УДК 691.542: 539.4

КОНТАКТНО-КОНДЕНСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИДРАТНЫХ ФАЗ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Г. И. Овчаренко, А. О. Садрашева, О. Е. Аладикова, Г. В. Фролова
Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

Исследованы композиции, способные к контактному твердению образующие прочный и водостойкий камень в момент сближения частиц при прессовании на основе главных гидратов цементного камня. Показано, что синтезированные гидросиликаты кальция C-S-H, а так же они в смеси с портландитом и в сочетании с гелем глинозема формируют прочный камень после прессования без дополнительной тепловлажностной обработки.

Ключевые слова: *контактное твердение, гидросиликаты кальция C-S-H, портландит, прессование, высокоглиноземистые шлаки, прочность, водостойкость.*

Исследованиями канадских ученых [1], а затем Глуховского В.Д. и Руновой Р.Ф. [2, 3] была показана возможность получения водостойкого камня из предварительно гидратированного цементного камня или нефелинового шлама. В этих работах так же было показано, что контактно-конденсационными свойствами обладает метастабильная фаза аморфных гидросиликатов кальция C-S-H – основная фаза затвердевшего цементного камня.

Позже Е.М. Чернышев с сотрудниками установил [4], что достаточной водостойкостью может обладать и чисто портландитовый камень, спрессованный при 100 МПа, так же как и портландито-алюмосиликатный камень, полученный методом контактного твердения [5].

Принцип «контактного твердения» основан на способности дисперсных силикатных и алюмосиликатных веществ, находящихся в аморфном нестабильном состоянии, образовывать прочный водостойкий камень в момент сближения частиц при уплотнении [3].

Целью настоящей работы является исследование контактного твердения фазы C-S-H, портландита и их смесей с некоторыми минеральными добавками.

Фазу C-S-H синтезировали из химически чистого аморфного SiO_2 и предварительно гидратированной извести активностью 98%. Основность сырьевых смесей (CaO/SiO_2) составляла 0,5; 1,0 и 1,5. Исходя из данных диаграммы состоянии $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ для синтеза C-S-H фазы смеси гидратировали при пропаривании при 80^0C до возможно полного усвоение извести в течение 3-6 суток. Полученные гидраты прессовали при 20-100 МПа, определяли прочность камня контактного твердения сразу после прессования и после различных суток последующего твердения.

Фаза C-S-H по физико-химическому строению (рисунок 1) является коллоидной системой в виде твердого геля и имеет частицы нанометрических размеров (менее 100 нм) с удельной поверхностью от 250 до 350 $м^2/г$ (около 3000000 $см^2/г$), что в 1000 раз больше удельной поверхности цемента (3000 $см^2/г$). Благодаря высокой дисперсности коллоидных новообразований достигается высокая прочность цементного камня.

Кристаллохимическая модель фазы C-S-H на сегодняшний день более и менее ясна. Она представлена слоем портландита $Ca(OH)_2$, к которому с двух сторон примыкают цепи кремнекислородных тетраэдров.

На рисунке 2 показаны некоторые из возможных путей, которыми кремнекислородные группы, молекулы воды и ионы кальция могут способствовать связыванию противолежащих поверхностей, или во внутрислоевых позициях плохо закристализованных

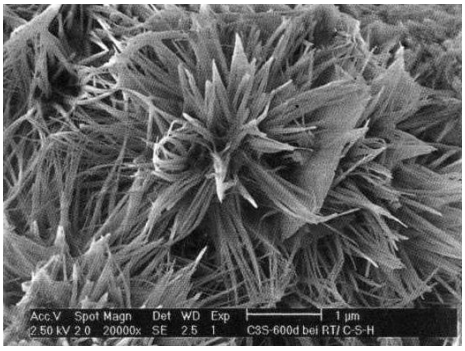

Рисунок 1 – Микроснимок фазы C-S-H (по данным Й. Штарка)

