

17. Siemens, A., Vrouwenvelder, A. and Beukel, A. van den (1985). Durability of buildings : a reliability analysis. Heron, 30(3), 3 – 48.
18. Andrade, C., Alonso, M. C., Pettersson, K., Somerville, G. and Tuutti, K. (1994) The practical assessment of damage due to corrosion. Proceedings of Int. Conf. Concrete across Borders 1994, Danish Concrete Association, Odense, pp. 337 – 50.
19. Durability Design of Concrete Structures. Report of TC 130 – CSL Edited by A. Sarja and E. Vesikari.

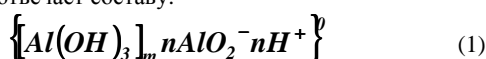
УДК 666.97

УДК 546

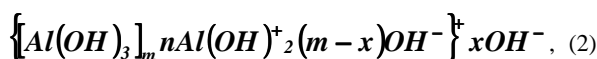
Левчук Н.В., Добрунова В.М.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ КОЛЛОИДАЛЬНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Изучая влияние различных добавок на портландцемент [1], мы остановились на классификации модификаторов по Рагинову В.Б. [2], которая подразделяет их на 4 класса: 1) изменяющие растворимость вяжущих материалов и не вступающие с ними в химические реакции; 2) реагирующие с вяжущими материалами и образующие труднорастворимые или малодиссоциированные соединения; 3) образующие готовые центры кристаллизации; 4) поверхностно- активные вещества. Поскольку вводимый нами модификатор находится в высокоактивной форме в виде коллоидного раствора, мицелла золь которого отвечает составу:



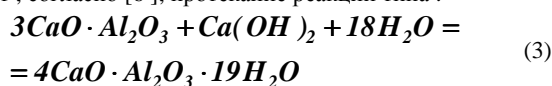
или



то участие его в процессах гидратации цемента очевидна и такую добавку можно отнести ко второму классу данной классификации.

Остановимся на процессах гидратации цемента более подробно, рассматривая пространственный процесс твердения, как процесс химический. Согласно литературным источникам на сегодняшний день нет единого взгляда на механизм процесса гидратации и на состав получаемых продуктов. Единодушие высказывается по поводу процессов гидратации основных клинкерных минералов алита и белита в том, что они гидратируются с образованием гидросиликатов кальция различной основности и с выделением гидроксида кальция. Второй момент - это процесс гидратации алюмината кальция. По этому вопросу мнения расходятся, так В.Райхель и Д.Конрад [3] и авторы [4] считают, что образуется кубическая форма шестиводного гидроалюмината кальция с интенсивностью тепловыделения 867 Дж/г. Другие же придерживаются мнения, что образуются различные метастабильные гидроалюминаты кальция состава $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ и $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ [5].

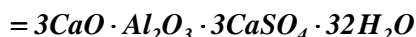
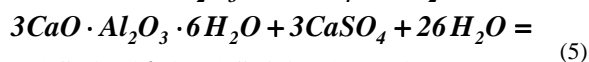
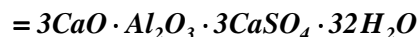
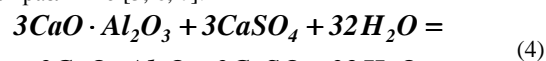
Повышенное содержание алюмината кальция, в присутствии избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и при недостаточном количестве гипса вызывает, согласно [6], протекание реакции типа:



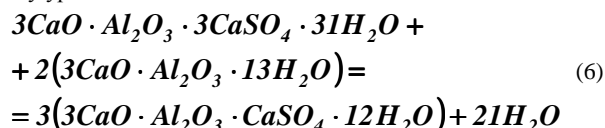
В результате этой реакции образуется гели гидроалюминатов кальция с большим содержанием осмотической воды, что приводит в дальнейшем к макропористости цементного камня. По мере изменения жидкой фазы, ранее образовавшиеся кристаллогидраты гидросульфатоалюмината кальция становятся нестабильными и будут распадаться. Этот процесс сопровождается изменением структуры и физико-механических

свойств.

Далее, существенное влияние на рассматриваемые процессы оказывает присутствие в цементе гипса, вводимого при помоле в количестве 7%, что в пересчете на серный ангидрид SO_3 составляет 3,5% [7] и, который активно влияет на процессы гидратации и твердения цементного камня. Как известно, без добавки гипса получился бы мгновенно схватывающийся цемент. Механизм твердения, в первую очередь, объясняется взаимодействием алюмината кальция с водой в присутствии гипса, что приводит к образованию этtringита - трехкальциевого гидросульфатоалюмината высокосульфатной формы. При этом наблюдается 4-6 кратное увеличение объема, поэтому объемное расширение, возникающее в затвердевшем цементном камне, очень опасно. Механизм образования этtringита трактуется различно [3, 6, 7]:



Бутт Ю.М. и др. [8, 9] придерживались мнения, что переход SO_4^{2-} в этtringит завершается примерно через одни сутки гидратации, а при избытке алюмината кальция возможно протекание в небольшом количестве реакции образования гидросульфатоалюмината кальция моносульфатной формы по следующему уравнению:



из которого видна необходимость избытка гидроалюмината кальция.

Обычно скорость гидратации лимитируется скоростью диффузии молекул воды, через все более уплотняющиеся оболочки на негидратированных ядрах цементных частиц. Состав продуктов гидратации определяется не только концентрацией различных ионов в воде, находящейся в порах твердеющего цементного камня, но и составом продуктов вторичных реакций. При этом продолжается увеличение гидромоносульфатоалюмината кальция, портландита, тонкозернистых и гелевидных гидросиликатов кальция и уменьшается количество этtringита.

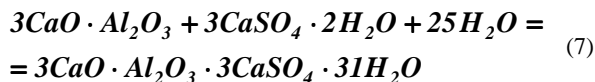
Рассмотрим подробнее возможности влияния на эти процессы вводимой добавки представляющей собой коллоидный раствор гидроксида алюминия, концентрация которого в пересчете на чистый оксид алюминия составляет 0,039- 0,049 г на литр.

Левчук Наталья Владимировна. Ассистент каф. ИзвХ Брестского государственного технического университета. Добрунова Валентина Михайловна. Ст. преподаватель каф. ТБиСМ Брестского государственного технического университета.

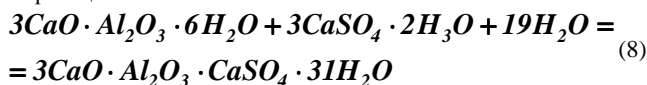
Беларусь, БГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

При взятых эквивалентных количествах алюмината кальция C_3A и гипса, т.е. при среднем содержании алюмината в поргладцементе 7% (содержание алюмината в цементе от 4 до 14%), на реакцию с ним должно расходоваться 13% гипса. Но максимальное его количество составляет, как было сказано выше, только 7%, следовательно, гипс в недостатке, т.е. часть гидроалюмината остается неиспользованным [7] и расчет будем вести по гипсу в массовых долях реагирующих веществ.

Проанализируем реакцию образования этtringита по уравнению:

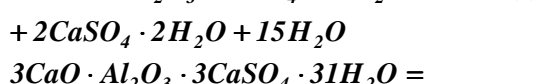
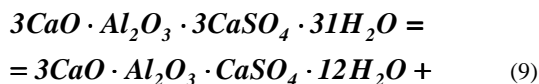


в которой при участии 7% гипса, содержащегося в растворе, по уравнению реакции должно образоваться 16,78 % этtringита и расход алюмината составит 3,72% , т.е. подтверждается мнение о том, что алюминат используется не полностью, или по реакции



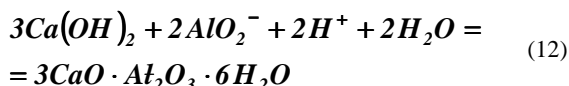
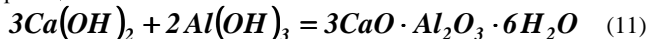
в этом случае расход C_3A составит 5,12%.

Переход метастабильного высокосульфатного этtringита в моносulfатную форму должен осуществляться по следующему уравнению:

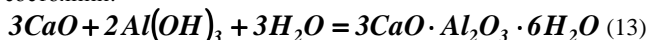


Хотя этот процесс приводится в качестве аргумента перекристаллизации , во многих литературных источниках, но нигде не зафиксировано, что этот переход из высокосульфатной формы в низкосulfатную должен сопровождаться высвобождением двух молей сульфата кальция. Таким образом, из 16, 78% этtringита должно получиться 8,46% низкосulfатной формы этtringита (12 водной и 9,89% 18 водного) и соответственно выделиться 4,74% (4,98%) гипса. Возможно, что в результате прохождения именно этих реакций в дополнении к процессу образования этtringита высокосulfатной формы и проявляются деструктивные процессы в твердеющем цементном камне.

Находясь в активной форме коллоидальный гидроксид алюминия связывает гидроксид кальция, выделяющийся в результате реакций гидратации силикатов, что подтверждается результатами титрования водных вытяжек цементного камня, затвердевшего раствора и бетона согласно уравнениям реакций 11 и 12:

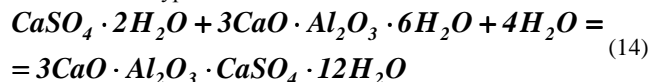


Аналогично, коллоидальный гидроксид алюминия будет реагировать и с оксидом кальция, находящимся в свободном состоянии:



Ввиду того, что концентрация гидроксида кальция в системе снижается за счет прохождения процессов 11 - 13, то образование гидроалюмината кальция шестиводного $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ будет предпочтительнее, чем $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$. Поэтому на ранних стадиях твердения цементного камня образуется этtringит за счет присутствия гипса в

исходном материале, который переходит в более устойчивую форму - гидромоносульфалюминат кальция, и далее, параллельно с этим процессом, очевидно, будет идти процесс образования моносulfатной формы этtringита за счет выделяющегося гипса при перекристаллизации высокосulfатной формы в низкосulfатную и образовавшегося алюмината кальция. Учитывая, что снижения прочностных свойств не наблюдается, а недостаток гипса подтверждается уравнениями реакций и расчетами, можно предположить, что образуется стабильная форма этtringита - моносulfогидроалюминат кальция по сл. уравнению:



Авторы [9] считают, что образуется моносulfатная форма с участием 18 молей кристаллизационной воды - $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 18H_2O$.

При учете, что для связывания 4,8 % выделяющегося при перекристаллизации гипса, необходимо наличие 10,54 % гидроалюмината кальция. Часть гидроалюмината кальция осталась неиспользованной по уравнению реакции (7 и 8), т.е. $7 - 3,72 = 3,28\%$ ($7 - 5,12 = 1,88$), что и создает эффект избытка гидроалюмината, поэтому для полноты связывания гипса, выделяющегося при перекристаллизации необходимо присутствие еще 7,26 % ($10,54 - 3,28$) гидроалюмината кальция.

С другой стороны, наблюдаемый избыток $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ по реакциям 4,5,7,8 и образовавшийся гидроалюминат кальция за счет связывания гидроксида и оксида кальция по уравнениям реакций 11 - 13 должны сильно смещать реакцию образования моносulfатной формы этtringита (уравнения 7 и 8) вправо. Следовательно, для полного перехода высокосульфатной формы в моносulfалюминат кальция необходимо $10,54 + 5,12 = 15,66\%$ гидроалюмината кальция шестиводного, которого явно не хватает в составе поргладцементов и, который появляется в системе при участии коллоидального гидроксида алюминия.

Таким образом, введение высокоактивной формы гидроксида алюминия будет способствовать более активному протеканию химических процессов при твердении поргладцементов, а именно, в образовании гидромоносульфалюмината кальция, что соответствует быстрому набору прочностных свойств цементного камня и их стабильности.

При увеличении концентрации двуводного гипса, полуводного гипса и оксида кальция характер взаимодействия коллоидального гидроксида алюминия и механизм прохождения химических реакций будет несколько иным, но это область специальных, расширяющихся цементов и бетонов на их основе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. - М., Стройиздат, 1990,-495с.
2. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. - М., Стройиздат,1989,-186с.
3. Райхель В., Конрад Д. Бетон.ч.1. - М., Стройиздат 1979г.
4. Кравченко И.В. и др. Химия и технология специальных цементов. - М., Стройиздат, 1979 ,207с.
5. Шпынова Л.Г. и др. Физико - химические основы формирования структуры цементного камня. - Львов, " Вища школа", 1981, с.157
6. Добшиц Л.М., Соломатов В.И. Влияние свойств цементов на морозостойкость.- Бетон и железобетон , № 3, 1999г., с.20 .
7. Шестоперов С.В. Технология бетона. - М., Высшая школа , 1977г
8. Бутт Ю.М. , Сычев М.М., Тимашов В.В. Химическая технология вяжущих материалов. - М., Высшая школа, 1980. 472с.
9. Горчаков Г.И., Баженов Ю.М. Строительные материалы. - М., Стройиздат, с.678.