

УДК 691.51/55:666.041.2

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ
ЖИДКОСТИ ЗАТВОРЕНИЯ
НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО-ЦЕМЕНТНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ**Н.В. Субботина, Ю.С. Саркисов,
Н.П. Горленко*, Е.Б. Чернов*Томский государственный архитектурно-
строительный университет

*Сургутский государственный университет

E-mail: subnv@sibmail.com

Авторы исследовали влияние водорастворимых химических добавок ионов металлов I, II, III, VIII групп элементов периодической системы Менделеева с различным анионным составом на прочностные характеристики древесно-цементных композиций. Показано, что наиболее эффективными являются растворы хлоридов кальция и железа. В данной работе представлен расчет кинетических параметров процессов твердения.

Ключевые слова:

Жидкость затворения, древесно-цементные композиции, заряд и размер ионов, активированные системы.

Создание энерго- и ресурсосберегающих материалов в производстве строительных изделий является одной из актуальных проблем современного материаловедения. В последнее время особенно остро стоит задача рационального использования и экономии цемента. Стоимость цемента за последние несколько лет значительно выросла, и тенденция к дальнейшему повышению цен сохраняется. Это обусловлено существенным удорожанием сырьевых материалов, повышением стоимости электрической энергии, истощением невозобновляемых источников природного сырья, увеличением спроса на цемент в связи с развитием мощностей производства строительных материалов на основе вяжущих систем и др.

Известно, что даже после 50 лет твердения бетона до 30 % частиц цемента практически не участвуют в процессах гидратации и, следовательно, не вносят свой вклад в упрочнение композиций на основе оксидных вяжущих. В этом заключается высокий потенциал для повышения

прочности бетонных изделий путем изменения реакционной способности частиц цемента на стадии его затворения водой. Принято считать, что увеличение прочности при сжатии строительных изделий на основе цементных вяжущих на 30 % позволяет экономить не менее 10 % цемента. Наиболее технологически доступным, экономически и экологически целесообразным в этом отношении является низкоэнергетическая интенсификация дисперсных систем [1].

В настоящее время можно выделить несколько из возможных направлений при разработке энерго- и ресурсосберегающих технологий в производстве строительных материалов на основе цемента: применение высококачественной жидкости затворения; направленное измене-

Субботина Наталья Валерьевна, ст. преподаватель кафедры химии Томского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail: subnv@sibmail.com.

Область научных интересов: физикохимия строительных материалов.

Саркисов Юрий Сергеевич, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой химии Томского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail:

Yu-s-sarkisov@Yandex.ru

Область научных интересов: химия вяжущих веществ.

Горленко Николай Петрович, д-р техн. наук, профессор кафедры химии Сургутского государственного университета.

E-mail: Gorlen52@mail.ru

Область научных интересов: физическая и коллоидная химия дисперсных систем.

Чернов Евгений Борисович, канд. хим. наук, доцент кафедры химии Сургутского государственного университета.

E-mail: Chernov@mail.ru

Область научных интересов: кинетика химических процессов.

ние физико-химических свойств компонентов твердеющих структур; регулирование свойств цементного теста; комбинированные методы.

Наиболее доступным методом модифицирования цементных систем является применение в качестве жидкости затворения воды и водных растворов электролитов [2]. У многих реакций, протекающих при гидратации вяжущего, состав новообразований зависит от состава жидкостей затворения. Так, например, при введении электролитов в жидкость затворения значительную роль может играть ионный обмен. Способность ионов, содержащихся в твердом теле, к обмену с ионами из растворов солей определяется рядом факторов, в частности, зарядом и размером обменивающихся ионов. Причем, при протекании реакций ионного обмена предпочтителен более высокий заряд иона в растворе и равный или меньший его ионный радиус по сравнению с ионами твердой фазы. Из числа многозарядных катионов наименьшие значения ионного радиуса имеют ионы Al^{3+} и Fe^{3+} (табл. 1) [3].

