

ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТА НАТРИЯ НА ПРОЦЕСС ТВЕРДЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КОМПОЗИТА

П.В. Куляев, А.В. Бровкин, Р.З. Цыбина, А.В. Гавриленко
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Куляев П.В., Бровкин А.В.,
Цыбина Р.З., Гавриленко А.В., 2020

Аннотация. Статья освещает ряд химических превращений при гидратации портландцемента, модифицированного карбонатом натрия. Избыток ионов CO_3 замедляют развитие портландита (гидроксида кальция) и обеспечивают интенсивный рост кристаллов карбоната кальция (кальцита) в гидратированном цементе, особенно в первые сутки твердения. Показано, что при этом наблюдаются различия в прочности между затвердевшей портландцементной смесью без добавления и с добавлением Na_2CO_3 . Сода модифицирует порядок вступления в реакцию гидратации клинкерных компонентов портландцемента. С некоторым повышением содержания ее в составе смеси наблюдается прирост кубиковой прочности образцов, твердеющих в сухих условиях.

Ключевые слова: карбонат натрия, гидратация, кубиковая прочность.

DOI: 10.46573/2658-7459-2020-4-98-103

ВВЕДЕНИЕ

В процессе гидратации портландцемента, модифицированного содой, высокая конверсия непрореагировавших клинкерных минералов до продуктов гидратации в цементно-содовой суспензии происходит в течение первых суток. Спустя сутки конверсия клинкерных минералов в гидратную фазу снижается и повышается относительное содержание кальцита. Вследствие этого наблюдаются различия в прочности между затвердевшей портландцементной смесью без добавления и с добавлением Na_2CO_3 . Снижение ранней прочности при сжатии цемента с добавкой Na_2CO_3 по сравнению с обычным портландцементом обусловлены потерей связующей способности из-за преимущественного образования CaCO_3 при ранней стадии гидратации цемента и последующего роста кристаллов CaCO_3 вследствие постепенной карбонизации. В этом отношении более высокий объем незатронутых влиянием CO_2 продуктов процесса гидратации повышает прочность на сжатие.

Для того чтобы полнее оценить химизм гидратации портландцемента, необходимо учитывать процессы гидратации всех компонентов клинкера. Трехкальциевый силикат (C_3S) является основным цементирующим веществом портландцемента. Его реакция гидратации представлена уравнением



или в номенклатуре клинкера



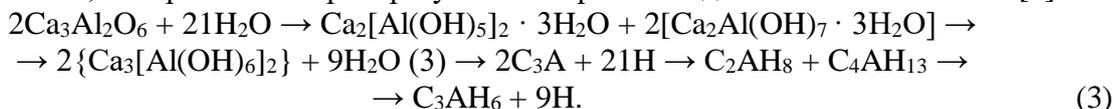
Образующиеся продукты представляют собой гидрат силиката кальция, известный как С-S-H и гидроксид кальция. Формула для С-S-H дает очень грубое приближение, так как при этом образуется еще одна разновидность С-S-H во время реакции гидратации.

Двухкальциевый силикат ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) гидратируется гораздо медленнее, чем C_3S , образуя аналогичный подтип С-S-H и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

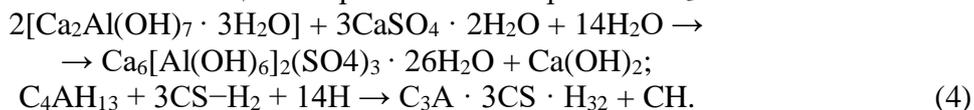


Что касается гидратации C_3S , то формула, приведенная для $C-S-H$, является также аппроксимативной. Гидратированный C_3S является основной вклад в раннюю прочность на сжатие, тогда как $\beta-C_2S$ способствует росту долгосрочной прочности на сжатие. Меньше гидроксида кальция образуется при гидратации $\beta-C_2S$, чем C_3S , что имеет определенные преимущества для развития прочности.

Трехкальциевый алюминат (C_3A) очень быстро гидратируется с формированием C_2AH_8 и C_4AH_{13} , которые затем преобразуются со временем до стабильного C_3AH_6 [1]:

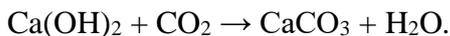


Данные превращения сразу следуют за реакцией между сульфатом кальция в растворе и гидрат-алюминатом кальция с образованием эттрингита $C_3A \cdot 3CS$:



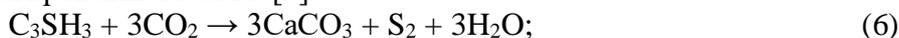
Алюмоферрит кальция представляет собой твердый раствор внутри системы $C_2A - C_2F$, состав которой в портландцементе приближается к C_4AF . Гидратация C_4AF очень похожа на таковую C_3A . Реакция протекает медленнее, чем для C_3A , но увеличивается с ростом отношения A/F . C_3A и C_4AF вносят незначительный вклад в прочность портландцементного композита.

