

О ПРИЧИНАХ ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТВЕРДЕНИИ ГИПСОЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ

В. К. Козлова, Е. В. Божок, Т. В. Рослякова

Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

Произведен анализ существующих точек зрения на механизм разрушения гипсоцементного камня. Рассмотрены фазовые превращения, протекающие при твердении гипсоцементных вяжущих веществ в присутствии активных минеральных добавок. Показаны перспективы использования карбонатных добавок для получения бездефектных гипсоцементных композиционных вяжущих.

Ключевые слова: гипсоцементно-пуццолановые вяжущие вещества.

Поиски возможности сочетания гипсовых материалов с портландцементом в любых соотношениях и получения вяжущих, твердеющих без разрушительных деформаций, характеризующихся повышенной водостойкостью, высокой сульфатостойкостью и быстротой набора прочности привели группу исследователей под руководством профессора А.В. Волженского к созданию гипсоцементно-пуццолановых вяжущих веществ.

Смеси гипсовых вяжущих веществ с портландцементом без пуццоланических добавок при затворении водой в первый период интенсивно твердеют, но через 1-3 месяца, а иногда позднее возникают деформации, приводящие к падению прочности и даже разрушению полученного материала. Установлено, что этому сопутствуют высокое содержание гидроксида кальция в составе гипсоцементного камня [1]. Такое поведение при твердении смесей гипсовых вяжущих веществ с портландцементом, по мнению разработчиков, является следствием образования этtringита при взаимодействии трехкальциевого алюмината и алюмоферритной фазы, содержащихся в портландцементе, с гипсом в присутствии воды. Причем, этtringит образуется быстро за счет гидратации трехкальциевого алюмината, гидратация алюмоферритной фазы и связанное с ней образование этtringита протекает значительно позднее.

В связи с этим было предложено введение в смесь гипса и портландцемента дополнительной пуццоланической добавки, содержащей кремнезем в активной форме, что способствовало получению вяжущего стабильно набирающего высокую прочность при длительном твердении в воздушной или водной среде без спадов прочности и разрушения.

При твердении вяжущих из смеси гипса, цемента и пуццоланической добавки роль последней сводится к снижению концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе до такого уровня, при котором нарушаются условия стабильного существования этtringита.

При снижении концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе этtringит может образоваться только при взаимодействии трехкальциевого алюмината с гипсом и водой.

В рекомендуемых составах гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (полуводный гипс – 75-50%, портландцемент – 15-25%, пуццоланическая добавка – 10-25%) содержание трехкальциевого алюмината в смеси может составлять 1,0-1,75% или меньше. При полной гидратации такого количества C_3A может образоваться только 4,5-7,5% этtringита.

В отсутствие активной минеральной добавки дополнительное количество этtringита или этtringитоподобной фазы может образоваться при взаимодействии с гипсом и водой алюмоферритной фазы и клинкерного стекла из состава портландцемента. Но, какая бы фаза не обеспечивала поступление в раствор анионов $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и OH^- , для образования этtringита требуется дополнительное количество ионов Ca^{2+} . В этом случае реакция этtringитообразования возможна только при участии в ней дополнительно молекул гидроксида кальция, выделяющегося при гидратации минералов-силикатов.

Следует отметить, что указанные авторы считают также, что при снижении концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе происходит превращение трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция в моносульфатную форму. Это утверждение не обосновано теоретически и не подтверждено

экспериментально, еще в 1929 году авторы [2] установили существование двух форм гидросульфалюмината кальция – стабильной трехсульфатной формы $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ и метастабильной моносulfатной формы $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

По нашему мнению, в системе, содержащей большое количество сульфата кальция, маловероятно разложение этtringита с выделением CaSO_4 и превращением его в AFm-фазу. Наличие в смеси большого количества полуводного гипса, более растворимого, чем двухводный гипсовый камень, может создать высокую концентрацию ионов SO_4^{2-} в жидкой фазе, что будет способствовать сохранению образовавшегося этtringита в мелкокристаллической форме и сделать невозможным образование крупных формаций.

