

УДК 666.9.015.66

*В. Н. ШУМЕЙКО, Г. Н. ШАБАНОВА, С. М. ЛОГВИНКОВ, А. Н. КОРОГОДСКАЯ, А. О. НАГОРНЫЙ***ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ И МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК В ВОДЕ ЗАТВЕРЖДЕНИЯ**

Представлені результати електрокінетичних вимірювань в реакційній системі “портландцемент – вода – добавка”. Проведено співставлення змін температури, окислювально-відновлювального потенціалу, концентрації  $\text{OH}^-$ -іонів і значень рН у системі “портландцемент – вода – добавка” в залежності від часу гідратації. Встановлено закономірності та особливості впливу кожної з добавок, що досліджується, на процеси гідратаційного структуро- і фазоутворення в портландцементному тісті у ранні терміни тверднення. Досліджено мікроструктуру і поверхні зламу зразків цементного каменя, що утворився при твердненні цементного тіста з оптимальним вмістом добавок. Відображені особливості гідратаційних процесів в мікроструктурі цементного каменя.

**Ключові слова:** портландцемент, добавка, електрокінетичні параметри, гідратація, цементний камінь, мікроструктура.

Представлены результаты электрокинетических измерений в реакционной системе “портландцемент – вода – добавка”. Проведено сопоставление изменений температуры, окислительно-восстановительного потенциала, концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов и значений рН в системе “портландцемент – вода – добавка” в зависимости от времени гидратации. Установлены закономерности и особенности влияния каждой из исследуемых добавок на процессы гидратационного структуро- и фазообразования в портландцементном тесте в ранние сроки твердения. Исследовано микроструктуру и поверхности излома образцов цементного камня, образовавшегося при твердении цементного теста с оптимальным содержанием добавок. Отображены особенности гидратационных процессов в микроструктуре цементного камня.

**Ключевые слова:** портландцемент, добавка, электрокинетические параметры, гидратация, цементный камень, микроструктура.

The paper sets out the resultant electrokinetic evaluations of “Portland-cement – water – additive” investigated system. A comparison of the temperature, redox potential,  $\text{OH}^-$  ions amount and pH values changes in “Portland-cement – water – additive” system depending on the hydration time has been carried out. Influence features of additives investigated on structure and phase forming processes of hardened Portland-cement paste in early curing times were determined. A probability of directed synthesis the crystalhydrate phases required combination, the desired morphology crystal growth, and also unstable solid solutions structure stabilization along with cement stone density and strength increasing are critically dependent on effect of reaction system electrokinetic variables. The microstructure and fracture surface of cement stone specimens obtained during the cement paste with optimum additives amount curing have been investigated. The cement stone microstructure hydration processes features are shown. The mutual individual phase arrangement into the crystalhydrate splices of cement stone and its microstructure porosity were studied. It is directly correlated to the electrokinetic variables performance corresponds with the latest curing times of cement stone.

**Key words:** Portland-cement, additive, electrokinetic variables, hydration, cement stone, microstructure.

**Введение.** Эффективным технологическим решением в обеспечении гарантированной прочности цементного камня является модифицирование его фазового состава и микроструктуры полифункциональными добавками для регулирования раннего коагуляционно-кристаллизационного твердения без развития микронапряжений до критического уровня при армировании гелевой фазы за счет синтеза новообразований игольчатой морфологии.

Из основных фаз цементного клинкера основную роль в обеспечении прочности играет алит – твердый раствор на основе трехкальциевого силиката  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , так как цементный камень из монокристаллов  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  имеет по данным [1] предел прочности при сжатии 68 МПа,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  – 63 МПа,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  – 8 МПа и  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  – 17 МПа. Однако, полифазный состав портландцемента вносит значительные изменения в механизм гидратационного твердения каждого из минералов. По мнению [2] лишь в начальный момент гидратации цемента, механизм взаимодействия остается таким же, как в индивидуальных системах. Последующее наличие в водном

растворе наряду с ионами, входящими в состав индивидуальных фаз, других ионов приводит к наложению на первичные реакции гидратации вторичных, с участием продуктов первичных реакций и образованием в цементном тесте комплексных соединений. Процессы взаимодействия клинкерных минералов с водой и перевод продуктов гидратации в раствор чрезвычайно сложны, относятся к атомно-молекулярному нерархическому уровню взаимодействия [3] и дополняются развитием электрогетерогенных контактов [4]. Исследование этих процессов входит в область научных направлений деятельности ведущих специалистов по вяжущим материалам и является актуальным для управления микроструктурой и свойствами цементного камня.

Цель исследований предусматривала сопоставление изменений температуры, окислительно-восстановительного потенциала, концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов и значений рН в системе “портландцемент – вода – добавка” в зависимости от времени гидратации и отображение особенностей гидратационных процессов в микроструктуре цементного камня.

**Матеріали і методи дослідження.** В роботі применялся бездобавочный портландцемент марки ПЦ I-500-Н (ДСТУ Б В.2.7-46:2010), производства ОАО “Евроцемент-Украина”.

В качестве добавок использовали:

– натриевые соли фосфорных кислот: гексаметафосфат натрия (ГМФН) и триполифосфат натрия (ТПФН) по ГОСТ 201-76, ТУ 6-09-03-384-73;

– азотнокислый кальций (НК) по ТУ 2181-068-32496445-2010;

– комплексная добавка, представленная смесью ГМФН, ТПФН и НК в определенном соотношении (с условным обозначением НКФН).

Электрокинетические измерения проводили на автоматическом рН-метре CYBERSCAN PH700, предварительно проводя его калибровку по дистиллированной воде (рН = 6,46, концентрация ионов  $\text{OH}^-$  ( $C_{[\text{OH}^-]}$ ), редокс-потенциал (ORP) = 20,5 мВ, температура (t) = 19,9 °С). Исследуемая реакционная система “портландцемент – вода – добавка” приготавливалась путем раздельного растворения добавок в ранее установленном оптимальном количестве [5] в 100 мл дистиллированной воды с последующим введением 10 г цемента и началом замеров с интервалом 15 мин до начала схватывания (2 ч 25 мин).

Микроструктуру образцов цементного камня, образованную при твердении цементного теста нормальной густоты и с оптимальным содержанием добавок различного вида, исследовали на микроскопе МИН-8 в проходящем поляризованном свете иммерсионным методом и на прозрачных шлифах при увеличении 160 – 480 раз. Кроме того, исследовались поверхности излома образцов с применением микроскопа BRESSER Advance ICD с помощью  $\times 20$ -кратного широкоугольного окуляра с линзой Барлоу. Необходимость применения комплекса оптических методов изучения микроструктуры была обусловлена известной сложностью изготовления качественных прозрачных шлифов из-за частичной дегидратации кристаллогидратов цементного камня при шлифовке и термопропитке смолами [6].

Кроме того, малый размер зерен в совокупности с высоким показателем светопреломления (часто выше 2,00) и интенсивной окраской “промежуточных” [6] – железосодержащих кристаллогидратов и значительного количества аморфных или скрытокристаллических фаз, – затрудняет надежную идентификацию соединений.

Отмеченные обстоятельства обусловили тщательность и длительность операций по приготовлению прозрачных шлифов.

Осколки образцов (до 1 см<sup>3</sup>) проваривались в канвазе – смесь канифоли и вазелинового масла. В зависимости от вида работ (проварка, наклейка образцов на предметное стекло, наклейка покровного стекла) соотношение ингредиентов канвазы варьировалось и подбиралось экспериментально. Проваренные осколки образцов шлифовали с применением корундовых порошков, начиная от более крупных к более мелким и постоянно добавляя воду для охлаждения и удаления сошлифованных частиц. В процессе шлифовки образцы приобретали вид пластинки толщиной до 2 мм, одну сторону которой полировали до зеркального блеска и к которой приклеивалось предметное стекло. Приклеенную пластинку продолжали шлифовать и полировать до толщины 0,02 – 0,03 мм, при которой обеспечивается оптическая прозрачность, после чего наклеивалось покровное стеклышко.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Измеренные значения электрокинетических параметров систем “портландцемент – вода – добавка” отображены графическими зависимостями от времени гидратации на рисунках 1 – 4.

На рисунке 5 зафиксировано явление, наблюдавшееся только в системах с добавками НК и ГМФН (в меньшей степени) и достигшее максимального развития через 15 минут после начала экспериментов. На рисунке 5 видно, что в осевших слоях портландцементных частиц (вблизи центра) вспучился купол в форме шарового сектора. Данное специфическое явление обусловлено нарушением седиментационного равновесия Перрена, которое известно и давно исследовалось в коллоидных системах, называемых суспензиями [7, 8]. Суть такого равновесия в том, что частичка, локализуемая у дна, попадает в область более высокой концентрации и будет получать за счет движений других частиц (подобно броуновскому движению) значительно больше толчков снизу, чем сверху, – в результате чего оказывается определенное противодействие силе тяжести и устанавливается некоторый градиент концентрации частиц по вертикали седиментационного слоя. Поэтому в слое осевших частиц портландцемента существуют силы, разделяющие их. Если частички велики, то обоюдные толчки не смогут доставить тот минимум энергии, который необходим для их приведения в движение против силы тяжести [8]. Соответственно, формирование купола обусловлено диспергацией частиц портландцемента к 15 мин гидратации. Локализация купола вблизи центра слоя осадка, очевидно, обусловлена тем, что именно там наиболее затруднен

теплообмен при повышении температуры из-за экзотермичности реакций гидратации, особенно, НК и

ГМФН (рис. 5).

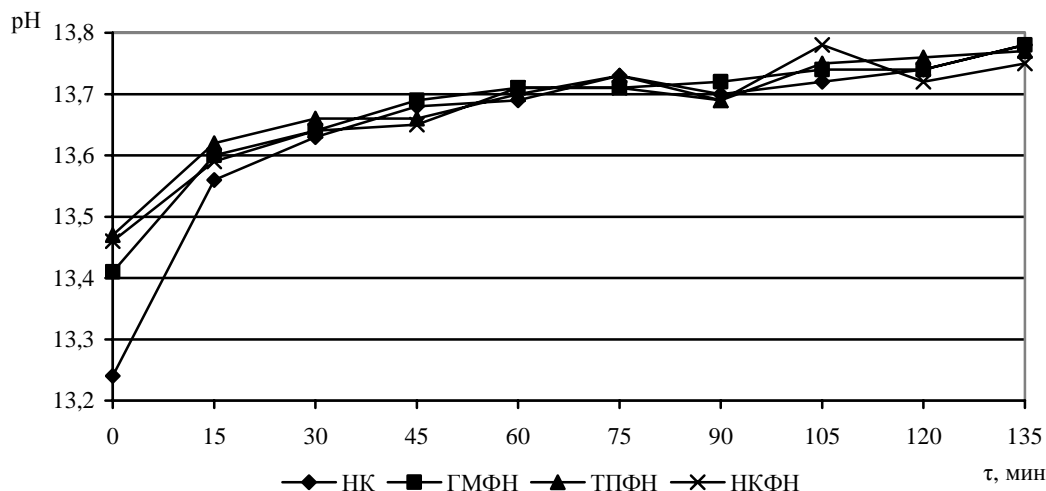


Рис. 1 – Графическая зависимость изменения рН от времени гидратации для всех видов исследуемых добавок

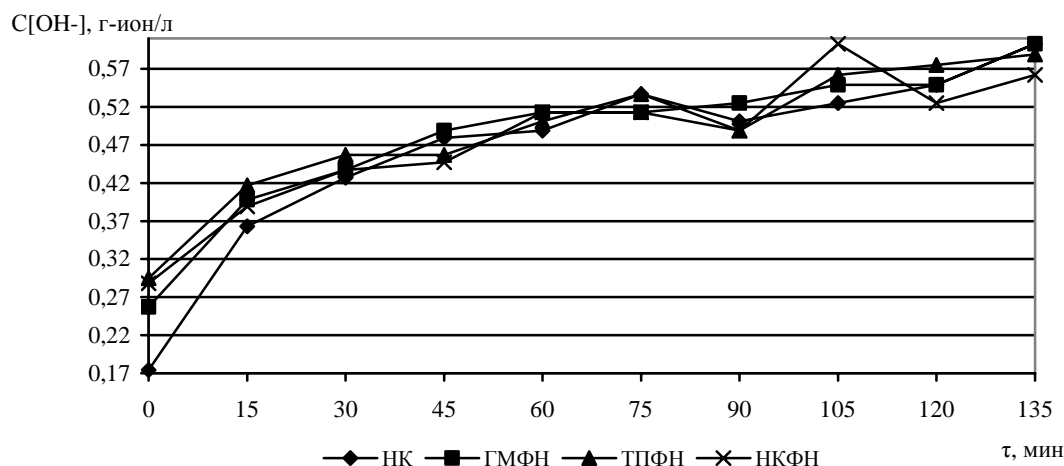


Рис. 2 – Графическая зависимость изменения концентрации ионов ОН⁻ от времени гидратации для всех видов исследуемых добавок

Непосредственная причина нарушения седиментационного равновесия Перрена имеет электрокинетическую природу и объясняется различным влиянием добавок на реакционное формирование кристаллогидратных фаз.

Предваряя анализ влияния добавок на гидратацию портландцемента, отметим аналогию кривых для изменения рН и концентрации ионов ОН⁻ (рис. 1, 2) для всех видов исследуемых добавок, что подчеркивает доминирующее влияние гидроксильных анионов, образующихся в результате гидратации основных кристаллических фаз портландцемента, в сравнении с другими анионными остатками в реакционной системе (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – от растворения гипса – добавки на помол клинкера; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>3</sub><sup>-</sup> и др. – от растворения исследуемых добавок).

Столь же очевидна аналогия в обратных зависимостях рН, С[ОН⁻] в сравнении с зависимостями для изменения окислительно-восстановительного потенциала, который в отличие от концентрации гидроксильных анионов выступает мерой способности присоединять электроны (рис. 1 – 3). Изменение температуры от времени (рис. 4) отображает более сложные процессы, в том числе с наложением тепловыделения от протекания реакций гидратации различных фаз, процессов диссоциации и адсорбции, перекристаллизации кристаллогидратов, теплообмена с окружающей средой и т.д.

Подчеркнем важную особенность изменения всех измеряемых электрокинетических параметров – в ранней стадии гидратации портландцемента (до 3 часов, по мнению [2]) выделяются три периода:

1 – очень быстрый (на рис. 1 – 4 не отображается и его наличие следует из сопоставления значений параметров калибровки до начала измерений с первыми

значениями параметров при  $\tau = 0$ ); 2 – быстрый (от  $\tau = 0$  до  $\tau = 15$  мин) и 3 – медленный (от  $\tau = 15$  мин и более).

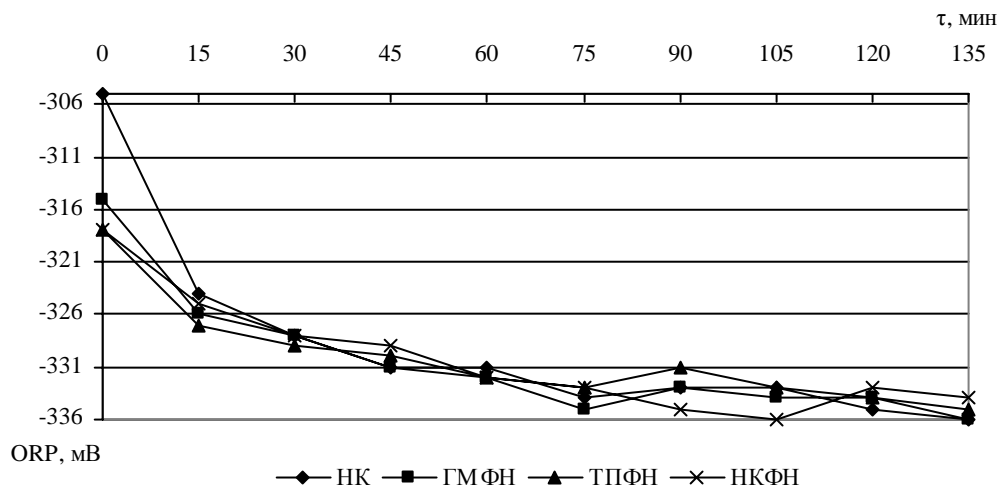


Рис. 3 – Графическая зависимость изменения окислительно-восстановительного потенциала от времени гидратации для всех видов исследуемых добавок

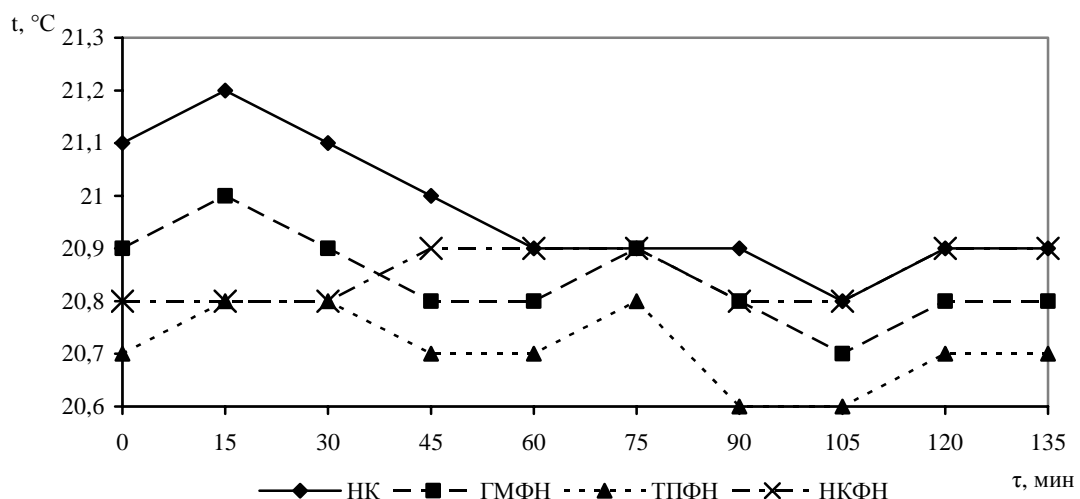


Рис. 4 – Графическая зависимость изменения температуры от времени гидратации для всех видов исследуемых добавок



Рис. 5 – Формирование купола в системах с добавками НК и ГМФН

Различие периодов 2 и 3 отчетливо наблюдается на рисунках 1 – 3 по изменению угла наклона соответствующих зависимостей к оси  $\tau$ , что характеризует скорость процессов.

Кроме того, в первом периоде гидратации наиболее значимо влияние добавок ТПФН и НКФН, а во-

втором периоде наибольшая скорость изменения значений электрокинетических параметров обеспечивается добавкой НК и немного медленнее – добавкой ГМФН. В третьем периоде гидратации влияние всех добавок имеет симбатный характер, наиболее плавное развитие зависимостей изменения электрокинетических параметров отмечается для добавки ТПФН, а в период от 75 до 120 мин характерно инверсионное развитие процессов с образованием локальных экстремумов (наиболее ярко выраженные под действием добавки НКФН). Вместе с тем, добавки НК и ГМФН обеспечивают наибольшие абсолютные значения и скорость роста температуры в 1 и 2 периодах гидратации, затем температура понижается до минимума на соответствующих зависимостях (рис. 4) при 105 минутах. Наименьшие температурные изменения

наблюдаются для добавки НКФН (в пределах 0,1 °С), соответствующая зависимость имеет “размытые” формы максимума и минимума и очевидно объединяет в себе индивидуальные особенности температурного поведения от добавок НК, ГМФН и ТПФН, которые слагают состав добавки НКФН. Наибольшая скорость изменения электрокинетических параметров и температуры в течение 15 минут с начала эксперимента для добавок НК и ГМФН (рис. 1 – 4) обуславливают значительное развитие диспергации продуктов гидратационного взаимодействия вплоть до перегрева и проявления эффекта нарушения седиментационного равновесия Перрена с образованием купола (рис. 5).

Механизм фазо- и структурообразования в продуктах гидратации портландцемента до настоящего времени остается дискуссионным из-за полиминеральности, различий в фазовом составе клинкера, в дисперсности, в степени дефектности кристаллических соединений, концентраций компонентов в алите и белите (твердые растворы на основе трех- и двукальциевого силиката, соответственно), содержания стеклофазы и многих других причин. В связи с этим результаты исследований трактуются с наиболее общих позиций [1 – 4] протекания гидратации:

- адсорбция молекул воды на активных центрах поверхности частиц цемента с возможностью электролитического разложения части молекул воды на  $H^+$  и  $OH^-$  дополняемое влиянием добавок с соответствующим выделением их ионов в раствор;

- усиление адсорбционного взаимодействия с развитием хемосорбционных связей;

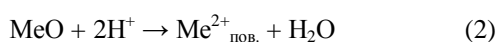
- возникновение условий для ионного обмена типа  $Ca^{2+} \leftrightarrow 2H^+$  (протонизация), обуславливающего перевод части структурных единиц кристаллических фаз портландцемента ( $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  и др.) в водный раствор и возможность доступа ионов из раствора к другим структурным единицам с образованием первичных зародышей метастабильных кристаллогидратов нестехиометрического состава;

- интенсификация перехода в раствор простых и сложных гидратированных ионов типа  $Ca(OH)^+$ ,  $H_2SiO_4^{2-}$  и т.п. до насыщения и пересыщения.

Некоторые современные исследователи, например [3], дополняют общие положения схематической записью отдельных процессов протонизации поверхности клинкерных минералов по типу топохимических реакций:



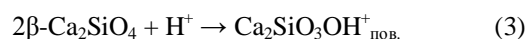
или



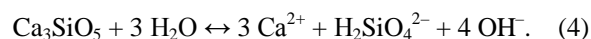
Подобным взаимодействием с протонизацией оксидного иона объясняется нарушение связи в кристаллической решетке и эстафетный перевод ионов металла (Me) под влиянием сил гидратации в раствор.

При этом механизм протонизации применим не только к простым оксидам, но и к сложным соединениям типа силикатов, алюминатов, а способность к реализации этого механизма характеризуется минимальным значением pH, необходимым для разрыва связи Me – O.

Для оксидов CaO, MgO значение pH = 10 – 11 полагают [3] достаточным для протонизации, для более сложных оксидов эффект протонизации, сопровождаемый переводом оксида в раствор, возможен только при более высоких концентрациях протона, что требует подкисления исходной воды затворения. В исследуемых системах эффект протонизации возможен за счет применения добавок и схема передачи протона сложным оксидам может быть представлена как:



Для подобных оксидов характерно наличие ионного характера связей Ca – O – Me из-за более значительной электроотрицательности Me в сравнении с Ca, но пониженная способность к их протонизации обуславливается одновременным возрастанием степени ковалентности связей при увеличении электроотрицательности Me. Поэтому в ряду Ca – O – Ca, Ca – O – Al, Ca – O – Fe, Ca – O – Si при ионном механизме растворения активность по отношению к воде должна возрастать, в то время как для топохимического механизма взаимодействия с передачей протона – должна падать. Соответственно, логично обосновать более высокую гидравлическую активность  $Ca_3SiO_5$  в сравнении с  $\beta-Ca_2SiO_4$  повышенным содержанием связей Ca – O – Ca, что предполагает возможность реализации механизма растворения в начальный момент контакта  $Ca_3SiO_5$  с водой по схеме:



В алюминатных фазах портландцемента межфазный процесс по механизму топохимической реакции протонизации должен протекать более легко, перевод части структурных единиц их кристаллов следует ожидать затрагивающим более глубокие слои, поскольку алюминий менее электроотрицателен, чем кремний. Некоторые исследователи, в частности [3], обосновывают кроме топохимического механизма, еще и автокаталитический характер гидра-

таци по механизму гидролиза трехкальциевого алюмината с переводом в раствор гидроксилалюминатных комплексов. Общий процесс растворения рассматривают как многостадийное разрушение поверхности клинкерных частиц: подвод растворителя к твердой поверхности, собственно химические реакции на границе раздела фаз “твердое – жидкость” и отвод в объем жидкости молекул и ионов, образующих раствор, в котором образование гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроферритов и других гидратированных фаз является результатом химического взаимодействия продуктов гидролиза и гидратации.

Отметим, что изменением pH воды затворения равновесие реакции (4) и ей подобным может смещаться: избыток  $H^+$  (или  $H_3O^+$ ) понижает pH и смещается равновесие вправо, вплоть до образования геля ортокремниевой кислоты  $H_4SiO_4$ ; увеличение pH за счет избытка ионов  $OH^-$  смещает равновесие вправо из-за повышения вероятности образования  $Ca(OH)_2$  и соответственного понижения его растворимости.

Кроме того, исследуемые добавки различаются по значениям энтальпии в реакциях их гидратации, что соответствующим образом детерминирует различие в начальных значениях исследуемых параметров (рис. 1 – 3).

Дополнительный эффект ускорения процесса гидратации по реакциям типа (4) обусловлен различием в схеме гидролиза добавок.

Добавки, которые гидролизуются по схеме:



могут способствовать ускорению гидратации за счет транспорта ионов типа  $MeOH^+$  при его движении к поверхности цементной частицы не только молекулы  $H_2O$ , но и ионов  $OH^-$ . Безусловно, что катионная составляющая добавок также вносит свой вклад в возможное ускорение реакций гидратации, так как  $Na^+$  (добавки ГМФН, ТПФН и НКФН) может обеспечивать воздействие подобное протонизации, а  $Ca^{2+}$  (добавки НК и НКФН) является слишком крупным катионом и, к тому же, присутствует в правой части реакции (4). Поэтому ускоряющее действие добавок в начальном периоде гидратации выстраивает их в ряд ТПФН, НКФН, ГМФН, НК.

