

12. Ovcharenko G. I., Khizhinkova E. Yu., Kalashnikov S. A. Own deformation binders containing free calcium and magnesium oxides. *Nauka i innovatsii v stroitel'stve: sb. tr. Mezhdunarodnogo kongressa SIB-2008*. Voronezh: VGASU, 2008, vol. 1, book 2, pp. 369–374 (in Russian).
13. Babkov V. V., Sakhigareev R. R. Potential of structure formation and self-healing cement systems in the late stages of hardening. *Nauka i innovatsii v stroitel'stve: sb. tr. Mezhdunarodnogo kongressa SIB-2008*. Voronezh: VGASU, 2008, vol. 1, book 2, pp. 463–469 (in Russian).
14. Titov M. Yu. Effectiveness of extending additives for watertight structures. *Tekhnologii betonov*, 2014, no. 12, pp. 14–19 (in Russian).
15. Shpynova L. G., Chikh V. I., Sanitskiy M. A., et al. *Fiziko-khimicheskie osnovy formirovaniya struktury tsementnogo kamnya* [Physical and chemical bases of formation of cement paste structure]. L'vov: Vyshcha shkola. Izd-vo pri L'vov. un-te, 1981, 160 p (in Russian).
16. Pshenichnyy G. N. Chronic problem of concrete studies. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2011, vol. 18, no. 3, pp. 4–11 (in Russian).
17. Kouznetsova T. V., Kudryashev I. V., Timashev V. V. *Fizicheskaya khimiya vyazhushchikh materialov* [Physical chemistry of binders]. Moscow: Vysshaya shola, 1989, 384 p (in Russian).
18. Moskvina V. M. Acceleration of concrete hardening by the introduction of special additives. *Tekhnologiya betona: sb. nauchno-issledovatel'skikh rabot* / ed. by B. G. Skramtaev. Moscow-Leningrad: Gosstroyizdat, 1934, pp. 69–107 (in Russian).

## **ВЛИЯНИЕ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА НА МОРФОЛОГИЮ КРИСТАЛЛОВ ЭТТРИНГИТА**

**С. В. Самченко, Е. М. Макаров,**

**Московский государственный строительный университет**

**Ключевые слова:** этtringит, гидратация, суперпластификатор, рост кристаллов, морфология кристаллов

**Key words:** ettringite, hydration, superplasticizer, crystal growth, crystal morphology

В настоящее время сухие строительные смеси используют как для реставрации памятников архитектуры и ремонта зданий и сооружений, так и для производства строительных и отделочных работ. Для придания специальных свойств строительным растворам применяют в основном пластификаторы и ускорители процесса твердения [1, 2], а цементам – тонкодисперсные добавки [3–6]. Введение в состав вяжущих композиций кремнеземсодержащих компонентов, таких как микрокремнезем, трепел и тонкомолотый кварц, позволяет получать структуру камня, армированную высокоосновными и низкоосновными гидросиликатами кальция [7–9].

Сухие смеси, предназначенные для проведения реставрационных и ремонтных работ, а также для создания декоративных покрытий различной фактуры и цветовой гаммы, содержат многофункциональные химические добавки, которые включают эфиры целлюлозы, поверхностно-активные вещества, стабилизаторы и ингибиторы. Как правило, эти добавки вводят в незначительных количествах, но они существенно влияют на процессы гидролиза и гидратации вяжущих композиций, а следовательно, и на морфологию образующихся кристаллогидратов.

Как было установлено в работе [10], наиболее подходящими вяжущими для сухих строительных смесей, используемых при выполнении реставрационных работ, являются цементы алюминатного или сульфоалюминатного твердения. Основной армирующий кристаллогидрат при твердении таких цементов – это этtringит, морфология которого зависит от многих факторов и в первую очередь от состава жидкой фазы [11, 12].

В настоящей работе исследовано влияние поверхностно-активных веществ на поликарбоксилатной основе (суперпластификатор Melflux) на образование и рост кристаллов этtringита (тригидросульфоалюминат кальция ТГСАК). При этом были использованы вяжущие композиции, состоящие из алюминатного цемента и гипса (А + Г). Суперпластификатор Melflux вводили в состав композиции в количестве 0,3% от массы вяжущего. Образцы готовили путем сухого смешивания компонентов и затворяли водой до получения теста нормальной густоты. Затворенные образцы твердели в нормальных условиях в течение 1, 3, 6,

12 и 24 ч. Полученные образцы обезвоживали и изучали методами рентгенофазового, ИК-спектроскопического и микроскопического анализов.

