

УДК 691.542

*АКИМОВА НАДЕЖДА ВАЛЕРЬЕВНА, студентка,**kim_silver_92@mail.ru**ШЕПЕЛЕНКО ТАТЬЯНА СТАНИСЛАВОВНА, канд. хим. наук, доцент,**shepta72@mail.ru**САРКИСОВ ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ, канд. техн. наук, доцент,**milandd@yandex.ru**САРКИСОВ ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ, докт. техн. наук, профессор,**yu-s-sarkisov@yandex.ru**Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ САХАРНОЙ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТА НА КИНЕТИКУ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ «ЦЕМЕНТ – ВОДА»

В работе исследовано влияние сахарозы на твердение цемента. Установлено, что введение добавок, синтезированных в суспензиях «цемент – вода – сахароза», позволяет регулировать процессы структурообразования и способствует ускорению схватывания и упрочнению цементных композитов, в то время как использование растворов сахарозы в качестве жидкости затворения приводит к резкому снижению способности цементного теста к схватыванию и твердению. Интерпретация полученных результатов проведена с помощью методов РФА и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: цемент; сахароза; коррозия; добавка; прочность.

*NADEZHDA V. AKIMOVA, Student,**kim_silver_92@mail.ru**TATIANA S. SHEPELENKO, PhD, A/Professor,**shepta72@mail.ru**DMITRIY YU. SARKISOV, PhD, A/Professor,**milandd@yandex.ru**YURI S. SARKISOV, DSc, Professor,**yu-s-sarkisov@yandex.ru**Tomsk State University of Architecture and Building,**2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia*

CORROSIVE EFFECT OF SUCROSE ON STRUCTURE FORMATION OF CEMENT/WATER SYSTEM

The paper presents the corrosive effect produced by sucrose on cement hardening. It is shown that additives synthesized in suspensions of cement-water-sucrose system allow controlling the structure formation process and facilitating cement setting and hardening. On the contrary, sucrose solutions used in the capacity of mixing water results in a dramatic decrease of cement setting and hardening. The experimental data are obtained by X-ray diffraction analysis and infrared spectroscopy techniques.

Keywords: cement; sucrose; corrosion; additive; cement strength.

Введение

Для изучения влияния сахарозы на процессы гидратации и твердения цементных систем (ЦС) авторы апробировали растворы сахарозы в двух сравнительных вариантах: в качестве жидкости затворения и в составе суспензий «цемент – вода – сахароза». Агрессивные к цементу растворы сахарозы выполняли функцию коррозионной среды. Продукты коррозии, синтезированные в суспензиях, в рамках методологического подхода [1, 2] использовали как добавки в систему «цемент – вода».

Материалы и методы

Исследования проведены на основе цемента марки ПЦ400 Д20.

Модифицированные цементные камни (МЦК) и бездобавочный цементный камень (БЦК) изготовлены в форме кубиков с ребром 2 см в нормальных условиях твердения; в/ц 0,34.

В табл. 1 приведены способы модифицирования цементных систем растворами сахарозы в качестве жидкости затворения, а также синтеза добавок в суспензиях «цемент – вода – сахароза» и модифицирования ЦС разработанными добавками.

Таблица 1

Способы получения добавок и модифицированных камней

Способ получения добавки	Шифр добавки	Способ получения МЦК	Шифр МЦК
Ц + 2%-й р-р сах.	ЦС2	(Ц–H ₂ O) + 1 % масс. ЦС2	МС2-1
		(Ц–H ₂ O) + 0,1 % масс. ЦС2	МС2-0,1
Ц + 1%-й р-р сах.	ЦС1	(Ц–H ₂ O) + 0,1 % масс. ЦС1	МС1-0,1
Раствор сахарозы как жидкость затворения		Ц + 2%-й р-р сахарозы	МС2
		Ц + 1%-й р-р сахарозы	МС1

В табл. 2 приведены значения прочности при сжатии (σ , МПа), а также убыли или прироста прочности ($\Delta\sigma$, %) модифицированных камней относительно БЦК.