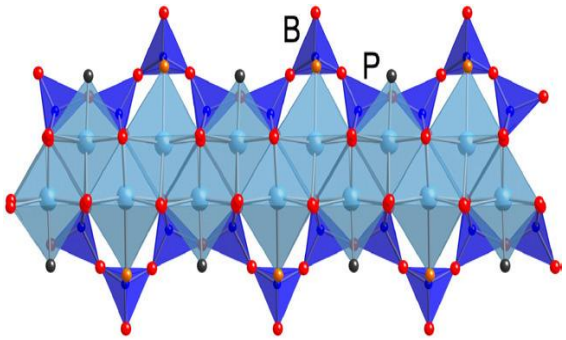

Рисунок 2 – Принципиальная схема строения C-S-H фазы (диортогруппы (P) соединены мостиковым тетраэдром (B))

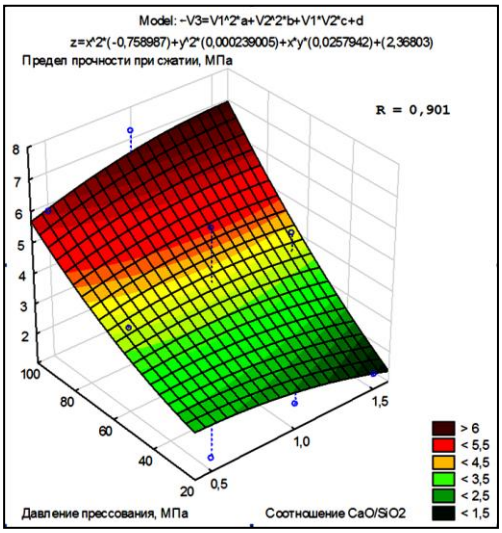

Рисунок 3 – Зависимость прочности материала от соотношения CaO/SiO_2 и давления прессования после 1 суток нормального твердения

искаженных материалов. На этом рисунке свободные углы кремнекислородных тетраэдров могут быть связаны катионами. Проведенные ранее исследования тонкими методами показали, что в мостиковом тетраэдре выгодно вместо кремния располагаться катиону алюминия, благодаря близости атомных масс кремния и алюминия. В связи с этим, в системе C-S-H + 20% портландита также была исследована роль глинозема в виде алюминатов кальция.

На первом этапе исследованы образцы из чистой синтезированной фазы C-S-H. На рисунке 3 показана зависимость прочности на первые сутки твердения от основности фазы и давления прессования. С увеличением давления прессования прочность растет, при этом изменение основности фазы не ведет к существенному изменению показателей прочности.

Прочность и водостойкость материалов формируется в результате поверхностных физических явлений, которые проявляются при сближении частиц в момент возникновения контактов межу ними.

Прочность камня увеличивается с ростом количества контактов между частицами, и соответственно зависит от давления прессования при формовании [2].

Далее в работе исследовались совместные композиции с добавлением 10, 20, 30% портландита, т.к. при гидратации цемента образуется гидратированная известь или портландит (около 10-20%).

На рисунках 4-6 видно нарастание прочности камня (4-5 МПа – 1 сутки; 7-10 МПа – 7 сутки; 12-17 МПа – 28 сутки), что объясняется полимеризацией кремнекислородных цепей. Зависимости роста прочности от основности фазы и количества введенного портландита не выявлено.

На втором этапе исследовались составы с содержанием высокоглиноземистого шлака (ВГШ), в качестве глинозем содержащей добавки. ВГШ является побочным продуктом алюминотермического производства хрома. Минералогический состав шлаков представлен, в основном, однокальциевым двуалюминатом CA_2 (55-58%) и однокальциевым шестиалюминатом CA_6 (36-39%).

