

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Максим Эдуардович Вороненко¹, Николай Михайлович Зайченко²

^{1,2} Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, ДНР, Макеевка, Россия,

¹ m.e.voronenko@donnasa.ru, ² zaichenko_nikola@mail.ru

Аннотация. Изучено влияние добавки растворов кристаллогидратов Master X-Seed 45 на физико-механические свойства портландцемента при твердении в нормальных условиях и при пониженных (отрицательных) температурах. Показано, что добавка Master X-Seed 45 существенно сокращает сроки схватывания цементного теста, особенно конец схватывания. В случае использования добавки суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов MasterGlenium ACE 430 сроки схватывания значительно удлиняются, что связано с адсорбцией поликарбоксилатного полимера на поверхности частиц минералов портландцементного клинкера, что замедляет его гидратацию. Компенсировать замедляющий эффект возможно при оптимальной дозировке комплекса добавок Master X-Seed 45 + MasterGlenium ACE 430. Твердение цементного камня в нормальных условиях существенно ускоряется, увеличиваются абсолютные показатели предела прочности при сжатии при повышенных дозировках добавки Master X-Seed 45. В то же время, при твердении при пониженных (отрицательных) температурах эффект ускорения твердения достигается при меньшей дозировке и оптимальной концентрации комплекса добавок.

Ключевые слова: раствор кристаллогидратов, суперпластификатор, физико-механические свойства, сроки схватывания, твердение, прочность

Для цитирования: Вороненко М. Э., Зайченко Н. М. Влияние растворов кристаллогидратов на физико-механические свойства цементного камня при низких температурах // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. 2025. Выпуск 2025-1(171) Современные строительные материалы. С. 90–97. doi: 10.71536/vd.2025.1c171.11. edn: bjeqxz.

Original article

EFFECT OF CRYSTALLINE HYDRATE SOLUTIONS ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CEMENT PASTE UNDER LOW TEMPERATURES

Maxim E. Voronenko¹, Nikolai M. Zaichenko²

^{1,2} Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, DPR, Makeevka, Russia,

¹ m.e.voronenko@donnasa.ru, ² zaichenko_nikola@mail.ru

Abstract. The effect of the admixture of crystalline hydrate solutions Master X-Seed 45 on the physical and mechanical properties of Portland cement during hardening under normal conditions and at low (negative) temperatures was studied. It was shown that the admixture Master X-Seed 45 significantly reduces the setting time of cement paste, especially the end of setting. In the case of using the superplasticizer admixture based on polycarboxylate esters MasterGlenium ACE 430, the setting time is significantly extended, which is due to the adsorption of the polycarboxylate polymer on the surface of the mineral particles of Portland cement clinker, which slows down its hydration. It is possible to compensate for the retarding effect with the optimal dosage of the Master X-Seed 45 + MasterGlenium ACE 430 admixtures complex. Hardening of cement paste under normal conditions is significantly accelerated, as well as absolute values of compressive strength increase with increased dosages of the Master X-Seed 45 admixture. At the same time, when hardening at low (negative)



temperatures, the effect of accelerating hardening is achieved with a lower dosage and optimal concentration of the admixtures complex.

Keywords: crystalline hydrate solution, superplasticizer, physical and mechanical properties, setting time, hardening, strength

For citation: Voronenko M. E., Zaichenko N. M. Effect of crystalline hydrate solutions on physical and mechanical properties of cement paste under low temperatures. *Proceeding of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Modern building materials*. 2025;1(171):90–97. (In Russ.). doi: 10.71536/vd.2025.1c171.11. edn: bjeqxz.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Структура бетона формируется в результате затвердевания (схватывания) бетонной смеси и последующего твердения бетона. Определяющее влияние на её формирование оказывают гидратация цемента, его схватывание и твердение. При пониженной температуре прочность бетона нарастает медленнее, чем при нормальной. При температуре бетона ниже 0 °С твердение практически прекращается, если только в бетон не добавлены соли, снижающие точку замерзания воды. В этой связи проведение бетонных работ в зимний период может осуществляться только при условии обеспечения минимальной (критической) прочности бетона, после достижения которой замораживание уже не оказывает необратимых нарушений в структуре материала, который после оттаивания продолжает твердеть и набирает проектную прочность.

