

УДК 691.32.022: 620.17

# СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОФОБИЗАТОРА

*STRUCTURAL FORMATION  
OF FINE-PARTICLE CEMENT-CONTAINING  
SYSTEMS IN THE PRESENCE  
OF OIL-WETTING AGENT*

*В статье приведены результаты исследования особенностей формирования кристаллических структур бетонов в присутствии гидрофобизатора олеата аммония, гидрофилизатора оксипропилированного нонилфенола, а также продукта взаимодействия  $Si(OH)_4$  с глицерином, обеспечивающего ускоренное твердение материала.*

*The article describes the results of studying specifics of concrete crystalline structures formation in the presence of ammonium aleate oil-wetting agent, oxyethylized nonylphenol, as well as the interaction product of  $Si(OH)_4$  with glycerin, providing accelerated hardening of material.*

## ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что процесс взаимодействия цемента с водой затворения 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 гидросилика-

тов и продуктов образования в перенасыщенных растворах вокруг зерен цемента квазиструктур, например портландита.

Естественно, скорость взаимодействия воды затворения 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., которые приводят к ускорению или замедлению гидратации и последующему гидролизу 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, кинетических характеристик 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.

**С.Н. Леонович,**

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология строительного производства» Белорусского национального технического университета, г. Минск, Беларусь

**Г.Л. Шукин,**

кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Белорусского государственного университета, г. Минск, Беларусь

**А.Л. Беланович,**

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Белорусского государственного университета, г. Минск, Беларусь

**В.П. Савенко,**

научный сотрудник Белорусского государственного университета, г. Минск, Беларусь

**А.И. Пелюшкевич,**

магистр технических наук, ассистент кафедры «Технология строительного производства» Белорусского национального технического университета, г. Минск, Беларусь

Можно предположить, что в этот период очень важно влияние разных факторов (температуры, водоцементного соотношения, химического состава и количества добавки, метода 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  $C_3S$  представляет собой соединение состава  $3CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ , в котором соотношение  $CaO:SiO_2=3$ . Этот высокоосновной гидросиликат кальция за счет дальнейшего взаимодействия с водой гидролизуется до двухосновного гидросиликата  $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$  и  $Ca(OH)_2$ . 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  $C_3S$  в присутствии  $Ca(OH)_2$  или  $NaOH$  замедляется, а ускоряется в присутствии  $CaCl_2$ , способных взаимодействовать с продуктами гидролиза гидросиликатов. К таким добавкам относятся не только электролиты: галогениды, сульфаты, нитраты и т.д., но и органические вещества: сахароза [4], глицерин [5] и др.

Именно избыток ионов  $H^+$ , которые образуются при гидролизе солей, например  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Fe(NO_3)_3$  и т.д., сдерживают образование квазиструктур  $Ca(OH)_2$  у поверхности зерен цемента. Сахар и глицерин за счет образования растворимых сахаратов и глицератов уводят из зоны реакции гидролиза часть  $Ca(OH)_2$ , чем ускоряют процесс гидролиза, дальнейшей гидратации  $C_3S$  и создают условия для образования низкоосновных гидросиликатов кальция с соотношением  $CaO:SiO_2=0,8-1,5$ .

Целью данного исследования является изучение некоторых особенностей формирования кристаллических структур бетонов в присутствии гидрофобизатора олеата аммония, гидрофилизатора оксиэтилированного нонилфенола, а также добавки продукта взаимодействия  $Si(OH)_4$  с глицерином, обеспечивающего 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 шлефзерно М20 – 52,1; 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 оксиэтилированного нонилфенола, снижают время схватывания смеси только на 5%-6%.

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

Экспериментально установлено, что при концентрации добавки продукта взаимодействия кремниевой кислоты с глицерином 1,0% от массы цемента время схватывания цементно-песчаной смеси, содержащей гидрофобизатор и гидрофилизатор, с  $V/D=0,32$  сопоставимо со временем схватывания смеси без добавок с  $V/D=0,47$  и составило в среднем 3,1-3,5 часов.

Следует отметить, что в воде затворения добавка кремниевой кислоты в глицерине, представляющая собой прозрачную мазеобразную массу, распадается на гель кремниевой кислоты с усредненным размером аморфных частиц 10-20 мкм и глицерин.

