УДК 666.9

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ С ЗАПОЛНИТЕЛЯМИ

Толыпина Н.М.

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Белгород, e-mail: tolypina.n@yandex.ru

Усиление сцепления заполнителей с цементной матрицей бетона может быть обеспечено за счет химического и физического срастания поверхностных слоев заполнителя с цементной матрицей бетона. Предложена классификация активных заполнителей, которые взаимодействуют с цементной матрицей по тем или иным механизмам, что уменьшает проницаемость контактного слоя, способствует увеличению силы отрыва цементного камня от заполнителя и росту долговечности изделий, что является теоретической основой для выбора заполнителя в зависимости от характера агрессивной среды. Установлены закономерности формирования состава гидратных фаз, осаждающихся в контактной зоне цементная матрица – заполнитель, в зависимости от электроповерхностных свойств заполнителя. На основе выполненных термодинамических расчетов произведено ранжирование сродства поверхностных слоев кислых силикатных заполнителей к $Ca(OH)_2$, содержащимся в поровой жидкости бетонов.

Ключевые слова: активные заполнители, бетон, цементная матрица, контактная зона, гидратные фазы

TO THE PROBLEM OF INTERACTION OF CEMENT MATRIX AND FILLER

Tolypina N.M.

Belgorod State Technological University of V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: tolypina.n@yandex.ru

Strengthening of coupling of fillers with a cement matrix of concrete can be provided due to chemical and physical accretion of blankets of filler with a cement matrix of concrete. Classification of active fillers which interact with a cement matrix on these or those mechanisms that reduces permeability of a contact layer is offered, promotes increase in force of a separation of a cement stone from filler and to growth of durability of products. Consistent patterns of formation of structure of the hydrate phases which are besieged in a contact zone a cement matrix filler depending on electrosuperficial properties of filler are determined. On the basis of the executed thermodynamic calculations ranging of affinity of blankets of sour silicate fillers to $Ca(OH)_2$, contained in steam liquid of concrete is made.

Keywords: active fillers, concrete, cement matrix, contact zone, hydrate phases

Взаимодействие между заполнителем и цементной матрицей бетона основано на механических явлениях, химическом взаимодействии, явлении эпитаксии [2]. Многие вопросы в этой области исследований до сих пор еще не выяснены. Согласно исследованиям известного специалиста по коллоидной химии и поверхностных явлений академика Б.В. Дерягина [6] адгезия и сцепление разнородных и однородных тел сплошной структуры поверхности обусловлена донорно-акцепторным взаимодействием между ионами, молекулами и диполями. Наиболее прочные связи между однородными и разнородными телами возникают в тех случаях, когда образуются химические связи типа Ca–O, Mg–O, Si–O и т.д. В тех случаях, когда наблюдается ион-дипольное, диполь-дипольное и дисперсионное взаимодействие, в изложенном порядке сила связи уменьшается пропорционально их энергии связи (разрыва) [5]. Б.В. Дерягиным показано, что при отрыве слипшихся поверхностей происходит разрыв химических либо донорно-акцепторных связей. При этом одна из поверхностей приобретает положительный знак заряда, другая – отрицательный, что сопровождается электромагнитным излучением, вплоть до появления рентгеновских лучей. Статья посвящена применению наработок школы академика Б.В. Дерягина к сцеплению между заполнителем и цементным камнем, в основе которого лежат процессы склеивания и прилипания, обусловленные межмолекулярными, электроповерхностными и механическими силами взаимодействия.

Цель работы – исследовать влияние заполнителей на формирование гидратных фаз в переходной зоне цементная матрица – заполнитель в зависимости от их электроповерхностных свойств и химической активности.

Основная часть

Контактная зона между цементной матрицей и заполнителем в тяжелых бетонах обычного состава является каналом, по которому вглубь изделий проникают агрессивные агенты: газы, ионы SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Cl^- и т.д. Усилить сцепление можно за счет обеспечения химического и физического срастания поверхностных слоев заполнителя с цементной матрицей бетона. В связи с этим одним из эффективных способов повышения долговечности бетонов является

использование активных заполнителей, которые, взаимодействуя с цементной матрицей, тем самым уменьшают проводимость контактной зоны для агрессивных компонентов внешней среды.

На основе анализа экспериментальных данных выделено две группы активных заполнителей по механизму их взаимодействия с цементной матрицей бетона.

I тип – химически активные заполнители, которые уже в нормальных условиях реагируют с $Ca(OH)_2$, содержащимся в капиллярно-пористой среде изделий, с образованием гидросиликатов кальция, что сопровождается срастанием заполнителей и цементной матрицы и полной ликвидацией зазоров между ними. К ним относятся заполнители из доменного гранулированного и топливного шлаков, глиежа, перлита, нефелинсодержащих пород и др.