Таблица 1. Значения энергии гидратации, радиуса и поляризующей силы иона

| Катион | Радиус иона, нм | Энергия гидратации, Дж/моль·К×10 ³ | Поляризующая сила иона, отн. ед. |
|-----------|-----------------|---|----------------------------------|
| Al^{3+} | 0,057 | 4580 | 15,79 |
| Fe^{3+} | 0,067 | 4291 | 13,43 |
| Mg^{2+} | 0,078 | 1881 | 5,13 |
| Ca^{2+} | 0,104 | 1501 | 3,77 |
| Na^+ | 0,98 | 330 | 1,02 |
| K^+ | 1,33 | 406 | 0,75 |

Радиус ионов также сильно влияет на их адсорбционную способность. При равном заряде максимальную адсорбционную способность проявляют ионы наибольшего радиуса. Причина этого заключается, с одной стороны, в их большой поляризуемости и, следовательно, способности взаимодействовать с поверхностью, состоящей из ионов или полярных молекул, а с другой стороны, в меньшей гидратации ионов. Гидратация ионов вообще препятствует их адсорбции, т. к. наличие гидратной оболочки уменьшает электростатическое взаимодействие.

По возрастанию адсорбционной способности ионы располагаются в ряды [4], например:
 а) однозарядные катионы: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$;
 б) двухзарядные катионы: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

Адсорбционная способность ионов также весьма сильно зависит от их заряда. С его увеличением ион сильнее притягивается противоположно заряженными микроучастками поверхности. Катионы различной зарядности по возрастанию адсорбционной способности располагаются в ряд: $Th^{4+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > K^+$.

Что касается анионов, то их эффективность в целом определяется закономерностью: $SO_4^{2-} > OH^- > Cl^- > Br^- > I^- > NO_3^-$.

При этом утверждается, что на механизм ускоряющего действия добавок оказывают влияние диффузионные процессы с участием гидратированных анионов.

С целью изучения влияния катионного и анионного состава на процессы твердения в системе «цемент–древесное волокно–вода» нами было исследовано влияние катионов I, II, III, VIII групп периодической системы Д.И. Менделеева на физико-химические параметры твердеющей системы и прочностные характеристики композиционных материалов на их основе. Выбор катионов обусловлен их различным влиянием на процессы структурообразования и различной реакционной способностью по отношению к продуктам твердения. В качестве анионов были выбраны нитрат-, сульфат- и хлорид-ионы солей металлов.

Для приготовления древесно-цементной композиции (ДЦК) использовался портландцемент марки 400, в качестве древесного заполнителя применяли либо опилки хвойных пород, либо щепу. Получение смеси проводили следующим образом: древесный заполнитель обрабатывали раствором модифицирующей добавки $\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$ и в процессе перемешивания до однородного состояния на растворомешалке принудительного типа вводили портландцемент. Визуально предельное время перемешивания оценивали появлением в смеси (особенно на по-

верхности заполнителя) пузырьков газа и достижением однородности массы. Далее нагружали смесь арболитоукладчик, с помощью которого она подавалась в формы-блоки размером $(19 \times 19 \times 3) \cdot 10^{-2}$ м, и проводили уплотнение.

В лабораторных условиях исследовались образцы размером $2 \times 2 \times 2$ см, в качестве заполнителя использовались опилки хвойных пород. По результатам планирования эксперимента была определена оптимальная концентрация соли, которая оставляет 5...6 мас. %. Критерием при сравнении эффективности той или иной добавки служили значения прочности при сжатии исследуемых композиций в стандартные сроки твердения (табл. 2).

Таблица 2. Прирост прочности ДЦК, затворенных различными химическими добавками

| Вид добавки | Прирост прочности при сжатии, (МПа) в возрасте | | | | |
|---|--|---------|---------|----------|----------|
| | 1 сутки | 3 суток | 7 суток | 14 суток | 28 суток |
| NaCl | 0,50 | 1,03 | 1,88 | 2,35 | 2,94 |
| Na ₂ SO ₄ | 0,29 | 0,88 | 1,11 | 1,49 | 1,96 |
| NaNO ₃ | 0,38 | 0,97 | 1,44 | 2,03 | 2,42 |
| KCl | 0,18 | 0,65 | 1,05 | 1,34 | 1,68 |
| K ₂ SO ₄ | 0,13 | 0,49 | 0,98 | 1,10 | 1,26 |
| KNO ₃ | 0,15 | 0,57 | 1,02 | 1,11 | 1,42 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ | 1,53 | 3,47 | 4,07 | 4,09 | 3,96 |
| AlCl ₃ | 0,35 | 1,31 | 2,09 | 1,92 | 1,37 |
| Al(NO ₃) ₃ | 2,04 | 2,51 | 3,13 | 4,59 | 3,82 |
| CaCl ₂ | 1,08 | 2,83 | 4,25 | 5,02 | 5,94 |
| Ca(NO ₃) ₂ | 0,52 | 3,75 | 4,26 | 4,82 | 5,34 |
| FeSO ₄ | 0,30 | 0,98 | 1,25 | 3,77 | 4,42 |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ | 1,08 | 2,05 | 2,50 | 2,99 | 3,13 |
| FeCl ₃ | 5,12 | 5,74 | 7,23 | 7,02 | 6,47 |
| H ₂ O (без добавки электролита) | 0,12 | 1,37 | 2,90 | 3,20 | 3,83 |