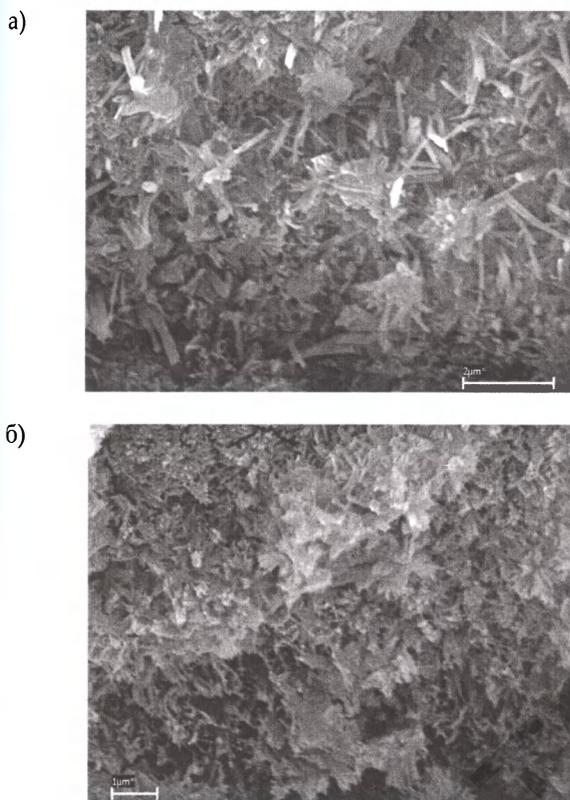
Установлено, что введение в цементно-песчаную смесь, не содержащую поверхностно-активных веществ, 1,0% добавки продукта взаимодействия кремниевой кислоты с глицерином уменьшает время схватывания смеси в 2-2,5 раза. Введение в эту же цементно-песчаную смесь 0,5% олеата аммония, который обеспечивает объемную 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. 1а), 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. 1б).



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

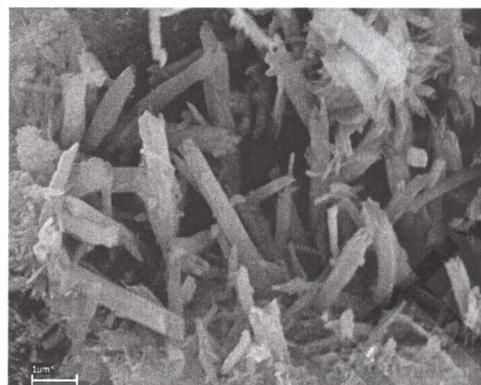
**Рисунок 1 - Поверхность скола образцов**

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.

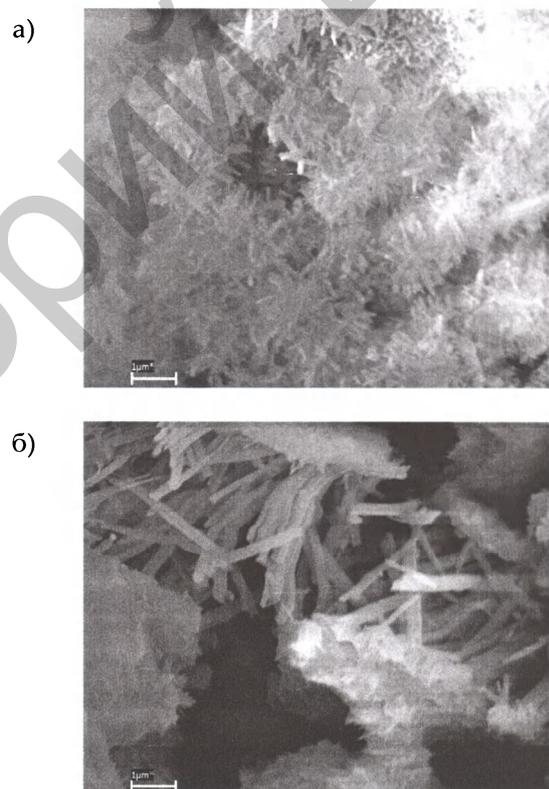
В то же время на отдельных участках скола обнаруживаются места с четким проявлением кристаллических структур (рис. 2).

