

ТВЕРДЕНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С МИКРОДИСПЕРСНЫМИ ДОБАВКАМИ

Ю. Р. Кривобородов, А. А. Еленина, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

Ключевые слова: цемент, микродисперсные добавки, гидратация, твердение, прочность
Key words: cement, microfine additives, hydration, hardening, strength

Перед цементной промышленностью стоят важнейшие задачи, связанные с созданием новых видов цементов, обладающих рядом ценных свойств, улучшением качества выпускаемого цемента и разработкой на его основе специальных быстротвердеющих цементов с высокой начальной скоростью структурообразования и повышенной марочной прочностью.

Вопросам теории гидратации и твердения вяжущих веществ посвящено немало работ [1–3], однако до настоящего времени нет единой точки зрения на процессы, протекающие при взаимодействии цемента с водой и приводящие к образованию прочных структур твердения. Остается открытым и вопрос о том, какие компоненты цемента или продукты гидратации обуславливают начальную и конечную прочность цемента. Считается, что потеря тестом пластичности (подвижности) с увеличением ранней прочности наступает за счет образования гидросульфоалюминатов кальция. Образование гидроалюминатов и гидросульфоалюминатов кальция, главным образом этtringита, на ранних стадиях твердения цемента благоприятствует повышению прочности цемента, так как образующиеся кристаллы «армируют» цементный камень [4–9]. Для увеличения количества этtringита или его аналогов в цемент вводят добавки растворимых солей алюминия, железа, сульфоалюминатов или сульфоферритов кальция либо повышают количество алюминатов и алюмоферритов кальция в цементном клинкере, а также увеличивают количество вводимого в цемент гипса. Между тем хорошо известно, что для таких цементов характерно снижение прочности в более поздние сроки твердения. Некоторые исследователи полагают, что скорость структурообразования связана с количеством образующихся на ранней стадии твердения гидросиликатов кальция, которые оказывают существенное влияние на долговечность цемента и его марочную прочность [10].

Несмотря на высокую эффективность некоторых добавок, в промышленных масштабах они пока не производятся в связи со сложностью технологии их получения. Простым и интересным по технологическому решению, но мало изученным, является способ, предусматривающий введение гидродинамически активированной микродисперсной добавки в воду затворения. При этом получают кристаллическую затравку, ускоряющую кристаллизацию гидратных соединений благодаря обогащению воды затворения составляющими для синтеза этих гидратных образований.



Активатор-смеситель

Цель данной работы – исследование возможности повышения прочности цемента за счет направленного структурообразования в присутствии микродисперсных добавок, полученных гидродинамической активацией.

При проведении исследований использовали цемент ПЦ 500 (ГОСТ 10178-85) и гидродинамически активированные микродисперсные добавки, которые получали по методике Ф. М. Ли [11] путем активации химически чистых реагентов состава: 1) $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 3) $\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Гидродинамическая активация выполнена на лабораторном центробежном активаторе-смесителе, сочетающем в себе принципы работы центробежных насосов, дезинтеграторов и роторных аппаратов (см. рисунок). Центробежный активатор-смеситель состоит из рабочей камеры 1, емкости 2 для введения

предназначенных для активации материалов, воды и добавок, а также отбора проб для исследований, циркуляционного трубопровода 3, крана 4 для слива активированных смесей, электродвигателя 5 и блока управления.

После обработки смесей с водой в течение 5 мин полученную суспензию перемешивали с цементом и изготавливали образцы в виде кубов размером 2х2х2 см для определения прочности цементного камня. Степень и кинетику гидратации, состав гидратных фаз, структуру цементного камня изучали с применением известных методов физико-химического анализа – РФА, ДТА, микроскопии.

Кинетику гидратации определяли по количеству связанной воды и изменению интенсивности дифракционных линий алита с межплоскостным расстоянием $d = 0,277, 0,260, 0,218$ нм. Установлено, что степень гидратации алита в образцах с добавками через 1–28 сут твердения была на 5–7% выше, чем в образцах без добавок. Это дает основание утверждать, что микродисперсные добавки ускоряют гидратацию цемента, играя роль подложки для кристаллизации гидратных соединений, образующихся при взаимодействии цемента с водой. Судя по данным ДТА (эндозэффект при 140 °С) и РФА ($d = 0,970$ нм), количество этtringита в образцах с добавками во все сроки твердения на 2–3% превышает количество этtringита в образцах без добавок.

Исследования образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа показали, что структура цементного камня образцов, полученных с использованием микродисперсных добавок, отличается от структуры цементного камня без добавок морфологией кристаллов гидроалюминатов кальция и этtringита.

Микродисперсные добавки, вводимые в цемент, содержат в жидкой фазе ионы Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , а в твердой фазе – кристаллы этtringита и зародыши гидроалюминатов и гидросиликатов кальция. При их добавлении к цементу увеличивается скорость роста кристаллов указанных фаз, что способствует большему уплотнению структуры цементного камня по сравнению со структурой, формирующейся при гидратации цемента без микродисперсных добавок. Изменение структуры образцов отражается на прочности цементного камня – прочность цемента с микродисперсными добавками повышается во все сроки твердения (см. таблицу), причем добавка смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ активизирует твердение цементного камня в большей степени, чем добавка других смесей.

