

DOI: 10.21122/2227-1031-2016-15-4-281–286

УДК 691.327

Влияние цитрата натрия на процесс формирования цементного камня в глиноземистом вяжущем

Докт. техн. наук, проф. С. Н. Леонович¹⁾, докт. хим. наук, проф. Д. В. Свиридов²⁾,
кандидаты хим. наук Г. Л. Щукин²⁾, А. Л. Беланович²⁾,
В. П. Савенко²⁾, канд. хим. наук С. А. Карпушенков²⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь),

²⁾Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2016
Belarusian National Technical University, 2016

Реферат. Рассмотрено влияние цитрата натрия на процесс формирования цементного камня на основе глиноземистого вяжущего. Образование каркаса цементного камня в цементном гидравлическом вяжущем сопровождается протеканием сложных физико-химических процессов межфазового взаимодействия и диспергирования, которые определяются качественным и количественным составом цементного раствора, постоянным изменением его свойств от начала приготовления до твердения. Добавка цитрата натрия в воду затворения увеличивает гидратацию как портландцемента, так и глиноземистого цемента. Процесс увеличения скорости гидратации цемента является следствием деструкции поверхностных образований и исключения эффекта торможения скорости гидратации и гидролиза продуктов взаимодействия клинкерного материала с водой затворения. Установлено, что цитрат натрия позволяет управлять процессами гидратации, гидролиза, схватывания и твердения цементной массы. Высокая степень гидратации глиноземистого цемента в присутствии цитрата натрия обеспечивает быстрое схватывание и твердение вяжущего, низкую пористость и достаточно высокую прочность на сжатие цементного камня во все сроки твердения. Увеличение концентрации цитрата натрия в цементной смеси до 10 % от массы цемента не только оказывает влияние на процесс разжижения цементного раствора, сокращение времени схватывания и твердения цементной массы, но и повышает прочность на сжатие цементного камня. Анализ структуры поверхности скола цементного камня дает основание утверждать, что добавка цитрата натрия обеспечивает уплотнение цементного камня и уменьшение его водопоглощения.

Ключевые слова: глиноземистое вяжущее, цементный камень, водопоглощение, цитрат натрия

Для цитирования: Влияние цитрата натрия на процесс формирования цементного камня в глиноземистом вяжущем / С. Н. Леонович [и др.] // *Наука и техника*. 2016. Т. 15, № 4. С. 281–286

Sodium Citrate Influence on Formation of Cement Stone in the Aluminous Binder

S. N. Leonovich¹⁾, D. V. Sviridov²⁾, G. L. Shchukin²⁾, A. L. Belanovich²⁾,
V. P. Savenko²⁾, S. A. Karpushenkov²⁾

¹⁾Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus),

²⁾Belarusian State University (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. The paper deals with the effect of sodium citrate on the formation of a cement stone in the aluminous binder. Formation of cement stone framework in cement hydraulic binder is accompanied with complicated physical and chemical processes of interphase interactions and dispersion, these processes are predicated on qualitative and quantitative composition

Адрес для переписки

Леонович Сергей Николаевич
Белорусский национальный технический университет
просп. Независимости, 150,
220013, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.: +375 17 265-96-76
leonovichsn@tut.by

Address for correspondence

Leonovich Sergey N.
Belarusian National Technical University
150 Nezavisimosty Ave.,
220013, Minsk, Republic of Belarus
Tel.: +375 17 265-96-76
leonovichsn@tut.by

of the cement mortar, continuous changes in its properties from preparation stage till curing. Addition of sodium citrate to tempering water enhances hydration of both Portland cement and calcium aluminate cement. Process pertaining to an increase of cement hydration rate is considered as a consequence of destruction in surface formations and exclusion of damping effect in respect of hydration rate and hydrolysis of products resulted from interaction of clinker material with tempering. It has been established that sodium citrate makes it possible to control processes of hydration, hydrolysis, binding and curing for cement mass. High degree of hydration of aluminous cement in the presence of sodium citrate provides fast binding and curing of binder, low porosity and rather high compression breaking strength of cement stone for all curing stages. An increase in concentration of sodium citrate in cement mixture up to 10 % of the cement mass exerts an influence not only on the process of cement mortar liquefaction, reduction of time for cement mass setting and hardening but also increases compression strength of cement stone. An analysis of the structure for cleavage surface of cement stone gives ground to declare that the addition of sodium citrate provides cement stone sealing and reduces its water absorption.