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

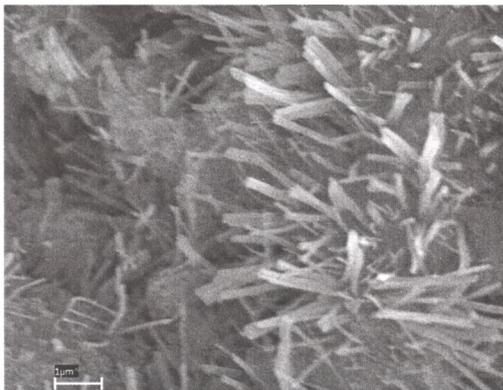


**Рисунок 3 - Запассивированные (а) и незапассивированные (б) участки поверхности скола образцов, содержащих 0,5% олеата аммония и 0,1% нонилфенола**

Из рисунка 3 следует, что наличие в цементно-песчаной смеси гидрофилизатора нонилфенола не обеспечивает равномерного распределения в объеме гидрофобизатора олеата аммония, а незапассивированные олеатом кальция участки скола бетона сильно обводняются избытком в этом про-

странстве 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).



**Рисунок 4 - Поверхность скола образца, содержащего 0,18% оксиэтилированного нонилфенола**

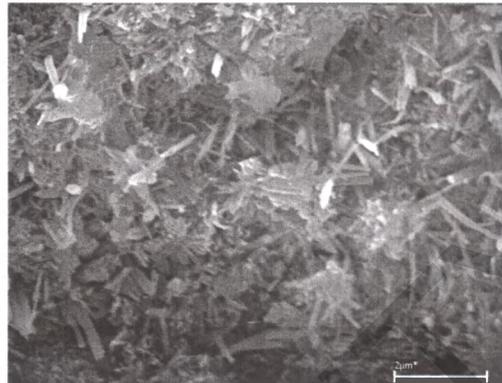
Отсутствие научного принципа подбора поверхностно-активных веществ для дисперсных цементных систем затрудняет трактовку механизма действия оксиэтилированного нонилфенола на процессы гидратации, схватывания и твердения цементно-песчаной смеси.

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

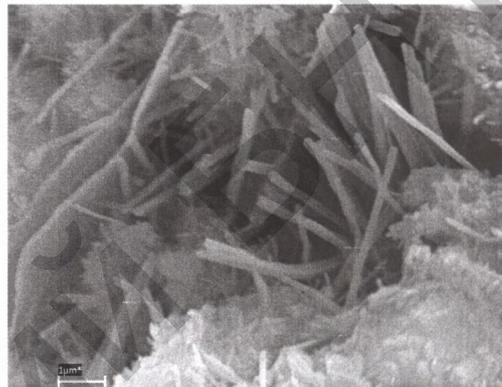
Наблюдаемый эффект, по-видимому, обусловлен тем, что наличие в цементно-песчаной смеси ультрадисперсной гелеобразной кремниевой кислоты вызывает не только увеличение скорости гидратации поверхности цемента, но и последующего ускорения гидролиза продуктов взаимодействия  $C_3S$  с водой. Это ускорение можно объяснить развитием процесса взаимодействия кремниевой кислоты с одним из продуктов гидролиза высокоосновного силиката кальция –  $Ca(OH)_2$ .

На рисунке 5 приведены снимки поверхности скола образца, полученные без добавки и с 1,0% добавки продукта взаимодействия кремниевой кислоты с глицерином.

а)



б)



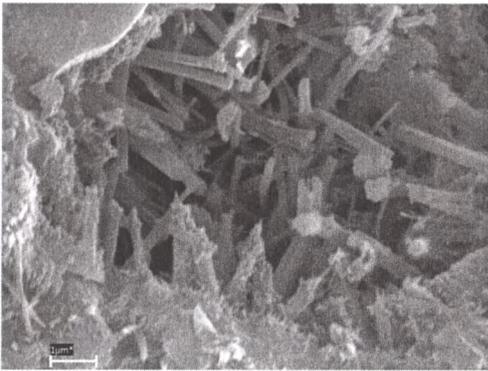
**а - без добавок; б - с 1,0% добавки кремниевой кислоты с глицерином**

**Рисунок 5 - Поверхность скола образцов**

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

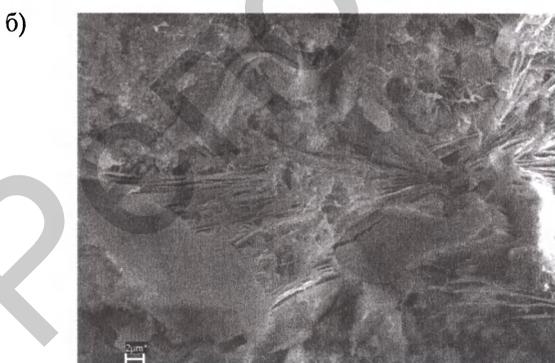
Наиболее ярко проявляется влияние этой добавки на структуру поверхности скола образца, содержащего ее в количестве 1,0% от массы цемента, а также 0,5% олеата аммония и 0,18% нонилфенола, обеспечивающих соответственно объемную гидрофобизацию и разжижение цементно-песчаной смеси. На поверхности скола проявляются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

