

УДК 691.327

С.Н. Леонович, Д.В. Свиридов, Г.Л. Щукин, А.Л. Беланович, В.П. Савенко,  
С. А. Карпушенков, Л.В. Ким

ЛЕОНОВИЧ СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология строительного производства», e-mail: sleonovich@mail.ru

*Белорусский национальный технический университет*

Независимости пр-т, 65, Минск, Республика Беларусь, 220013

СВИРИДОВ ДМИТРИЙ ВАДИМОВИЧ – доктор химических наук, e-mail: sviridov@bsu.by

ЩУКИН ГЕОРГИЙ ЛУКИЧ – кандидат химических наук, e-mail: lab508@mail.ru

БЕЛАНОВИЧ АНАТОЛИЙ ЛЕОНИДОВИЧ – кандидат химических наук

САВЕНКО ВИКТОР ПЕТРОВИЧ – старший научный сотрудник

КАРПУШЕНКОВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ – кандидат химических наук

*Белорусский государственный университет*

Ленинградская ул., 14, Минск, Республика Беларусь, 220030

КИМ ЛЕВ ВЛАДИМИРОВИЧ – кандидат технических наук, заведующий

Научно-конструкторской лабораторией проектирования морских инженерных сооружений

МНОЦ R&D центра «Арктика» Инженерной школы, e-mail: kim\_lvl@dvfu.ru

*Дальневосточный федеральный университет*

Суханова ул., 8, Владивосток, 690950

## Формирование цементного камня из глиноземистого цемента в присутствии цитрата натрия

**Аннотация:** Рассмотрено влияние цитрата натрия на процесс формирования цементного камня на основе глиноземистого вяжущего. Установлено, что цитрат натрия позволяет управлять процессами гидратации, гидролиза, схватывания и твердения цементной массы. Высокая степень гидратации глиноземистого цемента в присутствии цитрата натрия обеспечивает быстрое схватывание и твердение вяжущего, низкую пористость и достаточно высокую прочность на сжатие цементного камня во все сроки твердения. Увеличение концентрации цитрата натрия в цементной смеси до 10% от массы цемента оказывает влияние не только на процесс разжижения цементного раствора, сокращение времени схватывания и твердения цементной массы, но и увеличивает прочность на сжатие цементного камня. Анализ структуры поверхности скола цементного камня дает основание утверждать, что добавка цитрата натрия обеспечивает уплотнение цементного камня и уменьшение водопоглощения.

**Ключевые слова:** глиноземистое вяжущее, цементный камень, водопоглощение, цитрат натрия.

### Введение

Формирование каркаса цементного камня в цементном гидравлическом вяжущем сопровождается протеканием сложных физико-химических процессов межфазового взаимодействия, которые определяются качественным и количественным составом цементного раствора, постоянным изменением его свойств от начала приготовления до твердения. Без четкого понимания механизмов этих процессов трудно выбрать правильное решение о составе, добавках и

технологиях, необходимых при использовании цементного гидравлического вяжущего. Лидерами среди гидравлических вяжущих в строительной индустрии являются портландцемент и глиноземистые цементы. Отличительной особенностью глиноземистых цементов является их состав и функциональные свойства. Если в портландцементе активными компонентами, определяющими его свойства, являются силикаты кальция ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ), то свойства глиноземистых цементов определяются наличием в их составе низкоосновных алюминатов кальция ( $CA$ ,  $CA_2$ ).

Для цементного камня, полученного из глиноземистого цемента, характерны такие свойства, как высокая огнеупорность, химическая стойкость к воздействию агрессивных сред, а также трехдневная прочность, в ряде случаев превышающая 28-дневную прочность камня, полученного из портландцемента. Все это обеспечивает широкий спектр его применения в различных областях промышленности и строительства. Однако в отличие от камня, полученного из портландцемента, для камня из глиноземистого цемента характерны фазовые превращения при твердении, сопровождающиеся снижением прочности при длительном хранении.

Причиной падения прочности цементного камня из глиноземистого цемента, по общему мнению многих исследователей, является перекристаллизация в кубическую форму гексагональных гидроалюминатов, образующихся при гидратации цемента. Этот процесс называют болезнью глиноземистого цемента.

При твердении глиноземистой массы выделяется в два раза больше тепла, чем при твердении цементного раствора портландцемента. Повышение температуры цементного раствора глиноземистого цемента выше  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  чревато уменьшением прочности цементного камня. Последнее ограничивает применение глиноземистого бетона при изготовлении массивных строительных конструкций.

В литературе [1–4] рассматривают различные способы предотвращения снижения прочности глиноземистого цементного камня. Предлагается вводить в состав глиноземистого цемента твердые вяжущие (шлаки, метакраин, ангидрит), растворимые соли (электролиты) с целью изменения состава продуктов гидратации цемента или устанавливать технические параметры изготовления бетонов: температура, усадка, твердение и т.д. Высокая жаростойкость глиноземистых цементов объясняется тем, что образующиеся при их твердении гидроалюминаты имеют устойчивую слоистую структуру. Кристаллохимическая вода из таких слоистых гидроалюминатов удаляется медленно, без разрушения кристаллов и снижения прочности.

Следует отметить, что, несмотря на высокую стоимость глиноземистого цемента, его дефицит и недостаточную изученность особенностей твердения в присутствии различных по химической природе добавок, интерес к его использованию в качестве строительного огнезащитного материала только увеличивается. Поэтому получение новых данных о влиянии различных добавок также важно. Одной из перспективных добавок, регулирующих процессы гидратации, схватывания и твердения бетонов является цитрат натрия, который успешно использовался ранее при изготовлении бетонных смесей на основе портландцемента [5, 6].

Целью данной работы явилось исследование процессов гидратации, схватывания и твердения модифицированного цитратом натрия глиноземистого цементного раствора.

### Результаты и обсуждение

В качестве основного компонента цементного раствора мы использовали глиноземистый цемент “GORKAL 40” производства цементного завода г. Горка, Польша и цитрат натрия, применение которого в портландцементном растворе изложено в работах [5, 6]. Составы растворных смесей готовились с учетом требований ГОСТ 28023-89. Добавку цитрата натрия для ее полного растворения вводили в воду затворения. При испытании растворных смесей определяли их пластические свойства по методу мини-конуса [1], сроки схватывания – с помощью прибора Вика (ГОСТ 310.3-76), предел прочности при сжатии цементного камня в возрасте 7 и 28 сут – по ГОСТ 10180-90, водопоглощение образцов цементного камня – по ГОСТ 12730.3-78.

Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры поверхности скола цементного камня без и с добавкой цитрата натрия после 28 сут твердения проводили с помощью растрового электронного микроскопа LEO-1420.

Известно, что гидратация, последующий гидролиз и скорость твердения раствора глиноземистого цемента обусловлены взаимодействием составляющих его гидроалюминаткальциевых соединений. Взаимодействие однокальциевого алюмината (СА) с водой затворения приводит к образованию гидратных соединений:



которые при температуре до 30 °С постепенно переходят (в присутствии ограниченного количества воды) в двухкальциевый гидроалюминат  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и выделяются в виде пластинчатых кристаллов, а также гелевидной массы, содержащей  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и аморфный гидроксид алюминия в основных формах:  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ . Устойчивость этих образований определяется различными факторами, в частности щелочностью (рН 7,0–11,6), концентрацией и аморфностью гидроксидов алюминия, содержанием свободной воды в геле и т.д.

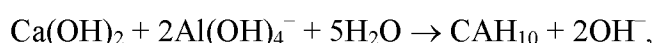
Гидратация минералов глиноземистого цемента сопровождается экстрагированием оксида кальция из структуры алюминатов в воду затворения, делая ее – за счет взаимодействия



с щелочной рН=10–11. Степень экстрагирования СаО из структуры алюмината кальция зависит не только от минералогического состава цемента, фазовых превращений гидратов и т.д., но и от количества воды затворения. При этом процесс протекает с образованием неустойчивого пересыщенного раствора соединений кальция и алюминия, из которого со временем выделяется твердая фаза низкоосновного алюмината кальция.

Очевидно, что процесс пересыщения протекает в стесненных условиях гелевидной массы. Можно утверждать, что концентрация соединений кальция и алюминия в гелевидной массе является важным фактором, обуславливающим механизм схватывания и твердения алюмокальциевого вяжущего.