Keywords: aluminous binder, cement stone, water absorption, sodium citrate

For citation: Leonovich S. N., Sviridov D. V., Shchukin G. L., Belanovich A. L., Savenko V. P., Karpushenkov S. A. (2016) Sodium Citrate Influence on Formation of Cement Stone in the Aluminous Binder. *Science & Technique*. 15 (4), 281–286 (in Russian)

Введение

Формирование каркаса цементного камня в цементном гидравлическом вяжущем сопровождается протеканием сложных физико-химических процессов межфазового взаимодействия, которые определяются качественными и количественными составами цементного раствора, постоянным изменением его свойств от начала приготовления до твердения. Без четкого понимания механизмов этих процессов трудно выбрать правильное решение о составе, добавках и технологиях, необходимых при использовании цементного гидравлического вяжущего. Лидерами среди гидравлических вяжущих в строительной индустрии являются портландцемент и глиноземистые цементы. Отличительные особенности глиноземистых цементов – их состав и функциональные свойства. Если в портландцементе активными компонентами, определяющими его свойства, являются силикаты кальция (C_3S , C_2S), то свойства глиноземистых цементов определяются наличием в их составе низкоосновных алюминатов кальция (CA , CA_2).

Для цементного камня, полученного из глиноземистого цемента, характерны такие свойства, как высокая огнеупорность, химическая стойкость к воздействию агрессивных сред, а также трехдневная прочность, в ряде случаев превышающая 28-дневную прочность камня, полученного из портландцемента. Все это обеспечивает широкий спектр его применения в различных областях промышленности и строительства. Однако в отличие от камня, полученного из портландцемента, для камня из глиноземистого цемента характерны фазовые превращения при твердении, сопровождающиеся снижением прочности при длительном хранении.

Причина падения прочности цементного камня из глиноземистого цемента, по общему мнению многих исследователей, – перекристаллизация в кубическую форму гексагональных гидроалюминатов, образующихся при гидратации цемента. Этот процесс называют болезнью глиноземистого цемента. При твердении глиноземистой массы выделяется в два раза больше теплоты, чем при твердении цементного раствора портландцемента. Повышение температуры цементного раствора глиноземистого цемента выше $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ чревато уменьшением прочности цементного камня. Последнее ограничивает применение глиноземистого бетона при изготовлении массивных строительных конструкций.

В [1–5] рассматриваются различные способы предотвращения снижения прочности глиноземистого цементного камня. Предлагается вводить в состав глиноземистого цемента твердые вяжущие (шлаки, метакаолин, ангидрит), растворимые соли (электролиты) с целью изменения состава продуктов гидратации цемента или установить технические параметры изготовления бетонов: температуру, усадку, твердение и т. д.

Высокая жаростойкость глиноземистых цементов объясняется тем, что образующиеся при их твердении гидроалюминаты имеют устойчивую слоистую структуру. Кристаллохимическая вода из таких слоистых гидроалюминатов удаляется медленно, без разрушения кристаллов и снижения прочности.

Следует отметить, что, несмотря на высокую стоимость глиноземистого цемента, его дефицит и недостаточную изученность особенностей твердения в присутствии различных по химической природе добавок, интерес к его использованию в качестве строительного огнезащитного материала только увеличивается.

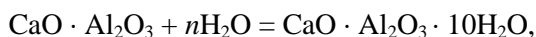
Поэтому получение новых данных о влиянии различных добавок также важно. Одной из перспективных добавок, регулирующих процессы гидратации, схватывания и твердения бетонов, является цитрат натрия, который успешно использовался ранее при изготовлении бетонных смесей на основе портландцемента [6, 7].

Цель данной работы – исследование процессов гидратации, схватывания и твердения модифицированного цитратом натрия глиноземистого цементного раствора.