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



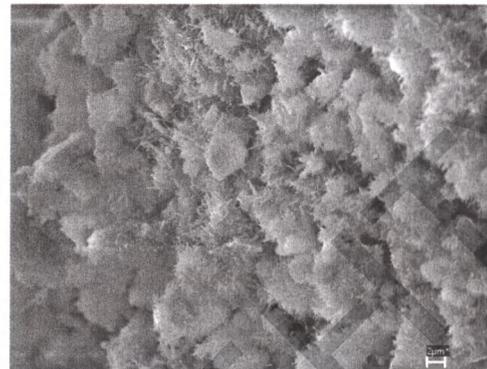
**Рисунок 6 - Поверхность скола образца, содержащего 1,0% кремниевой кислоты с глицерином, 0,5% олеата аммония и 0,18% нонилфенола**

На поверхности скола образцов четко проявляются в виде волокон очаги роста нитевидных кристаллов низкоосновных силикатов кальция, полученных, по-видимому, за счет взаимодействия кремниевой кислоты  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , который присутствует на поверхности кристаллических структур как продукт гидролиза гидросиликатов  $\text{Ca}_3\text{S}$ .



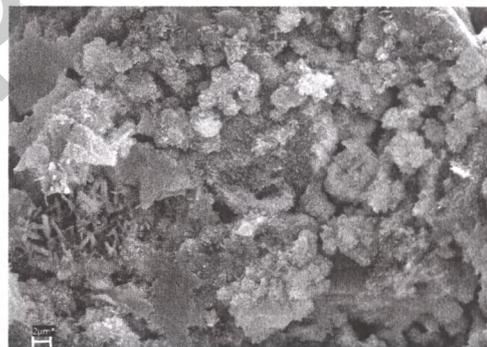
**а - с добавкой 0,5% олеата аммония, 0,18% нонилфенола и 1,0% кремниевой кислоты; б - с добавкой 1,0% кремниевой кислоты с глицерином**

**Рисунок 7 - Поверхность скола образцов из цементно-песчаного раствора**



**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% оксиэтилированного нонилфенола, четко проявляются пористые образования гидросиликатов кальция и наблюдается усиление нитевидных кристаллических структур (в сравнении с рисунком 10).

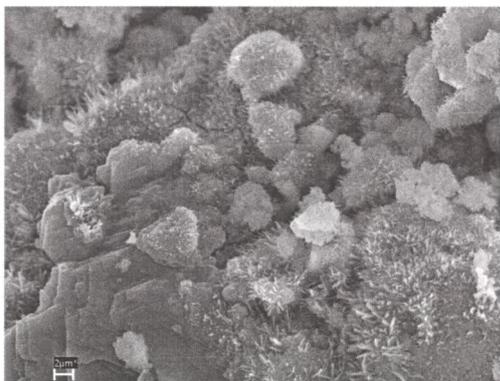


Рисунок 11 - Поверхность скола образца, в составе которого содержится 0,18% оксиэтилированного нонилфенола

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 которого вводились добавки, обеспечивающие объемную гидрофобизацию, пластификацию и ускоренное твердение образцов (таблица 1).

Определение прочности образцов из цементно-песчаного раствора проводилось согласно [8] на образцах-кубах 70,7x70,7x70,7 мм в возрасте 3, 7 и 28 суток (рис. 12).

Из приведенных выше данных следует, что кремниевая 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 введение олеата аммония, нонилфенола и продукта взаимодействия кремниевой 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 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 достаточно интенсивным ростом кристаллических структур.

Добавка в цементно-песчаную смесь, содержа-

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 кремниевой 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 кремниевой кислоты с глицерином 1,0%, В/Ц = 0,33	9,0	13,0	19,6