Таблица 2

Прочностные характеристики ЦК

ЦК	Сроки твердения, сут							
	1		3		7		28	
	σ	$\Delta\sigma$	σ	$\Delta\sigma$	σ	$\Delta\sigma$	σ	$\Delta\sigma$
БЦК	6,6	–	21,1	–	38,9	–	46,2	–
МС1	0	–100	0	–100	0	–100	2,6	–94
МС2	0	–100	0	–100	0	–100	0	–100
МС2-1	3,3	–50,0	20,2	–4	34,6	–11	48,5	+5
МС2-0,1	13,2	+100	25,7	+22	42,0	+8	61,9	+34
МС1-0,1	13,9	+111	32,3	+53	39,0	–	54,1	+17

ИК-спектры регистрировались Фурье-спектрометром *Varian Excalibur HE 3600* в интервале частот 400–4000 см^{-1} ; качественный состав новообразований – рентгеновским дифрактометром Шимадзу *XRD-7000* с медным анодом в диапазоне 5–90 deg.

Результаты и обсуждение

Из данных табл. 2 видно, что при использовании 1- и 2%-го растворов сахарозы в качестве жидкости затворения (камни МС1 и МС2) цементное тесто теряет способность к схватыванию и твердению.

Анализ технической литературы показал, что такой результат закономерен. По общему признанию [3–6], сахароза, обладая свойствами гидролизующего ПАВ, участвует в хемосорбционных превращениях на границах раздела «раствор сахарозы – исходное вяжущее» и «раствор сахарозы – продукты гидратации». Возникновение и адсорбция комплексных органоминеральных соединений реализуются за счет специфических межмолекулярных взаимодействий благодаря способности гидроксильных групп сахарозы к образованию водородных связей с частицами цемента. Комплексообразование происходит и на поверхности гидратирующихся минералов, и в объеме жидкой фазы. Адсорбционные процессы уменьшают растворимость вяжущего и затрудняют рост и возможность срастания кристаллов.

На рентгенограммах (рис. 1) МС1, затворенного 1%-м раствором сахарозы, обнаружены рефлексы этtringита, связывающего значительное количество воды; интенсивность рефлексов относительно БЦК увеличена в среднем на 53 %. Большое количество кристаллогидратной воды зафиксировано и в ИК-спектрах: полоса в области 3400 см^{-1} имеет более разрешенную форму, а ее интенсивность на 90 % выше, чем у контрольного камня (рис. 2).

Полученные результаты согласуются с данными S. Chatterji [7]. Автор исследовал влияние технических лигносульфонатов (ЛС), содержащих до 30 % сахаров, на гидратацию цемента и установил, что ЛС несколько замедляют реакцию между C_3A и гипсом с образованием этtringита и значительно тормозят превращение его высокосульфатной формы в низкосульфатную. И если этtringит присутствует в ЦС в течение суток, то 0,2–0,4%-я добавка ЛС сохраняет гидросульфоалюминат кальция (ГСАК) в течение 14 сут; 5%-я добавка – в течение 3 мес.

Н.Н. Круглицкий [3] также связывает торможение гидратации Ц со стабилизацией ПАВ, в т. ч. растворами сахарозы, этtringитовых слоев, образующихся в интервале 3–20 мин от начала гидратации и в условиях пересыщения SO_4^{2-} , сохраняющихся в течение длительного времени. Этtringит формируется в виде столбчатых структур, расположенных параллельно осям его игл, внутри которых находятся каналы, включающие ионы SO_4^{2-} и большое количество молекул воды [8]. J. Young [9] установил способность сахарозы проникать внутрь столбчатых структур, изменяя морфологию этtringита, и стабилизировать его, что согласуется с представлениями о замедлении сахарами превращения ГСАК в моносульфоалюминат.

В работах [5, 6] показано, что сахароза избирательно действует на гидратацию минералов-силикатов. Тормозящее действие небольших добавок са-

харозы на схватывание и твердение ЦС объясняется образованием сахаратов кальция в результате химического взаимодействия гидrolитической извести с органической добавкой. Сахараты кальция, благодаря их высокой растворимости, поддерживают пересыщение жидкой фазы, замедляя гидратацию C_3S в раннем периоде. Отмечается также, что сахараты кальция задерживают превращение гексагональных гидроалюминатов в кубический C_3AH_6 [3, 5, 10].