Результаты исследований и их обсуждение

Для достижения поставленной цели в качестве основного компонента цементного раствора использовали глиноземистый цемент GORKAL 40 производства цементного завода г. Горка (Польша) и цитрат натрия, применение которого в портландцементном растворе изложено в [3, 4]. Составы растворных смесей готовили с учетом требований ГОСТ 28023–89. Добавку цитрата натрия вводили в воду затворения для ее полного растворения. При испытании растворных смесей определяли их пластические свойства по методу мини-конуса [8], сроки схватывания – с помощью прибора Вика (ГОСТ 310.3–76), предел прочности на сжатие цементного камня в возрасте 7 и 28 сут. – по ГОСТ 10180–90, водопоглощение образцов цементного камня – по ГОСТ 12730.3–78. Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры поверхности скола цементного камня без и с добавкой цитрата натрия после 28 сут. твердения проводили с помощью рогового электронного микроскопа LEO-1420.

Известно, что гидратация, последующий гидролиз и скорость твердения раствора глиноземистого цемента обусловлены взаимодействием составляющих его гидроалюминаткальциевых соединений. Взаимодействие однокальциевого алюмината (СА) с водой затворения приводит к образованию гидратных соединений



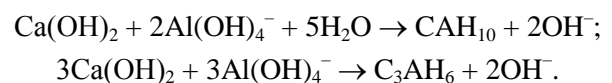
которые при температуре до 30 °С постепенно в присутствии ограниченного количества воды переходят в двухкальциевый гидроалюминат $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и выделяются в виде пластинчатых кристаллов, а также гелевидной массы, содержащей $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и аморфный гидроксид алюминия в основных формах:

$\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$, $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$. Устойчивость этих образований определяется различными факторами, в частности щелочностью ($\text{pH} = 7,0\text{--}11,6$), концентрацией и аморфностью гидроксидов алюминия, содержанием свободной воды в геле и т. д.

Гидратация минералов глиноземистого цемента сопровождается экстрагированием оксида кальция из структуры алюминатов в воду затворения, делая ее за счет взаимодействия $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ щелочной, с $\text{pH} = 10\text{--}11$. Степень экстрагирования CaO из структуры алюмината кальция зависит не только от минералогического состава цемента, фазовых превращений гидратов, но и от количества воды затворения. При этом процесс протекает с образованием неустойчивого пересыщенного раствора соединений кальция и алюминия, из которого со временем выделяется твердая фаза низкоосновного алюмината кальция.

Очевидно, что процесс пересыщения протекает в стесненных условиях гелевидной массы. Можно утверждать, что концентрация соединений кальция и алюминия в гелевидной массе является важным фактором, обуславливающим механизм схватывания и твердения алюмокальциевого вяжущего.

В [9] установлено, что определяющую роль в процессе конденсационного структурного образования в вяжущих алюмокальциевых системах играют катионы кальция, способные взаимодействовать с алюмосолями и участвовать в твердофазных реакциях путем катионного обмена со щелочными ионами алюминия по схеме:



Из пересыщенной алюмокальциевыми гидратами гелеобразной массы по достижении определенных условий вблизи и на поверхности цементных зерен выделяются новообразования, которые со временем стесняют рост кристаллов. Межпоровое пространство постепенно заполняется частицами гидратов, и цементное тесто теряет свою подвижность. На поверхности твердеющего тела при соприкосновении микрокристаллов образуются коагуляционные и кристаллизационные контакты.

Гидратация глиноземистого цемента – многоступенчатый процесс, включающий реакции

Таблица 1

взаимодействия воды затворения с клинкерным материалом, растворение продуктов гидролиза, создание насыщенных и пересыщенных гелевидных масс, выделение зародышей кристаллизации из пересыщенных растворов, их адсорбцию по поверхности кристаллических структур вяжущего материала и т. д. Наиболее эффективное средство воздействия на формирование цементного камня из глиноземистого цемента – электролиты, которые позволяют изменить процесс гидратации, вызвать образование низкоосновных гидроалюминатов кальция, изменить размер и форму кристаллов.

Механизм действия электролитов в системе взаимодействия глиноземистого цемента с водой затворения, скорее всего, состоит в интенсивном диспергирующем действии. Последнее вызывает ускорение гидратации поверхности клинкерных алюмокальциевых частиц. Механизм действия добавок электролитов заключается в изменении растворимости продуктов гидратации и гидролиза CA и CA_2 в вяжущем. К факторам, увеличивающим скорость гидратации как портландцемента, так и глиноземистого цемента, относятся и добавки, повышающие растворимость минералов клинкера или способствующие выводу продуктов гидратации из зоны реакции. К таким добавкам следует отнести цитрат натрия.