Установлено [7], что определяющую роль в процессе конденсационного структурного образования в вяжущих алюмокальциевых системах играют катионы кальция, способные взаимодействовать с алюмозолями и участвовать в твердофазных реакциях путем катионного обмена со щелочными ионами алюминия по схеме:



Из пересыщенной алюмокальциевыми гидратами гелеобразной массы по достижении определенных условий, вблизи и на поверхности цементных зерен выделяются новообразования, которые со временем стесняют рост кристаллов. Межпоровое пространство постепенно заполняется частицами гидратов, и цементное тесто теряет свою подвижность. На поверхности твердеющего тела при соприкосновении микрокристаллов образуются коагуляционные и кристаллизационные контакты.

Гидратация глиноземистого цемента – многоступенчатый процесс, включающий реакции взаимодействия воды затворения с клинкерным материалом, растворение продуктов гидролиза, создание насыщенных и пересыщенных гелевидных масс, выделение зародышей кристаллизации из пересыщенных растворов, их адсорбцию по поверхности кристаллических структур вяжущего материала и т.д.

Наиболее эффективным средством воздействия на формирование цементного камня из глиноземистого цемента являются электролиты, которые позволяют изменить процесс гидратации, вызвать образование низкоосновных гидроалюминатов кальция, изменить размер и форму кристаллов и т.д.

Механизм действия электролитов в системе взаимодействия глиноземистого цемента с водой затворения, видимо, состоит в интенсивном диспергирующем действии. Последнее вызывает ускорение гидратации поверхности клинкерных алюмокальциевых частиц. Механизм действия добавок электролитов состоит в изменении растворимости продуктов гидратации и гидролиза  $CA$  и  $CA_2$  в вяжущем.

К факторам, увеличивающим скорость гидратации как портландцемента, так и глиноземистого цемента, относятся и добавки, способные увеличить растворимость минералов клинкера или способствующих выводу продуктов гидратации из зоны реакции. К таким добавкам следует отнести цитрат натрия.

Нами установлено, что добавка цитрата натрия в воду затворения увеличивает гидратацию как портландцемента [5, 6], так и глиноземистого цемента. Процесс увеличения скорости гидратации цементов является следствием деструкции поверхностных образований и исключения эффекта торможения скорости гидратации и гидролиза продуктов взаимодействия клинкерного материала с водой затворения.

При затворении глиноземистого цемента с водой, содержащей цитрат натрия, последний взаимодействует с продуктами гидратации цемента – гидроксидами алюминия и кальция. Этот процесс с увеличением концентрации цитрата натрия до 10% в воде затворения сопровождается увеличением щелочности смеси рН с 11,6 до 12,4 и скорости гидратации глиноземистого цемента. Добавка в систему цементного раствора с  $В/Ц = 0,3$  цитрата натрия в количестве 1–15% по отношению к массе цемента оказывает существенное влияние не только на процесс разжижения раствора, но и на сокращение времени схватывания и твердения всей цементной массы (табл. 1).

Таблица 1

**Пластические свойства и время схватывания цементного раствора**

Концентрация цитрата натрия от массы цемента, % при $В/Ц=0,3$	Расплыв мини-конуса, мм	Время схватывания цементного раствора, мин	
		Начало	Конец
–	40	320	425
1	120	40	65
2	130	28	45
4	132	12	35
6	133	10	20
10	132	15	28
15	130	35	55

Как свидетельствуют результаты в табл. 1, максимальное пластифицирующее действие добавки цитрата натрия в растворной цементной смеси достигается при концентрации 2% по отношению к массе цемента при  $В/Ц=0,3$  и затем практически не меняется с ее увеличением до 15%. Сроки схватывания растворных смесей существенно зависят от концентрации цитрата натрия в ней. Начало схватывания цементной массы без цитрата натрия составляет 320 мин, а конец схватывания – 425 мин. При введении в цементное тесто 2 и 6% цитрата натрия (по отношению к массе цемента) начало схватывания, соответственно, составляет 28 и 10 мин, а конец схватывания – 45 и 20 мин.

Установлено, что при  $В/Ц=0,3$  в присутствии в цементном тесте цитрата натрия в зависимости от его концентрации через 9–26 мин происходит интенсивное объемное поглощение влаги. Последнее объясняется началом процесса схватывания цементного теста.

Введение цитрата натрия в растворную смесь в количестве 1–15% от массы цемента увеличивает пластические свойства более чем в три раза, что позволило нам уменьшить  $В/Ц$  с 0,30 до 0,25, т.е. снизить количество воды затворения на 20–25%. При  $В/Ц=0,25$  без цитрата натрия получить пластичное тесто практически невозможно, а при  $В/Ц=0,30$  в присутствии цитрата натрия образуется очень жидкое цементное тесто. Поэтому исследование свойств цементного

камня проводили при его получении в присутствии цитрата натрия при В/Ц = 0,25, при котором пластические свойства цементного теста практически сопоставимы с цементным тестом без добавки цитрата натрия (распływ мини-конуса составляет 40–45 мм).

Прочность на сжатие цементного камня также зависит от концентрации цитрата натрия в цементной смеси (табл. 2). С увеличением концентрации цитрата натрия с 0 до 10% в цементной смеси прочность цементного камня при сжатии после его твердения в течение 7 и 28 суток увеличивается, соответственно, с 19,4 и 23,2 МПа до 67,7 и 81,8 МПа, а затем уменьшается, соответственно, до 51,4 и 76,4 МПа при 15% концентрации цитрата натрия.

Таблица 2

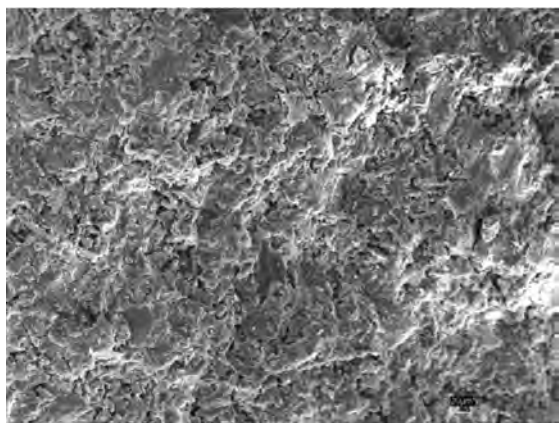
**Влияние концентрация цитрата натрия в цементной смеси на свойства цементного камня**

Концентрация цитрата натрия от массы цемента, %	В/Ц	Прочность цементного камня МПа, в возрасте		Водопоглощение, %
		7 сут	28 сут	
–	0,3	19,4	23,2	4,6
1	0,25	30,4	38,4	4,5
2	0,25	35,4	41,6	3,8
4	0,25	47,6	58,2	2,9
6	0,25	58,6	67,4	0,9
10	0,25	67,7	81,8	0,7
15	0,25	51,4	76,4	0,8

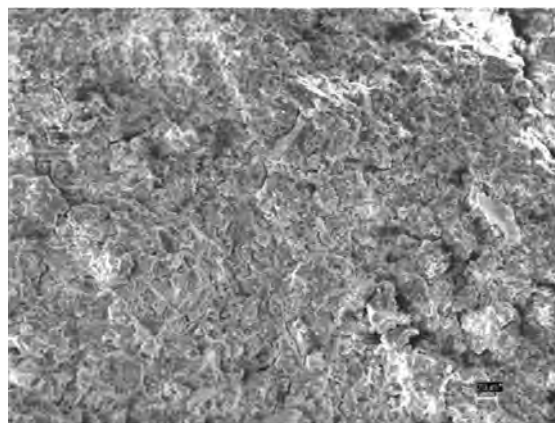
Высокая скорость гидратации цемента в присутствии цитрата натрия способствует созданию пересыщенной жидкой фазы, приводящей к формированию центров кристаллических новообразований, появлению прочного кристаллического каркаса структуры, быстрому заполнению его пор гелеобразными продуктами. Это подтверждается данными, полученными при изучении водопоглощения образцов цементного камня без и с добавкой цитрата натрия. Как свидетельствуют результаты, представленные в табл. 2, водопоглощение цементного камня по сравнению с контрольным образцом уменьшается с увеличением концентрации цитрата натрия в цементной смеси.

Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры поверхности скола цементного камня без и с добавкой цитрата натрия в количестве 6% от массы цемента показало, что при добавлении цитрата натрия в цементную массу наблюдается снижение пористости цементного камня (см. рисунок).

Анализ структуры поверхности затвердевшего цементного камня дает основание утверждать, что введение цитрата натрия в воду затвердения глиноземистого цемента обеспечивает уплотнение цементного камня. При этом формируется блочная структура с плотной упаковкой. Последнее, видимо, обусловлено тем, что под действием цитрата натрия достаточно быстро образуется гелеобразная масса, которая заполняет межпоровое пространство. При соприкосновении субмикроструктур образуются коагуляционные и кристаллизационные контакты [2], и цементное тесто теряет свою подвижность. Высокое пересыщение жидкой фазы обуславливает образование кристаллизационных контактов и срастание частиц. Этот процесс приводит к созданию каркаса кристаллизационной структуры, ее обрастанию и объемному наполнению гелевым продуктом. Кроме того, этот процесс регулируется скоростью образования в объеме цементного раствора гелевой массы, способной при определенных условиях быстро схватываться и твердеть.



а



б

**Микроструктура поверхности скола цементного камня:  
а – не содержащего цитрат натрия, б – содержащего 6% цитрата натрия.**

### Заключение

Установлено, что цитрат натрия, введенный в состав раствора глиноземистого цемента, позволяет управлять процессом гидратации, гидролиза, схватывания и твердения цементной массы. Очевидно, что упрочнение цементного камня в первый период твердения обусловлено появлением новообразований, ростом их кристаллов, увеличением количества контактов срастания кристаллов с образованием сростков, уплотняющихся в единый каркас.

Прочность структуры цементного камня определяется степенью гидратации исходных клинкерных материалов. Чем больше степень гидратации цемента за один и тот же период, тем выше степень пересыщения жидкой фазы. Высокая начальная скорость гидратации, гидролиза при растворении зерен цемента способствует созданию пересыщенной жидкой фазы, приводящей к образованию центров кристаллизации новообразований, появлению прочного кристаллического каркаса структуры, быстрому заполнению ячеек каркаса гелеобразным продуктом.

Высокая степень гидратации глиноземистого цемента в присутствии цитрата натрия обеспечивает низкую пористость и водопоглощение цементного камня и, соответственно, высокую его прочность на сжатие во все сроки твердения. Введение в состав цементного теста цитрата натрия, который связывает ионы кальция в малорастворимый цитрат кальция, способствует предотвращению перекристаллизации гидроалюминатов и увеличению плавного нарастания прочности на сжатие цементного камня с возрастанием в цементной смеси концентрации цитрата натрия до 10% от массы цемента.

Можно предположить, что вывод из жидкой фазы гидратированного цемента ионов  $\text{Ca}^{+2}$  путем связывания их цитратом натрия в малорастворимые соли сдвигает равновесие в цементной системе в сторону растворения цементных зерен. В этом проявляется ускоряющее действие цитрата натрия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Ф.М. Добавки в бетон и перспективы применения суперпластификаторов // Бетоны с эффективными суперпластификаторами: сб. М.: НИИЖБ, 1979. С. 6–21.
2. Кривенко П.В., Скургинская Ж.В., Демьянова Л.Е. и др. Гидрационно-дегидрационный процесс получения искусственного камня на основе щелочных алюмосиликатных связей // Цемент. 1993. № 3. С. 39–40.
3. Кривобородов Ю.Р., Бойко А.А. Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента // Техника и технология силикатов. 2011. № 4. С. 14–16.
4. Кузнецова Т.В., Талабер Й. Глиноземистые цементы. М.: Стройиздат, 1988. 266 с.
5. Леонович С.Н., Свиридов Д.В., Беланович А.Л. и др. Продление срока годности растворных смесей // Строительные материалы. 2012. № 10. С. 74–77.
6. Пат. 18077 Республика Беларусь. Способ получения ускорителя твердения для бетонов и строительных растворов. В.П. Савенко, Г.Л. Шукин, С.Н. Леонович и др. Оpubл. БИ № 2, 2012.
7. Плотников В.В., Кривобородов Ю.Р., Болтунов А.В. Вяжущее на основе глиноземистого цемента и активных минеральных добавок для общестроительных целей // Тр. Брян. технол. ин-та, 2002. С. 39–43.

THIS ARTICLE IN ENGLISH SEE NEXT PAGE

**Building technology**

Leonovich S., Sviridov D., Shchukin G., Belanovich A., Savenko V., Karpushenkov S., Kim L.

SERGEI LEONOVICH, Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: sleonovich@mail.ru  
*Belarussian National Technical University*

65 Independence Ave., Minsk, Republic of Belarus, 220013

DMITRY SVIRIDOV, Doctor (in Chemical Sciences), GEORGII SHCHUKIN, PhD (in Chemical Sciences), ANATOLY BELANOVICH, PhD (in Chemical Sciences)

VIKTOR SAVENKO, Senior Researcher, SERGEY KARPUSHENKOV, Candidate of Chemical Sciences  
*Belarussian State University*

4 Leningradskaia Av., Minsk, Republic of Belarus, 220030

LEV KIM, PhD (in Technical Sciences), Associate Professor, School of Engineering,

e-mail: kim\_lvl@dvfu.ru

*Far Eastern Federal University*

8 Sukhanova St., Vladivostok, Russia, 690950

## **Formation of a cement stone from aluminous cement in the presence of sodium citrate**

**Abstract:** The article deals with the effect that sodium citrate has on the process of formation of a cement stone with aluminous binder present. It has been found that sodium citrate makes it possible to control the processes of cement hydration, hydrolysis, binding, and hardening. The high extent of aluminous cement hydration with citrate of sodium present provides fast binding and hardening of binder, low porosity, and rather high compressive strength of a cement stone in all stages of hardening. The increase in concentration of sodium citrate in cement mix up to 10 per cent of the bulk of cement affects not only the process of liquefaction of cement mortar, the reduction in time of its setting, and the hardening of the cement bulk, but also increases compressive strength of a cement stone. The structure of the chip of a cement stone being examined, there are strong grounds to reason that the addition of sodium citrate provides the cement stone compaction and reduces water absorption.

*Key words:* aluminous binder, cement, cement stone, water absorption, sodium citrate.

### REFERENCES

1. Ivanov F.M. Additives in concrete and prospects of use of supersofteners. Concrete with Effective Supersofteners: Proceedings. Moscow, 1979, p. 6-21. (in Russ.). [Ivanov F.M. Dobavki v beton i perspektivy primeneniya superplastifikatorov // Betoni s effektivnymi superplastifikatorami: sb. M.: NII ZB, 1979. S. 6-21].
2. Krivenko P.V., Skurginskaya J.V., Demyanova L.E. et al. Hydration and dehydration process of receiving an artificial stone on the basis of the alkaline and silicate binding. Cement. 1993;3:39-40. (in Russ.). [Krivenko P.V., Skurginskaya J.V., Demyanova L.E. i dr. Gidratacionno-dehidratacionni process poluchenija iskusstvennogo kamnja na osnove shchelochno-silikatnogo svjazujushchego // Cement. 1993. N 3. S. 39-40].
3. Krivoborodov Y.R., Boiko A.A. Influence of mineral additives on hydration of aluminous cement. Equipment and technology of silicates. 2011;4:14-16. (in Russ.). [Krivoborodov Y.R., Boiko A.A. Vlijanie mineral'nih dobavok na gidrataciju glinozemistogo cementa // Tehnika i tehnologija silikatov. 2001. N 4. S. 14-16].
4. Kuznetsova T.V., Talaber Y. The aluminous cements. Moscow, Strojizdat, 1988, 266 p. (in Russ.). [Kuznetsova T.V., Talaber Y. Glinozemistye cementy. M.: Strojizdat, 1988. 266 s.].
5. Leonovich S.N., Sviridov D.V., Belanovich A.L. et al. Prolongation of Working Life of Mortar Mixes. Structural materials. 2012;10:74-77. (in Russ.). [Leonovich S.N., Sviridov D.V., Belanovich A.L. i dr. Prodlenie sroka godnosti rastvornyh smesej // Stroitel'nye materialy. 2012. № 10. S. 74-77].
6. Pat. 18077 Belorussia. Method of obtaining the hardener for the concretes and the mortars. Savenko V.P., Shchukin G.L., Leonovich S.N. et al. Published in Bull. of Inventions, 2012, N 2. (in Russ.). [Pat. 18077 Respublika Belarus. Sposob poluchenija uskoritelja tverdenija dlja betonov i stroitel'nyh rastvorov / V.P. Savenko, G.L. Shchukin, S.N. Leonovich i dr. Opubl. BI N 2, 2012].
7. Plotnikov V.V., Krivoborodov Y.R., Boltunov A.V. The binder on the basis of aluminous cement and active mineral additives for the all-construction purposes. Proceedings of Bryansk Institute of Technology, 2002, p. 39-43. (in Russ.). [Plotnikov V.V., Krivoborodov Y.R., Boltunov A.V. Vjazhushchee na osnove glinozemistogo cementa i aktivnih mineral'nih dobavok dlja obshchestroitel'nih celey // Trudi Brjanskogo tehnologicheskogo instituta. 2002. S. 39-43].