Применение в составе бетонных смесей химических противоморозных добавок является достаточно простым и экономичным способом обеспечения зимнего бетонирования, однако вводимые в бетон соли, зачастую в большом количестве, могут оказывать отрицательное воздействие на его структуру, свойства и долговечность. Так, при эксплуатации железобетонных конструкций во влажных условиях возникает риск коррозии стальной арматуры от действия хлористых солей. Образующиеся в процессе твердения бетона с противоморозными добавками едкие щелочи могут вступать в реакцию с активным кремнезёмом, содержащимся в некоторых заполнителях, вызывая коррозию бетона [1; 2].

В противовес традиционным химическим противоморозным добавкам были разработаны так называемые «кренты» (кристаллизационные компоненты) – синтетические добавки к цементу, вводимые в состав при его помоле и взаимодействующие с компонентами цемента с образованием гидратных продуктов, выполняющих функции затравок (центров зародышеобразования) [3]. При этом, стремительное развитие строительной химии в последние десятилетия открывает новые возможности регулирования процесса структурообразования бетона при пониженных температурах окружающей среды – применение растворов кристаллогидратов, которые способны обеспечивать необходимую скорость набора прочности бетона в раннем возрасте твердения [4; 5]. В то же время, механизм действия, а также эффективность применения кристаллогидратных растворов при зимнем бетонировании изучены недостаточно.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Кристаллогидраты – это кристаллы, содержащие молекулы воды и образующиеся, если в кристаллической решётке катионы образуют более прочную связь с молекулами воды, чем связь между катионами и анионами в кристалле безводного вещества. При низких температурах вода в кристаллогидратах может быть связана как с катионами, так и с анионами солей. В технологии бетона в последнее время широко применяются модификаторы твердения на основе суспензии кристаллогидратов силиката кальция (CSH), например, Master X-Seed® – добавки на основе суспензии синтетически произведенных зерен кристаллогидратов, разработанные для ускорения процесса гидратации цемента в ранние сроки (до 16 часов). Механизм действия Master X-Seed® заключается в создании дополнительных центров кристаллизации, что значительно повышает раннюю прочность бетона (в интервале до 24 часов) как при низких температурах окружающей среды, тепловой обработке, так и в естественных условиях твердения [6].

Установлена высокая эффективность синтезированного кристаллогидрата силиката кальция – афвиллита ($\text{Ca}_3[\text{SiO}_4][\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), который можно получить искусственно из трехкальциевого силиката путем гидратации в шаровой мельнице или отверждения суспензий C-S-H при повышенной температуре. Добавка афвиллита способна сильно повысить степень гидратации трехкальциевого силиката уже через сутки. Это связано с образованием афвиллита вместо C-S-H как основного

продукта гидратации. Образование афвиллита основано на росте добавленных зародышей в поровом пространстве, тогда как CSH формируется в результате гетерогенного зародышеобразования на поверхности C3S [7]. Показано, что образование продукта гидратации смещается от поверхности клинкерных минералов к диспергированному синтетическому C-S-H в поровом пространстве. Это явление не только уменьшает толщину слоев продукта гидратации вокруг минералов клинкера, но было высказано предположение, что оно вызывает градиент концентрации ионов Si^{4+} , OH^- и Ca^{2+} от клинкера к центру кристаллизации [8].

По данным [9], добавка C-S-H ускоряет гидратацию C_3S , C_3A и C_2S уже примерно через час гидратации портландцемента при его частичной замене доменным гранулированным шлаком. В сравнении с контрольным образцом без добавки Master X-Seed® прирост прочности для образцов с добавкой 3 мас. % составляет 159, 296 и 221 % для 50, 75 и 95 % замены портландцемента, соответственно.

Согласно [10], добавленные наночастицы C-S-H выполняют, по крайней мере, две основные функции. С одной стороны, обеспечивают дополнительные (идеальные) центры зародышеобразования вследствие низкой межфазной энергии, что может физически ускорить гидратацию силиката кальция. С другой стороны – могут химически влиять на содержание ионов в поровом растворе (например, Al^{3+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и т. д.), поскольку они могут адсорбироваться на хорошо диспергированных нанозародышах из-за их высокой удельной поверхности. Добавка C-S-H ускоряет основной пик тепловыделения при гидратации (осаждение C-S-H) и, следовательно, сокращает сроки схватывания цементного теста. Такое поведение связано с эффектом нуклеации центров кристаллизации, который снижает кажущуюся энергию активации теста. Выявленные ускоряющие эффекты оказались совместимыми с процессом гетерогенной нуклеации, который очень эффективен в первые часы, но с течением времени теряет эффективность [11].