Таким образом, положительный эффект при введении активных минеральных добавок частично достигается за счет того, что при гидратации смешанных гипсоцементных вяжущих образуется этtringит в мелкокристаллическом состоянии и в значительно меньшем количестве.

Автором [3] отмечено, что различия во воззрениях многих авторов на механизм разрушения гипсоцементных композиций заключаются лишь в трактовках превращений, протекающих исключительно в продуктах гидратации алюминатной фазы. Экспериментальными исследованиями установлено, что разработанные технологические способы совершенствования структуры и повышения технических свойств гипсоцементного камня, основанные на управлении превращениями в его алюминатной фазе, способны лишь ослабить, но не предотвратить процессы деструкции, проявляющиеся при воздействии на гипсоцементный камень эксплуатационных факторов (влаги, температуры, углекислоты). Полугидрат сульфата кальция оказывает отрицательное воздействие на процессы гидратации не только алюминатной, но и силикатной фазы портландцементного клинкера.

По результатам исследования [4], трехкальциевый алюминат в процессе гидратации в присутствии достаточного количества сульфата кальция способен полностью превратиться в этtringит независимо от наличия гидроксида кальция в твердеющей системе. Наиболее активно происходит образование этtringита при гидратации смеси C_3A с гипсом. В трехкомпонентной смеси, содержащей дополнительно $\text{Ca}(\text{OH})_2$, значительно снижа-

ется скорость гидратации C_3A и замедляется процесс этtringитообразования.

Связывание извести активными минеральными добавками при гидратации портландцемента происходит значительно медленнее, чем гидратация трехкальциевого алюмината и образование этtringита. Образовавшийся этtringит в процессе службы материалов из гипсоцементных вяжущих веществ будет разрушаться под действием углекислоты воздуха, превращаясь в гидрокарбоалюминат кальция и другие фазы с соответствующей перестройкой кристаллической структуры. Но, в целом, такое количество этtringита со всеми перестройками не может представлять большой опасности.

Введение в состав композиционного вяжущего рекомендуемых активных минеральных добавок, в большей степени может повлиять на состав гидратных фаз, образующихся при взаимодействии с водой минералов-силикатов.

Предлагаемое первыми авторами гипсоцементно-пуццолановых вяжущих введение активных минеральных добавок, в основном, состоящих из активного кремнезема, способных связывать большое количество свободного гидроксида кальция, не дало положительного результата. Развитие деструктивных процессов только сдвинулось во времени. Их причиной по утверждению Ф.Ф. Алксниса [3] стало образование минерала таумасита. Его возникновение характерно при углекислотной коррозии цементного камня, в составе которого имеется избыток сульфата кальция, а также низкоосновные гидросиликаты кальция, образовавшиеся при взаимодействии гидроксида кальция с активным кремнеземом.

Таким образом, существующие концепции, трактующие механизм деструкции гипсоцементного камня, как превращения, протекающие исключительно в продуктах гидратации алюминатной фазы, не могут считаться достаточно обоснованными.

До настоящего времени остается недостаточно выясненной причина деструктивных явлений при твердении гипсоцементных вяжущих веществ, изготовленных с использованием низкоалюминатных цементов, и не содержащих активных минеральных добавок. Знание фазовых превращений в гипсоцементном камне необходимо для выяснения причин его разрушения, а также для определения способов получения долговечных строительных материалов на основе гипсоцементных вяжущих веществ. Преобразова-

О ПРИЧИНАХ ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТВЕРДЕНИИ ГИПСОЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ

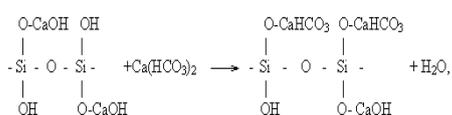
ния гидратных фаз в составе гипсоцементного камня в процессе службы приводит к снижению прочностных свойств.

Можно предположить, что при гидратации портландцемента с низким содержанием C_3A в присутствии большого количества полуводного гипса имеет место активное взаимодействие гидросиликатов с сульфатом кальция с образованием гидросульфосиликатов кальция. Известно, что присутствие $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ в гидратирующейся смеси с трехкальциевым силикатом значительно повышает содержание свободного $Ca(OH)_2$ в продуктах гидратации [3]. При большом избытке сульфатных ионов в жидкой фазе гидратирующегося портландцемента могут протекать другие процессы, в том числе образование новых малоизвестных фаз.