Установлено, что добавка цитрата натрия в воду затворения увеличивает гидратацию как портландцемента, так и глиноземистого цемента. Процесс увеличения скорости гидратации цемента является следствием деструкции поверхностных образований и исключения эффекта торможения скорости гидратации и гидролиза продуктов взаимодействия клинкерного материала с водой затворения. При затворении глиноземистого цемента с водой, содержащей цитрат натрия, последний взаимодействует с продуктами гидратации цемента – гидроксидами алюминия и кальция. Этот процесс с повышением концентрации цитрата натрия до 10 % в воде затворения сопровождается увеличением щелочности смеси рН с 11,6 до 12,4 и скорости гидратации глиноземистого цемента. Добавка в систему цементного раствора с $V/C = 0,3$ цитрата натрия в количестве 1–15 % по отношению к массе цемента оказывает существенное влияние не только на процесс разжижения раствора, но и на сокращение времени схватывания и твердения всей цементной массы (табл. 1).

| Концентрация цитрата натрия, % от массы цемента ($V/C = 0,3$) | Распыль мини-конуса, мм | Время схватывания цементного раствора, мин | |
|---|-------------------------|--|-------|
| | | Начало | Конец |
| – | 40 | 320 | 425 |
| 1 | 120 | 40 | 65 |
| 2 | 130 | 28 | 45 |
| 4 | 132 | 12 | 35 |
| 6 | 133 | 10 | 20 |
| 10 | 132 | 15 | 28 |
| 15 | 130 | 35 | 55 |

Как видно из табл. 1, максимальное пластифицирующее действие добавки цитрата натрия в растворной цементной смеси достигается при концентрации 2 % по отношению к массе цемента при $V/C = 0,3$ и затем практически не меняется с ее увеличением до 15 %. Введение добавки цитрата натрия в растворную смесь оказывает на нее пластифицирующее действие, что позволяет снизить водоцементное соотношение с 0,30 до 0,25. Сроки схватывания растворных смесей существенно зависят от концентрации цитрата натрия в них. Начало схватывания цементной массы без цитрата натрия составляет 320 мин, а конец схватывания 425 мин. При введении в цементное тесто 2 и 6 % цитрата натрия (по отношению к массе цемента) начало схватывания соответственно составляет 28 и 10 мин, а конец схватывания 45 и 20 мин. Установлено, что присутствие в цементном тесте цитрата натрия через некоторое время вызывает интенсивное объемное поглощение влаги. Последнее определяется началом процесса схватывания цементного теста.

Прочность на сжатие цементного камня также зависит от концентрации цитрата натрия в цементной смеси (табл. 2). С увеличением концентрации цитрата натрия с 0 до 10 % в цементной смеси прочность цементного камня после его твердения в течение 7 и 28 сут. увеличивается соответственно с 19,4 и 23,2 МПа до 67,7 и 81,8 МПа, а затем уменьшается до 51,4 и 76,4 МПа соответственно при 15 % концентрации цитрата натрия.

Высокая скорость гидратации цемента в присутствии цитрата натрия способствует созданию пересыщенной жидкой фазы, приводящей к формированию центров кристаллических новообразований, появлению прочного кристаллического каркаса структуры, быстрому заполнению его пор гелеобразными продуктами

ми. Это подтверждается данными, полученными при изучении водопоглощения образцов цементного камня без и с добавкой цитрата натрия. Как видно из результатов, представленных в табл. 2, водопоглощение цементного камня по сравнению с контрольным образцом уменьшается с увеличением концентрации цитрата натрия в цементной смеси.

Таблица 2

| Концентрация цитрата натрия, % от массы цемента | В/Ц | Прочность цементного камня, МПа, в возрасте, сут. | | Водопоглощение, % |
|---|------|---|------|-------------------|
| | | 7 | 28 | |
| – | 0,30 | 19,4 | 23,2 | 4,6 |
| 1 | 0,25 | 30,4 | 38,4 | 4,5 |
| 2 | 0,25 | 35,4 | 41,6 | 3,8 |
| 4 | 0,25 | 47,6 | 58,2 | 2,9 |
| 6 | 0,25 | 58,6 | 67,4 | 0,9 |
| 10 | 0,25 | 67,7 | 81,8 | 0,7 |
| 15 | 0,25 | 51,4 | 76,4 | 0,8 |

Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры поверхности скола цементного камня без и с добавкой цитрата натрия в количестве 6 % от массы цемента показало, что при добавлении цитрата натрия

в цементную массу наблюдается снижение пористости цементного камня (рис. 1).

