

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ГИПСОЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ С КАРБОНАТНЫМИ ДОБАВКАМИ

В.К. Козлова, А.М. Маноха, Е.В. Божок, А.В. Вольф, Е.В. Шкробко

Рассмотрены фазовые превращения в процессе гидратации гипсоцементных вяжущих веществ в присутствии карбонатных добавок. Показано, что в составе продуктов гидратации таких вяжущих могут существовать такие фазы как гидрокарбоалюминат кальция, гидрокарбосиликат кальция, гидрокарбонат кальция (минерал дефернит), гидросульфоканбосиликат кальция, содержащий таумаситовые мотивы.

Ключевые слова: продукты гидратации, гипсоцементные вяжущие вещества.

Одним из важнейших направлений расширения области применения гипсовых материалов в строительстве является изготовление изделий из водостойких гипсовых вяжущих. Создание водостойких гипсоцементных вяжущих веществ позволило значительно расширить их применение в наружных несущих и ограждающих конструкциях. Фактически это был инновационный прорыв в гипсовых технологиях.

Поскольку в композиционных гипсоцементных вяжущих веществах основными составляющими являются портландцемент и полуводный сернокислый кальций необходимо рассмотреть влияние последнего на формирование состава совместных продуктов гидратации.

Практический опыт использования добавок при изготовлении цементов и бетонов показал, что наибольший эффект достигается при введении добавок, химически взаимодействующих с цементом при его гидратации. Большое распространение как ускорители твердения цемента и бетона получили сернокислые соединения: K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, алюмокалиевые квасцы и гипс. Двуводный сернокислый кальций вводится в состав портландцементов с целью замедления схватывания, но в целом, его добавка ускоряет процесс гидратации и твердения цемента. Характерно, что добавка двуводного гипса может даже ускорить схватывание низкоалюминатных, богатых алюмоферритами кальция цементов [1]. Влияние растворимых сульфатов сказывается через промежуточное образование сульфата кальция в результате обменных реакций между добавками и гидроксидом кальция, выделяющимся при гидролизе минералов-силикатов. Полуводный сернокислый кальций за счет своей значительно большей растворимости, по сравнению с

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, приводит к значительному ускорению процессов взаимодействия и быстрому схватыванию цементного теста.

Действие сульфатсодержащих добавок большинство исследователей связывают с их способностью реагировать с продуктами гидратации трехкальциевого алюмината с образованием гидросульфалюминатов кальция. В последнее время все большее признание получают такие представления о влиянии добавок, согласно которым их основной эффект заключается в интенсификации процессов гидратации силикатных фаз портландцемента, составляющих около 70 %. Образование комплексных соединений на основе продуктов гидратации C_3A имеет второстепенное значение. По мнению автора, [2] гипс ускоряет гидратацию трехкальциевого силиката.

Состав продуктов гидратации минералов-силикатов кальция принято обозначать как фазу $C-S-H$ I [3], представляющую собой семейство, состоящее из множества аморфных и слабокристаллизованных гидросиликатов кальция. В работе [4] отмечено, что процесс гидратации минералов-силикатов, продолжающийся в условиях службы, может быть представлен в виде нескольких этапов, наличие всей совокупности которых или части из них зависит от условий гидратации, наличия добавок в составе вяжущего и последующего влияния окружающей среды. Многие химические вещества, введенные в виде добавок, способны взаимодействовать со всеми видами кальциевых солей кремниевых кислот, образуя двойные соли, которые в настоящее время представляют собой слабо изученную группу солей, хотя, соединения такого типа играют значительную роль при формировании фазового состава продуктов гидратации клинкерных минералов и цемента в целом.

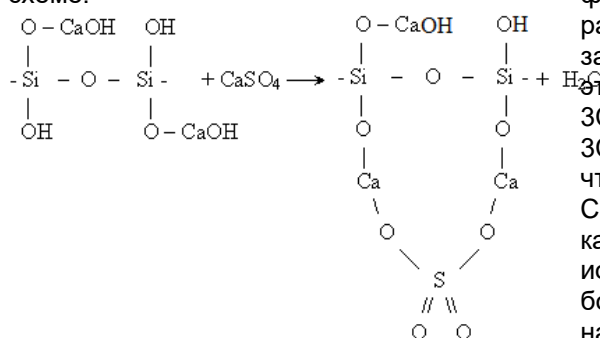
ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2017

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ГИПСОЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ С КАРБОНАТНЫМИ ДОБАВКАМИ