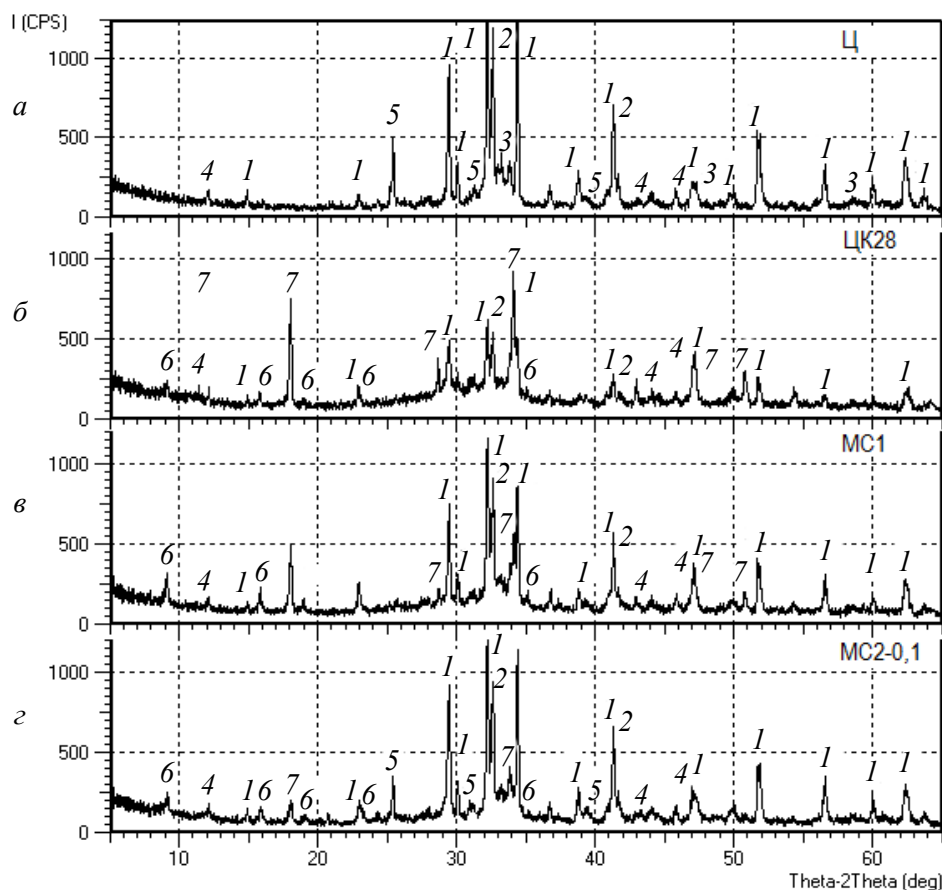


Рис. 1. Рентгенограммы:

a – (Ц); *б* – БЦК; *в* – MC1; *г* – MC2-0,1; 1 – Ca_3SiO_5 ; 2 – Ca_2SiO_4 ; 3 – $Ca_3Al_2O_6$; 4 – Ca_2FeAlO_5 ; 5 – $CaSO_4$; 6 – $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$; 7 – $(CaOH)_2$

В работе [6] предложена модель взаимодействия цементного геля с сахарозой, в соответствии с которой, встраиваясь в структуру цементного геля, сахароза создает экранирующие оболочки вокруг его частиц. Оболочки состоят из воды и сахарозы, удерживающей воду, и снижают диффузию Ca^{2+} , образующихся при растворении алита. Адсорбция сахарозы на поверхностях частиц $Ca(OH)_2$ и ГСК существенно изменяет морфологию CSH-фазы и препятствует ее зародышеобразованию. Рентгенофазовые исследования C_3S , твердевшего 90 сут, показали, что под действием 0,3%-х добавок углеводов, особенно диса-

харидов, формируются напряженно-деформированные структуры ГСК. Большие молекулы дисахаридов, горизонтально адсорбированные на поверхностях гидросиликатов, создают стерические препятствия при их кристаллизации и увеличивают неоднородность фаз ГСК [10].