В направлении дальнейших исследований может представлять значительный интерес установление эффективности модификаторов твердения на основе суспензии кристаллогидратов силиката кальция при их совместном использовании с другими химическими добавками для бетона, например, суперпластификаторами.

Целью настоящей работы является изучение влияния синтезированных растворов кристаллогидратов совместно с добавкой поликарбоксилатного суперпластификатора на физико-механические свойства цементного камня при обычных и пониженных температурах твердения.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Характеристика исходных материалов

В качестве исходных материалов для исследования приняты: портландцемент ПЦ I-500 ООО «Донецмент»; раствор кристаллогидратов Master X-Seed 45 ООО «Master Builders Solutions»; суперпластификатор на основе поликарбоксилатных полимеров Master Glenium ACE 430 ООО «Master Builders Solutions».

Результаты исследований

Выполнены исследования влияния добавок Master X-Seed 45 и Master Glenium 430 с концентрацией 0,5; 0,8 и 1 % (в том числе при совместном применении) на следующие физико-механические свойства портландцемента: нормальная плотность (НП), сроки схватывания (рис. 1, 2, 3), прочность при сжатии цементного камня в возрасте 2, 7, 14, 28 суток нормального твердения (рис. 4, 5, 6) и при пониженных температурах (рис. 7, 8). Установлено, что модификатор Master X-Seed 45 не оказывает влияния на нормальную плотность цементного теста, в то время как Master Glenium 430 обеспечивает снижение водоцементного отношения в зависимости от его дозировки.

Время начала схватывания (температура окружающей среды $t = +20 \pm 2$ °C) цементного теста с добавкой Master X-Seed 45 относительно контрольного состава изменяется не значительно и сокращается с повышением расхода добавки до $C = 0,8$ % (рис. 1). В то же время отмечается более существенное сокращение времени конца схватывания с ростом концентрации добавки (в 3,5 раза при концентрации добавки $C = 1$ %).

В случае использования добавки суперпластификатора Master Glenium ACE 430 сроки схватывания цементного теста относительно контрольного состава значительно удлиняются (рис. 2). Это связано с адсорбцией поликарбоксилатного полимера на поверхности частиц минералов портландцементного клинкера, что замедляет его гидратацию.

При совместном сочетании двух добавок наблюдается ускорение процессов гидратации за счет «подселения» в смесь готовых кристаллогидратов (рис. 3). При этом процесс гидратации значительно ускоряется. Как отмечено ранее, ускорение связано с формированием центров зародышеобразования, причем было показано [8], что образование продукта гидратации смещается от поверхности клинкерных минералов к диспергированному синтетическому кристаллогидрату C-S-H в поровом пространстве.

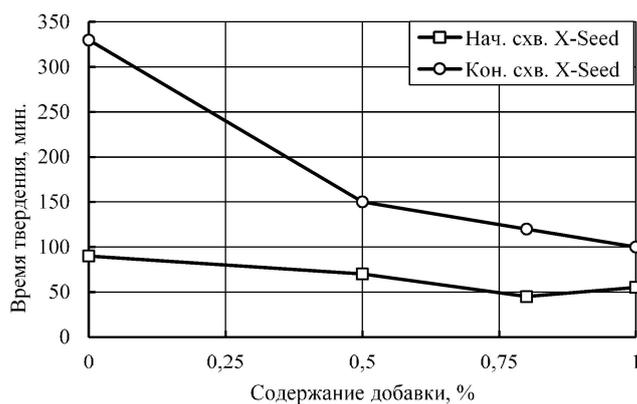


Рисунок 1 – Зависимость сроков схватывания цементного теста от концентрации добавки Master X-Seed 45.