Известно, что в составе C–S–H-фазы цементного камня может находиться значительное количество иона SO_4^{2-} , если при гидратации вводились добавки растворимых сульфатов [3]. Количественное определение гипса и этtringита в составе затвердевшего цемента показало, что в этих фазах содержится менее половины всего SO_3 , содержащегося в цементе [3]. Остальная часть SO_3 , вероятно, находится в составе гидросиликатной фазы. Кроме того, было установлено, что продукты гидратации минералов-силикатов даже в затвердевшем состоянии могут связывать значительное количество сульфатов. В составе продуктов гидратации гипсоцементных вяжущих веществ, содержащих значительное количество обладающего повышенной растворимостью полуводного гипса, очень вероятно наличие C–S–H-фазы, содержащей сульфатные анионы. При взаимодействии гидросиликатов кальция с сульфатом кальция может образоваться гидратная фаза типа минерала гидроксил-эллестадита состава $3Ca_2SiO_4 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 3CaSO_4 \cdot nH_2O$.

Кроме того, продукты гидратации кальциево-силикатных фаз способны взаимодействовать с сульфатами с образованием новых соединений – гидросульфосиликатов кальция, состав которых недостаточно изучен. Необходимо отметить, что образующиеся в процессе гидратации цемента гидросиликатные фазы трудно идентифицировать с применением современных методов анализа, т.к. большинство из них представлено рентгеноаморфными неорганическими полимерами.

Взаимодействие C–S–H-фазы с сульфатом кальция может происходить по следующей схеме:



Количество сульфатных групп в составе C–S–H-фазы может быть различным и зависит от концентрации сульфата кальция в твердеющей системе.

При высоком содержании свободного гидроксида и сульфата кальция в системе может сохраняться первично образующийся

гидрокосульфат кальция
 $mCa(OH)_2 \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$.

Таким образом, можно считать, что сульфат кальция в связанном состоянии в гипсоцементном камне может присутствовать в составе гидросульфоалюминатов кальция, гидросульфосиликатов кальция, гидрокосульфата кальция и в виде минерала гидроксил-эллестадита. Значительное количество сульфата кальция находится в виде двуводного гипса.

Алкнисом Ф.Ф. и др. [5] с целью предупреждения деструктивных явлений в затвердевшем гипсоцементном камне рекомендовано вводить карбонатные добавки в состав гипсоцементных и гипсоцементнопуццолановых вяжущих веществ, либо обрабатывать углекислым газом готовые сформованные изделия. По этой причине необходимо рассмотреть влияние карбонатов на формирование состава продуктов гидратации гипсоцементных композиционных вяжущих веществ.

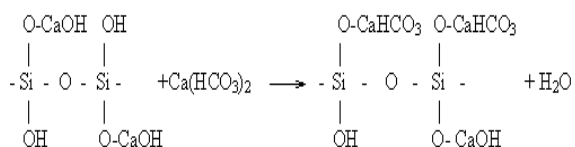
Долгое время добавки карбонатов (известняк и доломит) в цементы и бетоны относили к химически инертным веществам. Основным продуктом, образующимся при действии углекислого газа на цементный камень, считался карбонат кальция. Авторами [6] было установлено, что при гидратации в нормальных условиях смеси портландцемента с тонкоизмельченным известняком в качестве одного из продуктов гидратации образуется гидрокарбоалюминат кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$. При взаимодействии с доломитом может образоваться аналогичное соединение $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot MgCO_3 \cdot 12H_2O$. Авторы отмечали, что при температуре выше 100°C возникшие фазы начинают разлагаться. Начинаясь разложение, на наш взгляд, может быть связано с тем, что в момент образования состав

этих соединений отвечает формулам $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(HCO_3)_2 \cdot nH_2O$ и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Mg(HCO_3)_2 \cdot nH_2O$. В связи с тем, что основным продуктом взаимодействия $CaCO_3$ с водой является растворимый гидрокарбонат кальция [7], в растворе находятся ионы $CaHCO_3^+$ и HCO_3^- . В образующихся карбонатсодержащих гидратных фазах будут находиться такие же ионы. Гидрокарбонатная часть в таких соединениях при продолжительном хранении на воздухе или при повышении температуры до $95-100^\circ\text{C}$ разлагается с выделением воды и углекислого газа с образованием средней соли $CaCO_3$. Только после таких изменений состав образующихся двойных солей может отвечать предложен-

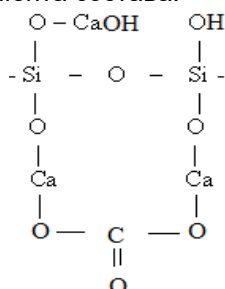
ным авторами формулам.

Как при рассмотрении взаимодействия гипса с продуктами гидратации клинкерных минералов, так и при рассмотрении влияния карбонатных добавок на состав продуктов гидратации портландцемента исследователями не уделяется достаточного внимания возможности химического взаимодействия продуктов гидратации минералов-силикатов с присутствующими добавками.

