

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ АКТИВИРОВАННОЙ ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ БЕТОНА

У статті наведено результати експериментально-теоретичних досліджень впливу гіпсу на процеси структуроутворення активованої цементної матриці бетону. Показана можливість одержання бетонів з проектними експлуатаційними властивостями без застосування теплової обробки виробів.

В статье представлены результаты экспериментально-теоретических исследований влияния гипса на процессы структурообразования активированной цементной матрицы бетона. Показана возможность получения бетонов с проектными эксплуатационными свойствами без применения тепловой обработки изделий.

The article presents the results of experimental and theoretic research of the influence of gypsum upon processes of structure formation in the activated cement matrix of a concrete, and demonstrates a possibility of obtaining the concretes with rated performance characteristics without temperature treatment of end-items.

В настоящее время в связи с возрастающими эксплуатационными нагрузками к бетону сооружений специального назначения предъявляются повышенные требования по долговечности и стойкости в условиях действия агрессивных сред. Кроме того, современные экономические условия создают предпосылки для развития новых технологий возведения зданий и сооружений пониженной энергоемкости. В связи с этим особую актуальность приобретает технология высокопрочных бетонов, предусматривающая исключение тепловой обработки изделий и конструкций как наиболее энергоемкой технологической операции. При этом становится приоритетным исследование механизма ускорения твердения бетона с образованием упорядоченной пространственной структуры его цементной матрицы. В исследованиях ставится задача обеспечения 70 % прочности бетона нормального твердения уже в двухсуточном возрасте.

Поставленные задачи могут быть решены при введении в состав бетонной смеси активированной цементной системы, поскольку, как показали проведенные исследования, цементная система, подвергнутая физико-химической активации с введением химически активных компонентов, способна обеспечить требуемые проектные характеристики бетонов специального назначения.

При исследовании особенностей процессов гидратации и структурообразования активированных цементных систем установлена ведущая роль гидросульфаталюминатных новообразований при формировании пространственной структуры цементной матрицы бетона. Поэтому проведены исследования влияния различно-

го количества сульфата кальция на процессы гидратации активированной цементной системы, поскольку гидросульфаталюминаты кальция являются наименее стабильными новообразованиями в цементном камне, а их фазовые превращения способствуют возникновению напряжений, в ряде случаев приводящих к деструкции бетона.

Существуют противоречивые мнения о роли гипса в процессах гидратации цементных систем. Ускорение ранней гидратации C_3S в присутствии добавок сульфата кальция отмечается в работах [1; 2]. Авторами [3] установлено, что повышение дозировки гипса приводит к некоторому замедлению схватывания цемента с одновременным увеличением скорости нарастания прочности в ранние сроки твердения.

В исследованиях [4; 5] показано увеличение степени гидратации C_2S в цементе в присутствии гипса. Авторы [5] утверждают, что от добавки гипса в цемент удельная поверхность новообразований не претерпевает изменений в сравнении с безгипсовым цементом. Присутствие сульфата кальция заметно уменьшает количество волокнистых гидратов с одновременным увеличением количества слоистых гидратов.

При гидратации в нормальных условиях трехкальциевого алюмината в присутствии гипса легко образуется эттрингит независимо от наличия или отсутствия в системе CaO или $Ca(OH)_2$ [6]. Эттрингит предотвращает быструю гидратацию трехкальциевого алюмината путем образования защитного слоя. В этом случае происходит замедленная гидратация, продолжительность которой возрастает при увеличении добавки гипса.

Результаты исследований цементных суспензий показали, что в процессе гидратации четырехкальциевого алюмоферрита C_4AF в присутствии гипса или одновременно гипса и гидроксида кальция состав кристаллизующихся новообразований зависит от молярного отношения введенного гипса и четырехкальциевого алюмоферрита n . При $n \geq 4$ основным продуктом реакции является трехсульфатная форма гидросульфоалюмоферрита кальция



($x + y = 1$; y в растворе гипса равен 0,35, в растворе гипса и гидроксида кальция – 0,5). При $n \geq 1,3$ на первых этапах гидратации образуется трехсульфатная форма гидросульфоалюмоферрита кальция. В процессе дальнейшей гидратации C_4AF после полного химического связывания гипса трехсульфатная форма переходит в моносulfатную форму гидросульфоалюмоферрита кальция, а затем кристаллизуется четырехкальциевый гидроалюмоферрит и твердый раствор этих соединений. Гидроксид кальция замедляет кинетику взаимодействия C_4AF с гипсом и соответственно фазовые переходы, связанные с разложением трехсульфатной формы гидросульфоалюмоферрита кальция. При гидратации цемента в нормальных условиях с добавкой ангидрита образование трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция наблюдается в течение первого часа, а спустя 6 ч наблюдается заметное образование моносulfата алюмината кальция [7].