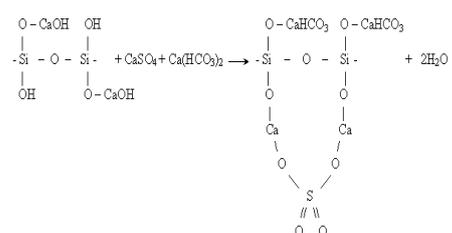
В целях предупреждения деструктивных явлений в материалах, изготовленных из гипсоцементно-пуццолановых вяжущих, Ф.Ф. Алкнисом предложено вводить в состав бетонных смесей добавку доломита или подвергать получаемые изделия карбонизации в процессе изготовления или хранения.

Продукты гидратации кальциево-силикатных фаз, взаимодействуя с угольной кислотой и ее солями, образуют новые соединения – гидрокарбосиликаты кальция, состав которых к настоящему времени недостаточно изучен, возможность образования таких фаз отмечалась в работе [5].

Взаимодействие продуктов гидратации силикатов, составляющих C–S–H фазу, с карбонатами, может происходить по следующей схеме



В присутствии добавок гипса процесс карбонизации образовавшихся гидросиликатов протекает значительно активнее [6] и могут образоваться тройные гидратные фазы, в составе которых одновременно присутствуют силикатные, сульфатные и карбонатные анионы. Такое взаимодействие возможно по схеме



Таким образом, в продуктах гидратации силикатов появляются таумаситовые мотивы, нельзя исключать возможность образования некоторого количества таумасита $CaH_2SiO_4 \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3 \cdot 14H_2O$.

На кривой ДТА продуктов гидратации портландцемента с добавками доломита и гипса (рисунок 1) в области низких температур выделяются два эндотермических эффекта при $105^\circ C$ и $125^\circ C$. Считаем, что первый эндоэффект соответствует потере химически связанной воды таумаситом, второй – потере воды гидросиликатами различного состава. При этом отсутствует эндотермический эффект этtringита, а при температуре $175^\circ C$ имеется эндоэффект, характерный для гидроксидкарбоната кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$. Поскольку в состав цемент входит добавка доломита, на кривой ДТА присутствуют его эндотермические эффекты.

Положительный эффект от введения карбонатных добавок или карбонизации свежизготовленных изделий, по нашему мнению, может объясняться образованием таумасита в период формирования структуры цементного камня.

Образование гидратной фазы, содержащей большое количество химически связанной воды, происходит в то время, когда формирующаяся структура еще сохранила некоторую подвижность.

Так как таумасит является продуктом совместной сульфатной и угольной коррозии, можно считать, что формирующийся гипсоцементный камень получает «прививку» против этих видов коррозии, благодаря чему достигается эффект технического иммунитета.

Результаты выполненных нами исследований показали, что соответствующий эффект может быть получен при замене минеральных добавок, содержащих активный кремнезем, минеральными добавками техногенного происхождения, в которых отсутствуют фазы, способные связывать свободный гидроксид кальция [5].

В целом, при изготовлении гипсоцементных композиционных вяжущих веществ преимущество должно отдаваться использованию техногенных отходов, способных при взаимодействии с продуктами гидратации цемента в присутствии значительного количества гипса образовывать совместные гидратные фазы, стойкие к воздействию окружающей среды.

