

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФОМИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ НИЗКО- И ВЫСОКООСНОВНЫХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

А.А. Сакович, А.А. Мечай

Белорусский государственный технологический университет

Изучение влияния активных сульфომинеральных добавок (СМД) на процессы гидратации и твердения портландцементов различной основности с целью активизации гидратационных и кристаллизационных процессов является актуальной научной и практической задачей.

Сульфоминеральные добавки получали низкотемпературным обжигом сырьевой смеси, состоящей из фосфогипса, глин различного минералогического состава и мела. СМД представляет собой смесь сульфоалюмината, сульфосиликата кальция, β -кварца, несвязанного ангидрита и аморфного SiO_2 .

Сложность механизма гидратации портландцемента, вызванная наложением различных процессов, обусловила целесообразность исследования индивидуального взаимодействия клинкерных минералов с добавкой.

Установлено, что ускоряющее действие СМД на процессы гидролиза и гидратации клинкерных минералов в различные сроки носит дифференцированный характер. В ранние сроки твердения (3 сут.) минералы по эффекту действия на них СМД (критерий эффективности - предел прочности при сжатии) располагается в ряду $\text{C}_3\text{A} > \beta\text{-C}_2\text{S} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_4\text{AF}$. В 28-ми суточном возрасте ряд имеет следующий вид $\beta\text{-C}_2\text{S} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_4\text{AF} > \text{C}_3\text{A}$.

Взаимодействие СМД с C_3A приводит к образованию камня с плотной структурой и повышенной механической прочностью, что связано с подавлением образования кубических гидроалюминатов кальция состава C_3AH_6 и образованием твердого раствора гексагонального C_4AH_{13} с гидросульфоалюминатом кальция (ГСАК), кристаллы которого армируют начальную структуру твердеющей системы.

При гидратации C_4AF в начальный период времени СМД блокирует гидратационный процесс, хотя существенного снижения прочности в ранние сроки не наблюдается. Это связано с быстрым образованием высоководных гидратов типа ГСАК, что и приводит к замедлению процесса гидролиза C_4AF за счет образования экранирующих пленок на поверхности частиц.

СМД значительно изменяют процесс гидратации β -C₂S и C₃S, что выражается в снижении основности гидросиликатов кальция и присутствии тоберморитоподобного соединения CSH (В). Значительный научный интерес представляет снижение концентрации β -CaSO₄. Это происходит на наш взгляд, за счет внедрения иона SO₄²⁻ в структуру тоберморитового геля CSH с образованием гидросульфосиликата кальция. Установленный факт подтверждает предположение о высокой химической активности нерастворимого ангидрита при гидратации в присутствии фтор-, фосфор- и ищелочесодержащих примесей, имеющихя в СМД. Подобное явление ранее уже было зафиксировано [1], однако в том случае использовался дигидратный фосфогипс.

Дальнейшие исследования процессов гидратации и твердения проводили на цементах изготовленных из клинкера ОАО «Красносельскцемент» (КН=0,89; n=2.13; p=0,96), низкоосновного белитового клинкера (КН=0,78; n=2,85; p=0,85) и СМД оптимального состава. Для сравнения были приготовлены цементы, состоящие из 97 масс.% вышеперечисленных клинкеров и 3 масс.% природного гипсового камня. Физико-механические свойства цементов представлены в таблице.

Таблица. Результаты физико-механических испытаний и свойства цементов

Свойства цементов	Состав цементов, масс. %				
	ПК-97, ПГК-3	ПК-90, СМД-10	БК-97, ПГК-3	БК-90, СМД-10	
Нормальная густота, %	26,0	23,0	25,8	24,6	
Сроки схватывания, час-мин:					
	начало	4-40	3-45	5-50	2-40
конец	6-00	5-20	6-40	3-20	
Равномерность изменения объема	норма	норма	норма	норма	
Предел прочности при изгибе МПа, в возрасте, сутки:	1	1,6	2,9	1,8	2,6
	3	3,6	4,8	3,2	4,1
	28	5,9	6,0	5,2	6,6
Предел прочности при сжатии МПа, в возрасте, сутки:	1	6,2	12,1	6,1	13,1
	3	17,8	30,9	15,9	25,5
	28	47,3	50,7	38,1	53,4
Тонкость помола, остаток на сите 008, %	9,0	9,0	10,0	10,0	
Предел прочности при сжатии после пропаривания, МПа	29,2	39,1	27,5	37,3	

Примечание: ПК - высокоосновной портландцементный клинкер; БК - низкоосновной белитовый клинкер; ПГК - природный гипсовый камень.

Повышение прочности высокоосновного цемента с СМД в ранние сроки, обусловлено наличием в составе продуктов гидратации - высокосульфатной формы ГСАК (этtringита). Причем его количество, определенное расчетными данными, практически постоянно во времени и находится в пределах 4-5 мас.%. Эта величина является оптимальной для быстрого набора прочности цементным камнем, что согласуется с данными Ф.Тейлора, который установил что 5% содержание этtringита является наиболее предпочтительной величиной для быстрого набора прочности цементным камнем [2].

СМД значительно активизирует процессы гидратации белитового цемента. Установлено, что в ее присутствии изменяются условия формирования, структура и состав продуктов новообразований в сторону увеличения количества хорошо закристаллизованных низкоосновных гидросиликатов кальция с различным строением кристаллов типа гиролита, афвиллита, CSH (В), создающих прочный пространственный каркас, причем ускоренная кристаллизация гидросиликатного геля, повышенное количество которого образуется в результате интенсивной пуццоланизации цементного камня аморфным SiO_2 , происходит за счет наличия этtringита и гидросульфосиликата кальция, выполняющих роль центров кристаллизации.

Таким образом, синтезированная СМД выступает в роли активной минеральной добавки, интенсифицирующей процесс гидратации - силикатных фаз, и способствует направленной и упорядоченной кристаллизации продуктов гидратации, что и приводит к получению цементного камня с плотной структурой и повышенной механической прочностью. Комплексное действие СМД позволяет получать на основе рядового портландцементного клинкера быстротвердеющие цементы, а на основе низкоосновного белитового клинкера цементы не уступающие по своим физико-механическим показателям промышленным портландцементам. Их применение которых при изготовлении строительных изделий дает значительную экономию тепловой энергии, затрачиваемой на пропаривание, за счет быстрого темпа набора прочности изделиями и конструкциями и экономичного режима тепло-влажностной обработки.

Бетоны на основе цементов с СМД обеспечивают получение изделий с более высокими строительно-техническими свойствами или не уступающими таковым на серийных цементях: предел прочности при сжатии в 1,5-3 раза более высокий в зависимости от времени твердения, марка по водонепроницаемости W8 (серийного W2), не обнаружили ухудшения морозостойкости, обеспечивали более низкое водопоглощение, не склонны к высолообразованию.

Литература

1. Раденкова-Янева М., Янев И. Активиране на свързващата способност на белитови свързващи вещества с помощта на фосфогипс//Техническа мисъл. - 1985. -22, №3. -С. 73-76.
2. Тейлор Ф. Химия цемента. -М.: Мир, 1996. -510 с.

THE INFLUENCE OF THE SULFURMINERAL ADDITIVES ON THE PROCESSES OF THE HYDRATION AND CURING OF THE LOWLY- AND HIGHLYBASED PORTLAND CEMENTS

A.A. Sakovich, A.A. Mechai

Summary

It was established the mechanism of activation of hydrative processes of portland cement clinker.

It was famed the acceleration of hydration of high-based and low-based calcium silicates and the aluminate constituent of clinker influenced by sulphoaluminate, sulphosilicate and anhydrite.

It was setup the optimal quantity of calcium hydrosulphoaluminate, which determines a high rate of hardening of cement stone at early age.

Key words: cement, clay, phosphogips, hydration, hardening, attringit, strength, concrete.