Известно, что гидратация алюминатов кальция происходит по следующей схеме (на примере CA)

$$CA + H_2O \rightarrow CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 \rightarrow C_3AH_6 + \\ + 3Al(OH)_3.$$

Гидратация сопровождается образованием промежуточных гексогональных гидроалюминатов кальция (CAH_{10}, C_2AH_8), которые должны перейти в кубические (C_3AH_6) с выделением гелевидного гидроксида алюминия ($Al(OH)_3$). Эти переходы могут длиться десятилетия или протекать за секунды в зависимости от внешних условий, например, температуры. При прессовании композиций с ВГШ возникают высокие температуры (80-90^{0}C), что должно способствовать быстрому пере-

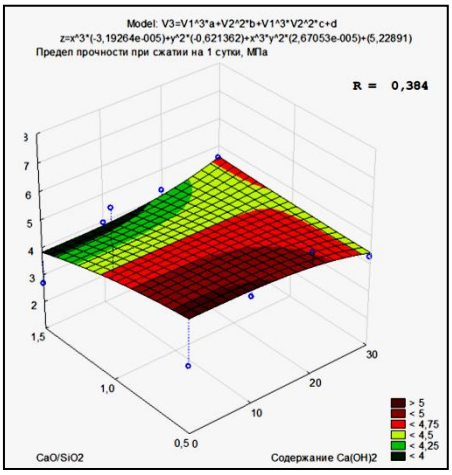

Рисунок 4 – Зависимость прочности материала от соотношения CaO/SiO_2 и количества портландита при давлении прессования 80 МПа после 1 суток нормального твердения

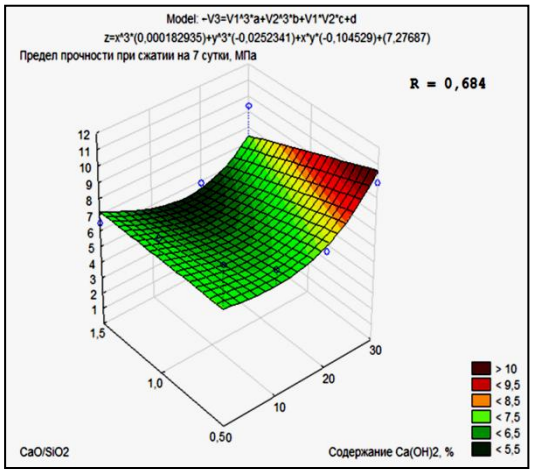

Рисунок 5 – Зависимость прочности материала от соотношения CaO/SiO_2 и количества портландита при давлении прессования 80 МПа после 7 суток нормального твердения

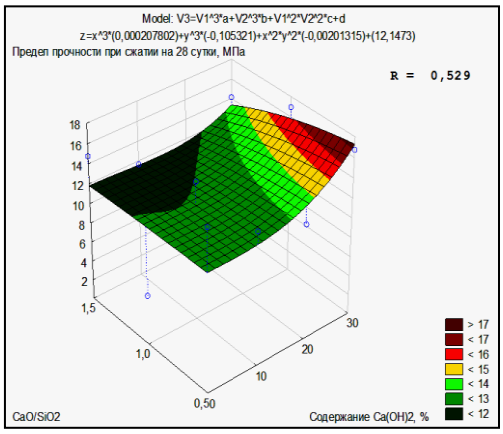

Рисунок 6 – Зависимость прочности материала от соотношения CaO/SiO_2 и количества портландита при давлении прессования 80 МПа после 28 суток нормального твердения

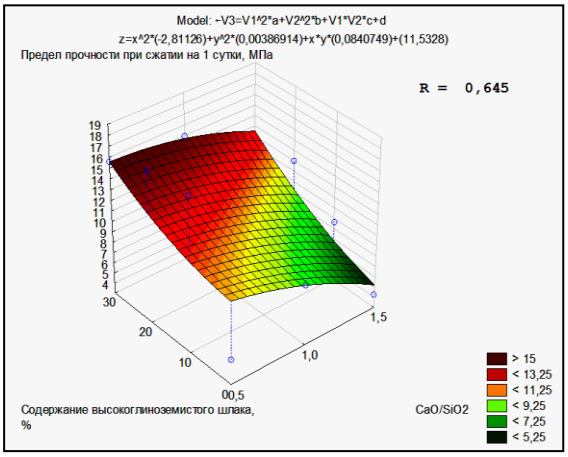

Рисунок 7 – Зависимость прочности материала (C-S-H+20% портландита) от соотношения CaO/SiO_2 и количества высокоглиноземистого шлака при давлении прессования 80 МПа после **1 суток** нормального твердения

