

БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ТА ТЕХНОЛОГІЯ БУДІВЕЛЬНОГО ВИРОБНИЦТВА

УДК 666.973:691.33

ДЕЯКІ ПОЛОЖЕННЯ ПРО МЕХАНІЗМ ТВЕРДІННЯ КАРБОНАТНО-ЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Е.Ф.ПЛАТОНОВ – к.т.н., доцент, Херсонський ДАУ

Цементний камінь в процесі гідратації являє собою неоднорідну, змінну в часі систему, яка складається з декількох структурних елементів – найдрібніших кристаликів новоутворень, що утворилися в процесі гідратації, залишків клінкерних частинок, які не прореагували, заповнюючих проміжний простір, ізотропних колоїдних новоутворень (гелю), а також системи пор і капілярів, заповнених повітрям і водою.

При гідратації цементу в умовах контакту з карбонатними заповнювачами, які мають на своїй поверхні значну кількість мілко дисперсних частинок, структура цементного каменю стає ще більш складною. З'являються нові суттєві фактори, впливаючи на умови твердіння і механізм протікання фізико-хімічних процесів, які зв'язані з близькістю мінералогічного складу в'язучого і заповнювачів, процесами переносу вологи всередину карбонатного заповнювача і назад і т. д.

Механізм гідратації і твердіння цементу при наявності карбонатних заповнювачів вивчено достатньо глибоко, хоча він не дає пояснення багатьом процесам, що проходять при твердінні карбонатно-цементних композицій. Не знайшли наукової основи процеси зміцнення карбонатних заповнювачів, утворення дрібнозернистої структури цементного каменю, підвищення міцності контактної зони, особливості руйнування карбонатних бетонів. Тому нижче будуть розглянуті питання, що стосуються, в основному, процесів твердіння карбонатно-цементних систем, в тому числі механізму взаємодії карбонатних частинок з продуктами гідратації цементу і формування фізичної структури цементного каменю. Раніше проведеними в цій області роботами було встановлено, що карбонатні заповнювачі не інертні по відношенню до цементу, а входять в активну взаємодію з ним і позитивно впливають один на одного. З

метою перевірки цих положень в Херсонському державному аграрному університеті було проведено ряд досліджень.

При дослідженні структури цементно-карбонатної композиції на растровому електронному мікроскопі було встановлено, що в віці трьох діб всі зерна цементу покриті суцільним шаром новоутворень, товща яких досягає 0,5...0,6 мкм, що складає близько 65% від товщі оболонки в віці 28 діб і біля 40% від її товщини в віці одного року. В подальшому швидкість реакцій активних ділянок карбонату кальцію з трьох кальцієвим алюмінатом уповільнюється через ущільнення оболонки, зростання її екрануючої можливості і ускладнення процесів масопереносу між поверхнею карбонатних заповнювачів і рідкою фазою середовища, що твердіє.

Термовологісна обробка значно прискорила процеси хімічної взаємодії між CaCO_3 і продуктами гідратації цементу, що виразилось в більш швидкому рості навкруги зерен карбонатних заповнювачів оболонки із гідратованих новоутворень, товщина яких після термовологісної обробки складала 1,4...1,6 мкм.

Спробуємо пояснити, виходячи із сучасних уявлень про процеси зародження та розвитку гідратних фаз при твердінні мінеральних в'язучих речовин, механізм виникнення і формування новоутворень на поверхні карбонатних заповнювачів. Поява зародків новоутворень найбільш вірогідна (у зв'язку з цими уявленнями) в безпосередній близькості до поверхні твердих частинок, які виконують роль підложок, так як такий процес енергетично найбільш вигідний. Зародки новоутворень будуть виникати біля поверхні як клінкерних, так і карбонатних мікрозаповнювачів у формуванні структури твердуючого цементного каменю буде тим вища, чим вище її зміст у складі суміші і вище дисперсність частинок. Після утворення первинних зародків кристалики починають швидко рости в ширину за рахунок виникнення на їх гранях зародків другого типу і покривають більшу частину поверхні карбонатних частинок, а потім обволочують і всю поверхню. Одночасно на зародках першого типу виникають зародки третього типу і починається ріст кристалів вгору. Таким чином, навкруги зерен карбонатних заповнювачів утворюється оболонка із гідратних новоутворень. Волокна в цій оболонці розташовані нормально до поверхні карбонатних гранул. По мірі поглиблення і розвитку процесів гідратації товща оболонки новоутворень збільшується і зазор між цією оболонкою і поверхнею карбонатної частинки зменшується. В цьому проявляється структуротворча роль карбонатних частинок, які виступають центрами кристалізації.

При дослідженні на РЕМ контактної зони /свіжого сколу зразка карбонатного розчину/, було встановлено, що крім основного міне-

ралу – кубічного гідроалюмінату кальцію – в результаті взаємодії CaCO_3 із C_3A і C_4AF утворюється нова гідратна сполука – гідрокарбоалюмінат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Кількість гідроалюмінату в цих умовах зменшується, а гідрокарбоалюмінати зростаються між собою і з поверхнею мікронаповнювачів в щільний мікрокристалічний конгломерат. Слід враховувати, що ці процеси протікають не тільки в контактній зоні, але і в порах заповнювача, що обумовлює зміцнення карбонатного заповнювача.

При дослідженні свіжого сколу зразка карбонатного розчину на РЕМ між поверхнею гранул карбонатного заповнювача і оболонками новоутворень видно найтонший перехідний шар, товщина якого складала 0,08...0,11 мкм. В зразках віку трьох діб товщина цього шару складала 0,06...0,09 мкм, а із збільшенням віку твердіння зменшилася до 0,03...0,04 мкм, а до більш пізніх строків твердіння /більше одного року/ виникло зрощення оболонки з зерном карбонатного заповнювача.

Таким чином на основі проведених нами досліджень і опираючись на основоположні роботи в цій галузі, твердіння мінеральних в'язучих, механізм взаємодії карбонатних заповнювачів із продуктами гідратації цементу може бути представлений так. Іони кальцію і колоїдні частинки $\text{Ca}(\text{OH})_2$, які утворюються при гідратації силікатів, насичують розчин поблизу поверхні клінкерних частинок і за рахунок процесів дифузії переміщуються в зону менших концентрацій. Цьому процесу сприяє також і гідратація алюмомістких мінералів. Частина з них під дією міжмолекулярних ван-дер-ваальсових сил і електростатичних сил адсорбується на поверхні гранул карбонатних заповнювачів. Ця поверхня виконує роль підложки, на якій виникають зародки гідратних новоутворень силікатних і алюмомістких мінералів. Виникнення зародків на підложці проходить з великою швидкістю і при менших перенасиченнях, чим в загальному об'ємі. Ці зародки розростаючись в ширину, швидко покривають поверхню карбонатних частинок. Таким чином навкруги зерен карбонатних заповнювачів виникає оболонка із гідратованих новоутворень, в склад яких входять крім гідросилікатів кальцію також і гідрокарбоалюмінати, більш міцні ніж гідроалюмінати.

Між оболонкою із новоутворень і поверхнею карбонатних частинок зберігається найтонший шар рідини, через який ідуть процеси масообміну між поверхнею карбонатної частинки і оболонкою новоутворень, які виникли, з одного боку, а також між зерновим середовищем з іншого. На цій стадії процеси кристалізації ідуть через розчин.

Реакція хімічної взаємодії між CaCO_3 і алюмовміщуючим мінералами починається і проходить найбільш інтенсивно в ранні строки. Волокна новоутворень в оболонці ростуть як назовні так і в середину, але швидкість росту кристалів назовні значно перевищує швидкість їх в середину. В порівняно ранні строки твердіння зчеплення оболонки новоутворень з частинками CaCO_3 здійснюється через найтонший шар рідкої фази, адсорбційно міцно пов'язаний з поверхнею мінеральних частинок. Цей шар відрізняється від води більш високою щільністю, пружністю і міцністю на зсув. По мірі зменшення товщини цього шару міцність зв'язку частинок і новоутворень зростає.

Темпи росту товщини оболонки новоутворень зменшуються з підвищенням екрануючого ефекту цієї оболонки внаслідок її ущільнення більш пізніми відкладеннями гелю. Перекристалізація субмікроструктури колоїдних розмірів з позиції термодинаміки диктується тим, що утворення більш крупних кристалів більш вигідно.

В умовах значного зменшення концентрації іонів кальцію в розчині, перекристалізація починає протікати із зменшенням основності гідросилікатів, що приводить до підвищення міцності оболонки. При цьому товща перехідного шару поступово зменшується до прямого контакту оболонки новоутворень з поверхнею карбонатної частинки.

У зв'язку із ускладненням доступу порцій нових гідроалюмінатів кальцію процеси зв'язування CaCO_3 уповільнюються і зменшується швидкість розчинності карбонату кальцію. В його поверхневому шарі залишаються вуглекислотні радикали які не перейшли в розчин, і у яких частина атомів кисню замінена гідроксильними групами. Такі радикали мають високу реакційну здатність і утворюють зародки $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ прямо на поверхні карбонатних частинок. Зародки, що виникли поступово обростають гелем гідросилікатних новоутворень. Таким чином, наряду з хімічною взаємодією по розчинному механізмі, в карбонатно-цементних композиціях розвивається топохімічний процес взаємодії безпосередньо на поверхні карбонатів, що сприяє більш щільному і міцному зрощенню карбонатних частинок з навколишньою оболонкою, забезпечуючи плавний перехід від фізичних контактів в валентні зв'язки, що супроводжується підвищенням міцності контактної зони.

Зовнішня поверхня оболонки із синтезованих новоутворень в свою чергу виступає як підложка, на якій виникають і епітаксично розвиваються новоутворення цементного каменю. Дослідження на РЕМ дозволили спостерігати навкруги карбонатних частинок шар по порядку розміщених новоутворень, витягнутих в напрямку поверхні частинки, товщина яких складала 13...16 мкм.

На основі проведених досліджень можна зробити такі висновки про особливості гідратації цементу при наявності карбонатних заповнювачів і їх впливу на міцність контактної зони:

– мілко дисперсні частинки карбонату кальцію є структуруючим компонентом, який створює упорядковану структуру цементного каменю і прилеглої до нього оболонки із синтезованих новоутворень і таким чином сприяє створенню більш міцної і однорідної структури;

– утворення під час гідратації алюмовміщуючих мінералів більш міцного гідрокарбоалюмінату кальцію в порах і капілярах заповнювача і на поверхні цементного каменю створює додаткові умови для підвищення міцності контактної зони і зміцнення самих заповнювачів;

– зміцненню карбонатних заповнювачів сприяє утворення на їх поверхні кристалоорієнтованого шару атомів підвищеної щільності пакування.

Кількісний мікроскопічний аналіз полірованих шліфів зразків карбонатного розчину різного віку і умов твердіння дозволив зробити наступні висновки:

– при твердінні зразків у воді в порівнянні з повітряно-вологісним процесом знижується загальна пористість, а об'єм і розподілення пор по розмірам характеризується підвищеним об'ємом пор діаметром менше 1 мкм;

– в процесі довгочасного твердіння знижується загальна пористість і кількість пор великих діаметрів.

УДК 666.972.16

***ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОМПЛЕКСНИХ ДОМІШОК
НА ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ БЕТОНІВ
НА ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТАХ***

О.Г.ПУСТОВОЙТ – ст.викладач, Херсонський ДАУ,
Е.Ф.ПЛАТОНОВ – к.т.н., доц.

Раціональний і своєчасний розподіл водних ресурсів в період поливу сільськогосподарських культур залежить від надійності роботи меліоративної системи як у цілому, так і від надійності окремих її споруд, виконаних із бетону і залізобетону. Тому питання підвищення якості бетонних і залізобетонних конструкцій на меліоративних системах являється актуальною проблемою сьогодення.