Анализ структуры поверхности затвердевшего цементного камня (рис. 1) дает основание утверждать, что введение цитрата натрия в воду затворения глиноземистого цемента обеспечивает уплотнение цементного камня. При этом формируется блочная структура с плотной упаковкой. Последнее обусловлено тем, что под действием цитрата натрия достаточно быстро образуется гелеобразная масса, которая заполняет межпоровое пространство. При соприкосновении субмикроструктур образуются коагуляционные и кристаллизационные контакты [10], и цементное тесто теряет свою подвижность. Высокое пересыщение жидкой фазы обуславливает образование кристаллизационных контактов и срастание частиц. Данный процесс приводит к созданию каркаса кристаллизационной структуры, ее обрастанию и объемному наполнению гелевым продуктом. Кроме того, этот процесс регулируется скоростью образования в объеме цементного раствора гелевой массы, способной при определенных условиях быстро схватываться и твердеть.

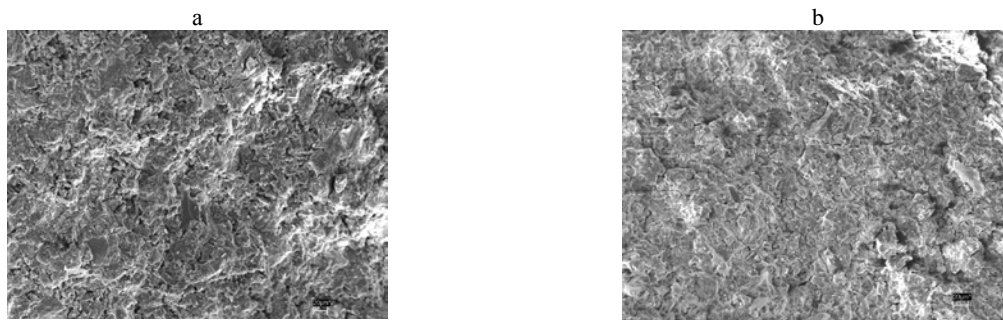


Рис. 1. Микроструктура поверхности скола цементного камня: а – не содержащего цитрата натрия; б – содержащего 6 % цитрата натрия

Fig. 1. Cleavage surface microstructure of cement stone: a – without sodium citrate; b – with 6 % of sodium citrate

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что цитрат натрия, введенный в состав раствора глиноземистого цемента, позволяет управлять процессом гидратации, гидролиза, схватывания и твердения цементной массы. Очевидно, что упрочнение цементного камня в первый период твердения обусловлено появлением новообразований, ростом их кристаллов, увеличением количества контактов срастания кристаллов с образованием сростков, уплотняющихся в единый каркас. Прочность

структуры цементного камня определяется степенью гидратации исходных клинкерных материалов. Чем больше степень гидратации цемента за один и тот же период, тем выше степень пересыщения жидкой фазы.

2. Высокая начальная скорость гидратации, гидролиза при растворении зерен цемента способствует созданию пересыщенной жидкой фазы, приводящей к образованию центров кристаллизации новообразований, появлению прочного кристаллического каркаса структуры, быстрому наполнению ячеек каркаса гелеоб-

разным продуктом. Высокая степень гидратации глиноземистого цемента в присутствии цитрата натрия обеспечивает низкую пористость и водопоглощение цементного камня и соответственно высокую его прочность на сжатие во все сроки твердения.