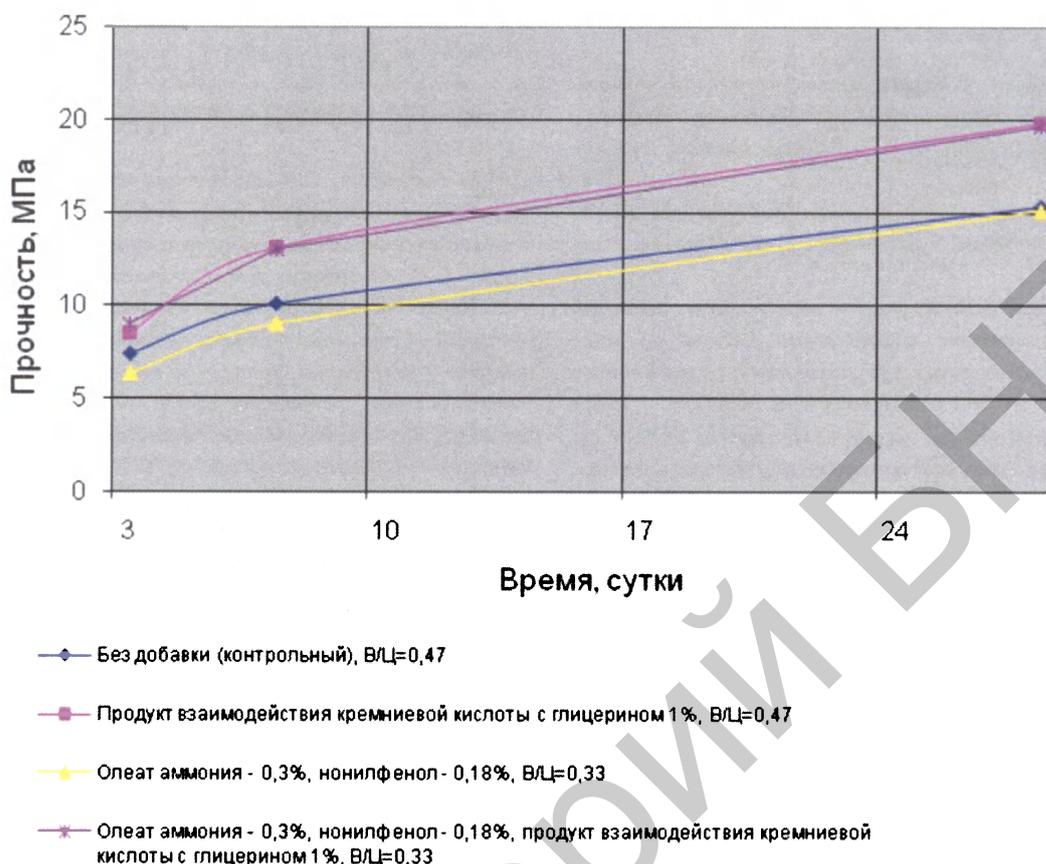


Рисунок 12 - Кинетика набора прочности образцов

щую олеат аммония, гидрофилизатора оксиэтилированного 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 В/Ц = 0,30-0,32.

Наблюдаемый эффект разжижения цементно-песчаной смеси, содержащей гидрофобизирующие и гидрофилизирующие ПАВ, 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 существенного влияния на скорость схватывания гидрофобизированной цементно-песчаной смеси не оказывает. Лишь добавка в цементно-песчаную смесь продукта взаимодействия кремниевой кислоты с глицерином позволяет значительно

уменьшить время ее схватывания. Наблюдаемое ускорение схватывания и твердения загидрофобизированной цементно-песчаной смеси в присутствии гелеобразной кремниевой кислоты и глицерина, по-видимому, обусловлено формированием на запассивированной поверхности цементного камня новых нитеобразных кристаллических структур. За образование таких структур отвечает процесс взаимодействия гелеобразной кремниевой кислоты с глицератом кальция, продуктами гидратации и последующего гидролиза высокоосновного силиката –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . 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).

### Литература

1. Ильяхин, В.В. Гидросиликаты кальция: синтез монокристаллов и кристаллохимия: научное

издание / В.В. Ильюхин [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 трех-кальцевого силикатов в разбавленных суспензиях / Е.П. Андреева [и др.] // Коллоидный журнал. - 1980. - Т. 42. - № 1. - С. 3-10.

5. Способ приготовления бетонной смеси: а.с. 624896 СССР, МКИ С 04 В 13/24, С 04 В 15/00 / И.Г. Гранковский, Г.П. Бойко, А.Д. Зарудная, Г.П. Нечипор. - Опубл. 25.09.78 г. Бюл. изобр. № 35.

6. Леонович, С.Н. Особенности объемной гидрофобизации бетонов / С.Н. Леонович, Г.Л. Щукин, А.А. 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 цементсодержащего теста композицией гидрофобизирующего и гидрофилизирующего ПАВ / С.Н. Леонович, А.И. Пелюшкевич, Г.Л. Щукин, А.А. Беланович // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь: сб. тр. XV Междунар. научн.-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 Госстроя СССР, 1986. - 22 с.