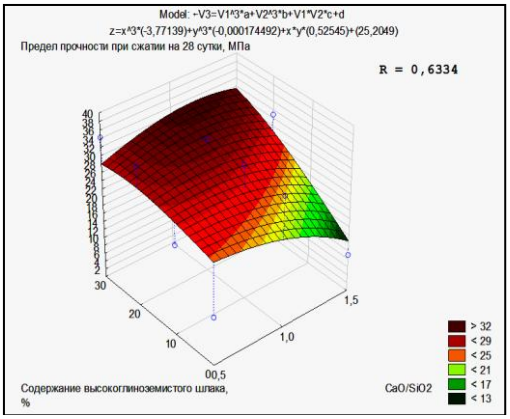

Рисунок 8 – Зависимость прочности материала (C-S-H+20% портландита) от соотношения CaO/SiO_2 и количества высокоглиноземистого шлака при давлении прессования 80 МПа после **28 суток** нормального твердения

ходу гексагональных гидратов в кубический с выделением геля $Al(OH)_3$.

Прочность композита с ВГШ в 1 сутки составляет 11-15 МПа (рисунок 7), что в 3-4 раза выше прочности составов без добавки шлака (рисунок 4). К 28 суткам (рисунок 8) прочность возрастает в 1,5-2 раза и может достигать 29-32 МПа.

Рост прочности материала может объясняться более быстрой полимеризацией кремнекислородных цепей в C-S-H за счет встраивания в мостиковые тетраэдры катионов алюминия, а так же за счет образования гелевидного гидроксида алюминия, упрочняющего систему.

В результате проведенных исследований доказана возможность получения композиционного материала на основе синтезированной фазы C-S-H, портландита и компонента алюмосиликатного состава.

Контактно конденсационные свойства фазы C-S-H повышаются с уменьшением её основности и особенно времени выдержки в нормальных условиях.

Портландит $Ca(OH)_2$ в смеси с фазой C-S-H усиливает контактно-конденсационные свойства композиции и особенно в поздние сроки выдерживания (28 суток).

Добавление к смеси портландита и C-S-H фазы алюминатов кальция приводит к саморазогреву композиции, быстрому переходу гидроалюминатов в C_3AH_6 с выделением геля $Al(OH)_3$ и повышением прочности камня в одни сутки – в 3-4 раза, в 28 суток в 2,5-2,8 раза до 34 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soroka, I. The structure of cement-stone / I. Soroka, P. J. Sereda // Proceedings of the Fifth International Symposium of the Chemistry of Cement, Tokio, Part III, Vol.III, pp.67-73 (1968).

2. Глуховский, В. Д. Свойства дисперсных продуктов гидратации цемента / В. Д. Глуховский, Р. Ф. Рунова // Шестой Международный Конгресс по химии цемента. – Том 2, книга 1. – М. : Стройиздат, 1976. – С. 90-94.

3. Глуховский, В. Д. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения / В. Д. Глуховский, Р. Ф. Рунова, С. Е. Максунов – К. : Вища школа, 1991. – 243 с.

4. Чернышов, Е. М. Искусственный камень на основе кристаллизации портландита / Е. М. Чернышов, Н. Д. Потамошнева // Современные проблемы строительного материаловедения // Академические чтения РААСН : материалы к Междунар. конф. – Самара, 1995. –С. 20-21.

5. Степанова, М. П. Наноструктурные портландито-алюмосиликатные контактно-конденсационные системы твердения и композиты на их основе / М. П. Степанова, Н. Д. Потамошнева, Е. М. Чернышов, Ю. М. Баженов // Вестник МГСУ. – № 2. – 2013. – С. 114-122.

Овчаренко Г.И. – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Строительные материалы» ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, E-mail: egogo1980@mail.ru.

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

Аладикова О.Е. – студент ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова.

Фролова Г.В. – студент ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова.