

В. Н. Сурков (к.т.н., инж.)

ТЕНДЕНЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ГИДРАТАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЕСТЕСТВЕННОГО ТВЕРДЕНИЯ

Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I,
кафедра «Инженерная химия и естествознание»
190031, С- Петербург, Московский пр., 9; e-mail: vistrong@mail.ru

V. N. Surkov

TREND OF CHEMICAL MODIFICATION OF NATURALLY CURED HYDRATION MATERIALS

Emperor Alexander I St. Petersburg State Transport University
9, Moskovskiy Prospekt Str., 190031, St. Petersburg, Russia; e-mail: vistrong@mail.ru

Показаны результаты исследований в области химической модификации гидратационных цементосодержащих материалов. Рассмотрены варианты органо-минеральных композиций, добавка которых влияет на реакцию гидратации экзотермического процесса с образованием комплексных гидратных соединений сложной структуры при твердении и приводит к повышению физико-механических характеристик материала с повышением долговечности. Особенности каждого варианта химической модификации сопровождаются результатами термодинамических расчетов, оценивается эффективность приемов химической модификации.

Ключевые слова: активация; гидратация; гидросиликаты; добавка; комплексный состав; органо-минеральная композиция; структура; физико-химический синтез; химическая коррозия; химическая модификация; экзотермический процесс.

Повышение качества гидратационных материалов является актуальной задачей в настоящее время. Модификация гидратационных материалов естественного твердения заключается во введении в сырьевую смесь активирующих добавок, которые оказывают влияние на термодинамические процессы гидратации цементной системы и вскрытие ее внутренних энергетических резервов при естественном твердении.

Основой получения модифицированных гидратационных материалов являются труднорастворимые комплексные гидратные соединения, образование которых происходит в естественных условиях твердения и характеризуется образованием особой структуры: волокнистой или иголь-

The results of research in the field of chemical modification of hydration cement-containing materials are shown. Variants of organo-mineral compositions are considered, the addition of which affects the hydration reaction of the exothermic process with the formation of complex hydrated compounds of complex structure during hardening and leads to an increase in the physical and mechanical characteristics of the material with an increase in durability. The features of each variant of chemical modification are accompanied by the results of thermodynamic calculations, and the effectiveness of chemical modification methods is evaluated.

Key words: activation; additive; chemical corrosion; chemical modification; complex composition; exothermic process; hydration; hydrosilicates; organo-mineral composition; physical and chemical synthesis; structure.

чатой, что способствует повышению физико-механических характеристик: трещиностойкости, морозостойкости, коррозионной стойкости материала; при этом вновь образованные гидратные фазы отличаются повышенной твердостью¹.

Анализ технических и технологических решений в производстве таких материалов показал, что не в полной мере учитываются потенциальные возможности веществ, участвующих в гидратации цементсодержащей системы при естественном твердении. Так, в работе² представлены добавки к цементсодержащей системе в виде композиции наноразмерных дисперсий. Отмечается, что проникающая способность наночастиц и увеличение контактов орбиталей *p* и *d* электронных полей приводит к повышению прочности кова-

Дата поступления 13.02.23

лентных связей с образованием комплексных гидратных соединений сложной структуры, а это в свою очередь обеспечивает повышенная твердость и пониженную растворимость, что влияет на долговечность материала. Реакционно-активное воздействие на твердеющую цементную систему также предполагает высокую степень гидратации с образованием тоберморитоподобных низкоосновных гидросиликатов CSH (I) комплексного состава, без внешнего энергвоздействия, с ускоренным процессом формирования физико-механических свойств твердеющей структуры искусственного камня.

Интерес вызывает вопрос возможности образования комплексных гидратных соединений сложной структуры при гидратации твердеющей системы в условиях естественного твердения.

Результаты термодинамических расчетов, физико-химического синтеза цементной системы твердеющей в естественных условиях положительной температуры с учетом начальных и конечных термодинамических параметров, представлены в табл. 1.

Термодинамический анализ реакций, представленных в табл. 1, показал, самопроизвольно, но с небольшой скоростью, о чем можно утверждать по незначительной величине изобарно-изотермического потенциала ΔG_{298}^0 , могут протекать только химические реакции №1 и 2, основными продуктами которых являются тоберморито-подобные гидросиликаты типа CSH (I) и портландит.