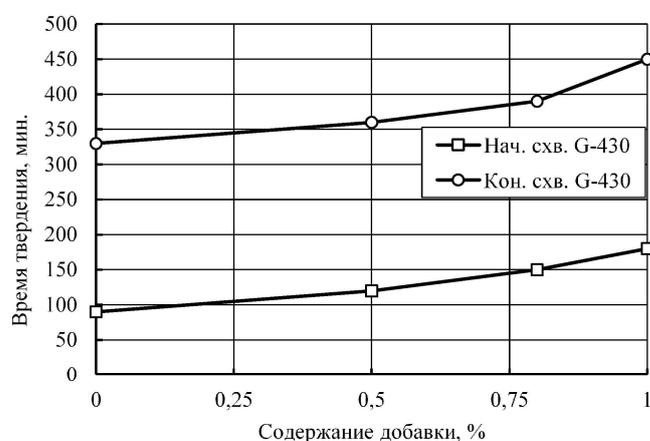


Рисунок 2 – Зависимость сроков схватывания цементного теста от концентрации добавки Master Glenium ACE 430.

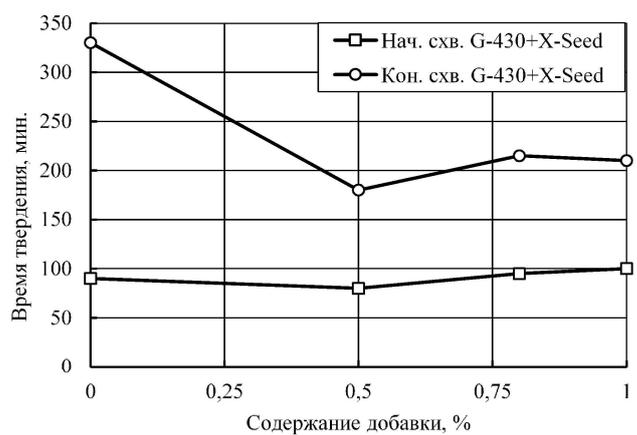


Рисунок 3 – Зависимость сроков схватывания цементного теста от концентрации добавок Master X-Seed 45 и Master Glenium ACE 430.

Следует также отметить, что взаимодействие органических молекул (в нашем случае добавка суперпластификатора Master Glenium ACE 430) с гидратами силиката кальция является предметом исследований на

протяжении многих лет, поскольку такие добавки, как ускорители, замедлители схватывания, разжижители и другие органические регуляторы, являются необходимыми компонентами современных высокофункциональных бетонов. Так, согласно [8], синтез гидратов силиката кальция в присутствии полимеров, обычно эфиров поликарбоксилатов, позволяет эффективно стабилизировать наночастицы С-S-H.

Прочность при сжатии в ранние сроки твердения – 2 суток (нормальные условия твердения), образцов цементного камня с добавкой кристаллогидратов превышает прочность контрольного образца, более выражено с ростом концентрации добавки (при содержании С = 1 % – на 44 %). В возрасте 28 суток прирост прочности цементного камня составляет лишь 10 %, что указывает на то, что скорость гидратации цемента существенно повышается в ранние сроки твердения. В то же время при невысокой концентрации добавки (С = 0,5 %) эффект ускорения набора прочности после двух суток твердения нивелируется (рис. 4).

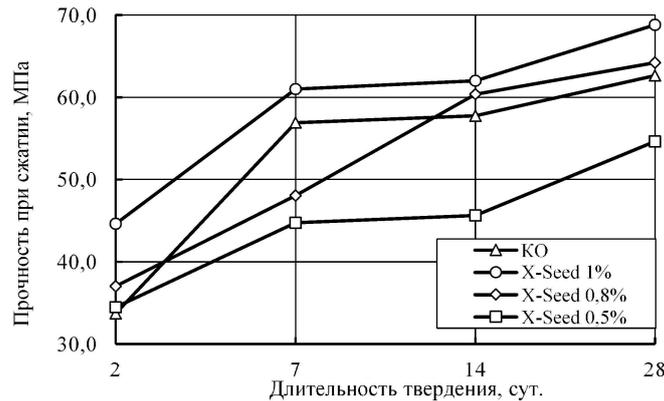


Рисунок 4 – Зависимость прочности при сжатии цементного камня от содержания добавки Master X-Seed 45.

Влияние добавки Master Glenium ACE 430 на прочность цементного камня в значительной мере зависит от ее концентрации (рис. 5). С одной стороны, с ростом содержания добавки обеспечивается более высокий водоредуцирующий эффект для получения теста нормальной плотности, с другой – повышенное содержание суперпластификатора замедляет набор прочности цементного камня в ранние сроки твердения. Установлено, что оптимальным содержанием добавки является С = 0,8 %, при котором превышение прочности при сжатии цементного камня в сравнении с контрольным образцом составляет 87,5; 57,2; 68,9 и 61,3 % в возрасте твердения 2, 7, 14 и 28 суток, соответственно.

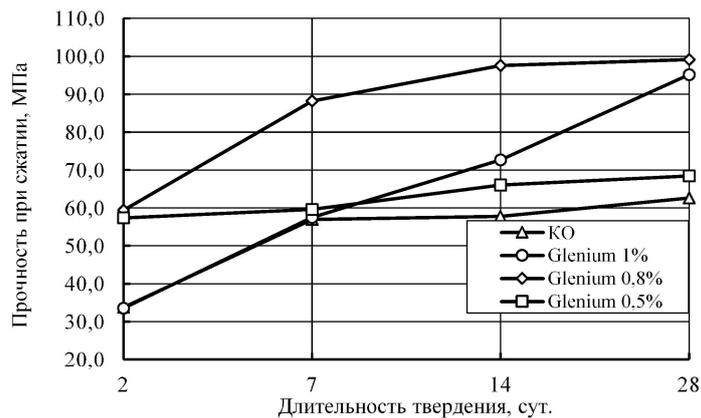


Рисунок 5 – Зависимость прочности при сжатии цементного камня от содержания добавки Master Glenium ACE 430.

Совместное использование двух добавок обеспечивает больший прирост прочности в сравнении с составами, содержащими эти компоненты в отдельности (рис. 6). При концентрации добавок С = 0,8 %, прочность при сжатии превышает показатели для контрольного состава на 115,6; 60,3; 69,5 и 66,1 % в возрасте твердения 2, 7, 14 и 28 суток, соответственно (для сравнения эти показатели при использовании только

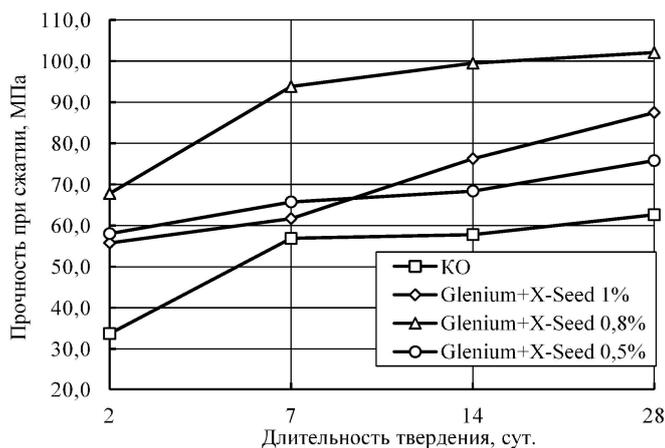


Рисунок 6 – Зависимость прочности при сжатии цементного камня от содержания добавок Master X-Seed 45 и Master Glenium ACE 430.

добавки Master Glenium ACE 430 составляют 87,5; 57,2; 68,9 и 61,3 %). По результатам исследования [3] установлено, что совместное использование пластификаторов и микродисперсной добавки кристаллогидратов способствует формированию плотной и прочной структуры цементного камня, что улучшает его строительно-технические свойства.

Твердение цементного теста при пониженных температурах (диапазон от +5 до минус 5 °С) сопровождается снижением прочностных показателей во всем исследуемом интервале длительности твердения (рис. 7). В раннем возрасте твердения (2 сут.) прочность цементного камня контрольного состава снижается на 69,4 %, в проектом – на 40,3 %. Применение Master X-Seed 45 обеспечивает как более высокие темпы, так и абсолютные показатели прочности. Более интенсивно прирост прочности наблюдается в диапазоне 2–7 суток твердения – при содержании добавки $C = 1\%$ прирост прочности составляет 67 %.

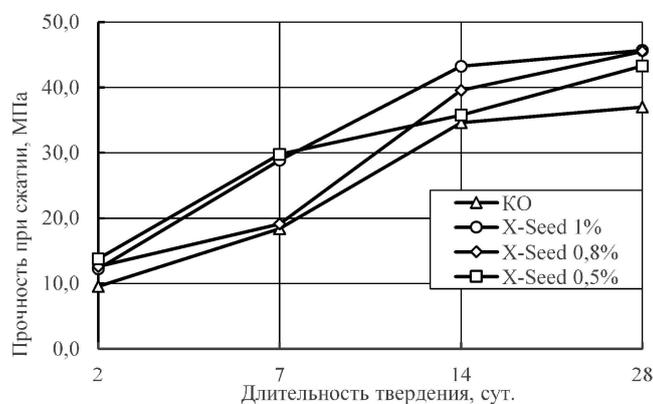


Рисунок 7 – Зависимость прочности при сжатии цементного камня от содержания добавки Master X-Seed 45 (твердение при пониженных температурах).

В случае совместного применения двух добавок – ускорителя твердения Master X-Seed 45 и суперпластификатора Master Glenium ACE 430, ранняя прочность (2 сут.) независимо от их концентрации резко снижается до 2–7 МПа (рис. 8).

Вероятно, это следствие замедляющего эффекта поликарбоксилатного полимера и неспособности добавки Master X-Seed 45 компенсировать этот эффект при пониженных температурах твердения. Тем не менее, уже в возрасте семи суток прочность образцов с комбинированной добавкой резко возрастает, а наибольший эффект достигается при невысокой концентрации добавок – $C = 0,5\%$. Прочность образцов цементного камня этого состава в возрасте 28 суток достигает 56 МПа, что на 51,4 % превышает показатель для контрольного образца и составляет 74 % от показателя прочности аналогичного состава, твердевшего в нормальных условиях.

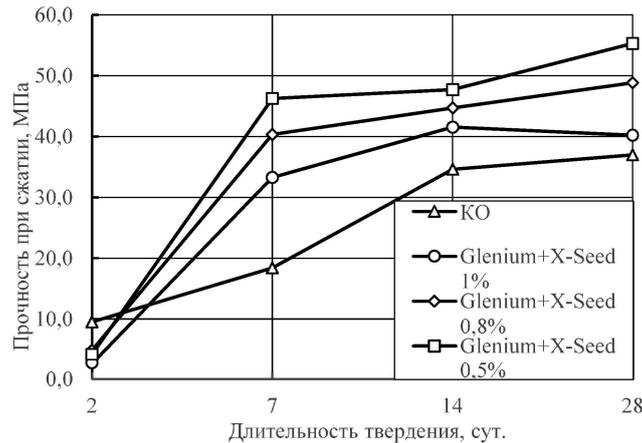


Рисунок 8 – Зависимость прочности при сжатии цементного камня от содержания добавок Master X-Seed 45 и Master Glenium ACE 430 (твердение при пониженных температурах).

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что растворы кристаллогидратов в виде химической добавки Master X-Seed 45 оказывают влияние на сроки схватывания цементного теста – сокращается время начала схватывания, в большей степени – конца схватывания. В случае использования добавки суперпластификатора Master Glenium ACE 430 сроки схватывания цементного теста относительно контрольного состава значительно удлиняются, что связано с адсорбцией поликарбоксилатного полимера на поверхности частиц минералов портландцементного клинкера, что замедляет его гидратацию.

2. Добавка кристаллогидратов Master X-Seed 45 обеспечивает более высокие темпы набора и абсолютные показатели прочности цементного камня. В то же время, для достижения высокого эффекта требуется и более высокая концентрация добавки, что отразится на удорожании себестоимости бетона. При совместном применении с поликарбоксилатным суперпластификатором Master Glenium ACE 430 эффективность обеих добавок существенно повышается при меньших концентрациях.

3. Применение комплекса добавок Master X-Seed 45 + Master Glenium ACE 430 при их невысоких концентрациях может обеспечивать достаточно интенсивные темпы нарастания прочности при твердении в условиях низких (отрицательных) температур. Компенсировать замедляющий эффект этих добавок на твердение в самый начальный период (до двух суток), вероятно, возможно введением дополнительно высокодисперсной минеральной добавки в виде термоактивированного каолина (метакаолина) или известняка, что является предметом дальнейших направлений исследований.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Леонтьев, С. В. Проблемы зимнего бетонирования и пути их решения / С. В. Леонтьев, П. П. Авдеев, Г. В. Грибков. – Текст : электронный // Инженерный вестник Дона. – 2022. – № 1. – С. 1–10. – URL: http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_28__1_leontev_avdeev_gribkov.pdf_bc3a2aa125.pdf (дата обращения: 21.04.2024).
2. Косинова, А. А. Влияние отрицательных температур на твердение бетона с противоморозными добавками : специальность 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» : автореферат диссертации на соискание кандидата технических наук / Косинова Анна Андреевна. – Белгород, 2013. – 23 с. – URL: https://new-disser.ru/_avtoreferats/01006756096.pdf (дата обращения: 21.04.2024). – Текст : электронный.
3. Еленова, А. А. Разработка комплексной добавки для ускоренного твердения цементного камня : специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Еленова Аурика Алмазовна ; Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. – Москва, 2017. – 164 с. – Текст : непосредственный.
4. Кривобородов, Ю. Р. Применение микродисперсных добавок для ускорения твердения цемента / Ю. Р. Кривобородов, А. А. Еленова. – Текст : электронный // Строительные материалы. – 2016. – № 9. – С. 65–67. – URL: <https://journal-cm.ru/index.php/ru/zhurnaly/2016/stroitelnye-materialy-9> (дата обращения: 22.04.2024).
5. Еленова, А. А. Влияние гидродинамически активированной добавки кристаллогидратов на гидратацию и твердение цементного камня / А. А. Еленова, Ю. Р. Кривобородов. – Текст : электронный // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Том XXX, № 7. – С. 36–38. – URL: <https://www.mucltr.ru/upload/iblock/56a/56aea33c6147ff7d690818116b8c9911.pdf> (дата обращения: 22.04.2024).

6. Master X-Seed® 45. Модификатор твердения бетона на основе суспензии кристаллогидратов силиката кальция (CSH) : информационный листок. – Текст : электронный // a-ing.ru : [сайт]. – 2021. – Сентябрь. – URL: <https://a-ing.ru/assets/docs/x-seed/master-x-seed-45.pdf?ysclid=m6rhffnifd483495786> (дата обращения: 22.04.2024).
7. Basic mechanisms of afwillite seeding for acceleration of tricalcium silicate hydration / F. Bellmann, T. Sowoidnich, M. Hognies, E. Gartner. – Текст : электронный // Cement and Concrete Research. – 2020. – Volume 132. – 106030. – <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106030>.
8. John, E. The influence of the chemical and physical properties of C-S-H seeds on their potential to accelerate cement hydration / E. John, J. D. Epping, D. Stephan. – Текст : электронный // Construction and Building Materials. – 2019. – Volume 228, issue 20. – 116723. – <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116723>.
9. Li, X. Impact of C-S-H seeding on hydration and strength of slag blended cement / X. Li, J. Bizzozero, C. Hesse. – Текст : электронный // Cement and Concrete Research. – 2022. – Volume 161. – 19 p. – 106935. – <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106935>.
10. C-S-H seeding activation of Portland and Belite cements: An enlightening in situ synchrotron powder diffraction study / A. Morales-Cantero, A. Cuesta, A. G. De la Torre [et al.]. – Текст : электронный // Cement and Concrete Research. – 2022. – Volume 161. – 17 p. – 106946. – <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106946>.
11. Hydration of Portland cement accelerated by C-S-H seeds at different temperatures / H. C. Pedrosa, O. M. Reales, V. D. Reis [et al.]. – Текст : электронный // Cement and Concrete Research. – 2020. – Volume 129. – 11 p. – 105978. – <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.105978>.

Информация об авторах

Вороненко Максим Эдуардович – аспирант кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры, ДНР, Макеевка, Россия. Научные интересы: бетоны с добавками ускорителей твердения.

Зайченко Николай Михайлович – доктор технических наук, профессор; ректор Донбасской национальной академии строительства и архитектуры, ДНР, Макеевка, Россия. Научные интересы: технология и свойства модифицированных высокопрочных бетонов.

Information about the authors

Voronenko Maxim E. – post-graduate student, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, DPR, Makeevka, Russia. Scientific interests: concrete with hardening accelerator admixtures.

Zaichenko Nikolai M. – D. Sc. (Eng.), Professor; rector of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, DPR, Makeevka, Russia. Scientific interests: technology and properties of modified high-strength concrete.

Статья поступила в редакцию 21.12.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 24.01.2025.

The article was submitted 21.12.2024; approved after reviewing 17.01.2025; accepted for publication 24.01.2025.