

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В УСЛОВИЯХ ИСКУССТВЕННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ

Гара А.А. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры).

Проанализированы физико-химические и микроструктурные особенности твердения цементных композиций в среде углекислого газа. Приведены сравнительные экспериментальные данные физико-химических исследований цементного камня после тепловлажностной обработки и после искусственной карбонизации.

В условиях применения традиционных методов ускорения твердения цементных композиций, связанных с гидротермальной обработкой, структура цементной пасты формируется из молекул, образующихся в результате гидратации цементного клинкера, и, главным образом, из гидратов силикатов кальция. Имеющиеся молекулы образуют вещества в различных агрегатных состояниях: кристаллическом, полуаморфном, аморфном. Рентгеноструктурный анализ проб цементного камня показал, что в этом случае кристаллические соединения представлены гидроксидом кальция [пики (4,91; 3,11; 2,63; 1,93; 1,79; 1,69; 1,49; 1,44)·10⁻¹⁰ м], этtringитом [пики (9,73; 5,62; 3,88; 3,48; 2,78; 2,57; 2,21; 2,15)·10⁻¹⁰ м], низкоосновными гидросиликатами типа CSH /В/ и C₂SH₂ [пики (11,05; 3,07; 2,80; 1,83)·10⁻¹⁰ м] и оставшимися C₃S; C₂S; C₃A и C₄AF. Из плохо закристаллизованных фаз постепенно образуется гель гидратов силиката кальция. Трудно точно оценить относительное содержание различных фаз, присутствующих в гидратированной цементной пасте, из-за сложности анализа аморфных соединений.

Используя эффект с $d = 1,765 \cdot 10^{-10}$ м в качестве показателя количества негидратированного C₃S, и, сравнивая рентгенограмму исходного портландцемента и цементного камня на его основе после гидротермальной обработки по режиму 2+3+6+2 при температуре изотермического прогрева 353 К, с известным приближением можно утверждать, что в этом случае степень гидратации алита составила около 60%.

Кривая дифференциально-термического анализа (ДТА) проб цементного камня, подвергнутых тепловлажностной обработке, характеризуется тремя основными эндотермическими эффектами при температуре: 393 К – эффект обезвоживания гидросульфоалюмината и гидросиликата кальция (удаление кристаллогидратной и адсорбционно-связанной новообразованиями воды), 753 К – (дегидратация $\text{Ca}(\text{OH})_2$) и 1023 К – (разложение CaCO_3).

Количество химически связанной воды, определенное по потере массы пробы в пределах эффекта дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, составило 22,6%, а общая потеря массы при температуре до 1273 К – 34%.

Микроструктурные особенности гидратирующейся системы после тепловлажностной обработки прослеживаются при анализе снимков излома образцов бетона, полученных с помощью электронного микроскопа. Микроморфология цементного камня представлена гидратными новообразованиями в виде гидросиликатов кальция и кристаллами $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В образцах видны иглообразные кристаллы этtringита, срастающиеся с гидросиликатами

Повышение начальной прочности бетонов связано с форсированием процесса твердения цемента в сверхранний период. Реализация его посредством искусственной карбонизации связано с научными исследованиями в области твердения вяжущих веществ и формирования структура цементного камня. Замедление скорости гидратации вяжущих объясняется формированием вокруг зерен гидратных оболочек коллоидной дисперсности. Причиной образования этих оболочек являются малые коэффициенты диффузии гидратных новообразований и пересыщение раствора в пограничном слое, что препятствует растворению новых порций цемента и замедляет его гидратацию и твердение. Так как пересыщение жидкой фазы цементного теста обусловлено, главным образом, гидратом окиси кальция, то ускорение выделения новой фазы и уменьшение степени пересыщения может быть достигнуто использованием реакции соединения окиси кальция с углекислотой. Углекислый газ связывает выделяющуюся известь в практически нерастворимый карбонат кальция, кристаллы которого вначале являются зародышами кристаллизации, а затем дают дополнительную связку, упрочняющую цементный камень.

Теоретически все кальцийсодержащие компоненты цементного камня способны к карбонизации. Исключение составляют лишь соединения, содержащие CaSO_4 . Поскольку реакция CO_2 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ протекает с выделением одного моля воды, то в результате может измениться влажностное состояние материала. С этой точки зрения

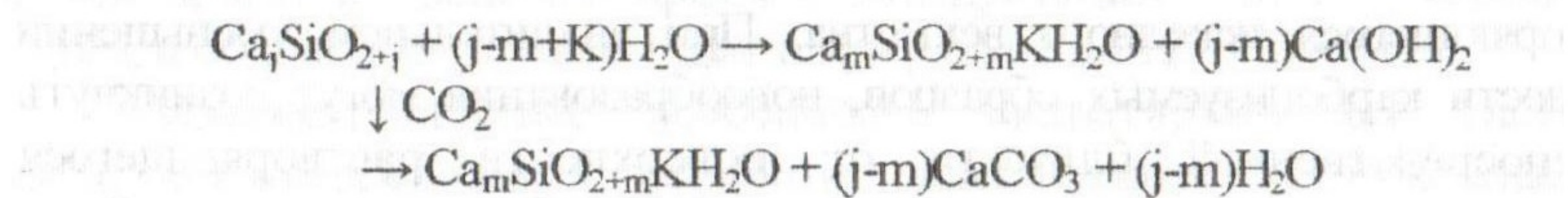
благоприятным следует считать экзотермический эффект, сопровождающий данную реакцию и вызывающий интенсивную просушку системы. С другой стороны, при карбонизационном твердении вода в большей мере служит средой, в которой происходит растворение исходных фаз вяжущего и их транспорт в зону реакции, а составной структурной частью возникающих новообразований она становится только при возникновении водных карбонатов. Возникновение новообразований наиболее вероятно непосредственно в зоне реакции, находящейся на определенном расстоянии от поверхности растворяющегося исходного вещества. При значительном уменьшении влажности карбонизируемых образцов, новообразования могут возникнуть в непосредственной близости от поверхности растворяющегося исходного вещества, что в конечном итоге блокирует дальнейшее продвижение реакции, и процесс сильно замедляется.

В результате проведенных исследований М.А.Сорочкиным и А.А.Шуровым был сделан вывод о том, что наряду с карбонизацией гидратов может происходить "карбонатное" растворение исходных материалов [1]. Вызвано это тем, что при необратимом переводе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaCO_3 нарушается динамическое равновесие между исходной фазой и раствором по ионам Ca^{2+} , что и приводит к интенсивному растворению. Избирательное растворение и карбонизация отдельных составляющих частей цемента происходит по нисходящему ряду, соответствующем нисходящей растворимости окислов и гидратных соединений. В первую очередь в реакцию вступает гидроокись кальция, после этого связанная в низкоосновные гидратные соединения окись кальция. В.Рамачандраном, Р.Фэльдманом и Дж.Бодуэном отмечалось, что в дополнение к описанным реакциям, при действии CO_2 на цементные пасты может происходить полимеризация гидросиликатов кальция, что приводит к образованию нерастворимых полисиликатов [2].

Изучению непосредственного взаимодействия углекислого газа с минералами вяжущего препятствует то обстоятельство, что на кинетику непосредственного взаимодействия CO_2 с минералами накладывается несравненно более длительный диффузионный процесс проникновения углекислого газа в объем материала. Поэтому, при проведении рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализов исследовались данные о структурных изменениях, происходящих в тонком (0,25 мм) слое на границе "твердая фаза - углекислый газ". В этом случае изучалось непосредственное влияние CO_2 на ход гидратации, без учета наложения на это явление объемных диффузионных процессов.

Данные рентгеновского анализа проб цементного камня, по-

лученного в результате карбонизационного твердения, подтверждают, что в этом случае доминирующей фазой кристаллической структуры является кальцит [пики (3,86; 3,04; 2,49; 2,28; 1,92; 1,63)·10⁻¹⁰ м]. Скорость карбонизации Ca(OH)₂ составляет 431 мкм/час и на 2...3 порядка превышает скорость карбонизации гидросиликатов (0,65 мкм/час) и при гидратации силикатов кальция в среде CO₂ образуется структура, состоящая из CaCO₃ и низкоосновных гидросиликатов. Ход реакции описывается уравнением:



Кроме этого, в состав кристаллической структуры входит гипс [пики (7.61, 4.28, 2.69, 2.78, 2.09)·10⁻¹⁰ м]. На рентгенограмме отсутствуют пики, характерные для этtringита. В результате карбонизационного твердения, роль гипса в цементной композиции выполняет мелкодисперсный карбонат кальция, который химически реагирует с алюмосодержащими минералами портландцемента [3]. При последующей гидратации алюминатной фазы вместо этtringита образуется комплексное соединение - гидрокарбоалюминат кальция 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O. Подсчитано, что для полного связывания трехкальциевого алюмината в C₃A·CaCO₃·11H₂O необходимо в 5,16 раз меньше карбоната кальция по сравнению с количеством гипса при образовании этtringита [4]. Это создает хорошие предпосылки в условиях карбонизационного твердения для замены части клинкерной составляющей вяжущего мелкодисперсной карбонатной породой. Помимо экономии расхода цемента, это должно привести к интенсификации процесса карбонизации и вызвать структурные изменения, улучшающие механические характеристики системы.

Электронномикроскопический анализ излома образцов карбонизованного бетона показал, что благодаря близости кристаллографических решеток наблюдается прочный эпитаКСический характер срастания между карбонатной породой, выступающей в роли подложки, и кальцитом вторичной генерации, что ведет к упрочнению структуры.

Кривая ДТА цементного камня после карбонизации характеризуется двумя основными эндотермическими эффектами при температурах: 388К - удаление кристаллогидратной и адсорбционно связанной воды и 1063 К - разложение карбоната кальция.

Степень гидратации алита по изменению интенсивности пика с d = 1,765·10⁻¹⁰ м после карбонизации при давлении углекислого

газа 0,6 МПа в течение 40 минут составила 42%, а после карбонизации при давлении CO_2 1,2 МПа в течение 40 минут - 44 процента.

Общая потеря массы при температуре до 1273К составила 29... 30%, независимо от применяемых режимов карбонизации.

Литература

1. Сорочкин М.А., Щуров А.Ф., Урьев Н.Б. Воздействие углекислого газа как метод интенсификации процессов гидратации цемента / ДАН СССР. 1970. т.194, №1 с.149... 151.

2. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне.-М., Стройиздат, 1986.- с. 261...262.

3. Будников П.П., Колбасов В.М., Пантелеев А.С. О гидратации алюмосодержащих минералов портландцемента в присутствии карбонатных наполнителей / Цемент.- 1961, №1.- с. 5... 9.

4. Островский Ю.Л., Соболев Х.С., Терлыга С.Ю. Механизм действия СДБ и поташа на гидратацию безгипсового портландцемента / Гидратация и твердение вяжущих. Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания.-Львов,- 1981.-с. 23.