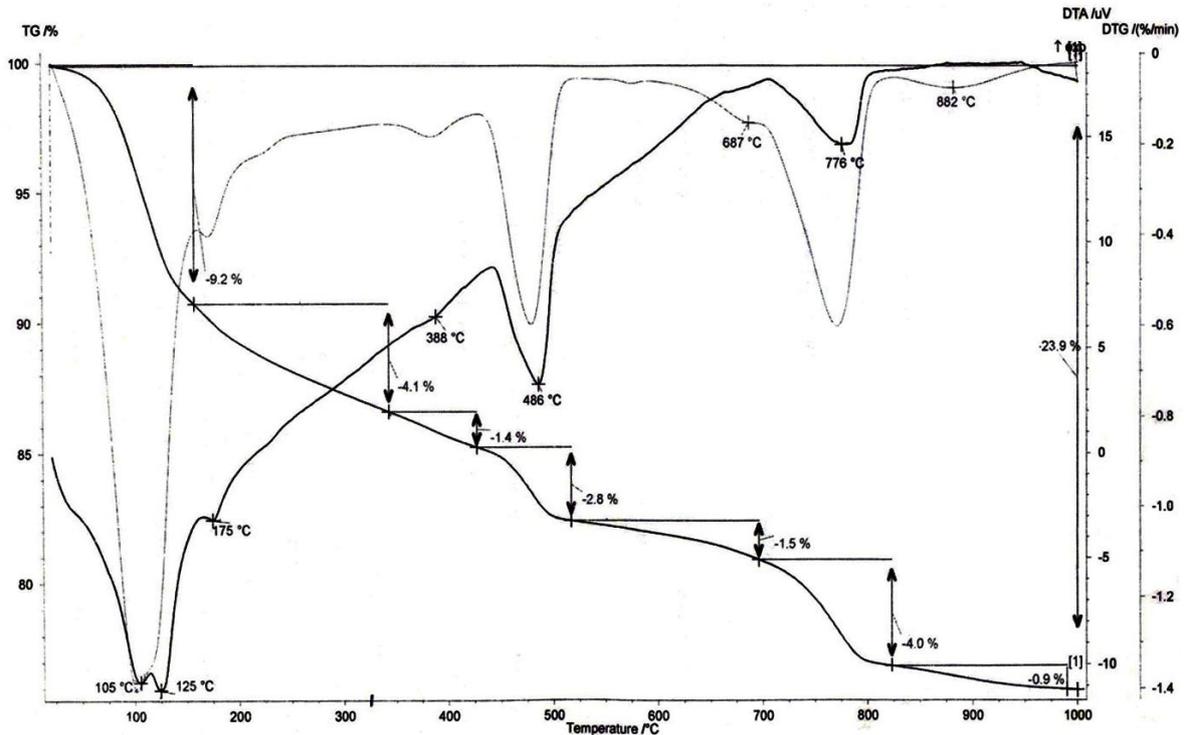


Рисунок 1 – Дериватограмма продуктов гидратации цемента состава: клинкер+10% доломит+10% гипс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волженский, А. В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия / А. В. Волженский, В. И. Стамбулко, А. В. Ферронская. – М.: Стройиздат, 1971. – 62 с.
2. Zerch W., Ashton F. W., Bogue R. H. Bur. Stand. J. Res., 1929. 2. 715.
3. Алкснис, Ф. Ф. Твердение и деструкция гипсоцементных композиционных материалов / Ф. Ф. Алкснис. – Л.: Стройиздат, 1988. – 55 с.
4. Козлова, В. К. Исследования минералогического состава портландцементного клинкера и продуктов гидратации его промежуточной фазы: автореф. дис. ... канд. технич. наук. – Новосибирск., 1965. – 24 с.
5. Самченко, С. В. Карбонизация гидратных составляющих портландцемента / С. В. Самченко, Е. М. Макаров // Техника и технология силикатов. – 2013. – № 3. – С. 27-29.
6. Козлова, В. К. Продукты гидратации кальцево-силикатных фаз цемента и смешанных вяжущих веществ / В. К. Козлова, Ю. В. Карпова, Ю.

А. Ильевский. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2005. – 163 с.

7. Шкробко, Е. В. Эффективные цементно-золевые композиционные вяжущие вещества / Е. В. Шкробко, А. М. Маноха, Е. Н. Гущина и др. // Ползуновский вестник. – 2012. – № 1/2. – С. 153-156.

Козлова В.К. – д.т.н., профессор кафедры «Строительные материалы» ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, E-mail: kozlova36@mail.ru.

Божок Е.В. – аспирант ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, E-mail: dmbozhok@gmail.com.

Рослякова Т.В. – аспирант ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова.