

Марко Ольга Юрьевна, магистр техн. наук, ассистент, ГУВПО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев (Беларусь)

Батяновский Эдуард Иванович, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой, «Белорусский национальный технический университет», г. Минск (Беларусь)

Olga Marko, Master in Engineering, assistant, Belarusian-Russian University, Mogilev (Belarus)

Eduard Batyanovsky, DSc in Engineering Science, Professor, Head of Department, Belarusian National Technical University, Minsk (Belarus)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ НАНОУГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ НА ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ ЦЕМЕНТА С ВОДОЙ

THEORETICAL ASPECTS OF INFLUENCE OF NANOCARBON CONTAINING ADDITIVE ON PRODUCTS OF REACT OF CEMENT WITH WATER

АННОТАЦИЯ

В материале статьи изложены результаты исследований влияния отечественной комплексной химической добавки («УКД-1»), содержащей структурированный углеродный наноматериал (УНМ) и характеризующейся совмещенным (ускоряющим твердение и пластифицирующим) эффектом, на продукты реакции цемента с водой. С использованием стандартизированных методик экспериментально выявлено отсутствие структурно-морфологических изменений в продуктах гидратации цемента под влиянием вещества добавки «УКД-1» и ее составляющих. Был осуществлен рентгенофазовый анализ проб затвердевшего цемента (цементного камня), и определено количество химически связанной цементом воды (ХСВ), что позволяет оценить степень

гидратации вяжущего. С целью выявления роли углеродного наноматериала (УНМ) исследовали пробы, включая «исходный цемент» (т.е. без добавок); пробы, содержащие ускоряющий компонент (1% Na_2SO_4 или СН); комплексную добавку (0,5% Na_2SO_4 + 0,5% СП), включающую оба эти компонента, но не содержащую УНМ, а также пробы с добавкой «УКД-1» (0,35% СП+0,6% СН+0,05% УНМ). Результаты исследований проб затвердевшего цементного камня, полученные на рентгеновском дифрактометре, свидетельствуют о том, что все эти пробы имеют идентичный «фазовый» минералогический состав. Отсутствие морфологических изменений в продуктах гидратации цемента подтверждает гипотезу о физической природе влияния вещества УНМ в добавке «УКД-1» на процессы взаимодействия цемента с водой затворения. Результаты исследований также свидетельствуют о более глубоком развитии процессов гидролиза-гидратации цемента в присутствии добавки «УКД-1». Следствием является рост плотности и прочности цементного камня, а на этой основе, следует ожидать, и цементного бетона.

ABSTRACT

The results of researches of influence of domestic complex chemical additive («UKD-1»), containing the structured carbon nanomaterial (CNM) characterized by the combined (the accelerating curing and plasticizer) effect on kinetics of curing of concrete in technology of monolithic concreting technology without warming up are expounded in the article. Standardized methods has revealed the absence of the structural-morphological changes in the products of cement hydration under the influence of substances additive «UKD-1» and its components. Was carried out x-ray phase analysis of samples of hardened cement (cement stone) and determine the number of chemically bound with cement water, which allows to estimate the degree of hydration of the binder. To identify the role of carbon nanomaterial, tested the samples, including the «original cement»; samples, containing the accelerating component (1% Na_2SO_4); complex additive (0,5% Na_2SO_4 + 0,5% SP), that includes both of these components, but not containing CNM, and

samples with the addition of «UKD-1» (0,35% SP+0,6% Na₂SO₄+0,05% CNM). The results of the research of hardened cement stone, held in the x-ray diffractometer suggests that all these samples have the same «phase» of the mineralogical composition. The lack of morphological changes in the hydration products of the cements confirms the hypothesis about the physical nature of the effect of a substance CNM in the additive «UKD-1» on the processes of interaction of cement with the mixing water. The research results also indicate a deeper development of the processes of hydrolysis of cement hydration in the presence of additive «UKD-1». The consequence is the increase in density and strength of cement stone, and on this basis, we should expect, and cement concrete.

Ключевые слова: комплексная химическая добавка, сульфат натрия, суперпластификатор, углеродный наноматериал, цемент, новообразования, фазовый состав, ускорение твердения.

Keywords: complex chemical additive, sodium sulfate, carbon nanomaterial, cement, new formation, phase composition, hardening acceleration.

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы снижения энергетических затрат в строительном производстве и повышения темпа строительства зданий с применением монолитного бетона и железобетона не теряют со временем своей актуальности.

Одним из технологических приемов решения этих задач является использование комплексных химических добавок в бетон, проявляющих эффект пластификации в сочетании с эффектом повышения темпа набора прочности, что обеспечивает ускорение оборота опалубок, а в итоге – повышение темпа, сокращение сроков строительства и энергетических затрат на его производство.

Приведенным критериям полностью отвечает новая химическая добавка «УКД-1», разработанная в Беларуси с использованием в составе отечественного углеродного наноматериала

(УНМ) и обладающая эффективным сочетанием пластифицирующе-ускоряющего воздействия на цементный бетон.

Предваряя исследование добавки «УКД-1» в бетоне, было необходимо оценить ее влияние на изменение свойств цемента, точнее – на процессы его взаимодействия с водой затворения, как на начальном этапе (свойства цементного теста (геля) – водопотребность (нормальная густота) и схватывание), так и в затвердевшем цементном камне. Наличие таких изменений требует пояснения причин, вызвавших их. В связи с этим потребовалось провести исследования проб затвердевшего цемента (цементного камня) для оценки возможных морфологических изменений в продуктах гидратации вяжущего под влиянием вещества УНМ, введенного в его состав с добавкой «УКД-1», которое может стать причиной таких изменений.

ОБЩАЯ МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования возможных структурно-морфологических изменений в продуктах гидратации цемента под влиянием вещества добавки «УКД-1» выполнили на пробах (12 шт.) цементного камня, полученных измельчением его до порошкообразного состояния после испытаний образцов (20x20x20 мм) на прочность (сжатие). В качестве вяжущего вещества использовали портландцемент ПЦ-500 Д-0 ОАО «Белорусский цементный завод» (г. Костюковичи) следующего минералогического состава: C_3S –58%, C_2S –20%, C_3A –7,3%, C_4AF –11,5%; с удельной поверхностью частиц $S_{уд} \approx 3210$ см²/г. Пробы цементного камня отбирали из составов, данные которых приведены в тексте и таблице 1. С целью оценки роли углеродного наноматериала (УНМ) пробы включали: «исходный цемент» (т.е. без добавок; № 1, № 6, № 11), содержащие ускоряющий компонент (1% Na_2SO_4 или СН; № 3, № 8 и № 13), а также комплексную добавку (0,5% Na_2SO_4 + 0,5% СП; № 5, № 10 и № 15), включающую оба эти компонента, но не содержащую УНМ, и содержащие добавку «УКД-1» (№ 16, № 17) с УНМ.

Составы цементного теста (цементного камня)

№ состава	Расходы, г (% от МЦ)			КНГ	ΔВ, г	Условия твердения	
	В	Ц	Добавка			НВУ	в воде
1	2	3	4	5	6	7	8
1	102	400	–	0,255	–	+	–
2	102	400	1,0% СН	0,255	–	+	–
3	102	400	0,5% СН	0,255	–	+	–
4	80	400	0,5% СП	0,200	22	+	–
5	80	400	0,5% СН + 0,5% СП	0,200	22	+	–
6*	102	400	–	0,255	–	+	–
7*	102	400	1,0% СН	0,255	–	+	–
8*	102	400	0,5% СН	0,255	–	+	–
9*	80	400	0,5% СП	0,200	22	+	–
10*	80	400	0,5% СН + 0,5% СП	0,200	22	+	–
11*	102	400	–	0,255	–	–	+
12*	102	400	1,0% СН	0,255	–	–	+
13*	102	400	0,5% СН	0,255	–	–	+
14*	80	400	0,5% СП	0,200	22	–	+
15*	80	400	0,5% СН + 0,5% СП	0,200	22	–	+
16	84	400	1%УҚД-1	0,210	18	+	+
17	82	400	1%УҚД-1	0,205	20	+	+
18	82	400	1%УҚД-1	0,205	20	+	–
19	96	400	0,5%УҚД-1	0,240	6	+	–
20	88	400	0,75%УҚД-1	0,220	14	+	–
21	76	400	1,5%УҚД-1	0,190	26	+	–

Примечания:

- *с нагревом за 1,5 часа до температуры 50 °С и остыванием в пропарочном бачке (~ 22 ч);
- № 16–после хранения «УҚД-1» в течение года в помещении;
- №№ 17–21 ~ 45–60 сут. после изготовления «УҚД-1».

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

В исследованиях минералогического состава проб запись дифрактограмм проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 при $\text{Cu } \alpha$ -излучении; напряжение на трубке 30 кV, ток 15 мА.

Для исследования были использованы 9 проб цементов трех составов, твердевших в различных условиях (таблица 2).

Таблица 2

Пробы цементного камня и условия их твердения

Добавки	Условия твердения		
	нормально-влажностные условия	выдержка при $t = 50$ °C–1,5 часа, затем нормально-влажностные условия	выдержка при $t = 50$ °C–1,5 часа, затем твердение в воде
1	2	3	4
	№ проб		
Исходный цемент	1	6	11
«1% Na_2SO_4 »	3	8	13
«0,5% Na_2SO_4 + 0,5% С-3»	5	10	15
«1% УКД-1»	16, 17	-	-

Рентгенофазовыми исследованиями установлено, что все пробы цементов имеют идентичный минералогический состав (рисунки 1, 2; таблицы 3, 4; в тексте статьи приведены частично). На дифрактограммах всех проб имеются дифракционные отражения в рентгеновских спектрах, принадлежащие следующим фазам:

- алиту C_3S с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,304; 0,299; 0,277; 0,274; 0,261; 0,232; 0,218... \text{ нм}$;
- белиту $\beta\text{-C}_2\text{S}$ с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,305; 0,287; 0,281; 0,279; 0,274; 0,271; 0,260; 0,232... \text{ нм}$;
- трехкальциевому алюминату C_3A с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,305; 0,299; 0,278; 0,270; 0,220; 0,204... \text{ нм}$;

- четырехкальциевому алюмоферриту C_4AF с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,723; 0,270; 0,265; 0,217; 0,204 \dots$ нм;
- порتلандиту $Ca(OH)_2$ с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,493; 0,311; 0,263 \dots$ нм;
- эттрингиту $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,973; 0,561; 0,388 \dots$ нм.

Кроме вышеперечисленных минералов, в пробах содержатся следующие минералы:

- в пробах №№ 1, 5 – С-S-H (II) ($d/n = 0,98; 0,490; 0,307 \dots$ нм);
- в пробах №№ 1, 3, 5, 6, 13, 15 – гиллебрандит C_2SH ($d/n = 0,490; 0,313; 0,293 \dots$ нм);
- в пробах №№ 1, 3, 5, 6, 8, 10, 11, 15 – риверсайдит $C_2S_2H_3$ ($d/n = 0,306; 0,298; 0,279 \dots$ нм);
- в пробах №№ 1, 17 – трехкальциевый алюминат C_3A с межплоскостными расстояниями ($d/n = 0,305; 0,283; 0,278; 0,270 \dots$ нм);
- в пробах №№ 5, 8 – гиrolит $C_2S_3H_2$ ($d/n = 0,96; 0,468; 0,336 \dots$ нм);
- в пробах №№ 6 и 11 – гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ($d/n = 0,756; 0,305; 0,286 \dots$ нм);
- в пробах №№ 5, 8 и 10 – полугидрат $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ ($d/n = 0,598; 0,298; 0,278 \dots$ нм);
- в пробе № 17 – гиrolит $C_2S_3H_2$ с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,96; 0,468; 0,336 \dots$ нм и гиллебрандит C_2SH с межплоскостными расстояниями ($d/n = 0,490; 0,334; 0,313 \dots$ нм).

На основании анализа данных, приведенных (частично) на рисунках 1, 2 и в таблицах 3, 4, можно сделать следующие выводы.

В рентгеновских спектрах всех проб присутствуют дифракционные отражения исходных клинкерных минералов:

- алита (C_3S);
- белита (β - C_2S);
- трехкальциевого алюмината (C_3A);
- четырехкальциевого алюмоферрита (C_4AF).

Причем интенсивность этих отражений уменьшается в пробах без добавок: «№ 1» > «№ 6» > «№ 11»; с добавкой «1% Na_2SO_4 »:

«№ 3» > «№ 8» > «№ 13», а в пробах с добавкой «0,5% Na₂SO₄ + 0,5% С-3»: «№ 10» > «№ 5» > «№ 15». Во всех составах наименьшее количество клинкерных минералов наблюдается при твердении образцов в воде (пробы №№ 11, 13, 15, 16, 18).

В пробах № 1 и № 17 присутствует трехкальциевый алюминат (C₃A). Причем его содержание в пробе с добавкой (№ 17) выше, чем в пробе без добавки (№ 1): «№ 17» > «№ 1».

В пробах № 6 и № 11 присутствует гипс, а в пробах №№ 5, 8, 10 – полугидрат.

Кроме исходных минералов, во всех пробах содержатся портландит (Са(ОН)₂) и эттрингит (C₃A · 3СаSO₄ · 32Н₂O). Максимальное количество портландита содержится в пробах №№ 11, 13, 15, которые твердели в воде («выдержка при t = 50 °С – 1,5 часа, затем твердение в воде»). Минимальное количество портландита содержится в пробах №№ 6, 8, 10 с режимом твердения: «выдержка при t = 50 °С – 1,5 часа, затем нормально-влажностные условия».

Портландит и эттрингит – не единственные продукты гидратации портландцемента. При гидратации C₃S и β-C₂S образуются гидросиликаты кальция – тоберморитовый гель C-S-H (II), который является основным связующим веществом в затвердевшем портландцементном тесте, а также гиллебрандит C₂SH, риверсайдит C₂S₂H₃ и гиролит C₂S₃H₂.

C-S-H (II) образуется только в исходном цементе без добавок (проба № 1) и исходном цементе с добавкой «0,5% Na₂SO₄ + 0,5% С-3» (проба № 5) при нормально-влажностных условиях твердения.

Риверсайдит C₂S₂H₃ присутствует во всех пробах, кроме пробы № 13 (исходный цемент с добавкой «1% Na₂SO₄», выдержка при t = 50 °С – 1,5 часа, затем твердение в воде). Причем наибольшее его количество содержится в пробах №№ 6, 8, 10, твердевших при следующих условиях: «выдержка при t = 50 °С – 1,5 часа, затем нормально-влажностные условия твердения».

Гиллебрандит C₂SH не образуется в пробах №№ 8, 10, 11.

В исходном цементе содержание гиллебрандита больше в пробе № 1 по сравнению с пробой № 6 («№ 1» > «№ 6»). В пробах с добавками наблюдается следующая закономерность содержания гиллебрандита:

- «1% Na₂SO₄»–«N^о 13» > «N^о 3»;
- «0,5% Na₂SO₄ + 0,5% C-3»–«N^о 15» > «N^о 5».

В пробе N^о 17 при гидратации C₃S и β-C₂S также образуются гиллебрандит C₂SH и гириолит C₂S₃H₂.

Гириолит C₂S₃H₂ присутствует только в пробах N^о 5 и N^о 8.

