

ГИДРОСИЛИКАТЫ КАЛЬЦИЯ (C-S-H) КАК ОСНОВНАЯ ФАЗА ТВЕРДЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

А. О. Садрашева

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

В данной статье рассматриваются структура гидросиликатов кальция, образующихся при твердении портландцементного теста; естественные гидросиликаты, разделяющие сходные структуры с C-S-H гелем, особенно тоберморит; влияние соотношения Ca/Si и температуры образования гидросиликатов кальция на их структуру.

Ключевые слова: гидросиликаты кальция, тоберморит, цементное тесто, портландит, аморфная фаза, структура.

Межфазные реакции между твердыми поверхностями и водой имеют важное значение при твердении бетона, который играет ключевую роль для современной строительной инфраструктуры.

Увеличение долговечности бетона действенными и эффективными способами активацией его поверхности, которые препятствуют коррозии, исследуются по сей день. Поэтому, микроскопическое понимание конкретной системы, образованной с присоединением воды, имеет важное значение. Гидросиликат кальция (C-S-H) является основной фазой обычного портландцемента. [2]

В портландцементе около 75% по массе составляют два силиката кальция: трехкальциевый силикат C_3S и β -двухкальциевый силикат $\beta-C_2S$. При их гидратации получаются гидросиликаты кальция и гидроксид кальция (рисунок 1). Свойства образующихся при гидратации в нормальных условиях гидросиликатов кальция подобны свойствам геля.

Этот гель является основным связующим веществом в затвердевшем портландце-

ментном тесте, в бетонах и растворах гель оказывает влияние на схватывание и твердение портландцементного теста, а также на прочность и стойкость затвердевшего теста и бетона.

Гидросиликаты кальция включают в себя как соединения с четко выраженной кристаллической структурой, так и плохо закристаллизованные вещества, состав части которых до настоящего времени недостаточно точно установлен. Все гидросиликаты почти нерастворимы в воде. Если реакции гидратации силикатов кальция протекают при температуре ниже 100°C , то в результате обычно возникают плохо закристаллизованные новообразования; при гидратации портландцемента в виде теста в нормальных условиях появляются, главным образом, именно такие продукты [3].

Несмотря на то, что C-S-H рассматривается как аморфная фаза в макро масштабе, на атомном уровне структура C-S-H считается нанокристаллической. В последние несколько десятилетий были проведены различные исследования и предложены многие модели, чтобы описать структуру C-S-H в наномасштабе.

Тоберморит и дженнит рассматриваются как два естественно существующих кристаллических твердых тела, разделяющих сходные структуры с C-S-H, особенно тоберморит.

Было известно в течение долгого времени, что смешивание извести и кремнезема в воде при комнатной температуре приводит к образованию гидросиликата кальция C-S-H, переменного состава.

В зависимости от состава исходной смеси, т.е. количества извести, кремнезема, а также воды, конечный продукт содержит либо остаточный аморфный кремнезем и C-S-H, C-

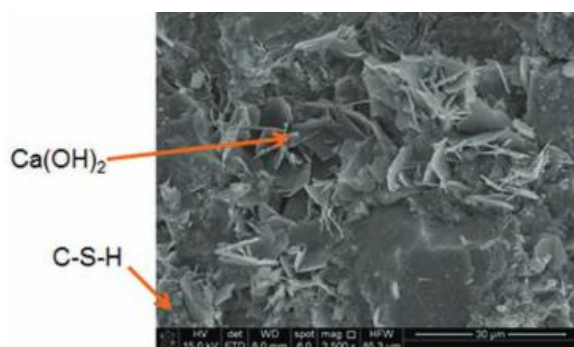


Рисунок 1 – Гидросиликаты кальция (C-S-H) и гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (портландит)

S-H и портландит или только C-S-H. А состав C-S-H меняется в зависимости от активности ионов в равновесном растворе.

Хотя C-S-H не является кристаллическим, магнитно-резонансная томография кремния ^{29}Si показывает, что структура C-S-H может быть описана с использованием структуры дефекта тоберморита, состоящего из слоя оксида кальция с цепью кремнезема, присоединенных с обеих сторон, организованные в «слоистую» структуру, то есть повторяющиеся цепочки из трех тетраэдров кремния (рисунок 2) [1].

Рисунок 2 показывает схематическое представление: два из тетраэдров кремнезема соединяются в тетраэдр, связанные слоем оксида кальция, в то время как третий тетраэдр связывает эти два.