C-S-H-фаза, образующаяся при гидратации минералов-силикатов, взаимодействует с угольной кислотой или ее растворимыми солями, образуя гидрокарбосиликаты кальция. Это взаимодействие может быть представлено в виде следующей схемы:



С течением времени или при повышении температуры до 80-100 °С данный продукт может разлагаться с выделением углекислого газа и воды и образованием гидрокарбосиликатного фрагмента состава:



Представителем этой группы соединений является встречающаяся в природе двойная соль – минерал скаутит, состава $\text{Ca}_7[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8].

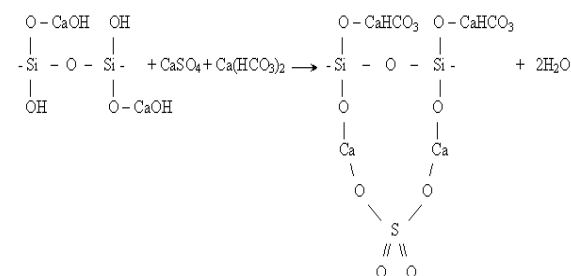
Об активном взаимодействии гидросиликатов кальция с углекислым газом свидетельствуют результаты исследований [9], показавшие, что в процессе принудительной карбонизации гидратных фаз, полученных при автоклавной обработке известково-кварцевых смесей, за 60 часов связывается количество CO_2 , соответствующее 50 % степени карбонизации всего CaO из состава продуктов гидратации. При наличии добавок гипса в составе известково-кварцевых смесей процесс взаимодействия гидратных фаз с углекислым газом протекает значительно активнее и степень карбонизации за то же время составляет около 70 %. Наименьшее количество CO_2 поглощается продуктами взаи-

модействия известково-кварцевых смесей, если в их состав введена добавка карбоната кальция.

Среди возможных новых гидратных фаз, способных образоваться в процессе гидратации гипсоцементных композиционных вяжущих веществ, содержащих карбонатные добавки, определенную долю может составлять гидрокарбонат кальция: $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – минерал дефернит [3]. Как и другие новообразования эта фаза может иметь первоначальный состав $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{Ca(HCO}_3\text{)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и претерпевает со временем или с повышением температуры те же изменения – гидрокарбонатная группа в их составе превращается в карбонатную.

Таким образом, можно считать, что в присутствии карбонатсодержащих добавок в продуктах гидратации портландцемента, состоящих из низкоосновных гидросиликатов кальция, гидросульфоалюмината кальция, гидроксида кальция могут появиться новые гидратные фазы в виде гидрокарбоалюмината кальция, гидрокарбосиликатов кальция и гидрокарбоната кальция, минерала дефернита.

При наличии карбонатных добавок в составе гипсоцементного вяжущего в процессе гидратации портландцементной составляющей могут образоваться продукты, в составе которых одновременно присутствуют сульфатные и карбонатные анионы. Возможность образования таких сложных гидратов на основе продуктов гидратации C_3A отмечена в работе [10]. При гидратации минералов-силикатов в таких условиях могут образоваться тройные гидратные фазы – гидросульфокрбосиликаты кальция по следующей схеме:



С течением времени, возможно, разложение гидрокарбонатных групп и образование гидросульфокрбосиликата кальция.

Таким образом, в составе продуктов гидратации силикатов кальция в присутствии сульфата и карбоната кальция появляются таумаситовые мотивы.

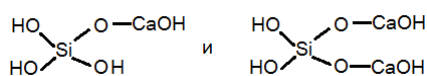
При гидратации гипсоцементнопуццолановых вяжущих веществ, содержащих минералов-силикатов кальция в присутствии сульфата и карбоната кальция появляются таумаситовые мотивы.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ГИПСОЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ С КАРБОНАТНЫМИ ДОБАВКАМИ

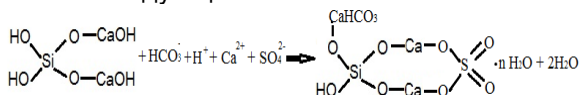
ральную добавку в виде активного кремнезема, при наличии карбонатной добавки не исключается возможность образования некоторого количества таумасита. Возможность образования таумаситовой фазы при коррозии гипсоцементного камня, образованного при твердении гипсоцементнопуццолоновых вяжущих веществ, отмечается в работах [5].

Необходимо учитывать, что продукты гидратации, возникающие при взаимодействии минералов-силикатов с водой, претерпевают постоянные изменения. Сначала образуются гидросоли в виде мономеров, затем происходит полимеризационное объединение простых силикатных анионов в сложные комплексы и образование солей на их основе.