Цемент	Предел прочности при сжатии, МПа			
	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
Без добавки	20	50	70	90
С добавкой $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	40	70	90	110
С добавкой $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	55	90	110	130
С добавкой $\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	50	80	100	120

Таким образом, микродисперсные добавки, содержащие аналоги продуктов гидратации цемента, интенсифицируют процесс его гидратации. Наличие активных центров кристаллизации в присутствии микродобавок способствует ускорению образования этtringита, гидроалюминатов и гидросиликатов кальция, что обеспечивает формирование прочного и плотного цементного камня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тейлор Х. Ф. Химия цемента. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
2. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Портландцемент. – М.: Стройиздат, 1974. – 326 с.
3. Kurdowski W. Chemia cementu i betonu. – Kraków: Wydawnictwo Polski Cement; Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010. – 728 s.
4. Сычев М. М., Сватовская Л. Б. Некоторые аспекты химической активности цементов и бетонов // Цемент. – 1979. – № 4. – С. 13–14.
5. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1973. – 207 с.
6. Каприелов С. С., Шейнфельд А. В., Кривобородов Ю. Р. Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона // Бетон и железобетон. – 1992. – № 7. – С. 4–5.
7. Гидратационное легирование цементов крентами / А. М. Дмитриев, Т. В. Кузнецова, Б. Э. Юдович [и др.] // Тез. докл. VI Всесоюз. науч.-техн. совещ. по химии и технологии цемента. – М.: ВНИИЭСМ, 1982. – С. 94–98.

8. Кривобородов Ю. Р., Бойко А. А. Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента // *Техника и технология силикатов*. – 2011. – Т. 18, № 4. – С. 12–15.
9. Тимашев В. В., Сычева Л. И., Нестерина Е. М. Синтез и исследование комплексных солей кальция // *Труды Всесоюз. совещ. по гидратации и твердению вяжущих*. – Львов: Львов. политехн. ин-т, 1981. – С. 49–52.
10. 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.
11. Ли Ф. М. *Химия цемента и бетона*. – М.: Стройиздат, 1961. – 643 с.

REFERENCES

1. Teylor Kh. F. *Khimiya tsementa* [Cement chemistry]. Moscow: Mir, 1996, 560 p (in Russian).
2. Butt Yu. M., Timashev V. V. *Portlandtsement* [Portland cement]. Moscow: Stroyizdat, 1974, 326 p (in Russian).
3. Kurdowski W. *Chemia cementu i betonu*. Kraków: Wydawnictwo Polski Cement; Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010, 728 s (in Polish).
4. Sychev M. M., Svatovskaya L. B. Some aspects of chemical activity of cements and concretes. *Tsement*, 1979, no. 4, pp. 13–14 (in Russian).
5. Ratinov V. B., Rozenberg T. I. *Dobavki v beton* [Additives in concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1973, 207 p (in Russian).
6. Kapriyelov S. S., Sheinfel'd A. V., Krivoborodov Yu. R. Influence of cement stone structure with additives of silica fume and superplasticizer on concrete properties. *Beton i zhelezobeton*, 1992, no. 7, pp. 4–5 (in Russian).
7. Dmitriev A. M., Kouznetsova T. V., Yudovich B. E., et al. Doping of hydration of cements by the use additives. *Tez. dokl. VI Vsesoyuz. nauch.-tekhn. soveshch. po khimii i tekhnologii tsementa*. Moscow: VNIIESM, 1982, pp. 94–98 (in Russian).
8. Krivoborodov Yu. R., Boyko A. A. Influence of mineral additives on hydration of alumina cement. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2011, vol. 18, no. 4, pp. 12–15 (in Russian).
9. Timashev V. V., Sycheva L. I., Nesterina E. M. Synthesis and study of complex salts of calcium. *Trudy Vsesoyuz. soveshch. po gidratatsii i tverdeniyu vyazhushchikh*. L'vov: L'vov. politekhn. in-t, 1981, pp. 49–52 (in Russian).
10. Samchenko S. V., Makarov E. M. Modification of the macro- and microstructure of composite materials by the use of calcium hydrosilicates. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2013, vol. 20, no. 4, pp. 20–24 (in Russian).
11. Li F. M. *Khimiya tsementa i betona* [Chemistry of cement and concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1961, 643 p (in Russian).

ГИДРАТАЦИЯ МИНЕРАЛОВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА В ИЗВЕСТКОВО-СЕРНОМ ЗАТВОРИТЕЛЕ

**М. А. Елесин, Норильский индустриальный институт;
Г. И. Бердов, Новосибирский государственный
архитектурно-строительный университет (Сибстрин)**

Ключевые слова: портландцемент, клинкерные минералы, алит, белит, алюмоферрит, известково-серный затворитель, механическая прочность

Key words: Portland cement, alite, belite, alumina ferrite, lime and sulfur mixing, mechanical strength

Для интенсификации процесса гидратации портландцемента и повышения прочности цементного камня используют многоцелевые добавки, в том числе добавки-электролиты [1, 2]. Из числа водорастворимых солей кальция к ним относится полисульфид кальция, применяемый для увеличения прочности бетона [3–5].

Рекомендуемая добавка на основе полисульфида кальция, в сущности, является комплексной – она представлена эквимолекулярной смесью в растворе полисульфида и тиосульфата кальция [6, 7]. Известково-серный затворитель (ИСЗ) образуется при гидротер-