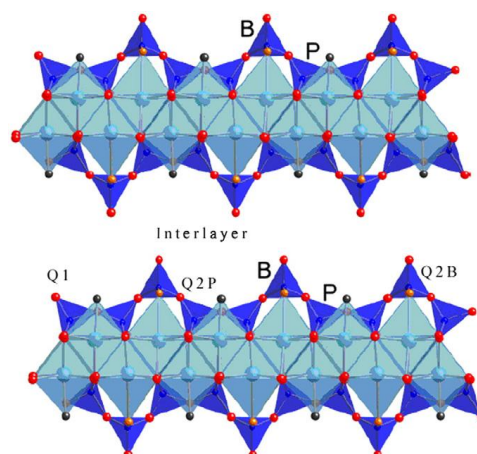


Рисунок 2 – Схематическая диаграмма структуры тоберморита

B. Lothenbach, A. Nonat / Cement and Concrete Research 78 (2015) 57–70

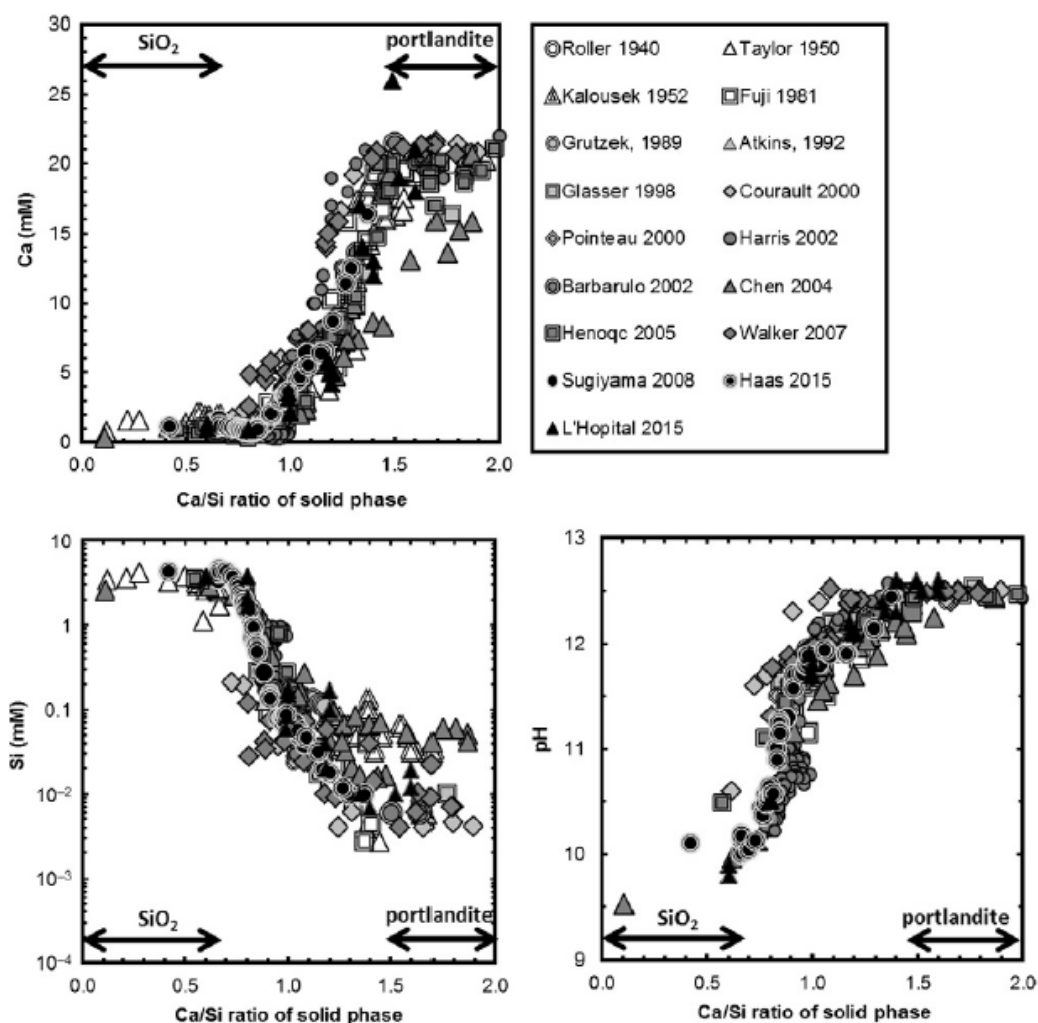


Рисунок 3 – Связь между твердой фазой Ca / Si синтетической C-S-H и водной фазой, в отсутствии алюминия и щелочей

Число листов может быть связано с тем, что образуются прослойки, содержащие воду, кальций, щелочи и другие ионы.

Состав C-S-H, как правило, характеризуется соотношением кальция и кремния Ca / Si или в номенклатуре C / S , используемой в цементной химии. Состав C-S-H отражается в составе водной фазы. Связь между содержанием кальция и кремния и значения pH с отношением Ca / Si хорошо продемонстрировано на рисунке 3. Низкое отношение Ca / Si в C-S-H составляет 0,7 и самое высокое – около 1,45, и зависит от температуры [4].

