

УДК 691.54

**ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ НА СРОКИ СХВАТЫВАНИЯ  
ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА И СТРУКТУРУ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ****Байджанов Д.О., Хан М.А., Садирбаева А.М., Икишева А.О., Дивак Л.А.***Карагандинский государственный технический университет, Караганда, e-mail: han\_maks@mail.ru*

В статье представлены исследования влияния комплексной добавки полифункционального действия на процессы структурообразования и твердения цементных систем. Авторами произведены испытания по нахождению нормальной плотности и сроков схватывания цементного теста в зависимости от концентрации комплексной добавки полифункционального действия. Было установлено, что применение добавки уменьшает пористость цементного камня с 2,21 % до 1,64 %, при этом увеличивается количество микропор. Анализ полученных результатов показывает, что такие добавки снижают нормальную плотность цементного теста с 27 % до 24,5 % в зависимости от дозировки и изменяют сроки начала схватывания с 3 часов до 1,6 часа, а конца схватывания с 5,5 до 3,1 часов. Структура цементного камня изучалась методами рентгеноструктурного, петрографического анализа, а также при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Дополнительно изучались шлифы срезов цементного камня с целью уточнения закристаллизованности вяжущего, определения размеров кристаллогидратов и анализа контактных швов при склейке поверхностей без применения клеев. Изучено влияние комплексной добавки полифункционального действия на шлаковые зерна, которые имеют разрушенную структуру.

**Ключевые слова:** цементное тесто, сроки схватывания, цементный камень, комплексная добавка, микроструктура

**THE EFFECT OF THE COMPLEX ADDITIVE ON THE TIMING OF THE SETTING  
OF THE CEMENT PASTE AND THE STRUCTURE OF THE CEMENT STONE****Baydzhanov D.O., Khan M.A., Sadirbaeva A.M., Ikiшева A.O., Divak L.A.***Karaganda State Technical University, Karaganda, e-mail: han\_maks@mail.ru*

The article presents studies of the influence of the complex addition of a multifunctional action on the processes of structure formation and hardening of cement systems. The authors made tests to find the normal density and timing of the setting of the cement paste, depending on the concentration of the complex addition of the polyfunctional action. It was found that the use of the additive reduces the porosity of the cement stone from 2.21 % to 1.64 %, while the number of micropores increases. Analysis of the results shows that such additives reduce the normal density of the cement paste from 27 % to 24.5 %, depending on the dosage and changes the starting time from 3 hours to 1.6 hours, and the setting time from 5.5 to 3.1 hours. The structure of cement stone was studied by X-ray diffraction, petrographic analysis, and also using scanning electron microscopy (SEM). In addition, sections of slabs of cement stone were studied in order to clarify crystallization of the binder, to determine the size of crystalline hydrates and to analyze contact seams when gluing surfaces without the use of adhesives. The influence of complex addition of polyfunctional action on slag grains, which have a destroyed structure, is studied.

**Keywords:** cement paste, setting time, cement stone, complex additive, microstructure

С целью определения влияния комплексной добавки полифункционального действия СС-ЗТН на процессы структурообразования, изучено влияние дозировки на сроки схватывания. В табл. 1 приведены результаты испытаний цементного теста по определению нормальной плотности и сроков схватывания.

Анализ полученных результатов показывает, что добавка СС-ЗТН снижает нормальную плотность с 27 % до 24,5 % в зависимости от дозировки и изменяет сроки начала схватывания с 3 часов до 1,6 часа, а конца с 5,5 до 3,1 часов. Можно предположить, что сочетание суперпластификатора С-3 и ускорителя твердения тиосульфата натрия подобрано в оптимальных соотношениях. Индивидуальное применение отдельных компонентов комплексной добавки полифункционального действия не позволяет комплексно влиять одновременно на нормальную плотность цементного теста и сроки схватывания [1, 2].

Исследования формирования структуры цементного камня в зависимости от различных факторов проводились рядом исследователей [3].

При проведении исследований ставилась задача по выяснению влияния комплексной добавки полифункционального действия СС-ЗТН на свойства цементного камня в условиях естественного твердения, вида и строения продуктов гидратации, характера распределения и строения порового пространства цементного камня.

Структура цементного камня изучалась методами рентгеноструктурного, петрографического анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [1, 3].

Исследованию на СЭМ подвергался скол цементного камня после его наклейки на подложку и последующего напыления на его поверхность графита в вакуумной установке. Фотографирование поверхно-

сти скола СЭМ также проводилось при вакуумировании образцов, что было учтено при анализе фотоматериалов.

