает исчерпывающего ответа по означенной проблеме. Разработчики этих гипотез ратовали за особую значимость той, приверженцами которой они являлись, и изучали наиболее тщательно и глубоко связанные с ней явления. Очевидно, что обобщающая теория, способная отразить многообразие явлений при воздействии химических веществ на процессы гидратации и твердения цемента с целью их ускорения, это дело будущего. Но можно с уверенностью утверждать, что это воздействие многоплановое, оно включает все приведенные ранее посылки в их взаимозависимости и взаимовлиянии на процессы первичного взаимодействия твердой фазы (цемента) и жидкости, гидратацию вяжущего, становление коагуляционной структуры и возникновение гелеобразных масс новообразований, появление и развитие зародышей кристаллогидратов, возникновение и упрочение кристаллогидратной структуры цементного камня. Для объяснения протекающих при этом процессов и роли в них добавок-ускорителей твердения рационально и целесообразно привлечь фундаментальные представления коллоидной и физической химии

в вопросах, относящихся к взаимодействию дисперсных твердых фаз с жидкостями и, в частности, положений теории двойного электрического слоя:

**Теоретическая модель взаимодействия химических добавок- электролитов, ускоряющих твердение цементного бетона, может быть представлена рядом последовательных стадий непрерывно развивающегося процесса, начало которому дает контакт вяжущего с водным раствором добавки.**

Известно, что наличие поверхностного потенциала частиц тонко измельченной твердой гидрофильной фазы (в нашем случае цемента) проявляется образованием при контакте с водой сольватной оболочки, толщина которой, при достаточном количестве жидкости, полностью поглощает этот потенциал, сводя его к нулю. При этом толщина слоя сольватной оболочки ( $\delta$ ) прямо зависит от содержания в жидкости заряженных ионов растворенных в ней веществ:

$$\delta = \frac{1}{2Fa} \sqrt{\frac{\epsilon RT}{C_k \cdot \pi(Z_a + Z_k)}}$$

В формуле Гуи, полученной на базе теории Больцмана,  $Z_a$  и  $Z_k$  - валентности анионов и катионов соответственно, которые находятся в жидкой фазе. С ростом их значений величина  $\delta$  будет снижаться. Следует отметить, что приведенная формула далеко не абсолютно отражает полноту явления и, в частности, не учитывает объема ионов (тем более их собственных "сольватных" оболочек), приводя их к "точечным" зарядам. Вместе с тем, она дает достаточное представление по рассматриваемой нами проблеме.

Рассмотрим начальную фазу взаимодействия цемента и воды в присутствии ионов добавки-электролита на основе классических представлений [6] Штерна о двойном электрическом слое в системе "твердое тело - жидкость", исходя из соответствия толщин сольватной оболочки и двойного электрического слоя величине « $\delta$ ».

Последний представляет собой (см. рисунок), условно говоря, два взаимосвязанных слоя: адсорбционный и диффузный. Первый - с жестко зафиксированными энергетическим полем потенциалобразующих ионов поверхности частицы противоионами, находящимися в жидкости (воде), и поляризованными молекулами воды на условную толщину  $\delta_{ад}$ . А также диффузный слой  $\delta_{диф}$ , в котором объемно размещен заряд, компенсирующий избыток общего потенциала поверхности ( $\psi_0$ ), над затраченным на образование адсорбционного слоя.

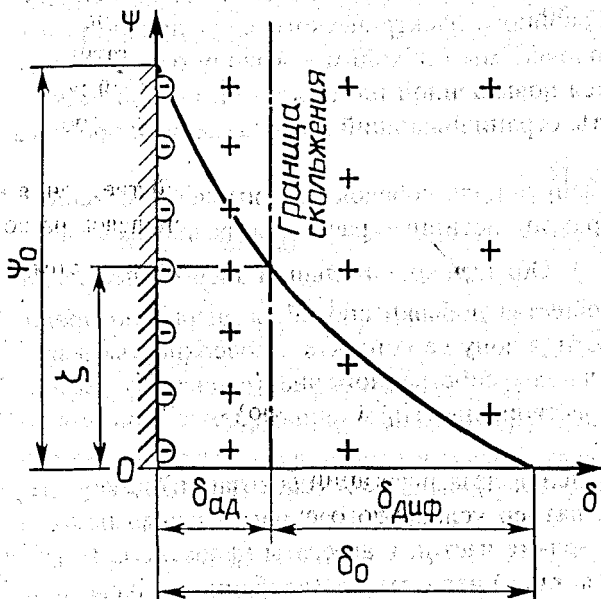
В абстрактном случае (затворение цемента дисциплированной водой и пренебрежение реакцией гидратации) можно предположить, что роль противоионов и объемного "заряда" диффузного слоя играли бы поляризованные молекулы воды при существенно большей толщине двойного электрического слоя.