Таблица 3

Дифрактометрические характеристики пробы № 1 (исходный цемент, нормально-влажностные условия твердения)

Проба N ^о 1			Минералы								
			Ca(OH) ₂	β-C ₂ S	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ A· 3CaSO ₄ · 32H ₂ O	C-S-H (II)	C ₂ SH	C ₂ S ₃ H ₂
2θ _{max}	I _{max}	d	d								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
9.0390	14.6	9.776						9.73	9.8		
15.7480	7.8	5.623						5.61			5.52
17.9620	39.7	4.934	4.936						4.9	4.9	
23.0050	9.4	3.863						3.88			
28.6000	10.4	3.119	3.116			3.12				3.13	
29.0961	18.3	3.067		3.05		3.052			3.07		3.06
29.3435	44.0	3.041			3.039						
29.9080	7.2	2.985			2.973	2.993					2.989
30.7050	8.3	2.909								2.93	
30.9500	5.3	2.887		2.878							
31.9848	26.4	2.796		2.794				2.806	2.80	2.79	2.799
32.1316	37.2	2.784		2.785	2.776	2.787	2.77	2.773			
32.5017	58.3	2.753		2.748	2.744						
32.8470	9.9	2.725		2.732				2.714			2.709
33.2800	11.9	2.690								2.68	
34.0209	33.3	2.633	2.635				2.63				
34.2913	27.9	2.613		2.609	2.608			2.616			2.621
35.2210	2.7	2.546		2.546				2.564			2.525
36.6980	8.2	2.447		2.452			2.43	2.434		2.46	
38.6840	1.8	2.326		2.322	2.323						2.312

Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
39.3870	10.1	2.286		2.282		2.277					
41.0715	19.8	2.196		2.196	2.184	2.204	2.20	2.209	2.20		
41.5910	0.2	2.170		2.166	2.166		2.15	2.154			2.152
44.1010	4.6	2.052		2.05		2.04	2.04	2.062			2.062
45.7720	8.1	1.981		1.984	1.983	1.988		1.979			1.994
46.8380	16.1	1.938	1.935		1.938	1.94		1.94			1.94
47.0800	20.5	1.929					1.92				
47.4680	14.9	1.914		1.913		1.908					
49.9140	5.5	1.826		1.82	1.824	1.824	1.81	1.80	1.83		1.833
50.7380	14.7	1.798	1.799	1.791		1.799		1.75			1.803
51.6762	26.1	1.767		1.768	1.766	1.763		1.62			1.751
56.3860	14.5	1.631		1.635	1.629	1.627			1.62		1.647
62.3469	10.2	1.488	1.486		1.488	1.49					1.474
63.7250	2.8	1.459			1.459	1.462		1.45			1.453
64.1850	5.1	1.450				1.455	1.45				

Таблица 4 (Таблица 12 по результатам исследований)

Дифрактометрические характеристики пробы № 16 (цемент с добавкой «УКД-1», нормально-влажностные условия твердения)

Проба № 16			Минералы							
			Ca(OH) ₂	β-C ₂ S	C ₃ S	C ₄ AF	C ₃ A· 3CaSO ₄ · 32H ₂ O	C-S-H (II)	C ₂ S ₅ H	C ₂ S ₂ H ₃
2θ _{max}	I _{max}	d	d							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
9.0480	11.9	9.766					9.73	9.8		
15.7320	4.7	5.629					5.61	4.9		
17.9440	18.0	4.939	4.939				4.98			
22.9880	8.9	3.866					3.88		3.89	3.90
28.6420	5.9	3.114	3.116							
29.0110	7.7	3.075						3.07	3.06	3.06
29.3465	43.5	3.041		3.05	3.039					
29.7220	3.2	3.003					3.016			

Окончание таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
30.0610	7.5	2.970			2.973					2.979
30.9440	8.1	2.888		2.878						
31.9762	18.8	2.797		2.794			2.806	2.80	2.81	2.799
32.1106	21.4	2.785		2.785	2.776	2.77	2.77			
32.4605	32.1	2.756		2.748	2.744					
32.8350	4.6	2.725		2.718			2.714			
33.4910	9.8	2.674				2.67	2.68		2.689	
34.0319	24.3	2.632	2.635			2.63				2.621
34.2797	30.7	2.614		2.609	2.608		2.616		2.616	
36.0190	7.4	2.492					2.487		2.495	
36.7050	3.9	2.447	2.469	2.452		2.43	2.434			
39.3450	12.6	2.288		2.282						
41.1810	18.8	2.190		2.189	2.184	2.20	2.209	2.20		
43.0780	15.1	2.098		2.094			2.081	2.10		
44.5420	2.2	2.033							2.029	
47.1190	14.8	1.927	1.936	1.913	1.934	1.92			1.938	
48.4790	10.1	1.876				1.86				1.889
50.0150	11.4	1.822		1.82	1.824	1.81		1.83	1.827	1.833
50.7080	6.5	1.799	1.799	1.803			1.80			1.803
51.5719	17.8	1.771		1.768	1.766					
54.3070	6.2	1.688	1.69	1.696	1.689				1.675	
56.4670	5.6	1.628		1.627			1.62	1.62	1.633	1.614
62.3530	8.7	1.488	1.486		1.488					1.474

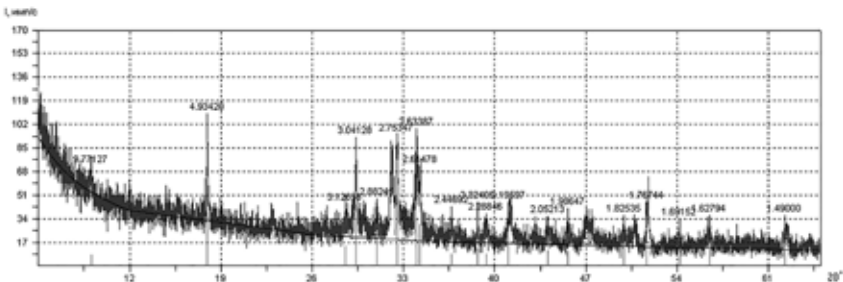


Рисунок 1. Дифрактограмма пробы № 1(исходный цемент, нормально-влажностные условия твердения)

