

О возможности физико-химического регулирования кинетикисамонапряжения НЦ

И.В. Резван, А.В. Резван

РГСУ (Ростов-на-Дону)

В настоящее время отечественная цементная промышленность в принципе может производить напрягающие цементы марок НЦ-20 и НЦ-40, позволяющие добиться относительно небольших величин самонапряжения в конструкциях, не превышающих 2 МПа. Как следствие, данная продукция представляет интерес прежде всего для получения безусадочных композиций. В тоже время повышение энергетической эффективности НЦ могло бы повысить их эффективность в производстве предварительно напряженных конструкций.

В качестве базового в ходе исследования был принят состав, аналогичный предложенному в свое время В.В. Михайловым, и состоящий из портландцемента и расширяющей добавки сульфоалюминатного типа в количестве 17,7...25 % от общей массы вяжущего. При этом баланс между сульфатным и алюминатным компонентом в расширяющей добавке поддерживался в соответствии с [3,5] на уровне:

$$CS/A < 1,5 \quad (1)$$

По данным [2,7], в этом случае на начальном этапе твердения образуется моносulfоалюминат кальция, а в ходе его дальнейших превращений формируются молекулы эттрингита, которым В.В. Михайлов приписывал основную, но не исключительную роль в процессах расширения и самонапряжения цементного камня НЦ. В данном случае схему формирования эттрингита (рис. 1.б) можно представить в виде аналогичной схеме, предложенной компанией, производящей расширяющую добавку Denka, основным компонентом которой является сульфоалюминат кальция (рис. 1.а) [7].

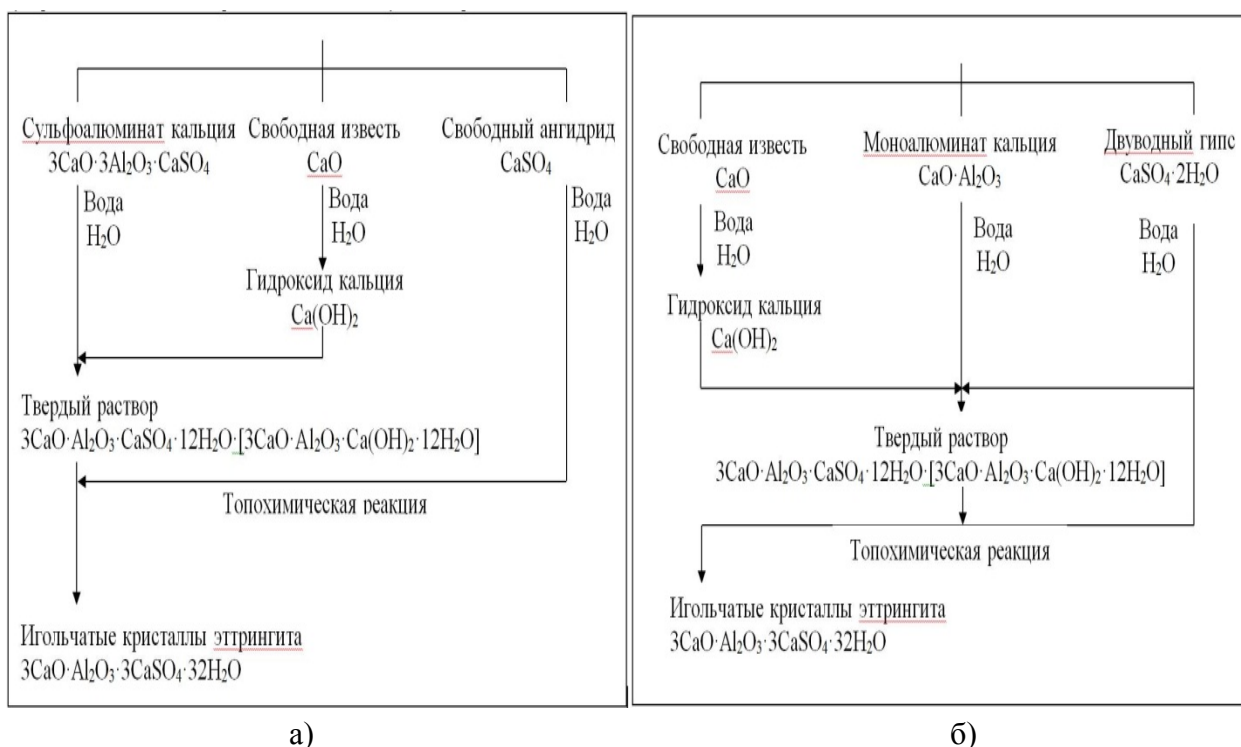


Рис.1. Схема химических реакций протекающих при образовании эттрингита сульфоалюминатом НЦ (а) и НЦ В.В. Михайлова (б).

В соответствии с представленными схемами образование этtringита из исходных продуктов идет через промежуточный продукт, образующийся вследствие взаимодействия исходных компонентов со свободной известью при избытке алюминатного компонента.

Топохимическая реакция образования этtringита в данной трактовке представляет собой вытеснение избыточного трехкальциевого алюмината и гидроксида кальция гипсом из сложной молекулы промежуточного продукта. Таким образом, известь играет роль своеобразного катализатора в образовании активного этtringита. Соответственно изменение концентрации свободной извести также может оказывать серьезное влияние на характер течения химических реакций образования этtringита как и пропорция между сульфатным и алюминатным компонентом, что четко соответствует взглядам В.В. Михайлова, предлагавшего вносить порядка 2...4% извести в состав НЦ. Очевидно, что смещение баланса в сторону избытка свободной извести уже на начальных этапах может затруднить ее вытеснение из промежуточного продукта и замедлить процесс образования этtringита. Таким образом, В.В. Михайлов ставил барьер для последней стадии цикла химических превращений в стремлении предоставить цементному камню на первых этапах твердения возможность набрать некоторую минимальную прочность для эффективного восприятия внутреннего распора, вызываемого образованием этtringита. Как следствие, остаточные деформации расширения и величины самонапряжения для модифицированных известью НЦ даже при минимальной величине добавки 2% заметно превышают значения характерные для не модифицированных составов (рис. 3.3). Существенный вклад в увеличение расширения и самонапряжения в присутствии извести вносит изменение морфологии этtringита при повышенном значении рН [1, 4].

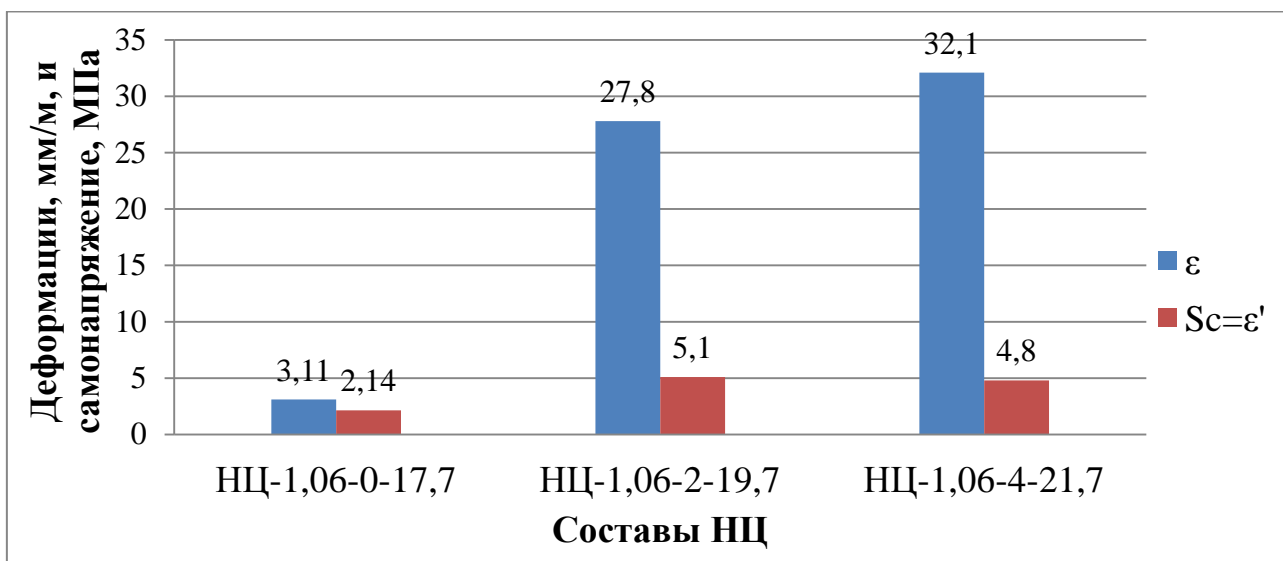


Рис. 2. Влияние добавки свободной извести на собственные деформации и самонапряжение НЦ. Расшифровка составов: НЦ – напрягающий цемент на базе ПЦ завода Пролетарий (1 партия) в роли сульфатного компонента которого выступает двуводный гипс, 1,06 – массовое отношение глиноземистого цемента и сульфатного компонента в составе РД, 0...4 % – массовая доля добавки извести в составе цемента, 17,7...21,1 % – массовая доля РД в составе цемента включая добавку извести.