Зарождение и рост кристаллогидратов при гидратации исследовали в микропрепаратах микроскопическим методом. Гидратация алюминатного цемента с гипсом без суперпластификатора протекает очень быстро, значительная часть гипса связывается в течение первых 6 ч с образованием ТГСАК. Этtringит образуется в виде крупных призматических кристаллов, растущих от поверхности исходных зерен, покрытых гелеобразной массой. Толщина призм составляет 13–15 мкм, длина – не более 100 мкм. При полном израсходовании гипса вокруг негидратированных зерен быстро вырастают пластинки гидроалюминатов кальция в виде сферолитов.

В присутствии суперпластификатора гидратация алюминатного цемента с гипсом в первые 3 ч несколько замедляется; при этом фиксируется образование большого количества зародышей кристаллогидратов, из которых к 12 ч начинают расти мелкие игольчатые кристаллы этtringита размером в длину не более 10–15 мкм, в поперечнике – 1,5–3 мкм. К 24 ч количество кристаллов только увеличивается, а размер выросших ранее кристаллов не изменяется.

По данным микроскопических исследований были построены зависимости, отражающие изменение линейных размеров кристаллов этtringита и количества кристаллов на 1 мм<sup>2</sup> предметного стекла при гидратации моноалюмината кальция (СА) (рис. 1).

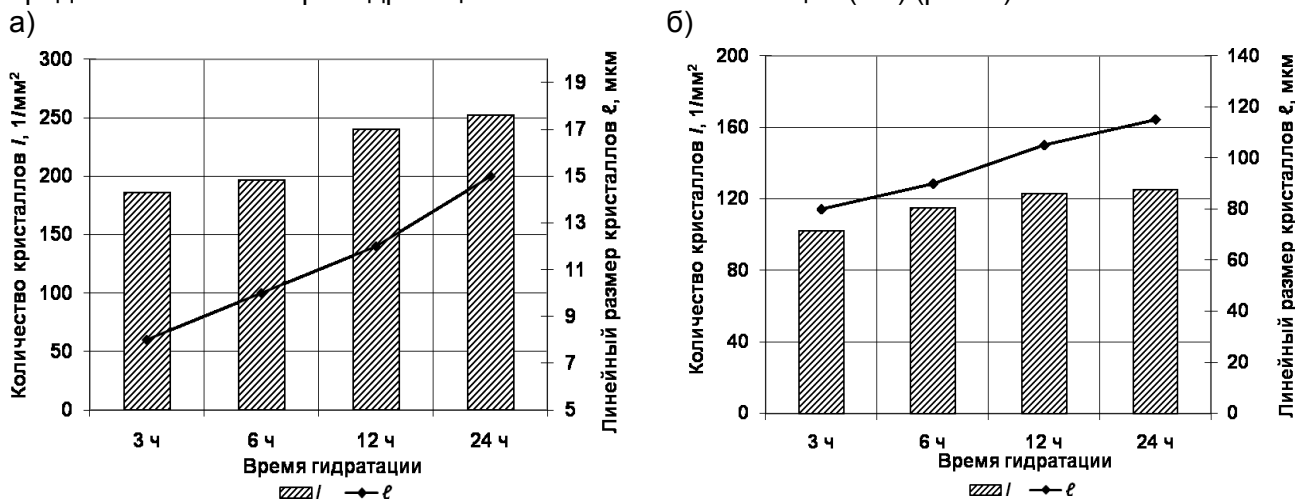


Рис. 1. Изменение линейных размеров кристаллов этtringита и количества кристаллов на 1 мм<sup>2</sup> предметного стекла при гидратации СА:

а – в присутствии суперпластификатора; б – без суперпластификатора

Как видно из полученных зависимостей, в образцах с суперпластификатором образуется большее количество кристаллов, и они меньше, т. е. для таких составов скорость зародышеобразования превышает скорость роста кристаллов. Это можно объяснить различиями в насыщении жидкой фазы при гидратации минерала СА с гипсом. В процессе гидратации СА алюминатного цемента с сульфатами кристаллы гидросульфалюмината образуются главным образом из раствора благодаря массопереносу жидкости, обогащенной ионами Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, от поверхности зерен СА. Быстрое насыщение жидкости ионами способствует росту крупных кристаллов. Присутствие суперпластификатора затрудняет насыщение жидкой фазы, поскольку его молекулы образуют на поверхности раздела жидкой и твердой фаз пленку, создающую структурно-механический барьер, что вызывает иммобилизацию адсорбционно-связанной воды и затрудняет ее доступ к поверхности минерала. Это приводит к замедлению насыщения жидкой фазы, но способствует флуктуации ее плотности в большем объеме, что приводит к формированию значительного количества центров кристаллизации.