Дополнительно изучались шлифы срезов цементного камня, полученные путем их наклейки на стеклянную подложку и последующего шлифования до получения полупрозрачного шлифа. Шлифы в основном использовались для уточнения закристаллизованности вяжущего, определения размеров кристаллогидратов и анализа контактных швов при склейке поверхностей без применения клеев.

Количество пор и их размеры определялись методом их подсчета с использованием метрических приборов (сетка и линейка), учитывающих рабочее увеличение изображения исследуемой поверхности цементного камня. Известно, что дисперсность новообразований и их количество при гидратации вяжущего в присутствии ПАВ увеличивается в сравнении с гидратирующим вяжущим без добавки. При этом повышается плотность и упорядочивается

структурная пористость цементного камня. Это объясняется тем, что адсорбированная молекула ПАВ замедляет рост новообразования, что в свою очередь порождает появление новых активных центров и повторение процесса [2].

Можно предположить, что добавка СС-3ТН также будет изменять структуру и пористость цементного камня. Различие микроструктуры цементного камня с добавкой и без добавки СС-3ТН показывает, что цементный камень без добавки (рис. 1, а) имеет более трещиноватую структуру и менее плотную упаковку гидратных новообразований. Кроме того, в его составе обнаружены в значительных количествах усадочные трещины, которые можно связывать с его высыханием при твердении в естественных условиях в ранние сроки – 1...3 суток. Цементный камень с добавкой СС-3ТН имеет более плотную упаковку кристаллогидратов, и в нем практически отсутствуют усадочные трещины, что можно связывать с нормальным твердением в естественных условиях.

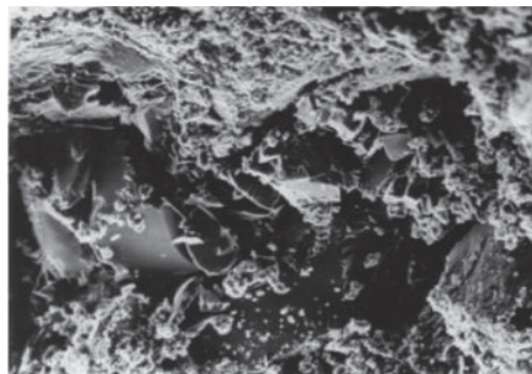
Таблица 1

Влияние комплексной добавки полифункционального действия СС-3ТН на нормальную густоту и сроки схватывания цементного теста

Наименование добавки	Количество от массы цемента, %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч	
			начало	конец
Без добавки	–	28	3,0	5,5
СС-3ТН	2	27	2,6	5,1
СС-3ТН	3	26	2,3	4,6
СС-3ТН	4	25	2,1	3,65
СС-3ТН	5	24,5	1,6	3,1
КОД-С	0,6	26	3,6	5,1
С-3	0,7	25	4,1	6,1



а)



б)

Рис. 1. Микроструктура цементного камня после 28 суток естественного твердения: а) без добавки; б) с добавкой СС-3ТН

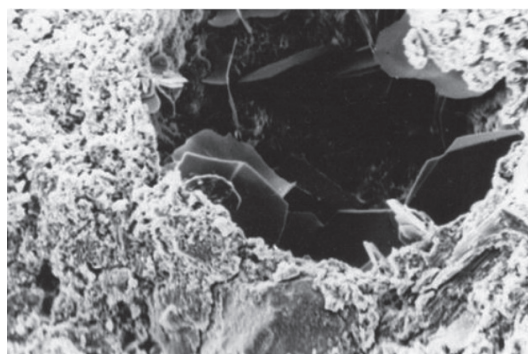
Заметно влияние СС-ЗТН на шлаковые зерна, которые имеют разрушенную структуру [1, 2]. Раскалывание шлакового зерна можно связывать с воздействием на него тиосульфата натрия, который активирует растворение его остеклованной поверхности, повышая его гидравлическую активность, кристаллизуется в образующихся микротрещинах и в результате разрушает его. На рис. 1, б, видно образование продуктов взаимодействия тиосульфата натрия и осколков шлакового зерна в виде светлого налета на их поверхности.

Поровая структура цементного камня с СС-ЗТН в значительной степени отличается от поровой структуры цементного камня без добавки (рис. 2, а, б). Распределение пор в цементном камне без добавки более хаотичное и неоднородное, как по плотности, так и по размерам. Внутри пор наблюдаются различные кристаллы, например, многоугольника  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , заполняющие пору. Структура рыхлая, трещиноватая, контакт

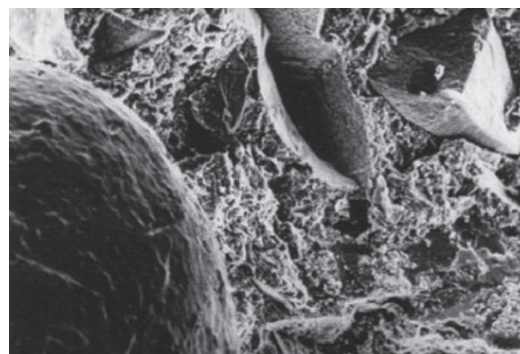
со шлаковым зерном в верхней части поры неплотный [2].

Цементный камень с комплексной добавкой полифункционального действия СС-ЗТН имеет равномерное распределение пор и более близкий их размер друг к другу. Дно поры имеет гладкую поверхность, переходящую через контактную золу в плотный камень (рис. 2, б).

Зерна шлака плотно впаяны в структуру вяжущего, усадочных трещин значительно меньше. Гладкую поверхность пор можно связывать с гидрофобными свойствами их поверхности, препятствующими кристаллизации извести и других соединений. Гидрофобизированные поры значительно сильнее, чем гидрофобные, препятствуют накоплению и миграции через них как воды, так и водных растворов различных соединений. Флегматизация массопереноса создает благоприятные условия для его работы в условиях агрессивной среды при твердении в естественных условиях.

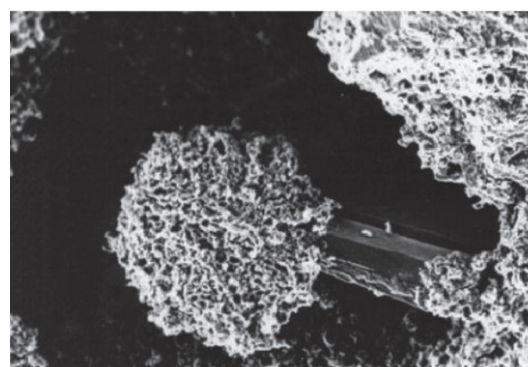


а)

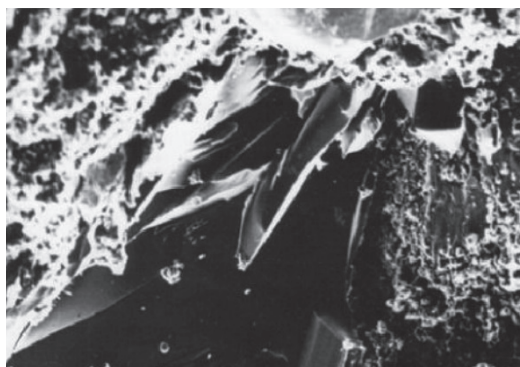


б)

Рис. 2. Строение пор цементного камня (28 суток естественного твердения): а) без добавки; б) с добавкой СС-ЗТН



а)



б)

Рис. 3. Микроструктура цементного камня (28 суток естественного твердения): а) пора с продуктами совместной гидратации ТСН и цементного теста; б) зерно шлака, диспергированное воздействием ТСН

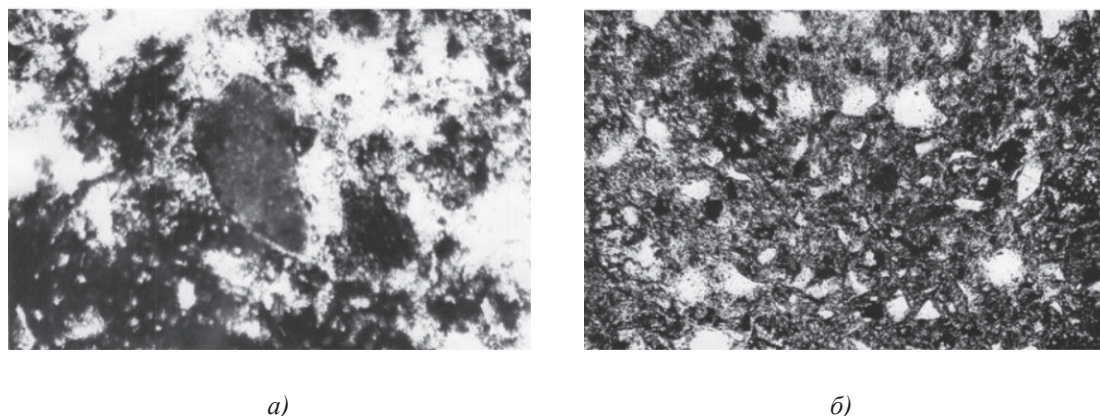


Рис. 4. Петрография цементного камня (28 суток естественного твердения):  
а) без добавки; б) с добавкой СС-3ТН

Таблица 2

Влияние добавки на размеры и количество пор цементного камня

Материал	В/Ц	Характеристики образцов		Пористость образцов, %	Состав по пористости	
		возраст, сут.	условия твердения		диаметр $\times 10^{-2}$ см	количество, %
Цементный камень без добавки	0,48	28	естественное	2,21	0,1...0,6	31
					0,6...1,6	39
					1,6...10,0	30
Цементный камень с добавкой СС-3ТН	0,39	28	естественное	1,64	0,1...0,5	36
					0,5...1,0	47
					1,0...4,0	17

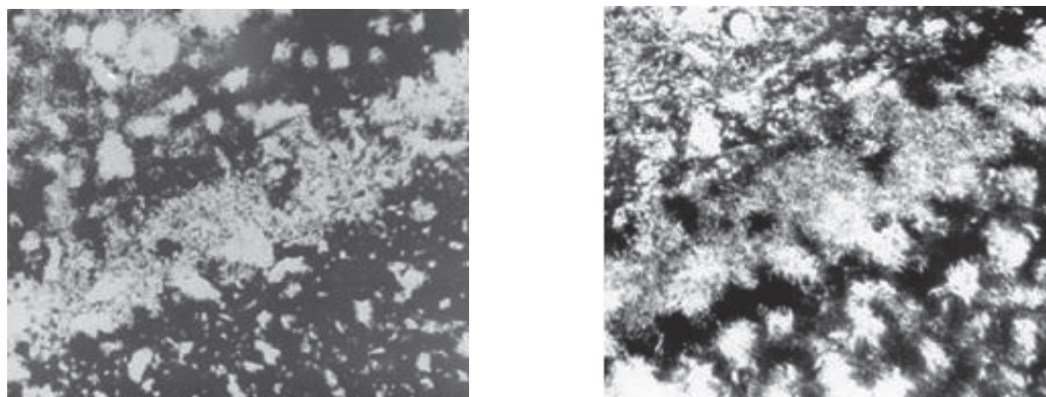
С целью уточнения действия тиосульфата натрия на структуру цементного камня его добавляли в цементную пасту в количестве индивидуально от 2% до 8% массы вяжущего. Исследования показали, что присутствие ТСН влияет на плотность цементного камня, пористость, однородность и структуру новообразований. Большая дозировка ТСН от массы вяжущего произведена с целью установления новообразований в цементном камне на рентгеноустановке. Анализ результатов как СЭМ, так и рентгеноструктуры позволяет предположить, что в результате взаимодействия ТСН с вяжущим образуются кальциевые соли тиосульфата, которые более устойчивы, чем соли тиосульфата натрия. Подтверждается также диспергирующее действие его на зерна шлака (рис. 3, а, б), что способствует повышению прочности цементного камня [4].

Петрографический анализ цементного камня показывает, что закристаллизованность цементного камня с добавкой СС-3ТН выше (рис. 4, б), чем без добавки (рис. 4, а).

Кристаллы с добавкой более мелкие и лучше закристаллизованы, видны четкие очертания новообразований в массе цементного камня. Кроме того, исследование пористости цементного камня показывает, что поры состава с добавкой имеют правильную округлую форму и равномерно распределены в объеме.

Подсчет пористости (табл. 2) выполнен по методу окулярной сетки. Общая пористость с применением добавки снижена на 0,6%, что свидетельствует об уплотнении цементного камня. Кроме того, изменился качественный состав пор: так, количество пор размером до  $0,5 \cdot 10^{-2}$  см увеличилось на 5%, размером до  $1,0 \cdot 10^{-2}$  см тоже на 5%. Результаты петрографических исследований подтверждаются прочностными данными цементного камня.

Поскольку технология монолитного бетонирования предусматривает послойное возведение сооружений с перерывами в бетонировании, представляет интерес исследование контактного шва старого и нового бетонов [4, 5].



а)

б)

Рис. 5. Петрография контактного шва цементного камня:  
а) верхняя граница контакта; б) нижняя граница контакта

В настоящее время работы по обеспечению контактного шва между слоями бетона при непрерывном бетонировании более 3 суток выполнялись в основном полимерными композициями или коллоидными цементными клеями.

Основными факторами, по мнению Н.В. Михайлова, влияющими на сцепление старого и нового бетонов, являются условия образования и свойства кристаллического вещества контактной зоны. Исследования свойств контактной зоны проводились в «чистом виде», абстрагируя от других факторов, которые могут существенно влиять на прочность сцепления, но не определяют физико-химические процессы, протекающие при сращивании бетонов [1, 5].

Для сопоставимости результатов экспериментов все операции со всеми составами цементных паст повторялись в одинаковой последовательности.

В.И. Соловьевым был предложен способ бесшовного возведения монолитных сооружений, позволяющий обеспечивать монолитность контактного шва [2]. При проведении опытов было обнаружено, что обработка поверхности твердеющего бетона различными солями приводит к постепенному растворению соли на его поверхности. Опыты были повторены в условиях, исключающих увлажнение солей за счет влажности воздуха, но результат был тот же самый – соль увлажнилась. Далее был определен срок твердения бетона, который приводил к увлажнению солей на его поверхности. Оказалось, что увлажнение идет на цементном камне, твердевшем не более 3 суток. Миграция влаги из цементного камня к растворяющейся соли освобождает

приграничный с контактом слой и создает небольшое осмотическое давление внутри него, которое позволяет проникать в камень образовавшемуся раствору. Это сшивает приграничный слой с отвердевшей массой. Поверхностный слой карбоната кальция в этом случае уже не оказывает значительного влияния на образование новых сростков в отвердевшем цементном камне. Исследование осмотических свойств цементного камня позволило использовать это явление для склеивания старого цементного камня с новым.

Кроме отмеченного, было обнаружено, что, если в момент растворения соли оказывать вибрационное воздействие на поверхность цементного камня, находящегося в контакте с растворяемой солью, она разжижается, превращаясь в цементный гель. После прекращения вибрационного воздействия разжиженный слой затвердевал, как и обычный цементный камень. Полученный цементный камень не обнаруживает следов повторного его разрушения и не снижает прочность, в сравнении с контрольными образцами. Подобные операции можно было осуществлять с цементным камнем, твердевшим в естественных условиях.

По результатам проведенных опытов был разработан способ бетонирования монолитных сооружений, положенный в основу концепции бесшовного бетонирования. Опыты по бесшовному бетонированию проводились следующим образом: готовили цементную пасту с В/Ц 0,35. Затем закладывали ее в форму размером 10x10x10 см до половины объема, выдерживали ее 3 суток, после чего готовили такую же цементную

суспензию, затем наносили на поверхность твердевшего в форме образца порошкообразный тиосульфат натрия и вибрировали ее микробулавой до образования на поверхности гелеобразной массы. После чего производили закладку второго слоя и уплотняли его обычным способом на вибростоле. Количество тиосульфата натрия было принято из расчета 0,5 г на 1 см<sup>2</sup>.

Из затвердевших образцов изготавливали образцы-шлифы и производили их фотографирование [2, 3, 5]. На рис. 5, а, б, показан контактный шов старого и нового цементного камня, бетонированного разработанным способом. Причем отдельно сняты верхняя и нижняя его части.

Было установлено, что гидрат окиси кальция распределен как в объеме старого, так и в объеме нового цементного камня. Хорошо видно, что контактный шов не имеет четкой границы, как в контактных участках, так и внутри себя. Цементный камень выглядит как монолит и содержит в контактном слое некоторый избыток тиосульфата натрия, который значительно диспергирует его кристаллогидраты, что в свою очередь уплотняет и упрочняет его.

Анализ полученных результатов показывает, что разрушение цементного камня идет по образцу, а не по шву контактного слоя, что можно объяснить высокой прочностью контактного слоя старого и нового бетонов. Повышение В/Ц ведет как к некоторому снижению прочности контакта, так и к снижению прочности образцов при сжатии.

#### Список литературы

1. Лермит Р. Проблемы технологии бетона / Р. Лермит. – М.: Российское Общество оценщиков, 2017. – 296 с.
2. Рахимов М.А. Влияние комплексного модификатора СС-3ТН на свойства бетонной смеси / М.А. Рахимов, Е.В. Ткач, Г.М. Рахимова, М.К. Дадиева, М.А. Хан, Б.М. Тоимбаева // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1–1. URL: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=18137> (дата обращения: 27.01.2018).
3. Зоткин А.Г. Бетоны с эффективными добавками / А.Г. Зоткин; ред. Зайцев А.Н. – Вологда: Инфра-Инженерия, 2014. – 160 с.
4. Серова Р.Ф. Влияние модифицирования на морозо- и коррозиестойкость цементных материалов. / Р.Ф. Серова, А.К. Кожас, Б.М. Тоимбаева, А.М. Рахимов // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 9–3. – С. 690–693.
5. Рахимов М.А. Исследование влияния комплексных гидрофобизирующих органо-минеральных модификаторов на эксплуатационные свойства тяжелого бетона / М.А. Рахимов, Г.М. Рахимова, А.М. Рахимов, А.М. Садирбаева, Е.К. Иманов // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 2–2. – С. 294–298.