

ФОРМИРОВАНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРОТИВОМОРОЗНЫМИ ДОБАВКАМИ

Продолжение. Начало в № 1 (79)

Влияние добавок $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_2 и их дозировок на формирование начальной структурной прочности проявляется неоднородно для цементов различного химико-минералогического состава. В большинстве случаев при увеличении количества добавок свыше 5% отмечается снижение интенсивности структурообразования. Для старооскольского ПЦ 400 Д0, как и для добавок хлористых солей, влияние нитрита натрия и нитрата кальция в составе комплексной смеси с сахарозой начинает заметно проявляться только после 10–12 час. твердения, т. е. в период активного образования С–S–Н и СН. Поскольку в этот период количество этtringита изменяется мало, можно предположить, что влияние добавок связано не только с образованием алюминатного каркаса, но и, на более позднем этапе, с образованием тоберморитового геля и кристаллизацией извести. Для старооскольского ПЦ 400 Д0 увеличение количества добавки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ свыше 5% приводит к торможению структурообразования, а увеличение количества добавки NaNO_2 с 2 до 7%, наоборот, приводит к ускорению роста пластической прочности (рис. 1, 2). Подобное явление, возможно, связано с повышением избыточного количества щелочей, образующихся в твердеющей системе в присутствии добавки NaNO_2 в результате обменной реакции. Однако при увеличении количества добавки NaCl до 7% для этого вида цемента не наблюдалось ускорения процесса структурообразования. В связи с этим можно предположить, что различный характер влияния добавок NaCl и NaNO_2 связан не только с образованием в их присутствии щелочей (а именно с влиянием групп OH^-), но также с различными кристаллохимическими особенностями двойных солей, образующихся в присутствии повышенных дозировок добавок, и следовательно, с различной экранирующей способностью и проницаемостью гидратных пленок на зернах вяжущего. Возможно, что объяснением подобного поведения системы в присутствии повышенных дозировок добавок NaCl и NaNO_2 является не только различная проницаемость гидратных пленок гидрохлор-, гидроалюминатов, гидронитриалюминатов кальция, но также различная скорость их образования. Указанные двойные соли в присутствии добавок NaCl и NaNO_2 , в отличие от хлорида и ни-



трата кальция, образуются более медленно, в меньшем количестве и при избытке гидроксида кальция в растворе.

Влияние кальциевых солей с различными катионами (CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) для старооскольского ПЦ 400 Д0 различно. В целом, при содержании добавок в количестве 2% от массы вяжущего ускоряющее действие проявляется в большей степени для хлорида кальция. При увеличении дозировки до 7%, опять-таки, вследствие большей скорости образования и, возможно, большей экранирующей способности гидрохлоралюмината кальция, по сравнению с гидронитриалюминатом кальция, замедляющее действие проявляется в большей степени для добавки CaCl_2 .

Различный характер влияния добавок CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ на раннее структурообразование цементных композиций может быть связан с различной скоростью образования, следовательно, с количеством формирующихся двойных солей и их экранирующей способностью. Как показали рентгенофазовые исследования, добавки, главным образом, оказывают влияние на изменение скорости образования и соотношения гидратных фаз. Если рассматривать механизм действия добавок на формирование ранней структуры и схватывание, то они в первую очередь изменяют соотношение метастабильных гидроалюминатов и C_3AH_6 . Очевидно, что не только катионы добавок, но также и анионы играют важную роль в процессах кристаллизации и перекристаллизации гидратов. Например, анализ фазового состава продуктов гидратации C_4AF с добавками CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ показал, что в присутствии нитрата кальция уже при дозировке 1% значительно снижается интенсивность линий C_3AH_6 и возрастает ин-

тенсивность линий СН по сравнению с составами с добавкой 1% CaCl_2 . Поэтому при увеличении количества $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ до 5–7% возможна не только стабилизация первоначально образующихся гидроалюминатов кальция и снижение количества C_3AH_6 в системе, но и стабилизация этtringита и ГСАК-1 (особенно в присутствии повышенного количества извести).

Для ульяновского ПЦ 400 Д20 наиболее эффективными оказались добавки, содержащие ионы кальция. При увеличении количества добавок свыше 5% также отмечается снижение кинетики структурообразования, но в большей степени для добавок NaCl и NaNO_2 . В целом, для ульяновского цемента с повышенным содержанием алюминатов, но с оптимальным количеством гипса, влияние исследуемых добавок аналогично как и для старооскольского цемента. Очевидно, что в присутствии гипса, достаточного для образования в ранние сроки наиболее термодинамически устойчивых фаз этtringита и моногидросульфалюмината кальция, формирование ранней структурной прочности происходит в большей степени за счет именно этих фаз, и влияние двойных солей гидрохлор-, гидронитро- и гидронитриалюминатов кальция проявляется незначительно.

Для мордовского ПЦ 400 Д20 повышенные дозировки добавок $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, в отличие от NaNO_2 , так же, как и для случая с добавками CaCl_2 и NaCl , приводят к ускорению схватывания. Вполне возможно, что это связано с повышенным содержанием алюминатов в цементе, в присутствии которых формирование первичного каркаса происходит достаточно интенсивно, и экранирующее влияние двойных солей компенсируется образованием устойчивого алюминатного каркаса. Повышенные дозировки добавок NaNO_2 и NaCl для этого вида цемента малоэффективны.

Михайловский ПЦ 400 Д20, в отличие от всех исследованных цементов, характеризуется быстрым схватыванием и интенсивным ростом Рт при отсутствии добавок в период до 8 час. Для этого вида цемента добавки NaCl и NaNO_2 ускоряют схватывание в большей степени, чем добавки CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

В отношении меньшего влияния на раннее структурообразование некоторых видов цементов добавок CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, в отличие от NaCl и NaNO_2 , можно сделать два предположения: либо повышенное

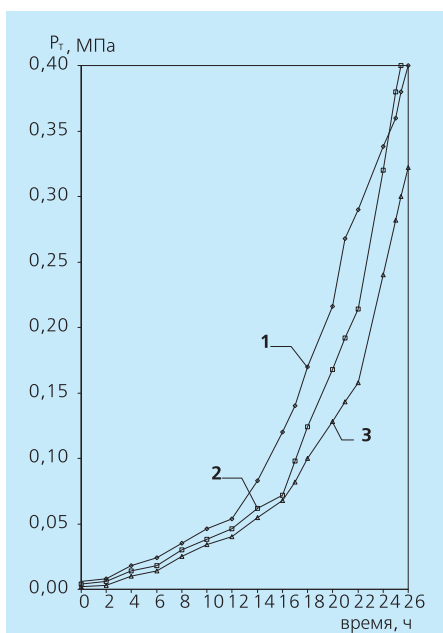


Рис. 1. Изменение пластической прочности цементно-песчаного раствора 1:2, В/Ц = 0,53.

Старооскольский ПЦ 400 Д0:

- 1 – с добавкой сахарозы (0,7%);
- 2 – с добавкой сахарозы + Ca(NO₃)₂ (0,7% + 2%);
- 3 – с добавкой сахарозы + Ca(NO₃)₂ (0,7% + 7%)

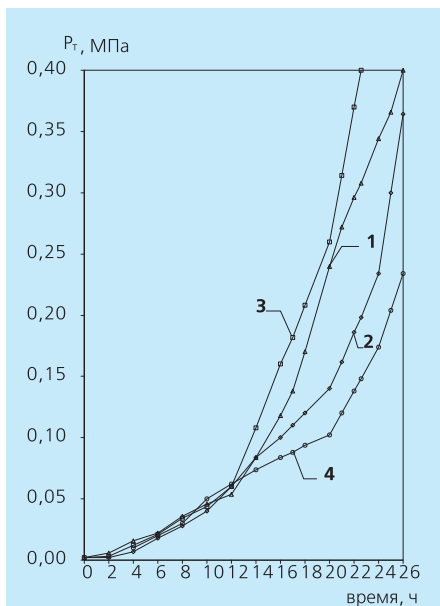


Рис. 2. Изменение пластической прочности цементно-песчаного раствора 1:2, В/Ц = 0,53.

Старооскольский ПЦ 400 Д0:

- 1 – с добавкой сахарозы (0,7%);
- 2 – с добавкой сахарозы + NaNO₂ (0,7% + 5%);
- 3 – с добавкой сахарозы + NaNO₂ (0,7% + 7%);
- 4 – с добавкой сахарозы + NaNO₂ (0,7% + 2%)

количество ионов кальция в системе приводит к снижению эффективности добавок CaCl₂ и Ca(NO₃)₂, либо присутствие большого количества алюминатных фаз в цементе и, очевидно, при дефиците гипса приводит к образованию такого количества гидроалюминатов кальция и двойных солей-гидратов, которое способствует формированию плотных экранирующих пленок на зернах вяжущего. Рассматривая случай подобного, «нетрадиционного» для добавки NaNO₂, в отличие от Ca(NO₃)₂, влияния на раннее схватывание, следует напомнить результаты рентгенофазового анализа C₄AF с добавками NaNO₂ и Ca(NO₃)₂. Установлено, что в присутствии добавки NaNO₂, в отличие от Ca(NO₃)₂, резко возрастает интенсивность линий, относящихся к фазе C₃AH₆. Известно, что эта фаза является продуктом перекристаллизации AFm-фаз и близких к ней по структурным особенностям фаз C₄AH₁₃ и C₄AH₁₉. Поэтому можно предположить,

что в присутствии добавки NaNO₂ в ранние сроки гидратации происходит интенсивное образование метастабильных гидроалюминатов кальция, переходящих с течением времени в наиболее стабильную фазу C₃AH₆. Именно этот факт и может явиться одной из причин столь быстрого образования ранней структуры цементных композиций с добавкой NaNO₂, приготовленных на цементах с повышенным содержанием алюминатных фаз.

С другой стороны, в образцах C₄AF с добавкой NaNO₂ в количестве 1% не обнаружено линий, относящихся к гидронитриалюминату кальция, в то время как в составе с добавкой 1% нитрата кальция идентифицированы 3 линии, относящиеся к гидронитроалюминату кальция состава 3CaO·Al₂O₃·Ca(NO₃)₂·10H₂O. Кроме того, интенсивность линий, относящихся к извести, в присутствии добавки Ca(NO₃)₂ возрастает, и это, в свою очередь, должно было бы

приводить к упрочнению структуры в целом. Однако в присутствии сахаров кристаллизация извести замедляется вследствие влияния адсорбционных процессов, поэтому известь на раннем этапе гидратации, очевидно, не играет существенной роли в процессе формирования общей структурной прочности образцов. Интенсивности линий фазы SAH₁₀ в обоих составах примерно равны и, в целом, выше, чем в контрольном. Однако количество этих линий больше в составе C₄AF с добавкой Ca(NO₃)₂. Это, возможно, является одной из причин существенного повышения прочности образцов C₄AF с добавкой Ca(NO₃)₂ в период твердения до 60 сут. по сравнению с составами с добавкой нитрита натрия.

Как показывают исследования, в большинстве случаев поздняя прочность цементных композиций с добавкой Ca(NO₃)₂ выше, чем с добавкой NaNO₂.

Анализ кинетики раннего структурообразования цементных композиций, приготовленных на вольском сульфатостойком ПЦ 400, показал, что в целом влияние добавок Ca(NO₃)₂ и NaNO₂, как, впрочем, и добавок хлоридов и сульфатов, проявляется в меньшей степени, чем для других видов цемента. В общем случае добавка Ca(NO₃)₂ при дозировках 2 и 7% от массы вяжущего оказалась более эффективной, а увеличение дозировки нитрита натрия приводит, в целом, к снижению интенсивности структурообразования, и только к 24 час. значение R_t приближается к таковому для состава с добавкой NaNO₂ в количестве 2%.

Выполненные исследования показали, что характер влияния ускоряющих добавок при обычных и повышенных дозировках на формирование первичного гидроалюминатного каркаса цементных композиций в значительной степени зависит от состава вяжущего. Механизм их действия в большей степени определяется влиянием на состав, скорость образования и изменение соотношения гидроалюминатов в твердеющей системе и в меньшей степени связан с образованием двойных солей-гидратов. Для большинства исследованных цементов повышенные дозировки добавок (5–7% от массы вяжущего) приводят к снижению ранней структурной прочности гидроалюминатного каркаса цементных систем.

Полученные результаты имеют важное практическое значение при проектировании составов комплексных добавок и составов цементных материалов с ускорителями твердения, а также при оценке влияния добавок на процессы схватывания и твердения растворов и бетонов с повышенными дозировками добавок при зимнем бетонировании.

О. В. ТАРАКАНОВ, д. т. н., профессор, декан факультета «Управление территориями»,
Е. О. ТАРАКАНОВА, студентка. ПГУАС