На развитие прочности цементного камня в условиях продолжающейся гидратации и особенно в более поздние сроки твердения существенно влияют превращения, протекающие в сульфатсодержащих фазах цементного камня.

В начальный период гидратации цементных систем всегда образуется трехсульфатная форма гидросульфоалюмината кальция, способствуя раннему возникновению каркаса пространственной кристаллизационной структуры, что в свою очередь обеспечивает повышение прочности цементного камня в ранние сроки твердения.

В этом отношении сведения о влиянии гипса на прочностные характеристики цементной системы весьма противоречивы. Так, в работе [8] отмечена высокая механическая прочность и плотность цементного камня нормального твердения при образовании значительного количества этtringита, однако не рассмотрено влияние на свойства цементного камня перекристаллизации трехсульфатной формы гидро-

сульфоалюмината кальция в моносulfатную. Также установлено, что карбонизация богатого этtringитом цементного камня приводит к значительной потере прочности, поскольку остаточный объем карбонизированного этtringита по сравнению с первоначальным объемом этtringита составляет 56 %, а объем возникших пор достигает 44 %.

Исследованиями [9] установлен эффект перекристаллизация первичного этtringита в моносulfатную форму гидросульфоалюмината кальция после связывания всего гипса. При этом на рентгенограммах цементного камня отмечается появление дифракционных пиков моносulfатной формы гидросульфоалюмината кальция (линии $d = 8,9$ и $4,45 \cdot 10^{-10}$ м) с одновременным понижением интенсивности линий этtringита ($d = 9,73$ и $5,61 \cdot 10^{-10}$ м). Скорость превращения первичного этtringита в моносulfатную форму в условиях продолжающейся гидратации при прочих равных условиях определяется минералогическим составом цемента, в частности, содержанием в клинкере C_3A .

С целью исследования влияния минералогического состава клинкера и содержания гипса на процессы гидратообразования в различных условиях исследованы портландцементы клинкеры различного минералогического состава (табл. 1).

Таблица 1

Минералогический состав портландцементных клинкеров

C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	C_3S/C_3A
49	29	14	8	3,5
53	26	10	11	5,3
57	22	8	13	7,1
59	19	11	11	5,4
61	21	5	13	12,2

По результатам исследований установлено, что в процессе физико-химической активации создаются условия для образования моносulfатной формы гидросульфоалюмината кальция, способствуя возникновению пространственной структуры, не вызывающей в более поздние сроки деструктивных изменений вследствие перекристаллизации тригидросульфоалюмината кальция.

Относительно гидратации четырехкальциевого алюмоферрита в присутствии гипса следует отметить, что увеличение количества $CaSO_4$, сопровождающееся уменьшением

удельной поверхности новообразований, вызывает прогрессирующее замедление вторичной экзотермической реакции.

Кристаллы этtringита характеризуются игольчатой формой. Согласно данным [10] на морфологию этtringита влияет содержание кальция и сульфата в растворе. В растворах с пересыщением гидроксидом кальция и высокой концентрацией сульфата этtringит образуется в виде коротких призматических кристаллов; напротив, в ненасыщенных растворах образуются удлинённые игольчатые кристаллы этtringита. Очевидно, что первые кристаллы этtringита, сформировавшиеся в пересыщенной относительно гидроксида кальция жидкой фазе цементного теста, имеют форму коротких призм и только на более поздних стадиях гидратации развиваются удлинённые игольчатые кристаллы. Отсюда можно заключить, что такой порядок кристаллизации трехсульфатной формы гидросульфалюмината кальция приводит к деструктивным процессам в объеме цементного камня.

Увеличение прочности цементного камня в присутствии гипса в раннем возрасте объясняется образованием совмещенного C-S-H изоморфного типа, где ион SO_4^{2-} гипса замещает ион SiO_4^{4-} гидросиликата с выходом некоторого количества ионов SiO_4^{4-} в жидкую фазу. Справедливость этого положения с теоретических позиций обосновывается не только одинаковым ионным радиусом Si^{4+} ($1,10 \cdot 10^{-10}$ м) и S^{6+} ($1,0 \cdot 10^{-10}$ м), но также аналогичным тетраэдрическим расположением атомов кислорода в анионах SiO_4^{4-} и SO_4^{2-} , которое было экспериментально подтверждено избирательной экстракцией растворителя и термоаналитическими измерениями [11]. Эти данные согласуются с предположением о существовании включений сульфатного аниона в виде твердого раствора внедрения или замещения в гель гидросиликата кальция. Поскольку в нормальных условиях твердения реакция между гелем C-S-H и сульфатом проходит с незначительным выделением кремнезема, то внедрение ионов SO_4^{2-} в решетку практически приводит к увеличению объема основной структуры, в результате чего образуется большое количество геля. Отсутствие при этом избытка ионов Ca^{2+} в жидкой фазе по сравнению с составом жидкой фазы безгипсового цемента объясняется адсорбцией избыточного количества ионов Ca^{2+} для ком-

пенсации электростатического заряда, возникающего при внедрении в кристаллическую решетку силикатов ионов SO_4^{2-} . Очевидно, что возрастание прочности цементного камня в присутствии гипса в ранние сроки нормального твердения обусловлено только количественным, а не качественным влиянием геля C-S-H [12].

Результаты исследований изменения прочности бетона на клинкерах различного минералогического состава с введением гипса в количестве 4...10 % в процессе физико-химической активации приведены на рис. 1. Для исследования влияния количества гипса использованы клинкеры активностью 40...60 МПа.

Анализ графиков изменения прочности бетона в зависимости от значений отношения $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_3\text{A}$ показывает, что повышенное содержание трехкальциевого алюмината благоприятно влияет на прочность бетона сразу после тепловой обработки. Однако для образцов, твердевших после тепловой обработки в нормальных условиях в течение 27 сут. и не подвергнутых тепловой обработке, наблюдается обратная зависимость прочности от содержания C_3A . При значении отношения $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_3\text{A} = 5,4$ на кривых наблюдается отчетливая точка перегиба.

Для активированной цементной системы значительные колебания прочности при изменении отношения $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_3\text{A}$ не наблюдаются. Это объясняется отсутствием отрицательного влияния предельного содержания алюминатов кальция на прочность активированных цементных систем, которое устраняется варьированием количественного содержания химически активных компонентов цементной системы. В результате проведенных исследований установлена возможность управления морфологией сульфогидратов в процессе физико-химической активации цементных систем, что предопределяет получение высокопрочных бетонов специального назначения, не подвергаемых деструкции.

В процессе тепловлажностной обработки происходит ускоренное образование этtringита в форме длинных кристаллов, которые с течением времени перекристаллизуются в моносульфатную форму, что приводит к микротрещинообразованию в цементной матрице бетона.

Исследованиями микроструктуры цементного камня нормального твердения и прошедшего тепловлажностную обработку установлено, что в пористых участках структуры содержатся неупорядоченные образования геля C-S-H, смешанные с выступающими в по-

ровое пространство призмами трехсульфатной формы гидросульфалюмината кальция и гексагональными пластинами четырехкальциевого гидроалюмината. Длина призм этtringита около $3,5 \cdot 10^{-5}$ м, ширина – до $5 \cdot 10^{-8}$ м [13].