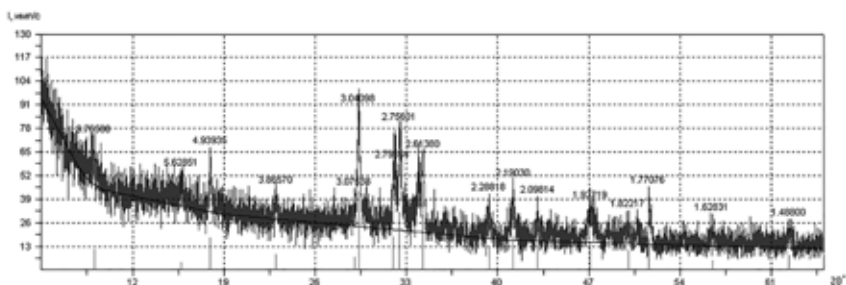


Рисунок 2. Дифрактограмма пробы № 16 (исходный цемент с добавкой «УКД-1», нормально-влажные условия твердения)

На основании анализа полученных данных можно сделать следующие выводы.

В рентгеновских спектрах всех проб присутствуют дифракционные отражения исходных клинкерных минералов: алита (C_3S); белита ($\beta-C_2S$); трехкальциевого алюмината (C_3A); и четырехкальциевого алюмоферрита (C_4AF). Причем интенсивность этих отражений уменьшается в пробах с добавками, что связано с их влиянием (углублением) гидролизно-гидратационных процессов в твердеющем цементном камне и уменьшением количества исходных клинкерных минералов. При этом во всех составах наименьшее количество клинкерных минералов наблюдается при твердении образцов в воде (пробы №№ 11–17), т.е. при наиболее благоприятных условиях для твердения цемента.

Кроме исходных минералов, во всех пробах содержатся портландит ($Ca(OH)_2$) и этtringит ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$). Максимальное количество портландита (как отражение углубления гидратации C_3S и C_2S) содержится в пробах №№ 11, 13, 15, которые твердели в воде (выдержка при $t = 50\text{ }^\circ\text{C}$ –1,5 часа, затем твердение в воде). Минимальное количество портландита содержится в пробах №№ 6, 8, 10 с режимом твердения: выдержка при $t = 50\text{ }^\circ\text{C}$ –1,5 часа, затем воздушно-сухие условия, отражая ухудшение условий гидратации цемента (в статье не приведены). Максимальное количество этtringита ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) и тоберморитового геля ($C-S-H(II)$), ксоротлента (C_2S_3H) и риверсайдита ($C_2S_5H_3$), гиллебрандита (C_2S_3H) и гиролита ($C_2S_3H_2$), т.е. соединений – продуктов реакций клинкерных минералов с водой,

содержится в пробах № 16 и № 17 (содержащих добавку «УКД-1»). В таблице 5 приведены минералы, образовавшиеся в исследуемых пробах в зависимости от условий твердения и вида добавок.

Таблица 5

Наличие минералов в исследуемых пробах в зависимости от условий твердения и вида добавок

№ пробы	Добавки	Наличие минералов в пробах при различных условиях твердения							
		C-S-H (II)	C ₂ SН	C ₂ S ₃ H ₂	C ₂ S ₂ H ₃	C ₃ A· 3CaSO ₄ · 32H ₂ O	Ca(OH) ₂	CaSO ₄ · 2H ₂ O	CaSO ₄ · 0,5H ₂ O
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		нормально-влажностные условия							
1	исходный цемент	+	+	-	+	+	+	-	-
3	«1% Na ₂ SO ₄ »	-	+	-	+	+	+	-	-
5	«0,5% Na ₂ SO ₄ + 0,5% СП»	+	+	+	+	+	+	-	+
16	«1% УКД-1»	+	-	-	+	+	+	-	-
17	«1% УКД-1»	+	+	+	+	+	+	-	-
		выдержка при t = 50 °С–1,5 часа, затем нормально-влажностные условия							
6	исходный цемент	-	+	-	+	+	+	+	-
8	«1% Na ₂ SO ₄ »	-	-	+	+	+	+	-	+
10	«0,5% Na ₂ SO ₄ + 0,5% СП»	-	-	-	+	+	+	-	+
		выдержка при t = 50 °С–1,5 часа, затем твердение в воде							
11	исходный цемент	-	-	-	+	+	+	+	-
13	«1% Na ₂ SO ₄ »	-	+	-	-	+	+	-	-
15	«0,5% Na ₂ SO ₄ + 0,5% СП»	-	+	-	+	+	+	-	-
16	«УКД-1»	+	-	-	+	+	+	-	-
17	«УКД-1»	+	+	+	+	+	+	-	-

Примечания:

1. № 16 – после хранения «УКД-1» в течение года в помещении;
2. № 17 – 45–60 сут. после изготовления «УКД-1».

Кроме приведенных нами данных, известны результаты дериватографического анализа (разложение проб затвердевшего цемента при нагреве от 90 до 1000 °С и более), которого в настоящем исследовании не проводили. Эти испытания цементного камня, содержащего аналогичные УНМ в своем составе, выполнены в БНТУ к настоящему времени, и их результаты отражены в открытой печати в источниках [1–3].

Обобщение полученных нами результатов рентгено-фазового анализа проб в сочетании с данными дериватографического анализа, результаты которого для цементного камня, содержащего углеродный наноматериал, приведены в указанных источниках, показывает следующее.

Во-первых, отсутствие химического взаимодействия углеродного наноматериала с продуктами гидролиза и гидратации клинкерных минералов, что подтверждается идентичностью фазового состава проб «чистого» цемента и содержащего добавку «УКД-1», а также выводами, сделанными в источниках [1–3] на основании дериватографии и рентгенофазового анализа проб цементного камня содержащего УНМ и без него. Во-вторых, наличие в комплексной добавке ускорителя твердения Na_2SO_4 способствует росту количества образующегося в цементном камне этрингита ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), гидрокристаллы которого в $\sim 2,86$ раза [4, 5] больше по объему, чем исходные составляющие его вещества, и способствуют уплотнению структуры на ранней стадии твердения цементного камня. И, в-третьих, снижение содержания (отражений) клинкерных минералов в пробах, содержащих добавку УКД-1, по сравнению с пробами без добавки и с добавками СП и СН, свидетельствует о более глубоком развитии процессов гидролиза-гидратации цемента в присутствии добавки «УКД-1». Результатом является рост плотности и прочности цементного камня, а на этой основе, следует ожидать, и цементного бетона.

С учетом изложенного мы считем обоснованным и придерживаемся вывода, сформулированного в источниках [6–8], о физической основе эффекта роста прочности цементного камня при введении в его состав ультрадисперсного УНМ. Обладая значительным потенциалом поверхности, частицы УНМ служат своеобразной «подложкой» (центрами кристаллизации) для ускоренного

формирования кристаллогидратных новообразований в твердеющем цементном камне. А трубчатые УНМ, характеризующиеся размерами поперечных сечений меньше размеров пор новообразований (пор геля) [4–6] и длиной, превышающей размеры образующихся гидрокристаллов, обеспечивают специфическое «наоармирование» формирующейся из них структуры цементного камня. Сочетание этих эффектов способствует повышению темпа роста и уровня прочности цементного камня и цементного бетона [3, 9, 10].

Этому выводу не противоречат данные, полученные при оценке количества химически связанной воды в пробах цементного камня без и содержащего добавку «УКД-1».

ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННАЯ ВОДА И СТЕПЕНЬ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА

Степень гидратации цемента (при прочих равных условиях) отражает глубину развития процесса гидратации вяжущего, т.е. его взаимодействия с водой, в результате которого формируется гидрокристаллические новообразования клинкерных минералов. Чем выше степень гидратации, тем больше образовалось кристаллогидратов и тем больше количество воды затворения перешло в химически связанное состояние. В этой взаимосвязи определение количества химически связанной воды (ХСВ) в пробах цементного камня позволяет ориентироваться и по степени гидратации вяжущего. По данным определения ХСВ в пробах «чистого» цемента и содержащего химические добавки (соблюдая принципы одинаковых условия приготовления, твердения и возраста) можно косвенно оценить роль добавок в развитии процессов гидратации и твердения вяжущего.

Степень гидратации цемента является количественным показателем развития процесса взаимодействия вяжущего с водой (физико-химических процессов) и представляет собой отношение массы гидративной части к исходной массе вяжущего. Известно множество методов оценки (определения) степени гидратации вяжущего (рентгенографический, термовесовой, калориметрический, химический, метод световой микроскопии и др.), но

наиболее простым и широко применяемым является метод ее определения по количеству гидратной или связанной воды (ХСВ или W), количество которой определяют прокаливанием предварительно высушенной при 105 ± 5 °С порошкообразной навески цементного камня:

$$W = \frac{(m - m_0)}{m_0} \cdot 100, \% \quad (1)$$

где m – навеска затвердевшего цементного камня, предварительно измельчен ная и высушенная до постоянной массы при температуре 105 ± 5 °С, г;

m_0 – то же после прокаливания, г.

Температура, при которой прокаливают навеску цементного камня, может быть в диапазоне от 600 °С до 900 °С. При установлении ХСВ в настоящих исследованиях прокаливали при 700 °С в течение 6 часов.

Определяя по приведенной методике количество гидратной воды в цементном камне, рассчитали степень гидратации вяжущего по формуле:

$$\alpha = \frac{W}{W_0} \cdot 100, \% \quad (2)$$

где W_0 – количество воды, которое связывается при полной гидратации вяжущего и принято на основании данных источника [5] 0,227, доли ед., или ~23% от массы вяжущего.

Пробы (возраст 28 суток) для определения количества химически связанной воды цементом отбирали после испытаний образцов (20x20x20 мм) цементного камня на сжатие из серий № 11 (чистый цемент), № 15 (с комплексной добавкой СН+СП) и № 17 (с добавкой «УКД-1») водного (наиболее благоприятного) твердения. Необходимо отметить, что при прочих равных условиях изготовления и твердения и одинаковой консистенции цементного теста начальное водосодержание было различным. Коэффициент нормальной густоты (водоцементное отношение теста нормальной густоты) теста без добавок: $K_{нГ} \sim 0,255$, доли ед.; с добавкой

0,5% СН + 0,5% СП, а также с 1% «УКД-1» он был равен: $K_{нг} \sim 0,200$ и $\sim 0,205$, доли ед. соответственно.

В таблице 6 приведены данные, отражающие результаты этих экспериментов, из которых можно сделать выводы, что введение в цементное тесто использованных в данном случае комплексных добавок способствовало увеличению количества химически связанной цементом воды и степени его гидратации. Общая тенденция роста степени гидратации цемента коррелирует с ростом прочности образцов цементного камня, из которых были отобраны пробы для оценки количества ХСВ. Необходимо отметить, что абсолютный прирост степени гидратации цемента с добавками невелик. Очевидно, это связано с общеизвестным постулатом о взаимосвязи степени гидратации цемента с количеством воды затворения: чем меньше водоцементное отношение ($ВЦ \leq 0,4$), тем ниже степень гидратации цемента при прочих равных условиях [5, 7, 8, 11–14]. В нашем случае водоцементное отношение цементного камня с добавками было существенно ниже, чем без добавок. Кроме этого, средняя плотность цементного камня в перерасчете на 1 м^3 различалась: $\rho_{без\ доб.}^{cp} \sim 2160 \text{ кг/м}^3$; $\rho_{доб.}^{cp} \sim 2240 \text{ кг/м}^3$, т.е. условия развития реакций цемента с водой во втором случае были стеснены.

Таблица 6

**Количество химически связанной воды в пробах
и степень гидратации цемента**

Номер состава по таблице 3.3, вид добавки	№ пробы	Количество химически связанной воды цементом, %	Степень гидратации цемента, α , %
1	2	3	4
№ 11 без добавки	1	15,4	–
	2	14,6	–
	3	15,3	–
	среднее	15,1	66,52
№ 15 0,5% СН + 0,5% СП	1	15,2	–
	2	16,0	–
	3	15,1	–
	среднее	15,43	67,99

1	2	3	4
№ 17 «1% «УКД-1»	1	16,1	–
	2	15,4	–
	3	15,7	–
	среднее	15,73	69,31

Вместе с тем, выявлен рост степени гидратации цемента с углеродосодержащей добавкой «УКД-1» по сравнению с комплексной на: $(69,31-67,99):67,99 \cdot 100 \sim 2\%$ и по сравнению с цементом без добавок на: $(69,31-66,52):66,52 \cdot 100 \sim 4,2\%$. В сочетании с большей плотностью цементного камня возросшая степень гидратации цемента явилась основой для роста его прочности, зафиксированной экспериментальными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты экспериментальных исследований свойств цемента и цементного камня под влиянием добавки «УКД-1» и составляющих ее компонентов позволяют сделать следующие выводы.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы проб цементного камня без добавки (чистоклинкерный цемент) и с 1% «УКД-1» показали идентичность продуктов гидратации вяжущего в обоих случаях. Но в пробах с добавкой «УКД-1» содержание исходных клинкерных минералов (в частности, C_3S и C_2A) было меньше, что свидетельствует о более глубоком развитии процесса гидратации в присутствии этой добавки.

Отсутствие морфологических изменений в продуктах гидратации цемента подтверждает гипотезу о физической природе влияния вещества добавки «УКД-1» на процессы взаимодействия цемента с водой затворения.

Оценка изменений в количестве химически связанной цементом воды и рост ($\geq 4\%$) степени его гидратации в присутствии добавки «УКД-1» подтверждает вывод о более глубоком развитии реакций вяжущего с водой за счет катализирующего действия ускоряющих компонентов этой добавки – углеродного

наноматериала и сульфата натрия. Эти данные дополняют и подтверждают результаты рентгенофазового анализа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Жданок, С. А. Нанотехнологии в строительном материаловедении: реальность и перспективы / С. А. Жданок, Б. М. Хрусталева, Э. И. Батяновский, С. Н. Леонович // Вестник БНТУ. – 2009. – № 3. – С. 5-22.
2. Батяновский, Э. И. Влияние углеродных наноматериалов на свойства цемента / Э. И. Батяновский, П. В. Рябчиков, В. Д. Якимович // XVI Межд. науч.-метод. семинар / Под общ. Ред. П.С. Пойты, В.В. Тура. – Брест: БрГТУ, 2009. – Ч. 2. – С. 136.
3. Батяновский, Э. И. Влияние углеродных наноматериалов на свойства цемента и цементного камня / Э. И. Батяновский, А. В. Крауклис, Петр П. Самцов, П. В. Рябчиков, Павел П. Самцов. // Строительная наука и техника. – 2010. – № 1-2(28-29). – С. 3-10.
4. Рояк, С. М. Специальные цементы / С.М. Рояк., Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1969. – 278 с.
5. Тейлор, К. Химия цемента / К. Тейлор. – Перевод с английского. – М.: МИР, 1986. – С. 174-276; 300-319; 418-429.
6. Шейкин, А. Е. Структура и свойства цементных бетонов / А. Е. Шейкин, Ю. В. Чеховский, М. И. Бруссер. – М.: Стройиздат, 1979. – 344 с.
7. Пауэрс, Т. Физические свойства цементного теста и камня / Т. Пауэрс. – В. кн.: Четвертый Международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1964. – С. 402-438.
8. Волженский, А. В. Влияние низких водоцементных отношений на свойства камня при длительном твердении / А. В. Волженский, Т. А. Карпова. // Строительные материалы. – № 7. – С. 18-20.
9. Батяновский, Э. И. Особенности технологии высокопрочного бетона на отечественных материалах, включая наноматериалы / Э. И. Батяновский, В. Д. Якимович,

- П. В. Рябчиков. // Сборник материалов III международного симпозиума «Проблемы современного бетона и железобетона». – Минск, РУП «Институт БелНИИС». – 2011. – Т.2. – С. 53-68.
10. Батяновский, Э. И. Особенности применения углеродных наноматериалов в конструкционно-теплоизоляционных пенобетонах / Э. И. Батяновский, Г. С. Галузо, М. М. Мордич // Сборник материалов Девятой международной научно-технической конференции «Наука – образованию, производству, экономике». – Минск, БНТУ. – 2011. – С. 272-273.
 11. Горчаков, Г. И. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений / Г. И. Горчаков, М. Н. Капкин, Б. Г. Скрамтаев. – М.: Стройиздат, 1965. – С. 27-43.
 12. Ахвердов, И. Н. Высокопрочный бетон / И. Н. Ахвердов. – М.: Госстройиздат, 1961. – 163 с.
 13. Коупленд, Л. Е. Кинетика гидратаций портландцемента / Л. Е. Коупленд, Д. Л. Кантро. – В. кн.: Четвертый Международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1964. – С. 323-334.
 14. Бабицкий, В. В. Структура и коррозионная стойкость бетона и железобетона / В. В. Бабицкий. Диссертация д-ра техн. наук: 05.23.05. – Мн.: 2005. – С. 29-89; 167-178.

REFERENCES

1. Zhdanok S. A., Khrustalev B. M., Batianovskiy E. I., Leonovich S. N. *Nanotekhnologii v stroitel'nom materialovedenii: real'nost' i perspektivy* [Nanotechnology in construction material science: reality and prospects] . Vestnik BNTU. 2009. No. 3. pp. 5-22. (rus)
2. Batianovskiy E. I., Riabchikov P. V., Iakimovich V. D. *Vliyanie uglerodnykh nanomaterialov na svoystva tsementa* [Influence of carbon nanomaterials on the properties of cement] . XVI Mezhd. nauch.-metod. Seminar Brest: BrGTU, 2009. Part 2. p. 136. (rus)

3. Batianovskiy E. I., Kraucelis A. V., Samtcov Petr P., Riabchikov P. V., Samtcov Pavel P. *Stroitel'naya nauka i tekhnika*. 2010. No. 1-2(28-29). P. 3-10.
4. Roiak S. M., Roiak G. S. *Spetsialnyye tsementy* [Special cements]. Moscow: Stroyizdat, 1969. 278 p. (rus)
5. Taylor K. *Himiya tsementa* [Chemistry of cement]. Moscow: MIR, 1986. pp. 174-276; 300-319; 418-429. (rus)
6. Sheykin A. E., Chehovskiy Yu. V., Brusser M. I. *Struktura i svoystva tsementnykh betonov* [Structure and properties of cement concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1979. 344 p. (rus)
7. Pauers T. *Fizicheskie svoystva tsementnogo testa i kamnya* [Physical properties of cement paste and stone]. In: Chetverty Mezhdunarodny kongress po himii tsementa. Moscow: Stroyizdat, 1964. pp. 402-438. (rus)
8. Volzhenskiy, A.V., Karpova T. A. *Stroitelnye materialy*. 1980. No. 7. pp. 18-20. (rus)
9. Batianovskiy E. I., Iakimovich V. D., Riabchikov P. V. *Osobennosti tekhnologii vysokoprochnogo betona na otechestvennykh materialakh, vliuchaya nanouglerodnye dobavki* [Technology features high-strength concrete in the domestic materials, including nanocarbon additives]. Sbornik materialov III mezhdunarodnogo simpoziuma «Problemy sovremennogo betona i zhelezobetona». Minsk: RUP «Institut BelNIIS». 2011. Part.2. pp.53-68. (rus)
10. Batianovskiy E. I., Galuzo G. S., Mordich M. M. *Osobennosti primeniya uglerodnykh nanomaterialov v konstrukcionno-teploizoliatcionnykh penobetonakh* [Features of application of carbon nanomaterials in construction-thermal insulation foam]. Sbornik materialov Deviatoy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Nauka - obrazovaniyu, proizvodstvu, ekonomike». Minsk: BNTU. 2011. pp. 272-273. (rus)
11. Gorchakov G. I., Kapkin M. M., Skramtaev B. G. *Povyshenie morozostoykosti betona v konstruktsiyakh promyshlennykh i gidrotekhnicheskikh sooruzheniy* [Increase of frost resistance of concrete in constructions of industrial and hydraulic structures]. Moscow: Stroyizdat, 1965. 194 p. (rus)

12. Akhverdov I. N. *Vysokoprochnyy beton* [High-strength concrete]. Moscow: Gosstroyizdat, 1961. 163 p. (rus)
13. Kouplend L. E., Kantro D. L. *Kinetika gidratatsiy portlandtsementa* [The kinetics of the hydration of Portland cement]. In: *Chetverty Mezhdunarodnyy kongress po himii tsementa*. Moscow: Stroyizdat, 1964. pp. 323-334. (rus)
14. Babitckiy V. V. *Struktura i korroziionnaya stoykost` betona i zhelezobetona* [Structure and corrosion resistance of concrete and reinforced concrete]. *Dissetratsiya d-ra tekhn. nauk: 05.23.05*. Minsk: 2005. pp. 29-89; 167-178. (rus)

Статья поступила в редколлегию 01.12.2017.