Анализ химических реакций с №3–5 показывает, что самопроизвольное образование вышеуказанных комплексных гидратных соединений, обладающих сложной структурой и повышенной твердостью, при гидратации в естественных условиях твердения является невозможным, но возможно при тепло-энергетическом или химическом воздействии с изменением свободной энергии цементсодержащей системы (ЦС) и повышении ре-

акционной активности. Образование гидратных соединений в указанных химических реакциях, как правило, характерно для высокопрочного цементного камня при высокой температуре и давлении.

Для образования максимально плотной структуры цементного камня применяют пластификаторы органического происхождения.

В работе ³ в качестве поверхностно-активной составляющей рассмотрены поликарбоксилатные полимеры пластифицирующего действия и низкой водопотребности.

Высокоэффективная химическая активация нового типа предполагает использование минеральной добавки в виде золя кремниевой кислоты (H_4SiO_4), наночастицы которой обладают высокой поверхностной энергией и влияют на реакционную активность цементной системы.

Исследуя полифункциональные возможности активирующих добавок, разработаны технические решения с использованием нового типа эффективной химической активации цементной системы, до уровня соответствующего высокоэнергозатратному гидротермальному синтезу.

Совместное воздействие компонентов разработанной органо-минеральной композиции позволяет обеспечить повышение гидратации цементной системы и снижение энергозатрат при твердении.

Для получения высокопрочного цементного камня теоретически определялись сочетание исходных и конечных компонентов, которые с термодинамической точки зрения способны влиять на образования вышеуказанных комплексных гидратных соединений, в основном низкоосновных сложного состава.

Для понижения основности гидратных соединений в твердеющую систему добавляли диоксид кремния в виде золя кремниевой кислоты.

При протекании самопроизвольной химической реакции гидратации силикат содержащих

Таблица 1

Термодинамические характеристики процессов реакции гидратации цементсодержащей системы

№ п/п	Реакции, лежащие в основе твердения цементсодержащей системы	Термодинамические характеристики реакции	
		ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
1	$3CaO \cdot SiO_2 + 2.17 H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1.17H_2O + Ca(OH)_2$	-63.754	-78.352
2	$2CaO \cdot SiO_2 + 1.17 H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1.17H_2O$	-22.902	-50.244
3	$3[3CaO \cdot SiO_2] + 3[2CaO \cdot SiO_2] + 13 H_2O = 5CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O + 2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O + 8Ca(OH)_2$ (фошагит) + (гиролит)	798.301	659.438
4	$3[3CaO \cdot SiO_2] + 6[2CaO \cdot SiO_2] + 19H_2O = 5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O + 5CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O + 11Ca(OH)_2$ (тоберморит) + (фошагит)	613.3	634.023
5	$3[3CaO \cdot SiO_2] + 2[2CaO \cdot SiO_2] + 11H_2O = 5CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O + 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 5Ca(OH)_2$ (афвиллит) + (фошагит)	924.31	818.779

минералов портландцемента в присутствии золя кремниевой кислоты были проведены термодинамические расчеты для оценки возможного образования труднорастворимых комплексных гидратных соединений. По данным проведенных термодинамических расчетов (табл. 2) теоретически определено, что в естественных условиях твердения возможно самопроизвольное образование низкоосновных гидросиликатов.

Так, предполагается образование гидратных соединений сложного состава, таких как тоберморит $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$; гиролит $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ксонотлит $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; гиллебрандит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; афвиллит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; фошагит $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, которые являются труднорастворимыми гидросиликатами и обладают достаточно высоким показателем твердости, который изменяется от 3 до 4.5 единиц по шкале Мооса, их присутствие в цементном камне придает особую прочность материалу, в то время как гидросиликаты типа CSH (I) по реакции 1 и 2 являются менее твердыми и менее прочными.

Таким образом, нанодисперсии $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ оказывают физико-химическое влияние на возможное образование низкоосновных гидросиликатов: гиролит $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и твердых гидратных соединений: низкоосновный гиллебрандит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и афвиллит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которые, как правило, образуются при высокой температуре гидротермального синтеза ⁴.