Все указывает на то, что углекислый газ реагирует главным образом с гидроксидом кальция до образования карбоната кальция. Другие продукты гидратации реагируют только при определенных условиях [2]. Но химические реакции, характеризующие карбонизацию, выглядят следующим образом:



(5)

Эта экзотермическая реакция и сопровождается выделением тепла порядка 2 306 Дж на грамм прореагировавшего CaO [3]:



Часть бикарбоната кальция вымывается, но часть в растворе вступает в соединение с $Ca(OH)_2$ до образования карбоната кальция:



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В Тверском государственном техническом университете был проведен тест на влияние соды на механические характеристики портландцементного композита. Девять бетонных кубиков размером $2 \times 2 \times 2$ см были протестированы на сжатие. В опытах были использованы портландцемент (СЕМ I 42.5) и беспримесный карбонат натрия Na_2CO_3 . Соотношение цемента и Na_2CO_3 составляло 100 % / 0 % (3 контрольных куба, принято среднеарифметическое значение), 100 % / 3 % (3 куба) и 100 % / 4,5 % (3 куба) по весу, а водоцементное отношение составляло 0,35. Образцы хранились 24 ч в естественных условиях, при температуре 20 °С и влажности 100 %. Образцы подвергались сжатию на испытательном стенде ИП- 1000 в возрасте 28 сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Данные в таблице показывают, что сода не только негативно влияет на прочность портландцементного раствора, через катион карбонизируя раствор, но в сухих условиях способна несколько повышать ее значение. Это объясняется анион-связыванием, в гидратных фазах и среднесрочном периоде, портландита и высвобождением внутренней энергии на кратковременное поддержание основной линии набора прочности при твердении – гидратации алита. Этот процесс нестабилен и в долгосрочном периоде

положительный эффект утрачивает силу. Важным аспектом при этих превращениях является роль воды в механизмах реакции гидратации.

Результаты экспериментальных испытаний

Образцы	Прочность на сжатие при хранении в состоянии, МПа	
	Водонасыщ.	Сухом
Контрольные	16,4	10,2
С 3 % Na ₂ CO ₃	13,4	8,7
С 4,5 % Na ₂ CO ₃	11,3	9,2

При смешивании с водой портландцемент претерпевает пятиступенчатое последовательное изменение микроструктуры с формированием в процессе схватывания и твердения следующих превращений:

быстрая реакция с переходом ионов Ca²⁺ в раствор;

период «покоя», определяемый медленным повышением содержания катионов Ca²⁺ с их концентрацией вплоть до пересыщения раствора;

быстрый процесс, характеризующийся образованием островков C-S-H и кристаллизацией Ca(OH)₂;

период замедления, являющийся следствием образования гидратных фазовых слоев; диффузионный процесс гидратации с уменьшением количества Ca(OH)₂ и увеличением образования карбонатов, в противоположность таковым в контрольном составе;

свободные Ca²⁺ и CO₃ ионы преимущественно вступают в реакцию в пересыщенном состоянии.

Отмечается заметное ускорение образования CaCO₃ в растворах с содержанием Na₂CO₃ на ранних стадиях гидратации. Содержание продуктов карбонизации замечено меньше всего в контрольном замесе. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что содержащиеся в цементном тесте CaCO₃ интенсивнее всего отверждаются при температуре 20 °С и 60 % влажности воздуха.

Все указывает на наличие двух отчетливых стадий в ходе реакции гидратации цементных смесей с добавкой Na₂CO₃. Первый касается образования гелеобразных сгустков продуктов гидратации с последующим микрокристаллическим образованием частиц Ca(OH)₂. Высокоизвестковые продукты реакции процесса гидратации нестабильны по отношению к своему базисному составу из-за избытка CO₂ в воздухе и быстро превращаются в кальцит. Этот процесс длится очень интенсивно в пределах первых суток гидратации, а затем замедляется к 28-му дню твердения.

На второй стадии процесса гидратации карбонизация инициируется избытком анионов CO₃ и в начале гидратации цементных паст с Na₂CO₃ происходит более интенсивный процесс образования CaCO₃.

В растворе, модифицированном Na₂CO₃, на ранней стадии гидратация происходит прогрессирующее образование кристаллов CaCO₃ на единицу объема гидратированной цементной смеси, способной постепенно вступать в реакцию с атмосферным углекислым газом CO₂. Скорость реакции карбонизации и объем образующихся продуктов карбонизации выше в цементных растворах, модифицированных Na₂CO₃ по сравнению с контрольным замесом без соды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Более низкий уровень карбонизации происходит в цементных растворах, твердеющих на влажном воздухе. Такие растворы менее восприимчивы к последствиям самого процесса по сравнению с растворами, подвергающимися воздействию сухого воздуха.

2. Скорость карбонизации раствора, модифицированного Na₂CO₃, постепенно нарастает, и каждый временной переходный интервал этого роста обусловлен

переизбытком ионов CO_3 в составе смеси на ранней стадии развития гидратация по отношению к контрольному составу. Разрушительное действие карбонизации проявляется снижением прочности на сжатие, повышенной общей пористостью в модифицированном Na_2CO_3 составе.

3. Механизм реакции карбонизации цементных растворов, модифицированных Na_2CO_3 , должен быть выделен в два отдельных этапа. Первый – это стадия, связанная с преимущественным формированием продуктов процесса гидратации, которые являются неустойчивыми по отношению к своему окружению и быстро переходят в карбонатную фазу. Этот этап длится 28 дней, но решающее значение имеют первые 24 ч. Вторая стадия характеризуется потерей смесью способности связывания за счет постепенной карбонизации. Скорость снижения прочности и модуля упругости для цементных паст с содержанием Na_2CO_3 гораздо больше в каждый момент сухого или влажного процесса твердения.

4. Сода не только негативно влияет на прочность портландцементного раствора, через катион карбонизируя раствор, но в сухих условиях на определенных интервалах времени твердения способна несколько повышать ее значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бэнстед Дж. Критические обзоры и тематические исследования по производству, контролю качества, оптимизации и использованию в строительстве модифицированных портландцементов / под ред. С.Н. Гоша. 1989. С. 308–343.
2. Сурьяванский А.К., Свами. Н. Успехи цементных исследований. 1997. № 9. С. 35.
3. Ричардсон М. Карбонизация железобетона: ее причины и управление. Лондон: CITIS Ltd., 1988. С. 125.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КУЛЯЕВ Павел Викторович – канд. техн. наук, доцент кафедры конструкций и сооружений, инженерно-строительный факультет, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22. E-mail: p.kuliaev@yandex.ru

БРОВКИН Андрей Викторович – доцент кафедры конструкций и сооружений, инженерно-строительный факультет, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22. E-mail: a.brovkin82@gmail.com

ЦЫБИНА Раиса Захаровна – ст. преподаватель кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22. E-mail: zubina-rz@mail.ru

ГАВРИЛЕНКО Алексей Владимирович – ассистент кафедры конструкций и сооружений, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22. E-mail: gawaw@mail.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Куляев П.В., Бровкин А.В., Цыбина Р.З., Гавриленко А.В. Влияние карбоната натрия на процесс твердения портландцементного композита // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2020. № 4 (8). С. 98–103.

EFFECT OF SODIUM CARBONATE ON THE HARDENING PROCESS OF THE PORTLAND CEMENT COMPOSITE

P.V. Kulyaev, A.V. Brovkin, R. Z. Tsybina, A.V. Gavrilenko
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. The article enlightens a number of chemical transformations during hydration of Portland cement blended with sodium carbonate. Excess of ions CO_3 in solution slows down the development of portlandite (calcium hydroxide) and provide intensive growth of calcium carbonate (calcite) crystals in hydrated cement, especially during the first day of hardening. It is shown that there are differences in strength between the solidified Portland cement mixture without and with the addition of Na_2CO_3 . Soda modifies the procedure for the entry into the hydration reaction of the clinker components of the cement. With a certain increase in its content in the mixture, a slight increase in cubic strength for the dry-hardening specimens is also observed.

Keywords: sodium carbonate, hydration, cubic strength.

REFERENCES

1. Bensted J. Critical reviews and case studies on manufacturing, quality control, optimisation and use / edited by S.N. Ghosh. 1989, pp. 308–343.
2. Suryavanski A.K., Swamy R.N. Advances in cement research. 1997. № 9, pp. 35.
3. Richardson M. Carbonation of reinforced concrete: its causes and management. London: CITIS ltd., 1988. P. 125.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

KULIAEV Pavel Victorovitch – Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Department of Structures and Constructions, Tver State Technical University, 22, embankment of Af. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: p.kuliaev@yandex.ru

BROVKIN Andrey Victorovich – Associate Professor of the Department of Structures and Constructions, Tver State Technical University, 22, embankment of Af. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: a.brovkin82@gmail.com

TSYBINA Raisa Zakharovna – Lecturer in the Department of Structures and Constructions, Tver State Technical University, 22, embankment of Af. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: zubina-rz@mail.ru

GAVRILENKO Alexey Vladimirovich – Assistant of the Department of Structures and Constructions, Tver State Technical University, 22, embankment of Af. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: gawaw@mail.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Kulyaev P.V., Brovkin A.V., Tsybina R. Z., Gavrilenko A.V. Effect of sodium carbonate on the hardening process of the portland cement composite // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2020. No. 4 (8), pp. 98–103.