Если в отношении Ca / Si твердого вещества ниже, это смесь C-S-H и аморфного диоксида кремния или, если она выше, чем 1,45, что представляет собой смесь C-S-H с портландитом. Важно иметь в виду, что в этой системе из 3 компонентов, Ca / Si в условиях равновесия не может быть меньше, чем 0,7, так как активность ионов фиксируется растворимостью продуктов аморфного кремнезема, или выше 1,45, так как активность ионов кальция фиксируется растворимостью портландита. Этот диапазон Ca/Si соответствует тому, что его, как правило, называют C-S-H (I) [1]. В среднем за период гидратации приблизительно 30% цемента реагирует. Быстрое образование гидросиликатов кальция (C-S-H) и гидроксида кальция (CH) сопровождается значительным выделением тепла. CH образует массивные кристаллы первоначально заполненные водой в пространстве. C-S-H образует утолщенный слой вокруг зерен цемента (рисунок 4).

По мере того как оболочки растут наружу, они начинают объединяться в течение 10-12 ч. – время, совпадающее с максимальной скоростью выделения тепла. Оболочки, по видимому, достаточно пористые, что обеспечивает прохождение воды в растворенные минералы цемента. Начинает появляться зазор между оболочкой и гидратированной поверхностью зерна цемента. Ближе к концу среднего периода рост основных кристаллов завершается [1]. В состав цементного камня входят гидросиликаты кальция – основные носители его прочности и долговечности: волокнистые тоберморитоподобные фазы – соединения общего состава $4CaO \cdot 5SiO_2 \cdot 5H_2O$; $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$; $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$, а также гидросиликаты с отношением $CaO:SiO_2 = 1,7:2$.

К силикатам кальция относятся такие минералы как: минералы портландцементного клинкера, минералы группы мелилита – островные силикаты (диортосиликаты): геленит, окерманит, ранкинит; волластонит.

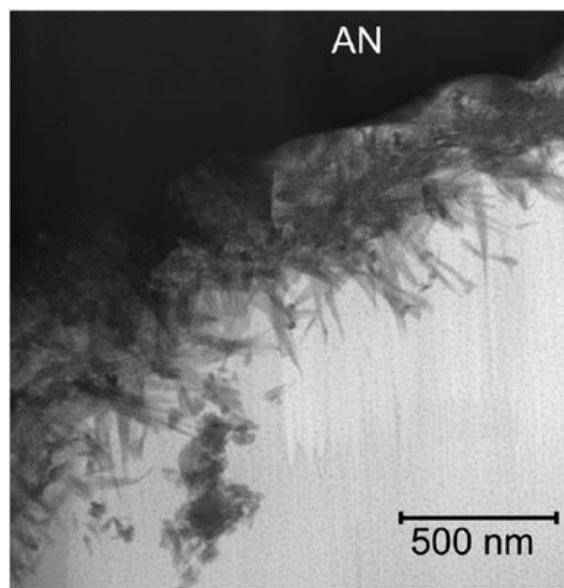


Рисунок 4 – Гидраты растут вокруг C_3S в течение 10 ч. Ближе к поверхности есть плотная зона беспорядочно ориентированных игл, затем более перпендикулярно ориентированные к поверхности

Тоберморит $Ca_5[Si_6O_{18}H_2]4H_2O$ состоит из белых микроскопических агрегатов до 500 мкм, которые имеют стекловидный блеск. Высокое увеличение изображения показывает, что агрегаты образуются из нескольких отдельных кристаллов около 5-20 мкм в диаметре (рисунок 5, В) [2].

Было установлено, что тоберморит является главным компонентом связующего вещества в большинстве автоклавных цементно-кремнеземистых и известково-кремнеземистых продуктов.

При нагревании до $300^\circ C$ 1,1 нм – тоберморит превращается в 0,93 нм – тоберморит (риверсайдит) $Ca_5[Si_6O_{18}H_2]$.

Известен также 1,4 нм – тоберморит $Ca_5[Si_6O_{18}H_2]8H_2O$. Тобермориты имеют слоистую структуру.

1,1 – тоберморит при продолжительной обработке насыщенным паром высокого давления при температуре около $150^\circ C$ замещается ксонотлитом [3].

Система C-S-H является очень сложной с более чем 30 стабильных фаз и относительной устойчивостью некоторых из этих фаз, показанных на рисунке 6.

Эта сложность увеличивается из-за существования слабо упорядоченного геля, например, C-S-H гель и метастабильные кристаллические фазы, например, Z-фазы.