Однако при реализации рассмотренной ниже классической схемы существенным недостатком является возможная значительная продолжительность развития процесса. Так, в наших исследованиях полная стабилизация деформаций расширения была достигнута в отдельных составах лишь на 80-е сутки. Вероятно, эффект торможения образования этtringита может проявляться не только на начальных стадиях формирования цементного камня, но и на всех последующих. Ведь в процессе гидратации алита образуется до 20%

гидроксида кальция от его массы, часть из которой, возможно, вносит свой вклад в характер протекания реакции образования этtringита, еще больше замедляя ее.

На рисунке (3) указаны два возможных направления воздействия извести на образование этtringита: а) обеспечение формирования промежуточного продукта в виде твердого раствора (потоки 1 – целенаправленное внесение извести в состав НЦ, 2 – продукты первых этапов гидратации минералов портландцемента, не входящего в РД), б) торможение реакции при формировании достаточного избытка извести (поток 3 – продукты дальнейшей гидратации минералов портландцемента, поток 4 – избыточно внесенная известь).

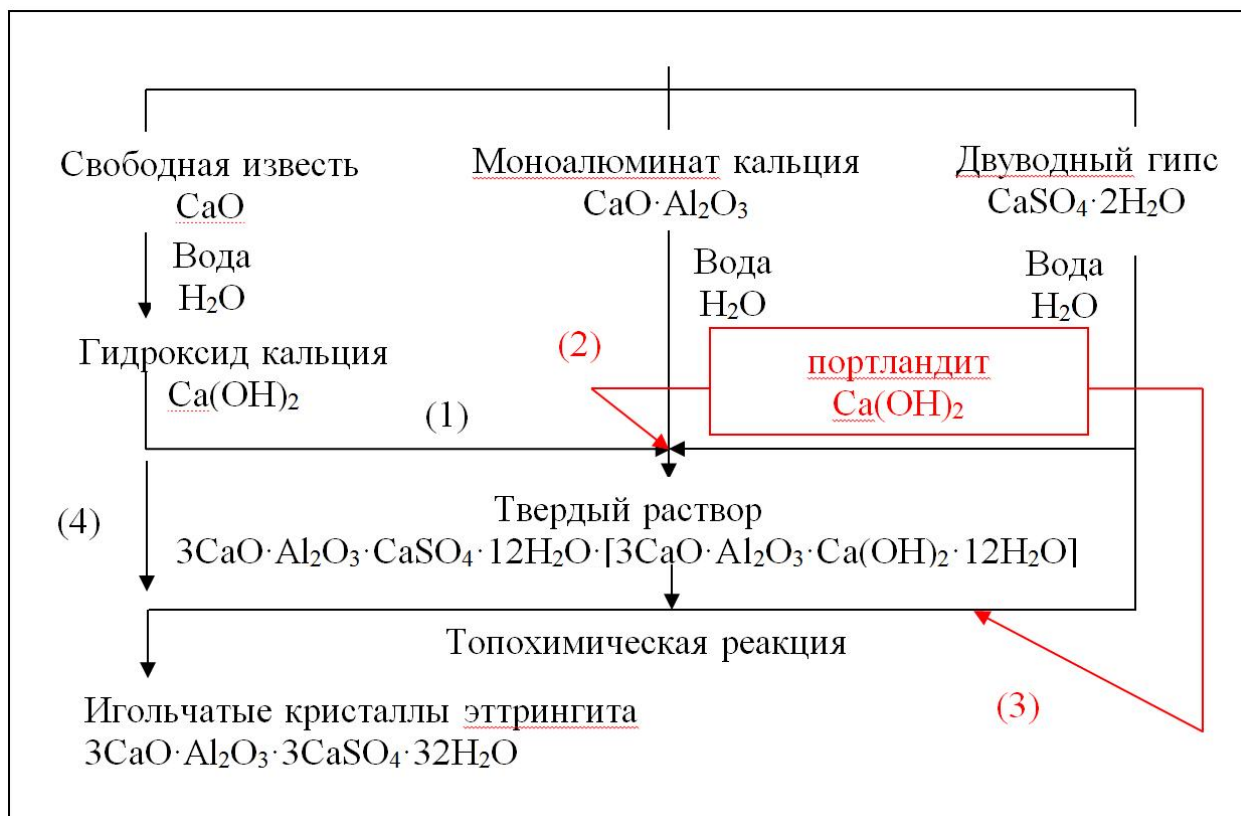


Рис. 3.4. Схема химических реакций, протекающих при образовании этtringита при гидратации моноалюмината кальция в присутствии гипса и извести, как поступающей извне, так и образующейся в результате гидратации портландцемента.

В составах НЦ, не содержащих добавки извести, она начинает выделяться в процессе гидратации портландцемента, выступая в роли катализатора в процессе образования этtringита из моносульфоалюмината кальция, затрудненного при избытке алюминатного компонента в РД. Вследствие же постоянного роста ее концентрации из-за непрерывного процесса гидратации алита реакция вытеснения ее из промежуточного продукта замедляется настолько, что часть этtringита образуется уже в цементном камне, имеющем стабильную структуру и нарастающую прочность. Как результат последнего этапа фиксируется явление свободного расширения и самонапряжения образцов. Весьма эффективным считается грубый помол компонентов расширяющей добавки для замедления реакции и выделения несколько большей его доли в цементном камне, обладающем достаточной прочностью. При этом очень важно точно подобрать тонкость помола, иначе в случае сохранения не прореагировавших зерен РД в структуре цементного камня вплоть до проектного возраста возможно дальнейшее неконтролируемое расширение цементного камня в случае увлажнения конструкции.

При внесении в состав РД количества извести изначально достаточного для замедления последнего этапа процесса образования этtringита, большая его часть образуется в