При использовании для затворения воды, которая кроме «естественных» солей содержит растворенное вещество химической добавки-ускорителя в виде разноименных по заряду ионов, следует предположить, что поверхностный заряд цементной частицы будет стремиться к самоликвидации путем притяжения противоионов противоположного знака из раствора. В результате их концентрация будет выше у поверхности частиц цемента, а максимальной - у ее активных центров.

Если рассматривать классический для коллоидной и физической химии поверхностных явлений вариант образования двойного электрического слоя, в котором ядро мицеллы не вступает в химическое взаимодействие (или растворение) с жидкостью его окружающей, то можно выделить несколько особенностей, важных для понимания процессов, происходящих и при взаимодействии цемента с водой.

Во-первых, сформированный в классическом случае двойной электрический слой устойчив и достаточно статичен.

Во-вторых, прослеживается изменение



плотности жидкой фазы по глубине сольватной оболочки, с максимумом в адсорбционном, практически неподвижном, слое. Это же установлено и для воды, но в случае адсорбции ее не на цементе, а на не реагирующей с ней основе (например, кварце).

В-третьих, при увеличении концентрации "противоионов" имеет место изменение (уменьшение) толщины двойного электрического слоя и перемещение в сторону поверхности условной границы скольжения, т.е. снижается величина электро-кинетического или «дзета» потенциала.

На основании изложенного теоретическую модель начальной фазы взаимодействия цемента с водой можно представить следующим образом.

При взаимном контакте вода адсорбируется у поверхности частицы (флокулы) вяжущего, стремясь компенсировать толщиной сольватной оболочки потенциал ее поверхности ( $\phi_0$ ). Возникает подобие классического двойного электрического слоя с ядром мицеллы – цементным зерном (флокулой) и водной сольватной оболочкой. Последняя представляет собой слой жидкости, часть которой в зоне контакта с активными центрами поверхности твердой фазы ориентируется в ее силовом поле, образуя "гроздь" плотно взаиморасположенных поляризованных молекул воды, выполняющих роль противоиона.

Если бы усилие, с которым элементарная частица твердой фазы (в нашем случае – цемента) удерживается в ионнокристаллической решетке твердого вещества, превышало совокупное усилие адсорбированных в ее зоне молекул воды, то растворение (гидратация) не имело бы места и наблюдалось бы формирование классического двойного электрического слоя (классических "мицелл") со всеми присущими ему свойствами.

Отличие реагирующей системы "цементное ядро – жидкость сольватной оболочки" состоит в том, что периодически формирующиеся у активных центров поверхности твердой фазы клинкерных минералов цемента группы молекул воды со временем создают усилие, превышающее энергию связи внутри объема твердой фазы. Тем самым, по определению Д.И. Менделеева, обеспечивается необходимое и достаточное условие для растворения последней.

Таким образом, при сохранении общего вида двойного электрического слоя в форме мицелл в системе "цемент – вода", зона раздела твердой и жидкой фаз находится в постоянном спонтанном движении (изменении). Его можно представить в чередовании локально возникающих и самоликвидирующихся "квази" 2-х электрических слоев с периодом существования на время адсорбции данным участком твердой фазы такого количества молекул воды, которое необходимо для отрыва ее элементарной частицы.

То есть, реагирующая поверхность раздела фаз представляет собой постоянно «пульсирующую» зону со спонтанно развивающимся, последовательно углубляющимся процессом возникновения и самоликвидации множества точечных проявлений 2-го электрического слоя.

Представления о полном соответствии строения мицеллы в системе «цемент-вода» их классическому варианту, без учета развития реакции между твердой фазой и жидкостью, непродуктивны. Если прямо следовать закономерностям образования двойного электрического слоя при не реагирующих между собой ядре мицеллы и сольватной оболочке, мы приходим к выводу о статичности адсорбционных слоев жидкой фазы, характеризующихся повышенной плотностью и низкой реакционной способностью. На наш взгляд, это тупиковый путь, ограничивающий понимание сути процесса реакции цемента с водой.

В свете изложенных представлений логично прояснить роль добавок-ускорителей твердения в процессе гидратации цемента. В водной среде они образуют истинные растворы, распадаясь на составляющие ионы (например,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}^{++} + \text{SO}_4^{--}$ ). Обладая значительным энергетическим, и, соответственно, адсорбционным потенциалом ионы вещества добавки способны энергично проникать с молекулами воды в адсорбционные слои жидкости, в зону ее контакта с поверхностью вяжущего. Вследствие значительно большего, чем у молекул воды, собственного энергетического поля их присутствие приводит к росту сил, обеспечивающих растворение (гидратацию) ионов клинкерных минералов и интенсифицирует этот процесс.

Кроме того, эффект проявляется в углублении явления дезагрегации (пептизации) цементных флокул. Известно, что вследствие различных причин размер условного среднего «зерна» цемента выше, чем это есть на самом деле, из-за объединения мелких частиц в агрегаты (флокулы). Защемленный в межзерновом пространстве флокул цемента воздух препятствует (особенно на начальной стадии взаимодействия) включению в реакцию с водой значительной реакционноспособной поверх-

ности вяжущего, что снижает темп роста прочности бетона. Самопроизвольная дезагрегация цементных флокул под воздействием воды развивается благодаря возникновению отталкивающих (расклинивающий эффект) усилий тонких пленок жидкости при смачивании поверхности контактирующих частиц вяжущего. В результате в устье таких «трещин» формируются пленки жидкости, переходящие в монослои из ориентированных молекул воды, возникает усилие взаимного отталкивания одноименно заряженных поверхностей ее пленок. Присутствие в воде ионов электролита значительно повышает усилие взаимного отталкивания, проявляется в более интенсивном развитии процесса дезагрегации (пептизации) и, как следствие, сопровождается вовлечением в реакцию с водой дополнительной поверхности вяжущего, что способствует росту плотности и прочности цементного камня (бетона).

Следует отметить, что присутствие в воде затворения ионов добавок-ускорителей способствует сжатию (уменьшению толщины) двойного электрического слоя при соответствующем уменьшении «водоудерживающей способности» цемента. Следствием является кратковременный эффект пластификации за счет перехода части жидкости диффузного слоя сольватной оболочки мицелл в свободное состояние.

В дальнейшем роль добавок-ускорителей твердения бетона проявляется в ускоренном формировании коагуляционной структуры цементного геля по мере развития изложенных ранее процессов взаимодействия вяжущего с водой и ее трансформации в кристаллогидратную структуру цементного камня. При этом на начальной стадии взаимодействия вяжущего с водой превалирующее значение имеют физико-химические процессы, подготавливающие необходимые условия для развития химических реакций с образованием новых фаз, накопление которых сверх критических значений приводит к возникновению зародышей кристаллогидратов, образованию и развитию кристаллогидратных комплексов, формированию и упрочению кристаллогидратной структуры в целом.

Обоснованность положения о непосредственном включении веществ химических ускорителей твердения в химические реакции образования кристаллогидратных новых фаз, как продукта гидратационного процесса взаимодействия цемента с водой, многократно доказана и не вызывает сомнений. Вместе с тем следует отметить, что процесс становления кристаллогидратной структуры цементного камня во многом определяется совокупностью физико-химических явлений. Так, вслед за химической реакцией образования микрокристаллов новых фаз следует их постепенное сближение через физический процесс – утоньшение прослоек перераспределяющейся в системе жидкости, который не всегда завершается прямым контактом и образованием связи непосредственно между поверхностями твердой фазы. Практически всегда в системе присутствует жидкость, что при благоприятных условиях длительный период поддерживает гидратационный процесс, то есть имеет место сложное сочетание физических и химических явлений, которые отражают сущность процесса твердения цемента и проявляются в свойствах цементного камня и бетона (например, в явлениях ползучести, усадки – набухания и др.).

**Заключение.** Изложенные представления о начальном периоде процесса гидратации цемента в присутствии добавок-ускорителей твердения могут вызвать дискуссию, в результате которой будет полнее рассмотрена и освещена проблема эффективного использования этих веществ в технологии цементного бетона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ратинов В.Б., Розенберг Т.Т., Смирнова И.А. О механизме действия добавок-ускорителей твердения бетона // Бетон и железобетон, №6. 1964.
2. Вавржин Ф., Крчма Р. Химические добавки в строительстве. - М.: Стройиздат, 1964.- 288 с.
3. Ахвердов И.Н., Шалимо М.А., Довнар Н.И. О влиянии хлористого кальция на формирование структуры цементного камня и бетона. - Доклады АН БССР, 1975. Т. 19, N17.
4. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. - 2-ое изд., перераб. и доп. - М.: Стройиздат, 1989. -188 с.
5. Ахвердов И.Н., Батыновский З.И. Прочность бетона сухого формования с добавками.: Сб.научн.тр. /Вопросы строительства и архитектуры - Мн. Вышэйшая школа, 1987. Вып. 16.
6. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.