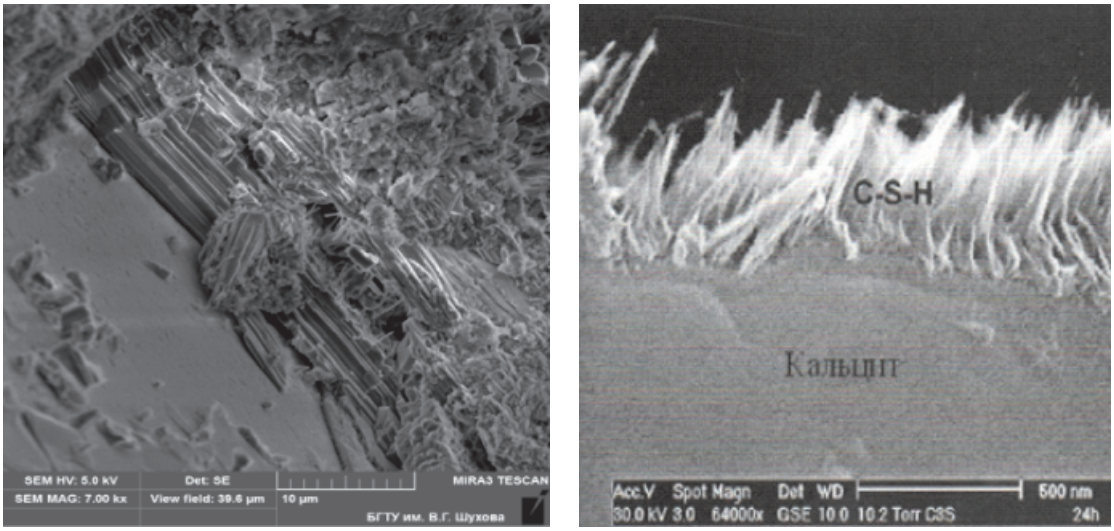
II тип активных заполнителей характеризуется повышенной пористостью поверхностных слоев. Благодаря этому на ранних стадиях твердения бетона происходит проникновение наиболее дисперсных фракций вяжущего на глубину по крайней мере десятков микрометров, внутрь заполнителя и образование дополнительных связей цементной матрицы бетона с поверхностью последнего. Это существенно уменьшает проницаемость контактного слоя и способствует усилению сцепления, увеличению силы отрыва цементного камня от заполнителя и росту долговечности изделий. К числу таких заполнителей относятся керамзит, разновидности известняка с повышенной пористостью, бетонный лом и др. Эффективность активных заполнителей II типа меньше, чем I, однако они более доступны.

Традиционные заполнители в зависимости от минерального состава оказывают влияние на структурообразование цементного камня. В контактной зоне цементной матрицы бетона с заполнителями кислого состава (кварцитопесчаник, гранит, кварцевый песок) происходит формирование гидратных соединений, представленных портландитом, гидроалюминатными фазами (рис. 1), что подтверждается исследованиями [9, 10]. Нами показано, что особенность осаждения гидратных фаз на поверхности заполнителя обусловлена электроповерхностными явлениями. Так, в контактной зоне заполнителей кислого состава (кварцевый песок, кварцитопесчаник, гранит) с преобладающим отрицательным поверхностным зарядом происходит осаждение гидратных соединений, имеющих преимущественно положительный заряд поверхности: $Ca(OH)_2$, гидроалюминатные фазы. Тогда как у заполнителя с преобладанием положительно заряженных активных центров: мрамор, известняк – в поверхностной зоне формируется в основном слой отрицательно заряженных гидратных фаз – гидросиликатов кальция. Эти соображения подтверждаются авторскими и опубликованными в литературе экспериментальными данными (рисунок).

Из изложенного следует ряд выводов, имеющих практическое значение. Бетоны на заполнителе с положительно заряженными активными центрами (мрамор, известняк и т.п.), где переходная зона содержит преимущественно гидросиликаты кальция, несущие отрицательный заряд поверхности, будут иметь повышенную стойкость в условиях коррозии выщелачивания, сульфатной, но их не следует применять в условиях воздействия газообразного CO_2. Повышенная стойкость таких бетонов в условиях коррозии выщелачивания обусловлена тем, что отрицательно заряженные слои гидросиликатов кальция и кремнекислоты будут тормозить вынос ионов кальция в окружающую среду. При кислотной агрессии в слое из гидросиликатов кальция будет образовываться кольматант из кремнекислоты, в отличие от слоя портландита. И наоборот, если заполнитель гранит либо кварцитопесчаник, то в контактной зоне кристаллизуется в основном портландит. При этом повышается коррозионная стойкость в растворах солей магния, атмосферостойкость (замораживание-оттаивание, действие углекислого газа). При воздействии газообразного CO_2 наличие в переходном слое портландита создаст благоприятные условия для создания более плотного малопроницаемого слоя, чем гидросиликаты кальция. Однако в процессе взаимодействия с агрессивной средой гидроксид кальция, наросший на поверхности заполнителя, может растворяться, что приводит к появлению сквозных каналов большого поперечного сечения, что может усугубить коррозионные процессы.