3. Введение в состав цементного теста цитрата натрия, который связывает ионы кальция в малорастворимый цитрат кальция, способствует предотвращению перекристаллизации гидроалюминатов и увеличению плавного нарастания прочности на сжатие цементного камня с возрастанием в цементной смеси концентрации цитрата натрия до 10 % от массы цемента. Можно предположить, что вывод из жидкой фазы гидратированного цемента ионов Ca^{+2} путем связывания их цитратом натрия в малорастворимые соли сдвигает равновесие в цементной системе в сторону растворения цементных зерен. В этом проявляется ускоряющее действие цитрата натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецова, Т. В. Глиноземистые цементы / Т. В. Кузнецова, Й. Талабер. М.: Стройиздат, 1988. 266 с.
2. Плотников, В. В. Вяжущее на основе глиноземистого цемента и активных минеральных добавок для общестроительных целей / В. В. Плотников, Ю. Р. Кривобородов, А. В. Болтунов. Брянск: Брянский технол. ин-т, 2002. С. 39–43.
3. Кравченко, И. В. Глиноземистый цемент / И. В. Кравченко. М.: Госстройиздат, 1960. 175 с.
4. Robson, T. D. High Alumina Cements and Concretes / T. D. Robson. New York: John Wiley & Sons, 1962. 263 p.
5. Талабер, Й. Глиноземистый цемент / Й. Талабер // Труды VI Междунар. конгресса по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т. 3. С. 140–148.
6. Продление срока годности растворных смесей / С. Н. Леонович [и др.] // Строительные материалы. 2012. № 10. С. 74–77.
7. Способ получения ускорителя твердения для бетонов и строительных растворов: пат. 18077 Респ. Беларусь: МПК С04В 103/14, С04В 24/04 / В. П. Савенко, Г. Л. Щукин, С. Н. Леонович [и др.]; дата публ.: 30.04.2014.
8. Иванов, Ф. М. Добавки в бетон и перспективы применения суперпластификаторов / Ф. М. Иванов // Бетоны с эффективными суперпластификаторами: сб. статей. М.: НИИЖБ, 1979. С. 6–21.
9. Кривобородов, Ю. Р. Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента / Ю. Р. Кривобородов, А. А. Бойко // Техника и технология силикатов. 2011. № 4. С. 14–16.

10. Гидратационно-дегидратационный процесс получения искусственного камня на основе щелочных алюмосиликатных связок / П. В. Кривенко [и др.] // Цемент. 1993. № 3. С. 39–40.

Поступила 13.01.2016

Подписана в печать 14.03.2016

Опубликована онлайн 28.07.2016

REFERENCES

1. Kuznetsova T. V., Talaber J. (1988) *Aluminous Cements*. Moscow, Stroyizdat. 266 (in Russian).
2. Plotnikov V. V., Krivoborodov Yu. R., Boltunov A. V. (2002) *Binder on the Basis of Aluminous Cement and Active Mineral Additives for General Construction Purposes*. Bryansk: Bryansk Technological Institute, 39–43 (in Russian).
3. Kravchenko I. V. (1960) *Aluminous Cement*. Moscow, Gosstroyizdat. 175 (in Russian).
4. Robson T. D. (1962) *High Alumina Cements and Concretes*. New York, John Wiley & Sons. 263.
5. Talaber J. (1976) Aluminous Cement. *Trudy VI Mezhdunarodnogo Kongressa po Khimii Cementsa. T. 3.* [Proceedings of the 6th International Congress on Chemistry of Cement. Vol. 3]. Moscow, Stroiizdat, 140–148 (in Russian).
6. Leonovich S. N., Sviridov D. V., Belanovich A. L., Shchukin G. L., Savenko V. P., Karpushenkov S. A., (2012) Extension of Expiry Date for Mortar Mixes. *Stroitelnye Materialy* [Construction Materials], (10), 74–77 (in Russian).
7. Savenko V. P., Shchukin G. L., Leonovich S. N. Sviridov D. V., Belanovich A. L., Radiukevich P. I., Karpushenkov S. A. (2012) Method for Obtaining Concrete and Mortar Hardener. Patent of the Republic of Belarus No 18077 (in Russian).
8. Ivanov F. M. (1979) Concrete Additives and Prospects for Application of Superplasticizers. *Betony s Effektivnymi Superplastifikatorami. Sb. Statei* [Concrete with Efficient Super-Plasticizers. Collection of Papers], Moscow, NIIZhB, 6–21 (in Russian).
9. Krivoborodov Yu. R., Boyko A. A. (2011) Influence of Mineral Additives on Hydration of Aluminous Cement. *Tekhnika i Tekhnologia Silikatov* [Equipment and Technology of Silicates], (4), 14–16 (in Russian).
10. Krivenko P. V., Skurchinskaia Zh. V., Demianova L. E., Bobunova E. G. (1993) Hydration and Dehydration Process for Obtaining an Artificial Stone on the Basis of Alkaline and Alumino-Silicate Binders. *Tsement* [Cement], (3), 39–40 (in Russian).

Received: 13.01.2016

Accepted: 14.03.2016

Published online: 28.07.2016