При разработке и подборе компонентов органо-минеральной композиции, определено рациональное соотношение между 20% водным раствором поликарбоксилатных полимеров (ПКП) и 20% водным раствором золя кремниевой кислоты (ЗКК). Оценка эффективности суммарного действия исследуемых компонентов производилась по изменению подвижности растворной смеси и

прочности раствора. Если смесь обладает повышенной гидратационной активностью, то скорость и глубина протекания гидратационных процессов формируют качество создаваемого искусственного камня, характеристики которого достигают повышенных значений твердости, прочности и долговечности при максимально плотной и прочной структуре камня. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Анализ данных, представленных в табл. 3, показывает, что совместное присутствие водного раствора поликарбоксилатных полимеров и золя кремниевой кислоты является благоприятным. Их совместное присутствие в системе взаимно усиливает эффект действия каждого компонента. Результаты исследования показали, что максимальная эффективность действия достигается при соотношении 20%-го водного раствора поликарбоксилатов и 20%-го водного раствора золя кремниевой кислоты в соотношении 1.86 : 1. Данное соотношение компонентов принято рациональным и является основой для создаваемой органо-минеральной кремнезоль-карбоксилатной композиции (КЗКК).

Экспериментально установлено, при рациональном количестве органо-минеральной композиции, которое составляет 1% мас. от массы цемента, достигается повышенная подвижность цементосодержащей системы, что позволяет уменьшить водоцементное отношение на 28%, повысить прочность камня на сжатие на 83–70 % в раннем возрасте и более чем на 60% в проектном возрасте, что позволяет в возрасте 7 сут достигать значения прочности на 30% выше проектного значения контрольного образца.

Таким образом, кремнезоль-карбоксилатная композиция обладает повышенным пластифицирующим и активирующим эффектами действия.

Таблица 2

Теоретические результаты термодинамического расчета процесса гидратации цементосодержащей системы в присутствии золя кремниевой кислоты

№ п/п	Гидратационный процесс в основе твердения цементосодержащей системы	Термодинамические характеристики реакции	
		ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
1	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2.17 \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$	-63.754	-78.352
2	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 1.17 \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$	-22.902	-50.244
3	$3[3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 6[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 7[\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}] = 5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + 7[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (гиролит)+(гиллебрандит)	-896.373	-883.276
4	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 6[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ (гиролит)	-312.614	-354.087
5	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 4[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ (гиллебрандит)	-253.676	-294.7
6	$3[3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 2[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 4[\text{H}_4\text{SiO}_4] + 1.5\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + 4[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (афвиллит)+(гиролит)+(гиллебрандит)	-508.057	-544.131

Изменение физико-механических характеристик растворной цементсодержащей песчаной смеси и камня в присутствии водных растворов смеси поликарбоксилатных полимеров в сочетании с ЗКК

№ п/п	Расход материала на 1 м ³ , кг				В/Ц	Подвиж- ность по погруже- нию конуса, Л _к , см	Прочность на сжатие, МПа/%			
	ПЦ 500 ДО	Песок с М _к = 2.26	Добавки органо- минеральной композиции				вода	Возраст камня, сутки		
			20% водн. р-р ПКП	20% водн. р-р ЗКК				3	7	28
1 Контр.	500	1325	-	-	260	0.52	2.0	4.6/100	12.4/100	16.2/100
2	500	1325	5.0	-	260	0.52	10.0	6.7/146	16.6/134	20.8/129
3	500	1325	4.0	1.0	260	0.52	10.8	7.0 /152	17.0/137	21.4/132
4	500	1325	3.25	1.75	260	0.52	12.6	8.4 /183	21.1/170	26.2/162
5	500	1325	2.5	2.5	260	0.52	11.2	8.0 /174	20.0/160	25.4/157
6	500	1325	1.75	3.25	260	0.52	8.6	7.9 /172	19.7/159	25.3/156
7	500	1325	3.25	1.75	187	0.37	3.6	9.0 /196	22.8/184	28.7/177

В работе ⁵ рассмотрены нанодисперсии SiO₂·nH₂O, обладающие повышенной поверхностной энергией, которые способны оказывать двойное действие: каталитическое за счет снижения энергии активации взаимодействующих минералов портландцемента и реакционное, которое состоит в том, что частицы SiO₂·nH₂O, входящие в состав новых гидратных соединений, при физико-

химическом синтезе с понижением основности способствуют образованию гидросиликатов комплексного состава.