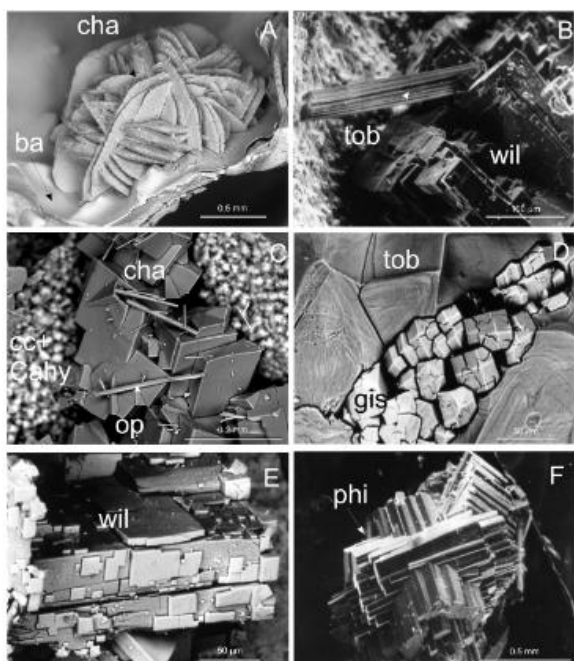


Рисунок 5 – Структура гидросиликатов кальция: cha – шабазит, tob – тоберморит, wil – Уиллхендерсонит, op – опал, ba – барит, gis – жисмондин, phi – филлипсит

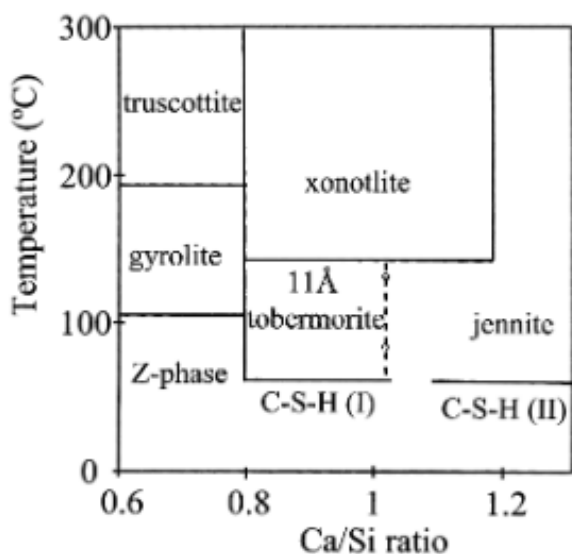


Рисунок 6 – Схематичная диаграмма стабильности, показывающая наличие гидратированных силикатов кальция в гидротермальных условиях

Эти соединения делают экспериментальную работу в этой системе с однофазным, чистым, высококристаллическим материалом очень осложненной трудно обобщаемой. Минерал тоберморит устойчив в интервале составов от $\text{Ca} / \text{Si} = 0,8$ до $\text{Ca}/\text{Si}=1$.

Фаза определенная как C-S-H гель сильно неупорядочена. Большая работа была проведена на этом этапе, поскольку она является одним из основных компонентов портландцемента.

Несмотря на эту работу, термодинамические, химические и структурные свойства C-S-H геля плохо изучены.

Систематическая химическая номенклатура гидросиликатов кальция еще не разработана, в связи с чем, когда это возможно пользуются наименованиями соответствующих минералов.

Особенно большие затруднения связаны с созданием номенклатуры минералов тоберморитовой группы. Можно сказать, что состав кальцево-силикатных фаз претерпевают постоянные изменения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simone, Sanna. Formation of hydroxyl groups at Calcium-Silicate-Hydrate (C-S-H) : coexistence of Ca-OH and Si-OH on wollastonite (001) / Simone Sanna, G.S. Wolf, P. Thissen // The journal of physical chemistry. – 2014. – № 118. – С. 8007-8013.
2. Stoppa, F. Calcium-aluminum-silicate-hydrate cement phases and rare Ca-zeolite association at Colle Fabbri, Central Italy / F. Stoppa, F. Scordari, E. Mesto, V. V. Sharygin, G. Bortolozzi // Central European Journal of Geosciences. – 2010. – № 2(2). – С. 175-187.
3. Козлова, В. К. Продукты гидратации кальцево-силикатных фаз цемента и смешанных вяжущих веществ: монография / В. К. Козлова, Ю. В. Карпова, Ю. А. Ильевский. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2005. – 183 с.
4. Richardson, I. G. The calcium silicate hydrates / I. G. Richardson // Cement and Concrete Research. – 2008. – № 38. – С. 137–158.

Садрашева А.О. – аспирант ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, E-mail: aizhanaolegovna@mail.ru.