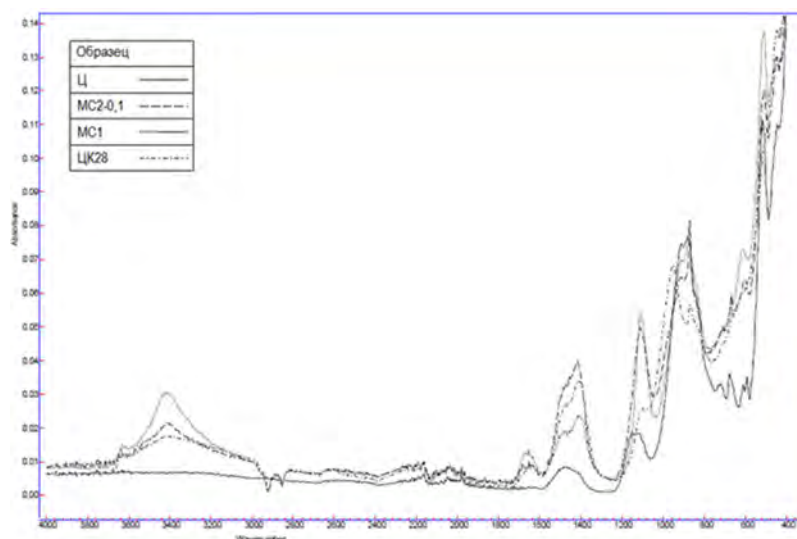


Рис. 2. ИК-спектры БЦК и модифицированных камней

Приведенные результаты показывают, что под действием растворов сахарозы ЦС утрачивает способность к структурообразованию. В данном контексте можно считать, что по отношению к цементу сахароза выполняет роль коррозионного агрессора. В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование возможности переформатирования негативного влияния сахарозы в позитивное, структурообразующее. Для выполнения поставленной задачи авторы использовали апробированный и описанный ранее [1, 2] методологический прием. Сахароза сознательно использовалась как агент для синтеза продуктов коррозии цемента в модельных суспензиях «цемент – вода – сахароза». Полученные суспензии применялись как добавки к цементным пастам, изготовленным традиционным способом («цемент – вода»).

Из данных табл. 2 видно, что для камня MC2-1 (цементное тесто с добавкой 1 % масс., синтезированной экспонированием цемента в 2%-м растворе сахарозы) значения прочности в интервале 1–7 сут уменьшаются относительно контрольного образца, а в 28-суточном возрасте прочность несколько выше, чем у БЦК. Очевидно, что в этом случае сахароза является замедлителем схватывания и твердения.

При уменьшении количества добавки в 10 раз, до 0,1 % масс. (MC2-0,1), сахароза приобретает свойства ускорителя схватывания и твердения: в течение всего испытательного периода прочность камня значительно увеличивается: суточная прочность возрастает на 100 %, а марочная превышает величину прочности БЦК на 34 %.

Снижение концентрации сахарозы в 2 раза при сохранении количества добавки на уровне 0,1 % масс. сохраняет способность сахарозы к ускорению схватывания и твердения: суточная прочность МС1-0,1 увеличивается на 111 %, марочная – на 17 %.

По данным РФА камня МС2-0,1, полученного введением в цементное тесто 0,1 % масс. добавки, синтезированной выдерживанием цемента в 2%-м растворе сахарозы, интенсивность рефлексов этtringита в структуре МС2-0,1 в среднем на 33 % выше, а портландита – на 30 % ниже, чем у БЦК; в ИК-спектрах имеется усиление поглощения в областях, соответствующих колебаниям CO_3 -групп (1475 и 870 см^{-1}), характерное только для этого камня. Степень кристалличности МС2-0,1 составляет 69 % против 64 % у БЦК.

Представленные результаты позволяют предположить, что продукты коррозии цемента, синтезированные в суспензиях «цемент – вода – сахароза» в виде «закрытых» адсорбционными оболочками структур и введенные в цементное тесто в качестве добавок, «работают» как активные центры структурообразования. Добавки не препятствуют росту объемов цементного геля и катализируют развитие кристаллов карбонатсодержащих фаз и этtringита, укрепляющих структуру твердения [5, 6], способствуют ускорению схватывания и упрочнению цементных систем.

Заключение

Продукты коррозии, синтезированные в суспензиях «цемент – вода – сахароза», при использовании в качестве добавок в систему «цемент – вода» могут выполнять функцию регуляторов твердения ЦС. Применение добавок в качестве замедлителей или ускорителей определяется концентрацией сахарозы и количеством добавки и может быть оптимизировано в зависимости от постановки эксплуатационных задач.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Shepelenko, T.S.* Corrosion products of cement, as effective modifiers increase the strength of cement systems / T.S. Shepelenko, Y.S. Sarkisov // *Australian J. of Scientific Research.* – 2014. – № 1 (5). – P. 374–381.
2. *Саркисов, Ю.С.* Регулирование прочности цементных систем продуктами коррозии цементного камня / Ю.С. Саркисов, Т.С. Шепеленко // *СИБРЕСУРС–19–2013 : материалы 19-й международной конференции.* – Новокузнецк, 2013. – С. 69–73.
3. *Физико-химическая механика тампонажных растворов* / Н.Н. Круглицкий, И.Г. Гранковский, Г.Р. Вагнер [и др.]. – Киев : Наукова Думка, 1974. – 365 с.
4. *Рамачандран, В.С.* Добавки в бетон: справочное пособие / В.С. Рамачандран. – М., 1988. – 575 с.
5. *Глекель, Ф.Л.* Физико-химические основы применения добавок к минеральным вяжущим / Ф.Л. Глекель. – Ташкент, 1975. – 200 с.
6. *Козлов, Н.А.* Комплексный органоминеральный модификатор для быстротвердеющего и высокопрочного бетона : автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Волгоград, 2012. – 23 с.
7. *Chatterji, S.* Electron-optical and X-ray diffraction investigation of the effects of lignosulfonates on the hydration of C3A / S. Chatterji // *Indian Concrete J.* – 1967. – № 41. – P. 151–160.
8. *Moore, A.* Cristal Structure of Ettringite Nature / A. Moore, H.F.W. Taylor. – 1968.

9. Young, J. Effect of organic compounds on the Interconversion of calcium Aluminate Hydrate. Hydration of Tricalcium Aluminate / J. Young // J. of the American Ceramic Society. – 1970. – № 53. – P. 65–69.
10. Тараканов, О.В. Цементные материалы с добавками углеводов / О.В. Тараканов. – Пенза, 2003. – 166 с.

REFERENCES

1. Shepelenko T.S., Sarkisov Yu.S. Corrosion products of cement, as effective modifiers increase the strength of cement systems. *Australian J. of Scientific Research*. 2014. No. 1. Pp. 374–381.
2. Sarkisov Yu.S., Shepelenko T.S. Regulirovanie prochnosti tsementnykh sistem produktami korrozii tsementnogo kamnya [Strength control for cement systems using corrosion]. *Proc. 19th Int. Conf. 'Natural and Intelligent Siberian Resources (SIBRESURS-19-2013)'*. 2013. Pp. 69–73. (rus)
3. Kruglitskiy N.N., Grankovskiy I.G., Vagner G.R., Detkov V.P. Fiziko-khimicheskaya mekhanika tamponazhnykh rastvorov [Physicochemical mechanics of cement slurries]. Kiev : Naukova Dumka, 1974. 365 p. (rus)
4. Ramachandran V.S. Dobavki v beton: spravocnoe posobie [Concrete Admixtures Handbook]. Moscow, 1988. 575 p. (transl. from Engl.)
5. Glekel' F.L. Fiziko-khimicheskie osnovy primeneniya dobavok k mineral'nym vyazhushchim [Physicochemical principles of additive application in mineral binders]. Tashkent, 1975. 200 p. (rus)
6. Kozlov N.A. Kompleksnyy organomineral'nyy modifikator dlya bystrotverdeyushchego i vysokoprochnogo betona: avtoref. dis. ...kand. tekhn. nauk. [Complex organo-mineral modifier for quick-setting and high quality concrete. PhD thesis]. Volgograd, 2012. 23 p. (rus)
7. Chatterji S. Electron-optical and X-ray diffraction investigation of the effect of lignosulfonates on the hydration of C3A. *Indian Concr. J.*, 1967. No. 41. Pp. 151–160.
8. Moore A., Taylor H.F.W. Crystal structure of ettringite. *Nature*, 1968.
9. Young J.E. Effect of organic compounds on the interconversions of calcium aluminate hydrate. Hydration of tricalcium aluminate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1970, No. 53. Pp. 65–69.
10. Tarakanov O.V. Tsementnye materialy s dobavkami uglevodov [Cement materials with carbohydrate additives]. Penza, 2003. 166 p. (rus)