Таким образом, перспективы химической модификации высокофункциональных бетонов естественного твердения в основном представляются в рациональном подборе компонентов сырьевого состава ⁶.

Литература

1. Калашников В.И., Суздальцев О.В., Дрянин Р.А., Сехпосян Г.П. Роль дисперсных и тонкозернистых наполнителей в бетонах нового поколения // Известия вузов. Строительство. – 2014. – №7. – С.11-21.
2. Пухаренко Ю.В., Староверов В.Д. Роль комплексных добавок в получении долговечных цементных композитов // Научный электронный архив <http://econf.rae.ru/article/6987>.
3. Сватовская Л.Б., Соловьева В.Я., Масленникова Л.Л. и др. Термодинамический и электронный аспекты свойств композиционных материалов для строительства и экозащиты. – СПб.: Стройиздат СПб, 2004. – С.73-87.
4. Изотов В.С., Ибрагимов Р.А. Новые комплексные добавки на основе эфиров поликарбоксилатов // Строительные материалы. – 2012. – №3-4. – С.34-35.
5. Степанова И.В. Особенности физико-химических процессов цемента при введении добавки Hardness-M // Новые исследования в материаловедении и экологии: сб. науч. тр. Вып. 6. – СПб.: ПГУПС, 2006. – С.56-57.
6. Соловьева В.Я., Смирнова Т.В., Степанова И.В., Сурков В.Н. и др. Инженерно-химические технологические аспекты получения цементных композиций улучшенного качества с наноструктурными элементами. – СПб.: ПГУПС, 2013. – 76 с.

References

1. Kalashnikov V.I., Suzdaltsev O.V., Dryanin R.A., Sekhposyan G.P. *Rol' dispersnykh i tonkozernistykh napolniteley v betonakh novogo pokoleniya* [The role of dispersed and fine-grained fillers in new generation concretes]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of higher educational institutions. Construction], 2014, no. 7, pp.11-21.
2. Pukhareno Yu.V., Staroverov V.D. *Rol' kompleksnykh dobavok v poluchenii dolgovlechnykh tsementnykh kompozitov* [The role of complex additives in obtaining durable cement composites]. Scientific electronic archive <http://econf.rae.ru/article/6987>.
3. Svatovskaya L.B., Solovieva V.Ya., Maslennikova L.L. *Termodinamicheskiy i elektronnyy aspekty svoystv kompozitsionnykh materialov dlya stroitel'stva i ekozashchity* [Thermodynamic and electronic aspects of the properties of composite materials for construction and environmental protection]. St. Petersburg, Stroyizdat Publ., 2004, pp.73-87.
4. Izotov V.S., Ibragimov R.A. *Novyye kompleksnyye dobavki na osnove efirov polikarboxylatov* [New complex additives based on polycarboxylate ethers]. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials], 2012, no. 3-4, pp.34-35.
5. Stepanova I.V. *Osobennosti fiziko-khimicheskikh protsessov tsementa pri vvedenii dobavki Hardness-M* [Features of the physical and chemical processes of cement with the introduction of the additive Hardness-M]. *Novyye issledovaniya v materialovedenii i ekologii: sb. nauch. tr.* [New research in materials science and ecology: coll. scientific tr.]. Issue. 6. St. Petersburg, PGUPS Publ., 2006, pp.56-57.
6. Solovieva V.Ya., Smirnova T.V., Stepanova I.V., Surkov V.N. *Inzhenerno-khimicheskiye tekhnologicheskiye aspekty polucheniya tsementnykh kompozitsiy uluchshennogo kachestva s nanostrukturnymi elementami* [Engineering and chemical technological aspects of obtaining cement compositions of improved quality with nanostructural elements]. St. Petersburg, PGUPS Publ., 2013, 76 p.