Рентгенографические исследования морфологических форм кристаллов этtringита показали, что профили и положение их основных дифракционных пиков, по которым они идентифицируются на рентгенограммах, гидратированных образцов СА с гипсом в присутствии суперпластификатора и без него имеют определенные различия, связанные с дефектностью кристаллов.

Повышенная диффузность пиков присуща этtringиту из образцов с суперпластификатором. Об этом свидетельствуют большая полуширина пика и его невысокая интенсивность

(табл. 1), что обусловлено микроскопическими размерами самих кристаллогидратов. Небольшое размытие дифракционных пиков проявляется из-за того, что у таких кристаллогидратов повышаются микронапряжения вследствие нереализованных возможностей роста кристаллов.

Таблица 1

**Рентгенографические характеристики различных морфологических форм этtringита**

Кристаллы этtringита из СА	Характеристика пиков в углах 2θ							
	8–10				15–17			
	<i>d</i> , Å	<i>I</i> <sub>прив</sub>	полуширина	площадь	<i>d</i> , Å	<i>I</i> <sub>прив</sub>	полуширина	площадь
Без суперпластификатора	9,735	977	0,202	163	5,608	530	0,210	96
С суперпластификатором	9,788	613	0,238	102	5,629	394	0,216	61

По данным ИК-спектроскопического анализа, на спектрах различных морфологических форм этtringита фиксируется набор линий поглощения колебательного спектра в области 3700–3200 см<sup>-1</sup>, характерных для деформационных и валентных колебаний воды и групп ОН<sup>-</sup>. В области 1100–1000 см<sup>-1</sup> отмечается интенсивное поглощение связи S–O для группы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а в области 600–400 см<sup>-1</sup> наблюдаются деформационные и валентные колебания в связях Al–O в октаэдрической координации (табл. 2).

Таблица 2

**Положение полос поглощения в ИК-спектрах различных морфологических форм этtringита**

Кристаллы этtringита из СА	Интервал частот, см <sup>-1</sup>		
	400–700	700–1600	1600–4000
Без суперпластификатора	425; 535	870; 1098; 1115; 1418	1680; 3465; 3682
С суперпластификатором	430; 527	810; 1090; 1113; 1420	1675; 3434; 3665

На ИК-спектрах (рис. 2) хорошо ограненных кристаллов этtringита из образцов без суперпластификатора имеются небольшие сдвиги в области полос воды (3464–3456 см<sup>-1</sup>) и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ионов (1113–1096 см<sup>-1</sup>), что обусловлено различной длиной связи в этих группах. Спектр этtringита из СА с суперпластификатором характеризуется сильной размытостью и диффузностью линий в области 580–400 см<sup>-1</sup>. Это дает основание сделать вывод о нерегулярности в структуре октаэдрических групп Al–O<sub>6</sub>. Такая нерегулярность в структуре связей Al–O вызвана неравномерным поступлением в жидкую фазу ионов алюминия из минерала при его гидратации, а большая диффузность линий является следствием разупорядоченной структуры кристаллов этtringита и наличия в ней нарушений и дефектов, что согласуется с данными рентгенофазового анализа. Высокая диффузность линий в области валентных и деформационных колебаний в структуре молекул воды и гидроксид-иона свидетельствует о наличии адсорбционной воды в мелких кристаллах этtringита.

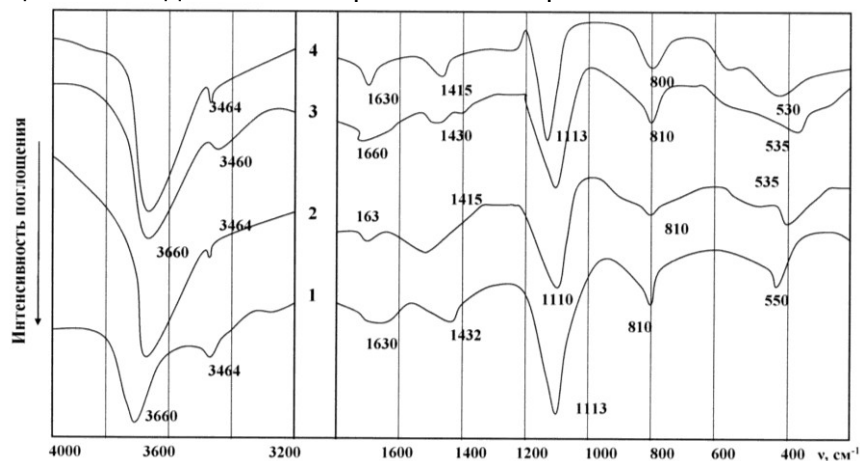


Рис. 2. ИК-спектры гидратированного минерала СА с гипсом:

1, 2 – с суперпластификатором; 3, 4 – без суперпластификатора через 12 ч (1, 3) и через 24 ч (2, 4)

Таким образом, с использованием комплекса физико-химических методов исследовано влияние суперпластификатора на морфологию кристаллов этtringита. Суперпластификатор способствует образованию большого количества центров кристаллизации; при этом образуются мелкие игольчатые кристаллы этtringита. Проведенные рентгенографические и ИК-спектроскопические исследования морфологических форм кристаллов этtringита показали, что в присутствии суперпластификатора они отличаются повышенной дефектностью из-за нереализованных возможностей роста кристаллов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Киль П. Н., Крамар Л. Я., Кирсанова А. А. Добавки-ускорители полифункционального действия для шлакопортландцемента // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: Материалы Всероссийской научно-методической конференции / Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ООО ИПК «Университет», 2014. – С. 672–678.
2. Каприелов С. С., Кривобородов Ю. Р., Шейнфельд А. В. Влияние структуры цементного камня с добавкой микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона // Бетон и железобетон. – 1992. – № 7. – С. 4–7.
3. Самченко С. В., Зорин Д. А. Влияние дисперсности расширяющегося компонента на свойства цементов // Техника и технология силикатов. – 2006. – Т. 13, № 2. – С. 2–7.
4. Самченко С. В., Козлова И. В. Влияние тонкомолотых шлаков на свойства цемента // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции им. проф. Л. П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – Т. 1. – С. 48–49.
5. Самченко С. В., Зорин Д. А., Борисенкова И. В. Влияние дисперсности глиноземистого шлака и сульфоалюминатного клинкера на формирование структуры цементного камня // Техника и технология силикатов. – 2011. – Т. 18, № 2. – С. 12–14.
6. Самченко С. В., Кривобородов Ю. Р. Влияние дисперсности специального цемента на структуру твердеющего камня // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2003. – Т. 2, № 5. – С. 238–240.
7. Самченко С. В., Макаров Е. М. Модифицирование макро- и микроструктуры композиционных материалов гидросиликатами кальция // Техника и технология силикатов. – 2013. – Т. 20, № 4. – С. 20–24.
8. Самченко С. В. Роль низкоосновных гидросиликатов кальция в синтезе прочности цементного камня // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы седьмых академических чтений РААСН. – Ч. 1. – Белгород, 2001. – С. 469–478.
9. Самченко С. В., Белимова О. А., Лютикова Т. А. Влияние микрокремнезема на свойства водостойких магнезиальных вяжущих // Цементная промышленность: экспресс-обзор. Серия 1. – М.: ВНИИ-ЭСМ, 1999. – Вып. 4. – С. 15–20.
10. Самченко С. В., Макаров Е. М. Карбонизация гидратных составляющих портландцемента, алюминатного и сульфоалюминатного цементов // Техника и технология силикатов. – 2013. – Т. 20, № 3. – С. 27–29.
11. Самченко С. В. Роль этtringита в формировании и генезисе структуры камня специальных цементов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005. – 154 с.
12. Кузнецова Т. В., Самченко С. В. Микроскопия материалов цементного производства. – М.: МИК-ХиС, 2007. – 304 с.

## REFERENSES

1. Kil' P. N., Kramar L. Ya., Kirsanova A. A. Additives-accelerators multifunctional action for slag Portland cement. *Universitetskiy kompleks kak regional'nyy tsentr obrazovaniya, nauki i kul'tury. Materialy Vserossiyskoy nauchno-metodicheskoy konferentsii*, Orenburgskiy gos. un-t. Orenburg: ООО ИПК «Университет», 2014, pp. 672–678 (in Russian).
2. Kapriyelov S. S., Krivoborodov Yu. R., Sheynfel'd A. V. Influence of cement stone structure with the addition of microsilica and superplasticizer on concrete properties. *Beton i zhelezobeton*, 1992, no. 7, pp. 4–7 (in Russian).
3. Samchenko S. V., Zorin D. A. Influence of dispersion of the expanding component on the properties of cements. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2006, vol. 13, no. 2, pp. 2–7 (in Russian).
4. Samchenko S. V., Kozlova I. V. Influence of fine-ground slag on the properties of cement. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya v XXI veke. Materialy XIV Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii im.*

