

УДК 666.949.9

В.В. Шевченко, Г.Н. Коцай

РОЛЬ ДОБАВОК МЕЛКОМОЛОТОГО СТЕКЛА В ПРЕИНДУКЦИОННОМ ПЕРИОДЕ ТВЕРДЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА. ЧАСТЬ II

Варшавская Политехника, Филиал в г. Плоцк, Польша

В первой части статьи [1] речь шла об основных параметрах преиндукционного периода твердения портландцемента и его значения в формировании первичной структурной матрицы цементного камня и участии в этом процессе стеклянных добавок во второй части статьи речь идет о процессе „ложного” схватывания, как второй фазы преиндукционного периода и участии в нем добавок стекла.

Явление „ложного” схватывания (ЛС) считается негативным свойством цемента, поэтому, например, в ASTM предусмотрены стандартные методики испытаний на „ложное” схватывание цементного раствора (С 359-08) и цементного теста (С 451-08).

Явление ЛС в литературе объясняется тем, что при затворении цемента водой триоксид серы из цемента образует с катионами кальция полуводный гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), который гидратируясь, переходит в двухводный гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) провоцируя проявление ЛС. Кроме этого, существует достаточно распространенное мнение, что ЛС связано с образованием полуводного гипса при дегидратации двухводного гипса, добавляемого к клинкеру перед его помолом для увеличения времени схватывания. Объединяет эти два подхода то, что и в том и в другом случае причиной ЛС является гидратация полуводного гипса независимо от происхождения. Однако общепринятое

мнение о природе ЛС легко опровергается тем, что после разрыва образца из цементного теста в виде цилиндра на две части они легко склеиваются между собой после повторного соединения. Если бы причиной ЛС был гипс, то после разрыва его пространственной структуры обе части цилиндра не должны были бы склеиваться. Таким образом, наиболее вероятно, что основным фактором объясняющим ЛС является склеивание зерен цемента С–S–Н – гелем, являющимся продуктом взаимодействия алита и белита с водой затворения [2]. Через 6,5 мин цементное тесто в состоянии ЛС представляет собой гетерогенную систему, состоящую из зерен цемента склеенных С–S–Н – гелем, межмолекулярное взаимодействие в котором можно оценивать работой когезии (W_k). Работа когезии определяется затратами энергии на обратимый изотермический разрыв тела по сечению, равному единице площади. Для определения работы когезии была разработана специаль-

ная методика, суть которой заключалась в том, что образцы цементного теста приклеивались к поверхности полированного стекла и через определенные промежутки времени подвергались отрыву. При этом критерием оценки энергетического состояния С–S–Н – геля служила величина работы когезии W_k , называемая еще когезионной прочностью, рис. 1.

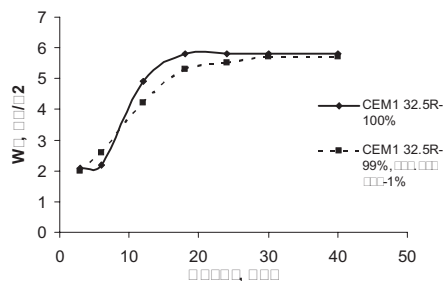


Рис. 1. Зависимость прочности когезии CSH-геля от времени гидратации и содержания в нем добавки 1% порошка зеленого стекла, вводимого вместо цемента

Как видно из рис. 1 прочность когезии резко возрастает, начиная от 6,5 мин, достигая максимального значения через 18–20 мин и далее не изменяется. Это свидетельствует о том, что прочность когезии зависит от продолжительности гидратации цемента в преиндукционном периоде и достигает максимального значения при завершении кинетической фазы реакции в системе цемент/вода.

Таким образом, вопрос влияния мелкомолотого стекла на процесс гидратации цемента сводится к влиянию щелочной составляющей стекла на когезионную прочность С–S–Н – геля. Для подтверждения клеящей роли С–S–Н – геля в „ложном” схватывании цемента, затворение производили различными жидкостями, начиная от инертного по отношению к цементу этилового спирта и заканчивая очень активной вытяжкой из цементного теста (ВЦТ). В качестве добавки использовали зеленое мелкомолотое стекло в количестве 1% вместо цемента при соотношении жидкость/тв. фаза=0,28. Исследовалась зависимость когезионной прочности С–S–Н – геля от

времени на протяжении всего преиндукционного периода, рис. 2. Выбор однопроцентной замены цемента на стекло обусловлен тем, что стеклянная добавка в таком количестве является „активной”, образующей С–S–Н из стекла [4]. Количество добавляемого стекла, превышающее 1%, является мелким наполнителем, негативно влияющем на прочность цементных изделий [3].

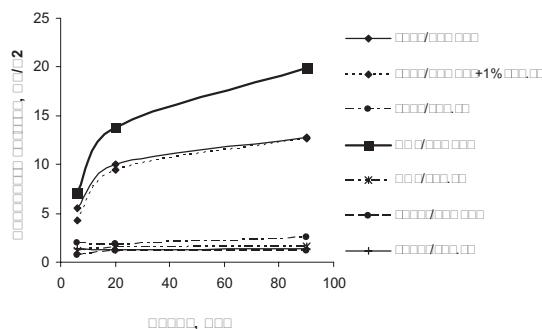


Рис. 2. Зависимость прочности когезии (W_k) различных систем от времени

Результаты, представленные на рис. 2 показывают, что увеличение прочности когезии на протяжении всего преиндукционного периода наблюдается только у образцов содержащих цемент. Это еще раз подтверждает клеящую способность С–S–Н – геля. В случае затворения цемента этиловым спиртом, инертным по отношению к цементу при котором отсутствует явление гидратации и образование С–S–Н – геля, прочность когезии значительно ниже, чем у систем образующих С–S–Н – гель. Однако, если мелкомолотое стекло вводимое вместо цемента практически не влияет на прочность когезии, то затворение цемента ВЦТ дает самые высокие показатели прочности. При этом самая большая скорость роста W_k наблюдается в период от 6 до 20 мин для всех образцов с цементом. Высокая активность ВЦТ, наиболее вероятно, объясняется высоким содержанием сульфатов щелочных металлов. Таким образом, наличие в составе С–S–Н – геля сульфатов натрия и калия образующихся из щелочных компонентов цемента и стекла повышает

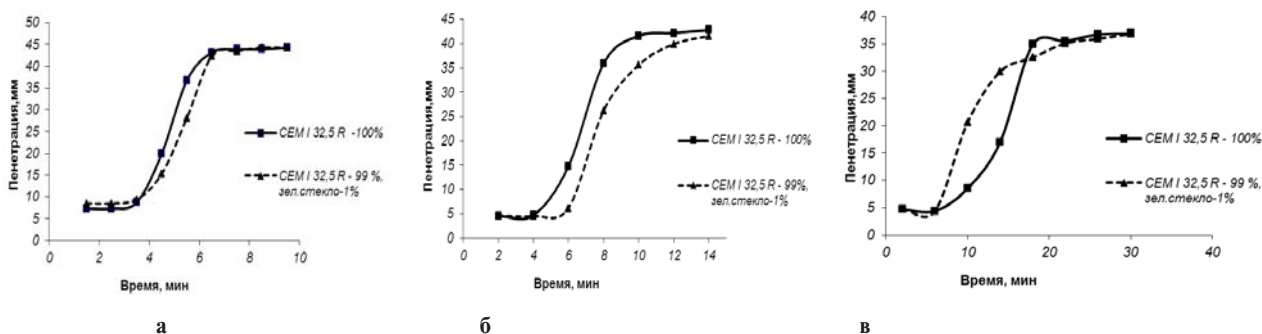


Рис. 3. Кривые „ложного” схватывания при различном водоцементном отношении для образцов с добавкой 1% стекла и без него: а – В/Ц=0,28; в – В/Ц=0,33; с – В/Ц=0,38

прочность когезии C–S–H – геля.

Рост W_k C–S–H – геля на начальном этапе гидратации можно объяснить поликонденсацией, которая, являясь разновидностью проявления межзатомных связей при образовании цепей полимеров, сопровождается выделением побочного продукта, в нашем случае воды, которая принимает участие в диффузионной фазе процесса гидратации в преиндукционном периоде.

Динамику изменения когезионной прочности C–S–H – геля можно наблюдать на зависимости пенетрации от времени для образцов цементного теста с добавкой стекла и без него. Сравнение кривой схватывания контрольного образца и образца со стеклопорошком при его содержании 1% вместо цемента позволяет дать ответ на вопрос о влиянии стеклянной добавки на процесс „ложного” схватывания. Поскольку стандартная методика определения параметров схватывания с использованием аппарата Вика является неприемлимой в связи с большой величиной отношения массы стержня к поперечному сечению иглы (382 г/мм²) и при этом игла свободно проходит через слой цементного теста толщиной 40 мм как раз в период „ложного” схватывания, нами было предложено использовать насадку на конце иглы, которая позволила снизить вышеупомянутое отношение до 15 г/мм², что позволило адекватно фиксировать параметры ЛС. Для определения параметров „ложного” схватывания использовался аппарат „Vikatronik” фирмы MATTEST позволяющий в автоматическом режиме проводить определение в соответствии с европейским стандартом EN 196-3. При этом характер кривой „ложного” схватывания имеет классический вид, характерный для „истинного” схватывания.

Ранее нами было установлено, что мелкомолотое стекло может играть роль активной добавки только в том случае, если его количество не превышает 0,5–1,0% по отношению к массе цемента. При этом важную роль играет водоцементное отношение, чем выше В/Ц, тем большее количество стекла можно вводить вместо цемента [4]. Учитывая важную роль водоцементного отношения нами были проведены исследования зависимости пенетрации цементного теста от времени при различном значении В/Ц и влиянии мелкомолотого стекла на процесс „ложного” схватывания, рис. 3.

Результаты, представленные на рис. 3, позволяют заключить, что увеличение водоцементного отношения способствует увеличению сроков начала и конца схватывания, а также удлиняет его продолжительность. Например, при увеличении водоцементного отношения от 0,28 до 0,38 продолжительность схватывания возрастает

от 3,3 до 12,6 мин для образца без добавок. Введение 1% стекла вместо цемента удлиняет продолжительность схватывания от 3,3 до 23 мин. Таким образом введение мелкомолотого стекла вместо цемента замедляет процесс „ложного” схватывания при увеличении водоцементного отношения.

На основании результатов исследований представленных в частях I и II настоящей статьи можно сделать следующие выводы:

1. Введение мелкомолотого стекла вместо цемента способствует увеличению скорости выделения тепла сразу же после добавления цемента к воде затворения, что может свидетельствовать об образовании C–S–H – геля на поверхности стеклянных зерен.

2. Образование щелочных сульфатов калия и натрия из цемента и стекла блокирует рост рН среды цементного теста, однако улучшает клеящую способность C–S–H – геля.

3. Высокая прочность когезии C–S–H – геля и ее рост на начальном этапе гидратации цементного теста объясняется поликонденсацией геля, а добавление мелкомолотого стекла способствует повышению его плотности за счет образования сульфатов щелочных металлов блокирующих повышение рН в преиндукционном периоде гидратации.

4. Явление „ложного” схватывания в основном связано со склеиванием зерен цемента C–S–H – гелем, обладающим высокой когезионной прочностью.

5. Введение мелкомолотого стекла вместо цемента способствует увеличению продолжительности „ложного” схватывания, особенно при повышении водоцементного отношения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.В., Коцай Г.Н. Роль добавок мелкомолотого стекла в преиндукционном периоде твердения портландцемента. Часть I // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 6. – С.
2. Шевченко В.В. ASR – эффект в стеклах используемых в качестве добавок к портландцементу // *Физика и химия стекла.* – 2012. – Т.38. – № 5.–С.434-441.
3. *Expansion behavior of glass aggregates in different testing for alkali-silica reactivity / Huiying Zhu, Wen Chen, Wej Zhou, Twan A. Byars // Materials and Structures.* – 2009. – Vol.42. – P.485-494.
4. Саницький М.А., Соболь Х.С., Марків Т.Е. Модифіковані композиційні цементи. – Львів: Львівська політехніка, 2010. – 130 с.

Поступила в редакцию 5.07.2012