цементном камне с нарастающей прочностью. Однако, процесс образования этtringита протекает настолько медленно, что значительно выходит за рамки проектного возраста. Это также приводит к рассогласованию с процессом набора прочности, что возможно является одной из причин многократного превышения итоговых величин свободного расширения над итоговыми величинами расширения в условиях объемного ограничения деформаций. Соответственно целесообразным представляется торможение процесса образования этtringита на более ранних этапах, в частности на этапе формирования промежуточного продукта, для образования которого необходимо некоторое минимальное количество оборотной извести. Таким образом, необходимо создать систему с дефицитом извести, существующим вплоть до достижения формирующейся структурой цементного камня минимально допустимой прочности, но не настолько долго, чтобы значительно затянуть процессы расширения и самонапряжения за пределы проектного возраста.

Данную задачу можно решить путем применения добавок нейтрализующих известь на ранних этапах формирования структуры цементного камня. Наиболее эффективными для этих целей представляются сульфатсодержащие минеральные добавки, полностью или частично заменяющие классический сульфатный компонент НЦ В.В. Михайлова молотый гипсовый камень. При подобном подходе образуется минимум побочных продуктов химических превращений и не возникает необходимости в увеличении доли РД в составе НЦ. В результате ряда экспериментов с сульфатсодержащими минеральными добавками получены высокоэнергоэффективные НЦ с величиной самонапряжения до 7 МПа[6].

Литература

1. Звездов А.И. Железобетонные конструкции из бетона на расширяющихся цементах: Автореф. дисс. докт. техн. наук. – М.: – 1997. – 47 с.
2. Михайлов В.В., Литвер С.Л. Расширяющийся и напрягающий цементы и самонапряженные железобетонные конструкции. М., Стройиздат, 1974. – С. 312.
3. Михайлов И.В., Бейлина М.И. Напрягающий цемент для преднапряженных конструкций // Бетон и железобетон. – 1987. – № 9. – С. 7 - 8.
4. Несветаев Г.В. Бетоны: учебно-справочное пособие. Ростов-на-Дону: Феникс, 2011. – 381с.
5. Панченко А.И. Обеспечение стойкости бетона к физическим воздействиям внешней среды путем управления собственными деформациями: Автореф. дисс. докт. техн. наук. – Ростов-на-Дону, РГСУ. – 1996. – 35 с.
6. Резван И.В. Самоуплотняющийся высокопрочный напрягающий бетон для трубобетонных колонн // Строительные материалы. – 2012. – № 6. – С. 60 - 62.
7. Matusumoto S. Expansive Additive for Cement. CEER (May 1970)