- prof. L. P. Kuleva studentov i molodykh uchenykh s mezhdunarodnym uchastiem. Tomsk: Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2013, vol. 1, pp. 48–49 (in Russian).
5. Samchenko S. V., Zorin D. A., Borisenkova I. V. Influence of dispersion alumina slag and sulfoaluminate clinker on the structure formation of cement stone. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2011, vol. 18, no. 2, pp. 12–14 (in Russian).
  6. Samchenko S. V., Krivoborodov Yu. R. Influence of dispersion special cement on the structure of hardening stone. *Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova*, 2003, vol. 2, no. 5, pp. 238–240 (in Russian).
  7. Samchenko S. V., Makarov E. M. Modification of the macro- and microstructure of composite materials calcium hydrosilicates. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2013, vol. 20, no. 4, pp. 20–24 (in Russian).
  8. Samchenko S. V. The role of low-basic calcium hydrosilicates in the synthesis of the strength of cement. *Sovremennye problemy stroitel'nogo materialovedeniya. Materialy sed'mykh akademicheskikh chteniy RAASN*. P. 1. Belgorod, 2001, pp. 469–478 (in Russian).
  9. Samchenko S. V., Belimova O. A., Lyutikova T. A. Influence of microsilica on the properties of water-resistant magnesia binders. *Tsementnaya promyshlennost'*. Moscow: VNIIESM, 1999, is. 4, pp. 15–20 (in Russian).
  10. Samchenko S. V., Makarov E. M. Carbonation of hydrated constituents of Portland cement, aluminate and sulfoaluminate cements. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2013, vol. 20, no. 3, pp. 27–29 (in Russian).
  11. Samchenko S. V. *Rol' ettringita v formirovani i genezise struktury kamnya spetsial'nykh tsementov* [The role of ettringite in the formation and the genesis of the stone structure of special cements]. Moscow: RKhTU im. D. I. Mendeleeva, 2005, 154 p (in Russian).
  12. Kouznetsova T. V., Samchenko S. V. *Mikroskopiya materialov tsementnogo proizvodstva* [Microscopy of materials of cement production]. Moscow: MIKKhIS, 2007, 304 p (in Russian).

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГИДРАТАЦИИ АЛИТА И БЕЛИТА**

**И. Ш. Рахимбаев, БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород**

**Ключевые слова:** алит, белит, гидратация, свободная энергия, активность ионов

**Key words:** alite, belite, hydration, free energy, ion activity

Исследования, посвященные процессам гидратации и твердения минералов, входящих в состав портландцемента, доменных гранулированных шлаков и других силикатов и алюминатов кальция, ведутся уже более 100 лет. В этом направлении достигнуты большие успехи, особенно в вопросах идентификации и расшифровки состава и структуры гидратных соединений [1]. Значительно меньше внимания уделяется химическим и физико-химическим аспектам гидратации, гидролиза и гидратного фазообразования компонентов упомянутых неорганических вяжущих с водой. Данная работа посвящена этим вопросам.

Необходимо отметить, что белит ( $\beta$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), алит ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) и другие минералы, обладающие вяжущими свойствами, представляют собой соли слабых кремниевых кислот и сильного основания – оксида кальция. В соответствии с теорией кислотно-основных взаимодействий [2, 3] при затворении силикатов кальция водой должны образовываться преимущественно кислые соли кальция. Это относится прежде всего к низкоосновным гидросиликатам кальция тоберморитовой группы. По данным Н. В. Белова [4], в них анион имеет состав  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_6[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}]^{14-}$ . Результаты расшифровки термограмм слоистых гидроалюминатных и алюмосиликатных гидратных фаз цементного камня [5] показывают, что преобразования, происходящие при затворении силикатов кальция водой, обусловлены эффектом Хедвалла. Температуры термических эффектов на кривых ДТА тоберморита близки к температуре образования тридимита (от 800 до 870 °С в зависимости от количества и состава щелочных компонентов в системе). На термограммах высокоосновных гидросиликатов кальция фиксируется эндозффект при температуре 500–550 °С (аналогично портландиту  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), что свидетельствует о наличии в их составе группы  $-\text{CaOH}$ . Иными словами, они являются основными солями кальция, что согласуется с теоретическими представлениями В. С. Соболева [2].

Рассмотрим состав гидратных фаз, образующихся в процессе гидратации клинкерных минералов при комнатной температуре (25 °С). К сожалению, мнения специалистов по данному вопросу неоднозначны. Так, по утверждению Р. Богга, Ю. М. Бутта и других исследователей, в системах алит –  $\text{H}_2\text{O}$  и белит –  $\text{H}_2\text{O}$  образуется гидросиликат кальция  $\text{C}_2\text{SH}_2$  ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Между тем некоторые ученые полагают, что  $\text{C}_2\text{SH}_2$  имеет состав