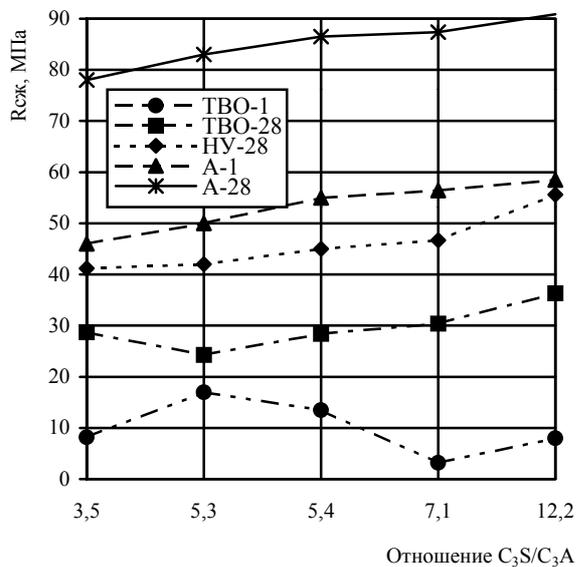


Рис. 1. Прочность бетона на различных клинкерах, твердевшего в разных условиях

Производные алюминатной и ферритной составляющих клинкера в специфических условиях физико-химической активации являются фазами, наиболее склонными к изменению химического состава и морфологии. При этом создается возможность для зародышеобразования C_4AH_{19} и C_2AH_8 , минуя стадию превращения алюминатов в C_3AH_6 . Такая цементная система отличается пониженной пористостью, особенно в области характерных эффективных радиусов, а также значительным ростом прочности.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о целесообразности физико-химической активации цементной системы, содержащей химически активные компоненты, с целью получения бетонов специального назначения с заданными проектными характеристиками. При этом исключается необходимость тепловой обработки бетонных и железобетонных изделий и конструкций любой массивности, что позволяет существенно снизить их себестоимость.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kondo R., Ueda S. Kinetics and Mechanisms of the Hydration of Cements. – Tokyo, 1968. – Vol. 2. – P. 203–248.
2. Colleparidi M., Marchese B. Morphology and Surface Properties of Hydrated
3. Tricalcium Silicate Pastes // Cem.Concr. Res. – 1972. – Vol. 2. – P. 57–65.
4. Теория цемента / Под ред. А. А. Пащенко. – К.: Будівельник, 1991. – 168 с.
5. Механизм гидратации алита / Л. Г. Шпынова, Н. В. Белов, М. А. Саницкий, В. И. Чих // ДАН СССР. – 1977. – Т. 236. – № 1. – С. 168–131.
6. Механизм и долговечность действия некоторых добавок на свойства портландцемента / Л. Г. Шпынова, И. И. Никонец, М. В. Мельник, С. К. Мельник // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. – 1979. – Т. 22. – Вып. 3. – С. 344–349.
7. Oberholster R. E. Pore structure, permeability and diffusivity of hardened cement paste and concrete in relation to durability // 8-th Intern. Congr. Cement. – 1986. – Vol. 1. – P. 323–335.
8. Пунагин В. Н., Пшинько А. Н., Руденко Н. Н. Бетон в условиях повышенных температур. – 2 изд., испр. и доп. – Д.: Арт-Пресс, 1999. – 292 с.
9. Uchikawa H., Tsukiyama K. The hydration of Jet Cement at 20 °C // Cem. Concr. Res. – 1973. – Vol. 3. – P. 263–277.
10. Тейлор Х. Ф. У. Гидросиликаты кальция // Труды V Международного конгресса по химии цемента. – М.: Стройиздат. – 1973. – С. 156–172.
11. Mehta P. K. Morphology of calcium sulfoaluminate hydrates // Y. Amer. Ceram. Soc. – 1969. – Vol. 52. – P. 521–522.
12. Rio A., Celani A., Saini A. New investigations on the action mechanism and on the gypsum and calcium chloride influence on the structural and mechanic characteristics of the hydrosilicates get out from the C₃S hydration // II Cemento 67, N. S. – 1970. – Vol. 1. – P.17–26.
13. Пшинько А. Н., Руденко Н. Н. Проблемы ремонта инженерных транспортных сооружений // Залізничний транспорт України. – 2000. – № 3. – С. 12–14.
14. Пшинько А. Н., Пунагин В. Н., Руденко Н. Н. Особенности структурообразования алюминатов в активированных цементных системах // Будівництво: Зб. наук. пр. ДІПТУ. – Д.: Арт-Пресс. – 2000. – Вып. 8. – С. 126–130.

Поступила в редколлегию 26.01.04.