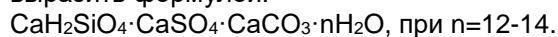
Таумасит с приведенной формулой $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6](\text{CO}_3) \cdot (\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [3] может образоваться в случае сочетания сульфатной и улекислотной агрессии и может быть причиной разрушения бетонов. Считается, что образование таумасита в нормальных условиях твердения бетонов возможно, в первую очередь, на основе гидросиликатных фаз, формирующихся при взаимодействии активного кремнезема с гидроксидом кальция и характеризующихся составами



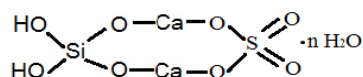
Образование таумасита может протекать по следующей схеме:



Состав такой фазы более правильно выразить формулой:



В работе [11] приводятся сведения, что еще в 30-х годах прошлого века ученые обратили внимание на то, что в некоторых районах США бетон многих сооружений (цементобетонные покрытия дорог, опоры мостов, гидротехнические сооружения) начал разрушаться через несколько лет после возведения объектов при отсутствии агрессивных факторов во внешней среде, кроме дождевой воды. Оказалось, что разрушение происходило в тех случаях, когда для приготовления бетона применялись горные породы, содержащие аморфный кремнезем. При гидратации и твердении гипсоцементнопуццолоновых вяжущих веществ, содержащих активный кремнезем, в начальный период могут образоваться гидросульфосиликаты состава:



$\text{CaH}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, дальнейшая карбонизация такой фазы приведет к образованию таумасита.

При гидратации гипсоцементнопуццолоновых вяжущих веществ, не содержащих активного кремнезема, образуются гидросульфосиликаты кальция, основу которых составляют сложные комплексы силикатных анионов. При взаимодействии этих фаз с внешней средой маловероятно образование значительного количества таумасита как самостоятельной фазы. Можно считать, что при карбонизации гидросиликатной фазы образуются сложные гидросульфокарбосиликаты, содержащие таумаситовые мотивы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в присутствии карбонатных добавок в продуктах гидратации гипсоцементных вяжущих веществ, кроме низкоосновных гидросиликатов кальция, этtringита и гидроксида кальция могут появиться новые гидратные фазы в виде гидрокарбоалюмината кальция, гидрокарбосиликатов кальция, гидроксокарбоната кальция (минерал деферрит), гидросульфокарбосиликата кальция, содержащего таумаситовые мотивы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рояк С.М. Специальные цементы / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. М.: Стройиздат, 1983. 279 с.
2. Четтерджи С. Механизм сульфатного расширения затвердевшего цементного теста // Материалы V Международного конгресса по химии цемента. М.: Стройиздат, 1972. С. 305.
3. Тейлор Х. Химия цемента. М: Мир, 1996. 560 с.
4. 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.
5. Алкснис Ф.Ф. Твердение и деструкция гипсоцементных композиционных материалов. Л.: Стройиздат, 1988. 55 с.
6. Будников П.П. О взаимодействии $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с карбонатами кальция и магния / П.П. Будников, В.М. Колбасов, А.С. Пантелеев // ДАН СССР. 1959. Т. 129. № 5. С. 1104.
7. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие для вузов / Под ред. А.И. Ермакова. М.: Интеграл-Пресс, 2003. 728 с.
8. Пащенко А.А. Теория цемента. К.: Будивельник, 1991. 168 с.
9. Козлова В.К. О составе продуктов гидротермального синтеза и их устойчивости при дей-

ствии углекислого газа / В.К. Козлова, Ю.В. Карпова // Резервы производства строительных материалов. 1997. ч. 1. С. 37.

10. Сивков С.П. Термодинамический анализ фазообразования при твердении карбонатсодержащих цементов // Цемент и его применение. 2008. № 4. С. 112.

11. Федосов С.В. Сульфатная коррозия бетона / С.В. Федосов, С.М. Базанов. М.: Изд-во ассоциации строительных вузов, 2003. 168 с.

Козлова В.К. - д.т.н., профессор кафедры "Строительные материалы" АлтГТУ, тел. 8(3852) 29-09-82, e-mail: kozlova36@mail.ru

Мануха А.М. - к.т.н., доцент кафедры "Химическая технология" АлтГТУ, тел. 8 (3852) 24-57-63, e-mail: manoha_a@mail.ru

Божок Е.В. - аспирант кафедры "Строительные материалы" АлтГТУ, тел. 8(3852) 29-09-82, e-mail: dmbozhok@gmail.com

Вольф А.В. - к.т.н., доцент кафедры "Технология и механизация строительства" АлтГТУ, тел. 8(3852) 29-09-78, e-mail: volf.anna@mail.ru

Шкробко Е.В. - ст. преподаватель кафедры "Строительство" Хакасского технического института, филиала Сибирского федерального университета, e-mail: ve2708@yandex.ru