Так как в конечные сроки твердения прочность образцов, модифицированных хлоридами исследуемых металлов (кроме хлорида алюминия), относительно выше по сравнению с сульфатами и нитратами, дальнейшие исследования проводили с хлоридами, занимающими среднее положение в ряду эффективности влияния анионов на процессы ускоряющего действия в цементных композициях. Результаты эксперимента приведены в табл. 3.

Полученные экспериментальные данные по кинетике твердения образцов с подобными химическими добавками, например, для магниезиальных вяжущих [5], сходны, что указывает на единый механизм их действия.

Таблица 3. Зависимость прочности при сжатии от времени и вида добавок солей с хлорид анионом

| Растворы солей с концентрацией 5...6 мас. % | Прочность при сжатии (МПа), в возрасте | | | | |
|---|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 1 сутки | 3 суток | 7 суток | 14 суток | 28 суток |
| AlCl ₃ | 0,35±0,12 | 1,31±0,14 | 2,09±0,16 | 1,92±0,19 | 1,37±0,16 |
| FeCl ₃ | 5,12±0,14 | 5,74±0,19 | 7,23±0,16 | 7,02±0,19 | 6,47±0,20 |
| MgCl ₂ | 1,45±0,15 | 3,70±0,21 | 4,82±0,22 | 5,69±0,19 | 5,45±0,22 |
| CaCl ₂ | 1,08±0,11 | 2,83±0,13 | 4,25±0,17 | 5,02±0,16 | 5,94±0,18 |
| NaCl | 0,39±0,09 | 1,88±0,12 | 2,09±0,13 | 2,35±0,12 | 3,27±0,14 |
| KCl | 0,28±0,12 | 1,21±0,14 | 1,76±0,18 | 2,29±0,14 | 3,13±0,19 |
| H ₂ O (без добавки электролита) | 0,12±0,08 | 1,37±0,12 | 2,9±0,24 | 3,2±0,19 | 3,83±0,18 |

Как следует из результатов анализа экспериментальных данных, введение выбранных химических добавок оказывает влияние на процессы:

1. гидратации минералов цемента. Это следует из корреляционной зависимости прочности цементной композиции от энергии гидратации, поляризующей силы и радиуса иона. На рис. 1 показан пример зависимости прочности образцов от энергии гидратации ионов.

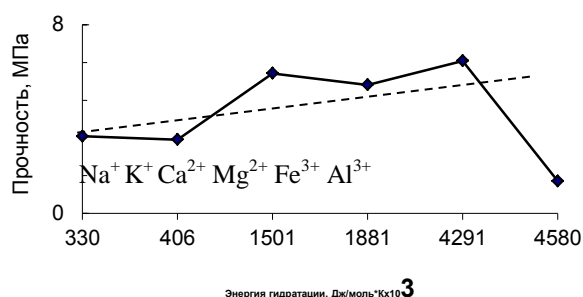


Рис. 1. Зависимость прочности ДЦК от энергии гидратации иона при 28 сутках твердения

Исключением является ион алюминия, который в результате проявления амфотерных свойств при увеличении pH раствора в момент затворения образцов переходит из гидроксидной в растворимую алюминатную форму AlO_3^{-3} , и, как следствие, увеличивается радиус и уменьшается поляризующая сила иона.

2. сорбции ионов на продуктах гидратации. Как показано на рис. 2, на примере для ионов железа осуществляется адсорбция на древесном волокне, в то время как для ионов кальция характерны абсорбционные процессы. На рис. 2, а, просматривается пористая структура древесного волокна, тогда как на рисунке 2, б, наблюдается кольматирование пор труднорастворимым гидроксидом железа и высокодисперсным продуктам его взаимодействия – гидрoferритом кальция [5].

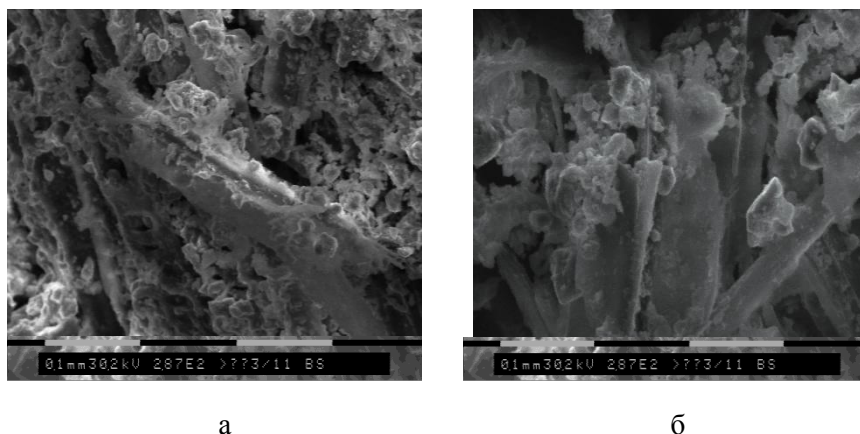


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки ДЦК, модифицированных хлоридами а) кальция и б) железа

3. образования новых химических соединений. Этот процесс отчетливо наблюдается на термогравиметрических кривых (рис. 3), где в качестве примера приведены дериватограммы ДЦК с введением соли железа и кальция.

Из рисунков следует, что уже после первых суток твердения образцов наблюдаются существенные изменения в качественном и количественном составе фаз. Не вдаваясь в качественный анализ образующихся продуктов, следует отметить появление новых экзотермических пиков, сдвиги максимума температур, различные параметры выделения адсорбционной и кристаллизационной воды по сравнению с контрольным образцом.

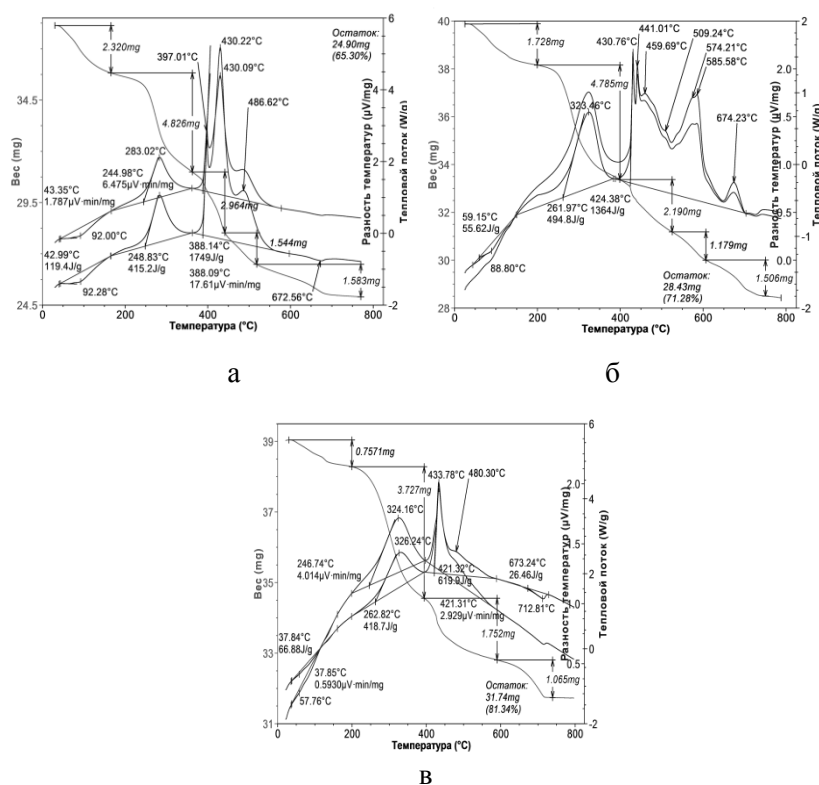


Рис. 3. Термогравиметрические кривые системы «ДЦК–вода» после 1 суток твердения: а) модифицированная раствором хлорида кальция; б) модифицированная раствором хлорида железа (III); в) затворенная водой

Следует также отметить, что для солей хлоридов калия, натрия, кальция наблюдается нарастающий тип кинетических кривых, в то время как для других – экстремальный.

Особенностью такого изменения является протекание реакций, продукты которых (гидросиликаты кальция, гидроалюминаты) по составу и свойствам близки к тем, которые образуются при гидратации портландцемента, и, как следствие, отсутствуют компромиссные структуры, вступающие в конфликт с основными структурами продуктов твердения. Ионы же калия и натрия находятся в свободном ионном состоянии и распределяются в основном в порах древесного волокна. Что касается других катионов, то для них выполняются другие условия формирования фаз, некоторые из которых рассмотрены ниже.

Для выявления возможного механизма действия химической добавки рассмотрены различные модели взаимодействия жидкости затворения с цементными частицами и проведены и расчеты кинетических параметров твердеющих систем. Расчеты проводились по методу Левенберга–Маркварда [6, 7]. Результаты представлены в табл. 4.

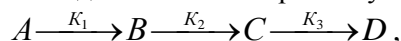
Таблица 4. Расчеты кинетических параметров твердения системы «ДЦК–вода»

| Раствор соли, 5...6 мас. % | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | K_2 | K_3 | <i>R</i> |
|--|----------|----------|----------|-----------------------|-------|----------|
| AlCl ₃ | 1,066 | 8,553 | -10,034 | 0,121 | 0,189 | 0,9994 |
| FeCl ₃ | 5,920 | 13,607 | -15,224 | 0,100 | 0,140 | 0,9471 |
| MgCl ₂ | -10,757 | 16,367 | -5,800 | $2,49 \times 10^{-4}$ | 0,350 | 0,9896 |
| CaCl ₂ | 5,764 | -2,098 | 5,895 | 0,525 | 0,008 | 0,9706 |
| NaCl | 2,192 | -4,416 | 0,001 | 0,89 | 0,000 | 0,9919 |
| KCl | 1,472 | -2,099 | 0,000 | 0,52 | 0,000 | 0,9993 |
| H ₂ O (без добавки электролита) | 3,311 | -4,319 | 0,000 | 0,287 | 0,000 | 0,9948 |

Примечание: *a, b, c* – рассчитанные коэффициенты; *R* – критерий дисперсии адекватности модели; K_2 – константа скорости образования промежуточного продукта; K_3 – константа скорости образования конечного продукта

Анализ результатов кинетических кривых приводит к следующему.

1. Модель кинетики твердения для всех видов добавок подчиняется общему уравнению: $F = a + b \exp(k_2 \tau) + c \exp(k_3 \tau)$, где F – прочность образцов при сжатии; τ – текущее время.
2. Схема исследуемых систем относится к многостадийным последовательно протекающим процессам. Последовательность стадий можно изобразить условной схемой:



где K_1 – константа скорости растворения цементного вяжущего; A – концентрации исходных; B , C – промежуточных; D – конечных реагентов. Так как время растворения цемента намного меньше по сравнению со временем измерения прочности образцов, то значение K_1 не учитывалось.

3. Значимые величины для K_3 (химические добавки, которые приводят к образованию новых фаз относительно контрольных образцов) наблюдаются для ионов Al^{3+} , Fe^{3+} и Mg^{2+} , в то время как для ионов Ca^{2+} , Na^+ , K^+ это не характерно и можно предположить, что реакции являются одностадийными: $B \xrightarrow{K_2} D$. Для ионов Mg^{2+} значение K_2 очень мало, и реакция также является одностадийной: $C \xrightarrow{K_3} D$.
4. Значительные отличия коэффициентов a , b , c для ионов Na^+ , K^+ , близких по химическим свойствам, по-видимому, обусловлены различной природой взаимодействия этих ионов с молекулами воды. Ион натрия является ионом с положительной, а ион калия – с отрицательной гидратацией.

Сделанные выводы подтверждаются литературными данными. Известно [8–10], что ионы кальция взаимодействуют с образованием метастабильных фаз для ненасыщенных и насыщенных гидроксидом кальция растворов, например, по схемам: $C_4AF \rightarrow \{C_3(xA_yF)H_6; C_3(0,5A0,5F)H_6\} \rightarrow C_3A_6$; $C_3A \rightarrow \{C_2AH_9; C_4AH_{19}\} \rightarrow C_3AH_6$. Так как минералы C_4AF , C_3A по сравнению с C_3S и C_2S наиболее активны в химическом отношении, то и кинетика их превращений определяется константой K_2 . Что касается ионов железа, то в момент контакта раствора с цементом образуется щелочная среда с образованием осадка гидроксида железа и реакция протекает по закономерностям гетерогенных процессов, что существенно снижает скорость протекания реакции и, как следствие, константы K_2 и K_3 имеют значимые величины. При этом $Fe(OH)_3$ переходит в труднорастворимый гидроферрит кальция, например, по схеме: $Ca^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \rightarrow Ca(FeO_2) \cdot nH_2O + (4-n)H_2O$, и скорость растворения гидроксида железа является лимитирующей. Такое поведение системы можно объяснить тем, что подвижность гидратированного катиона железа больше, чем у гидратированного катиона алюминия ввиду более объемных размеров последнего, что затрудняет диффузионное проникновение иона алюминия в поры древесного волокна, и он адсорбируется или вступает в химическое взаимодействие с функциональными группами наполнителя преимущественно на его поверхности. Для катиона железа проникновение вглубь поры волокна более вероятно и, обладая значительным зарядом, он способен адсорбироваться как за счет сил электростатического, так и химического взаимодействия. Таким образом, можно предположить, что катион железа способен выстроить структурный каркас не только на поверхности наполнителя, в отличие от катиона алюминия, но и внутри пор древесного наполнителя.

Для ионов магния можно предположить, что стадия $B \xrightarrow{K_2} C$ завершилась до времени измерения прочности образцов, поэтому значение K_2 очень мало, что объясняет более низкую прочность образцов по сравнению с элементом этой же группы периодической системы – кальцием, имеющим меньшее значение энергии гидратации иона.

При внешнем воздействии на воду и водные растворы электролитов, как известно, меняется не только состав, но и структура жидкости затвердения [1]. Активация жидких сред, например, электромагнитными полями и излучениями приводит к резкому увеличению ее реакционной способности. В системе «цемент–вода» процесс диспергирования цементных частиц начинает протекать интенсивно в самые ранние сроки взаимодействия частиц цемента с водой, а также в период растворения цемента и схватывания цементного теста.

В настоящей работе авторами совместно с профессором В.И. Сыряжкиным (каф. неорганической химии и материаловедения НИТГУ) проведена скоростная киносъемка систем «цемент–вода» в исходном и активированном состояниях.

Как видно из рис. 4, в цементном тесте наблюдаются непрерывные электрофизические явления в виде чередующихся вспышек света («молнии») и генерации акустических колебаний («гром») в процессе образования ювенильных поверхностей и перераспределения плотности зарядов на границе раздела фаз. В активированных системах (рис. 5) сила и интенсивность наблюдаемых явлений кратно выше по сравнению с контрольной системой «цемент–вода» (рис. 4).

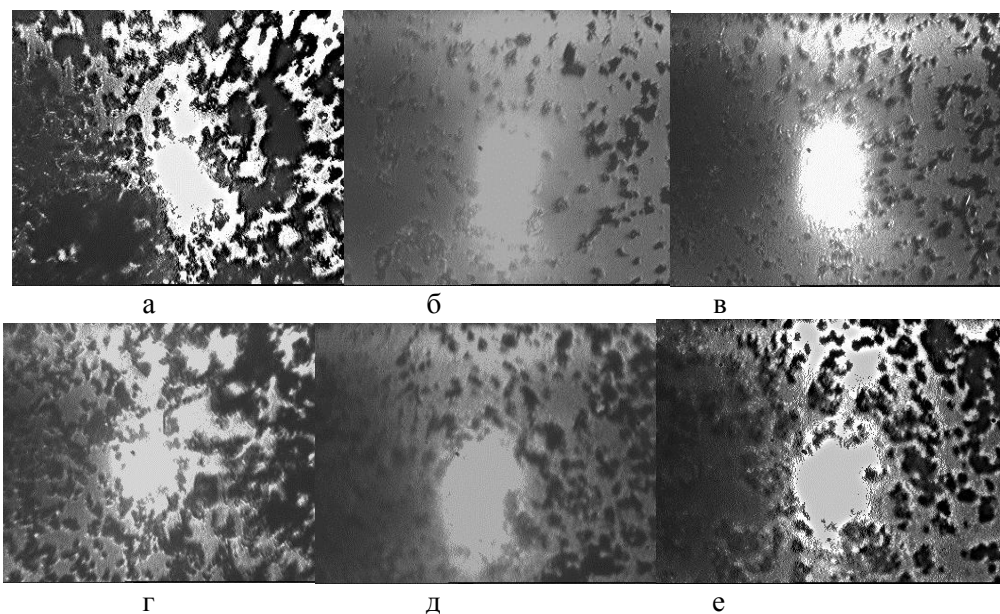


Рис. 4. Микрофотографии в режиме скоростной киносъемки системы «цемент–вода»: а) момент затворения системы; б) через 5; в) 10; г) 20; д) 40; е) 50 мин.

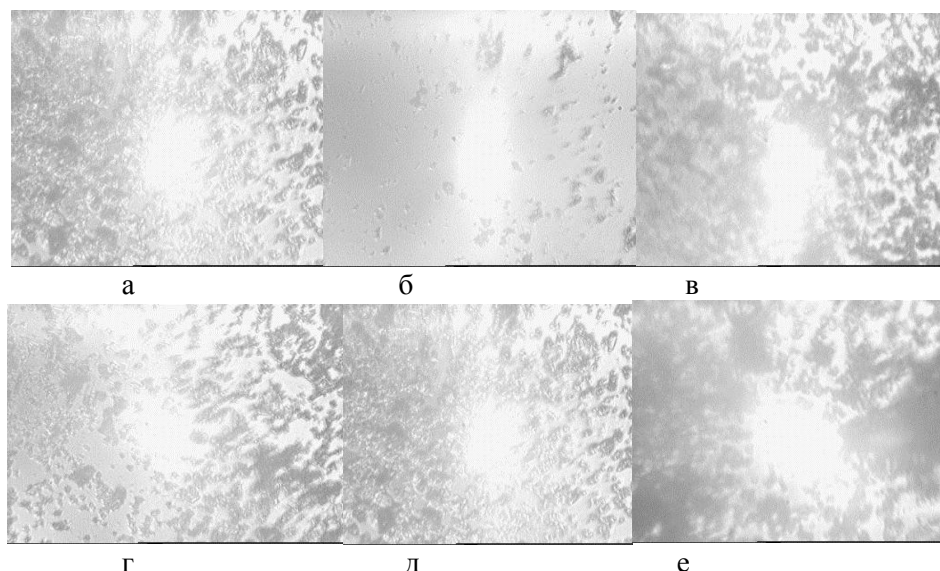


Рис. 5. Микрофотографии в режиме скоростной киносъемки активированной системы «цемент–вода»: а) момент затворения системы; б) через 5; в) 10; г) 20; д) 40; е) 50 мин.

Таким образом, состав и структура жидкости затворения существенно влияют на гидравлическую активность цементных систем и композиций на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горленко Н.П., Саркисов Ю.С. Низкоэнергетическая активация дисперсных систем. – Томск: Издательство ТГАСУ, 2011. – 264 с.
2. Семенов В.Д., Семенова Г.Д., Павлова А.Н., Саркисов Ю.С. Электрохимически активированная вода в технологии цементных систем. – Томск: Издательство ТУСУР, 2007. – 251 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – СПб.: Изд-во «Иван Федоров», 2003. – 242 с.
4. Воюцкий С.С. Коллоидная химия. – М.: Изд-во «Химия», 1975. – 512 с.
5. Зырянова В.Н., Лыткина Е.В., Бердов Г.И. Влияние состава затворителя на свойства магниезиальных вяжущих веществ // Известия вузов. Строительство. – 2010. – № 8. – С. 53–58.
6. Денис Д.Ж., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации нелинейных уравнений. – М.: Мир, 1988. – 440 с.
7. Горленко Н.П., Чернов Е.Б., Саркисов Ю.С., Давыдова Н.Г. Кинетический анализ процессов структурообразования в активированной системе «цемент–вода» // Вестник ТГАСУ. – 2010. – № 2. – С.147–153.
8. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1973. – 297 с.
9. Добавки в бетон. Справочное пособие / под ред. В.С. Рамачандрана. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
10. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.

Поступила 14.02.2012 г.