Ускоренное развитие реакций типа (4) определяет очень быстрый рост значения pH исследуемых систем (рис. 1) до 13,24 – 13,47 (обычные значения при гидратации портландцемента близки 11,5) и закладывают основу формирования кристаллогидратов в продуктах взаимодействия. Сопоставляя темпера-

турные зависимости (рис. 4) с зависимостями для измеряемых электрокинетических параметров (рис. 1 – 3) во втором периоде гидратации (до  $\tau = 15$  мин), можно предположить, что фосфатные добавки наиболее существенно ускоряют реакции гидратации с меньшим экзотермическим эффектом (с участием силикатов кальция: теплота гидратации 500 кДж/моль  $Ca_3SiO_5$  и 260 кДж/моль  $Ca_2SiO_4$  [2]), а азотнокислый кальций ускоряет более экзотермические реакции (с участием алюмината и алюмоферрита кальция: 865 – 1090 и примерно 419 кДж/моль, соответственно [2]). При этом на основе силикатных соединений формируется гель и образуются тоберморитоподобные фазы разной степени кристалличности и основности ( $xCaO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ , которые принято [1 – 4] обозначать CSH(I), CSH(II) или CSH(A), CSH(B)), а на основе алюминатных и алюмоферритных соединений формируется гидрогранат состава  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ , гидроалюминатные  $AF_m$  и  $AF_t$  фазы.

Индексы m и t в гидроалюминатных фазах отвечают понятиям моно и три, которые характеризуют повторяемость портландитоподобных слоев в их кристаллических решетках. Вероятность образования кубических кристаллов гидрограната мала из-за его термодинамической стабильности выше 25 °C [1], а температуры реакционного взаимодействия не превышают 21,2 °C (рис. 4).

Поэтому, во втором периоде гидратации (до  $\tau = 15$  мин) характерным является синтез  $AF_t$  и  $AF_m$  фаз, чему в наибольшей мере способствует добавка НК. Эти фазы кристаллизуются в гексагональной и тригональной сингониях, где крупные катионы  $Ca^{2+}$  располагаются в середине пакетов из  $OH^-$ -групп.

Кристаллохимическую основу  $AF_m$  фаз составляют группировки [1]  $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ , а  $AF_t$  фаз –  $[Ca_3Al(OH)_3 \cdot 12H_2O]^{3+}$ .

Вероятность их синтеза зависит от соотношения  $OH^-/Ca^{2+}$ :

- если меньше 2, то  $Ca^{2+}$  и  $Al^{3+}$  разделены в отдельные слои столбчатой структуры и образуются эттрингитоподобные кристаллы  $AF_t$  фаз с игольчатым габитусом;

- если отношение от 2 до 3, то часть  $Ca^{2+}$  занимает в портландитовых слоях позиции  $Al^{3+}$ , что определяет кристаллическую гексагональную упаковку  $AF_m$  фаз.  $AF_m$  фазы структурно подобны двойным гидроксидом  $[(Me^{2+})_{1-x}, (Me^{3+})_x(OH)_2] \cdot [xX \cdot nH_2O]$ , в которых третья часть  $Ca^{2+}$  может быть замещена на катионы  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и т.п., а анионами могут быть [1]: одновалентные анионы  $X = OH^-, Cl^-, Br^-, NO_3^-, ClO_4^-$ ; двухвалентные анионы  $X = 0,5 [CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-},$

$\text{CrO}_4^{2-}$ ] и даже трехвалентные комплексные катионы, например,  $X = 1/3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

Важно отметить, что тонкие игольчатые кристаллы эттрингитоподобных фаз способны в более поздние периоды гидратации перекристаллизовываться в менее низкоосновные гексагональные гидроалюминаты кальция и твердые растворы на их основе ( $\text{AF}_m$  фазы), а также в кубический  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Такая перекристаллизация до начала схватывания цементного теста не вызывает технологически негативных эффектов, но по мере набора прочности цементного камня может значительно увеличить его пористость, обусловить усадочные деформации и понизить прочность.

В основе перекристаллизационных процессов такого типа лежит значительное различие катионных радиусов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , что обуславливает возможность стабилизации эттрингитоподобных кристаллических фаз за счет частичного замещения анионных группировок  $\text{OH}^-$  на  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_3^-$  и т.п., которые способны уменьшить размерную несокомпенсированность в портландитоподобных слоях.

Именно этим обстоятельством обусловлено аномальное (не аддитивное по отношению к слагающим ингредиентам) влияние добавки НКФН на изменение электрокинетических параметров во втором периоде гидратации, особенно характерное при  $\tau = 90$  и 105 мин (рис. 1 – 3).

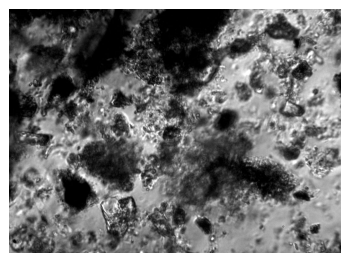
Повышенная способность к образованию гидратных кристаллов смешанного типа обусловлена

наиболее разнообразным набором катионных и анионных групп в добавке НКФН, что проявляется в ранние сроки гидратации, не вызывает упругих напряжений и сопровождается затратами тепловой энергии (рис. 5) на стабилизацию эттрингитоподобных фаз.

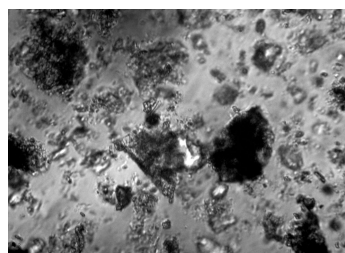
Кроме того, стабилизация эттрингитоподобных фаз со смешанным составом анионной подрешетки и высоким содержанием связанной воды способствует снижению значений pH реакционной системы (рис. 1), что создает условия для продления высокой гидратационной активности всех компонентов и полноты протекания дальнейших кристаллизационных процессов.

Микроструктура образцов цементного камня с исследованными добавками имеет лишь незначительные различия (рис. 6).

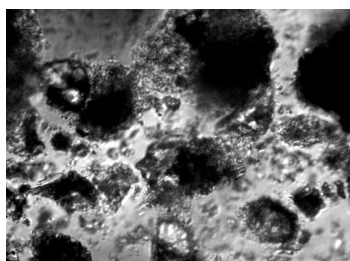
Основную массу исследованных петрографических проб составляет полупрозрачная криптокристаллическая масса и густой сросток из мелких ( $< 4$  мкм) кристаллов неправильной формы, оптически не ориентированных, что придает материалу образца тонкомозаичное погасание и позволяет их идентифицировать как портландит и вторичный кальцит. В межкристаллическом пространстве отмечаются многочисленные скрученные тонкопленочные и нитевидные образования, морфологические особенности которых указывают на их принадлежность к наполовину закристаллизованным тоберморитам ( $\text{CSH(I)}$ ,  $\text{CSH(II)}$ ) и эттрингитоподобным фазам.



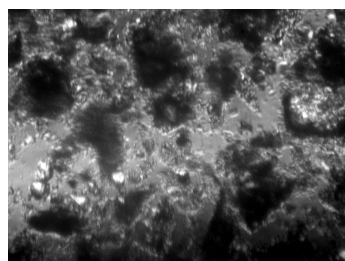
а



б



в



г

Рис. 6 – Микроструктура цементного камня в возрасте 28 суток (увеличение  $\times 480$ ): а – НК, б – ГМФН, в – ТПФН, г – НКФН.

Игольчатый габитус кристаллов и наличие нитевидных форм более характерно в пробах (рис. 6).

Во всех образцах присутствуют в небольших количествах исходные кристаллические фазы портланд-

цемента –  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  и  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , окаймленные плотным и более темным (бурым) веществом – гидроалюмоферриты кальция. Кроме того, изредка присутствуют слабо перерожденные зерна ферритов и алюмоферритов кальция (в более значительном количестве в образцах с добавкой ТПФН (рис. 7)).

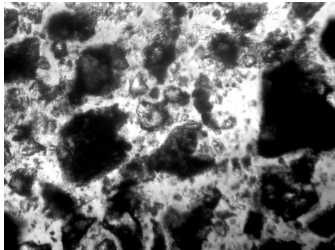


Рис. 7 – Реликтовые зерна ферритов и алюмоферритов в цементном камне с добавкой ТПФН (увеличение  $\times 480$ , 28 суток).

Вторичный кальцит в пробах наблюдается в виде отдельных зерен размером до 6 мкм и, редко, в виде скоплений до 20 мкм.

Хорошо развитых кристаллических граней во всех образцах не отмечалось, обычными являются округлые формы частиц и их агломератных процессов. Высокое двупреломление и мелкозернистость кристаллов вторичного карбоната кальция часто перекрывают и маскируют другие продукты гидратации, что характерно для идентифицируемых кристаллов [10].

Поверхности скола образцов цементного камня с исследуемыми добавками (рис. 8 – 11) проходят через

наименее прочные структурные элементы, результатом чего является вскрытие значительного количества пор, зерен вторичного кальцита (светлые точечные вкрапления) и их скоплений.

Вместе с тем, отмечается плотная мелкозернистая структура материала всех образцов с неравномерно распределенными порами (в цементном камне с добавками ГМФН и ТПФН (рис. 10 и рис. 11)).

В отличие от образцов с добавкой НКФН (рис. 8), на изломе образцов с добавкой НК отмечались участки с извилистым характером пор (рис. 9, а), располагающиеся на значительной площади.

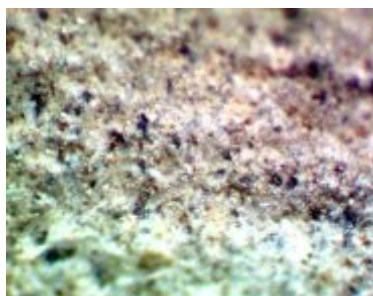
В образцах с добавкой ГМФН наблюдалось (по сравнению с НКФН и НК) большее число пор (преобладающий размер около 6 мкм), основное их количество имеет изометрическое сечение, однако, встречаются и отдельные более крупные поры (до 30 мкм) с характерным округлым сечением (рис. 10 б). Внутренняя часть поверхности таких пор в неполной мере заполнена тоберморитоподобными частично закристаллизованными фазами.

В образцах с добавкой ТПФН подобные поры встречаются в большем количестве и даже отмечаются области их скоплений (рис. 11, в).

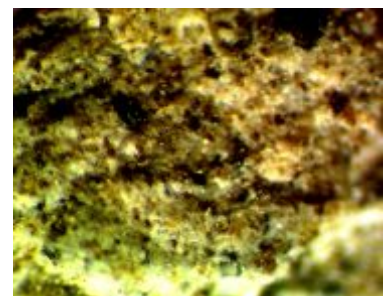
Кроме того, в образцах цементного камня с добавкой ТПФН отмечена очень крупная пористая пора (90 мкм диаметром), сечение которой близко к идеальной окружности (рис. 12, б).



а

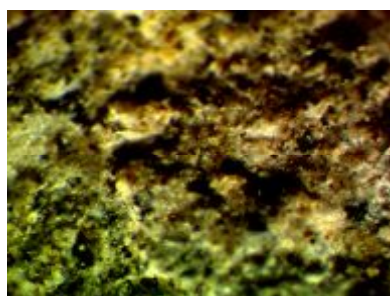


б

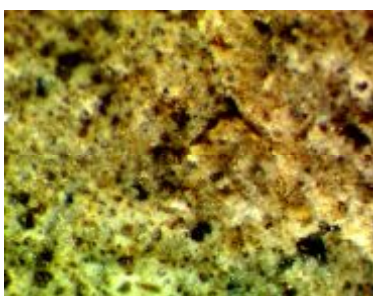


в

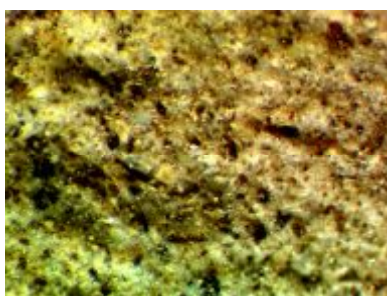
Рис. 8 – Скол образца цементного камня с добавкой НКФН (28 суток): а, б, в – различные участки поверхности скола.



а



б



в

Рис. 9 – Скол образца цементного камня с добавкой НК (28 суток): а, б, в – различные участки поверхности скола.



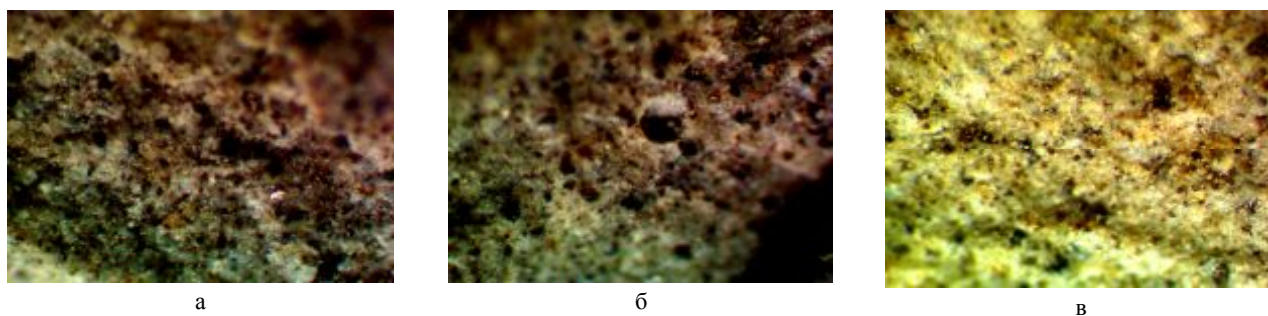


Рис. 10 – Скол образца цементного камня с добавкой ГМФН (28 суток): а, б, в – различные участки поверхности скола.

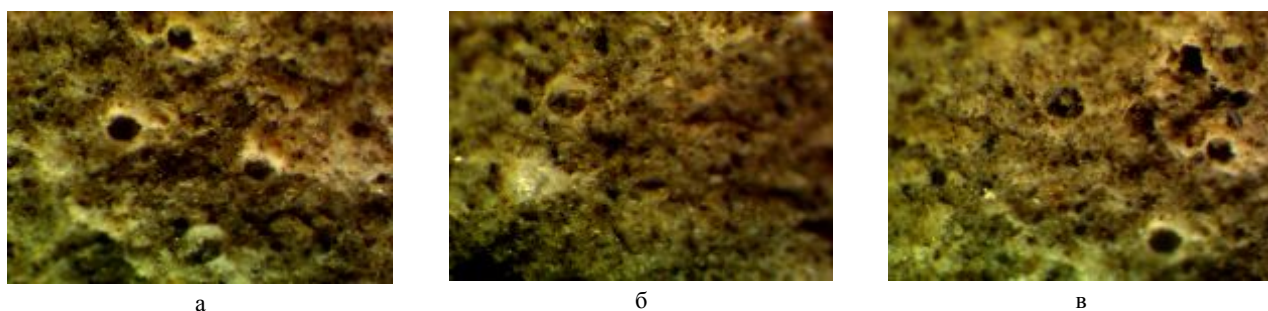


Рис. 11 – Скол образца цементного камня с добавкой ТПФН (28 суток): а, б, в – различные участки поверхности скола.

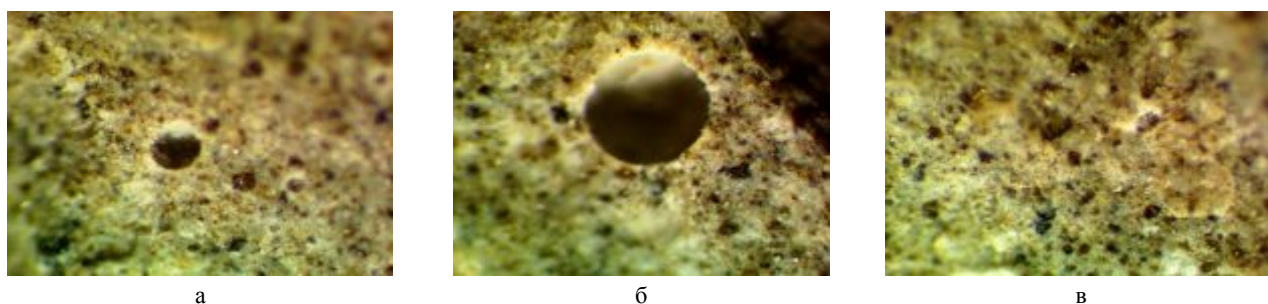


Рис. 12 – Характерная пористость в цементном камне с добавкой ТПФН (28 суток): а, б, в – различные участки поверхности скола.

### Выводы.

Выполненный комплекс исследований по установлению кинетики изменения концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов, окислительно-восстановительного потенциала и pH среды в системе “портландцемент – вода – добавка” позволил установить закономерности и особенности влияния каждой из добавок на процессы гидратационного структуро- и фазообразования в портландцементном тесте в ранние сроки твердения.

Обнаруженные эффекты в кинетическом поведении электрокинетических параметров реакционной системы предоставляют технологам дополнительные возможности в направленном регулировании синтеза заданной комбинации кристаллогидратных фаз, роста кристаллов с желательной морфологией, а также обеспечении стабилизации структурно-неустойчивых твердых растворов с повышением плотности и прочности цементного камня.

Изучение особенностей взаиморасположения отдельных фаз в кристаллогидратных сростках цементного камня, а также характера пористости его микро-

структуры подтверждает наличие общих качественных корреляций с поведением электрокинетических параметров исследуемых систем, аппроксимируемых на более поздние сроки твердения цементного камня.

### Список литературы

1. Рунова Р. Ф. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження у будівництво: монографія / [Р. Ф. Рунова, В. І. Гоц, І. І. Назаренко та ін.]. – К.: УВПК “ЕксОб”, 2008. – 360 с.
2. Кузнецова Т. В. Физическая химия вяжущих материалов: учебник для хим.-технол. спец. вузов / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
3. Шмитько Е. И. Химия цемента и вяжущих веществ: учебное пособие / Е. И. Шмитько, А. В. Крылова, В. В. Шаталова. – Воронеж: Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, 2005. – 164 с.
4. Плугин А. Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: в 3-х т. / [А. Н. Плугин, А. А. Плугин, О. А. Калинин и др.]; под ред. А. Н. Плугина. – К.: Наукова думка, 2012. – Т. 2. Теория твердения портландцемента. – 224 с.
5. Шабанова Г. Н. Оптимизация вида и количества комплексной добавки, повышающей прочностные характеристики портландцементного камня / [Г. Н. Шабанова, В. Н. Шу-

- мейко, И. М. Рыщенко и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – Вип. 53(1095). – С. 153 – 160.
- Инсли Г. Микроскопия керамики, цементов, стекол, шлаков и формовочных песков / Г. Инсли, В. Д. Фрешетт // Пер. с англ. З. М. Ларионовой; под ред. В. В. Лапина. – М.: Гос. изд. лит. по строит., архитект. и строймат., 1960. – 298 с.
  - Рабинерсон А. К. Проблемы коллоидной химии: Стабилизирующие коллоидные слои. Устойчивость. Сверхмицеллярные структуры / А. К. Рабинерсон. – Л.: ОНТИ Химтеорет, 1937. – 379 с.
  - Льюис У. Химия коллоидных и аморфных веществ (теория и приложения) / У. Льюис, Л. Скуайрс, Дж. Брутон // Пер. с англ. Н.И. Никурашиной; под ред. С. А. Гликмана. – М.: Гос. изд-во иностранной литературы, 1948. – 535 с.
  - Рыбьев И. А. Строительное материаловедение: учебное пособие / И. А. Рыбьев. – М.: Изд-во Юрайт, 2012. – 701 с.
  - Винчелл А. Н. Оптические свойства искусственных минералов / А. Н. Винчелл, Г. Винчелл // Пер. с англ. Н. Н. Курцевой, Н. И. Овсянниковой; под ред. В. В. Лапина. – М.: «Мир», 1967. – 526 с.
  - Teorija tverdenija portlandcementsa [The hardening, strength, destruction and longevity theory basics of Portland-cement, concrete and their constructions: 3 Vols. Vol. 2 The Portland-cement hardening theory]. Kiev, Naukova dumka, 2012, 224 p.
  - Shabanova G. N., Shumejko V. N., Ryshhenko I. M., Mirgorod O. V., Ligezin S. L. *Optimizacija vida i kolichestva kompleksnoj dobavki, povyshajushhej prochnostnye karakteristiki portlandcementnogo kamnja* [The complex additive kind and amount optimization that improves the strength properties of Portland - cement stone] // *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkiv: NTU «KhPI» Publ., 2014, no. 53, pp. 153 – 160.
  - Insley H., Frechette V. D. *Microscopy of Ceramics and Cements. Including Glasses, Slags, and Foundry Sands*. New York, Academic Press, 1955. 282 p. (Rus. ed.: Inslі G., V. D. Freshett *Mikroskopiya keramiki, cementov, stekol, shlakov i formovochnyh peskov*. Moscow, Gos. izd. lit. po stroit., arhitekt. i strojmat. Publ., 1960. 298 p.).
  - Rabinerson A. K. *Problemy kolloidnoj himii: Stabilizirujushhie kolloidnye sloi. Ustojchivost'. Sverhmiceljarnye struktury* [The problems of colloid chemistry: The colloidal stabilizing layers. Sustainability. Super micellar structures]. Leningrad, ONTI Himteoret, 1937, 379 p.
  - Lewis Warren K., Squires Lombard, Broughton Geoffrey. *Industrial chemistry of colloidal and amorphous materials*. New York, Macmillan Compony, 1943, 540 p. (Rus. ed.: L'juis U., Skuajrs L., Bruton Dzh. *Himija kolloidnyh i amorfnyh veshhestv (teorija i prilozhenija)*. Moscow, Gos. izd-vo inostrannoj literatury Publ., 1948, 535 p.).
  - Ryb'ev I. A. *Stroitel'noe materialovedenie* [Construction Materials Science]. Moscow, Izd-vo Jurajt, 2012, 701 p.
  - Winchell Alexander Newton, Winchell Horace. *The microscopical characters of artificial inorganic solid substances: optical properties of artificial minerals*. New York and London, Academic Press, 1964. (Rus. ed.: Vinchell A. N., Vinchell G. *Opticheskie svojstva iskusstvennyh mineralov*. Moscow, Mir Publ., 1967, 526 p.)

#### References (transliterated)

Поступила (received) 07.12.16

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Електрокінетичні і мікроструктурні особливості гідратації портландцементу в присутності добавок у воді замішування / В. М. Шумейко, Г. М. Шабанова, С. М. Логвінков, А. М. Корогодська, А. О. Нагорний // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 35 (1207). – С. 14 – 24. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Электрокинетические и микроструктурные особенности гидратации портландцемента в присутствии добавок в воде затворения / В. Н. Шумейко, Г. Н. Шабанова, С. М. Логвинков, А. Н. Корогодская, А. О. Нагорный // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 35 (1207). – С. 14 – 24. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Electrokinetic and microstructure features of Portland-cement hydration in the presence of additives into the tempering water / V. N. Shumejko, G. N. Shabanova, S. M. Logvinkov, A. N. Korohodska, A. O. Nagorniy // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. – No 35 (1207). – P. 14 – 24. – Bibliogr.: 10 names. – ISSN 2079-0821.**

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Шумейко Віта Миколаївна** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: shum-vita@ukr.net

**Шумейко Віта Николаевна** – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», младший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: shum-vita@ukr.net

**Shumejko Vita Nikolaevna** – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Junior Research at the Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel: (057)707-60-51; e-mail: shum-vita@ukr.net

**Шабанова Галина Миколаївна** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», головний науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Шабанова Галина Николаевна** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», главный научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Shabanova Galina Nikolaevna** – Doctor of Technical Sciences (Dr. Sc.), Full Professor, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Chief Researcher at the Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

**Логвінков Сергій Михайлович** – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, завідувач кафедри технології, екології та безпеки життєдіяльності; тел.: (057) 758-77-08; e-mail: Sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

**Логвинков Сергей Михайлович** – доктор технических наук, старший научный сотрудник, Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця, заведующий кафедрой технологии, экологии и безопасности жизнедеятельности; тел.: (057) 758-77-08; e-mail: Sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

**Logvinkov Sergey Mikhailovich** – Doctor of Technical Sciences (Dr. Sc.), Senior Researcher, Simon Kyznets Kharkov National University of Economics, Head at the Department of Technology, Ecology and Safety of Vital Activity; tel: (057 ) 758-77-08; e-mail: Sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

**Корогодська Алла Миколаївна** – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net

**Корогодская Алла Николаевна** – доктор технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net

**Korohodska Alla Nikolaevna** – Doctor of Technical Sciences (Dr. Sc.), National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Senior Researcher at the Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net

**Нагорний Андрій Олегович** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: nagorniy@profkom-khpi.org

**Нагорный Андрей Олегович** – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: nagorniy@profkom-khpi.org

**Nagorniy Andriy Olegovich** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: nagorniy@profkom-khpi.org