Использование предложенной выше классификации позволяет вести научно обоснованное использование заполнителей, в зависимости от их электроповерхностных свойств и типа агрессивной среды, которые контактируют с изделиями на основе портландцемента.

В книге [7] показано, что заполнители, в зависимости от фазового состава и генезиса, оказывают различное влияние на процессы структурообразования бетона. Большинство горных пород и, соответственно, заполнителей из них проявляют различную реакционную способность по отношению к цементному камню.



а б

Кристаллизация портландита на поверхности контакта кварцевого песка (а), кальцита [3] (б) с цементным камнем

Известно, что жидкая фаза щелочной матрицы бетона содержит близкий к насыщенному раствор гидроксида кальция с pH среды 12–12,5. Кварцевый песок, полевые шпаты, нефелин и другие техногенные минералы кислого состава, входящие в состав различных пород и шлаков, которые являются компонентами мелкого и крупного заполнителя бетонов, в такой высокощелочной среде подвергаются активации в той или иной степени. При их взаимодействии с гидроксидом кальция, входящим в состав жидкой фазы бетона, образуются гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, которые в той или иной степени усиливают сцепление в контактной зоне бетона. Это в условиях химической агрессии способствует кальматации контактной зоны между заполнителем и цементной матрицей бетона, повышая долговечность последнего.

При сопоставлении сравнительной активности взаимодействия различных минералов с гидроксидом кальция необходимо принимать во внимание правило кислотно-основных взаимодействий Соболева – Пирсона, которое гласит, что сильные основания наиболее активно взаимодействуют с сильными кислотами, а слабые основания – со слабыми кислотами.

В ряду кварц (тридимит, кристобалит, стекловидные разновидности) – полевые шпаты – нефелин – слюда наиболее активны по отношению к $Ca(OH)_2$ кварц и его полиморфные разновидности. В связи с этим кварц взаимодействует с гидроксидом кальция, в результате чего на его поверхности образуется очень тонкий прерывистый слой гидросиликатной связки, соединяющий заполнитель с цементной матрицей бетона. В работе [1] показано, что с повышением основности силикатов, SiO_3^{2-} алюминатов и алюмоферритов их гидратационная активность резко возрастает, а соли активнее реагируют с H_2O и $Ca(OH)_2$, чем ангидриты кислот. Из этого соображения следует, что самой большой активностью в данном ряду обладает нефелин.

Взаимодействие $Ca(OH)_2$ с различными минералами может быть рассчитано по различным схемам. При выборе последней исходили из того, что первичной стадией гидратации силикатов с конденсированными анионами и другими является их деполимеризация путем присоединения гидроксильных групп по месту разрыва связей

Si–O–Si–. Этот процесс на начальной стадии находится под кинетическим контролем и может быть исследован методами химической термодинамики [8]. Очень важен и сложен вопрос о критериях оценки сравнительной активности различных соединений по результатам термодинамических расчетов. Нами приняты в качестве критериев сравнительной интенсивности взаимодействия силикатов с другими веществами, в частности с гидроксильной группой, активности кремнекислородных и алюмокислородных ионов в жидкой фазе.

Ниже излагаются результаты расчетов при 25 °C. Исходные данные для расчетов взяты из [4] и других источников.

β-кварц:

$$SiO_2 + 2OH^- = H_2SiO_4^{2-}.$$

$$\left[H_2SiO_4^{2-}\right] = 1{,}15 \cdot 10^{-3} = 1{,}15 \text{ ммоль / л} = 68{,}9 SiO_2 \text{ мг / л}.$$

Это значение удовлетворительно согласуется с данными, приведенными в [7], если учесть, что полученная нами величина активности иона *a* меньше, чем его концентрация С, связанные между собой соотношением $c = a/f$, где $f < 1$.

Альбит:

$$NaAlSi_3O_8 + 6OH^- + 2H_2O = Na^+ + Al(OH)_4^- + 3H_2SiO_4^{2-};$$

$$\left[H_2SiO_4^{2-}\right] = 5{,}37 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л} = 20{,}8 \text{ мг / л } SiO_2;$$

$$\left[Al(OH)_4^-\right] = 11{,}2 \text{ мг/л } Al_2O_3.$$

Согласно данным [4], растворимость альбита равна 21 мг/л, что хорошо согласуется с рассчитанной нами величиной.

Микроклин:

$$KAlSi_3O_8 + 6OH^- + 2H_2O = K^+ + Al(OH)_4^- + 3H_2SiO_4^{2-};$$

$$\left[H_2SiO_4^{2-}\right] = 4{,}47 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л} = 26{,}8 \text{ мг / л } SiO_2;$$

$$\left[Al(OH)_4^-\right] = \frac{1}{3} \cdot \left[H_2SiO_4^{2-}\right] = 4{,}47 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{3} = 1{,}49 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л} = 15 \text{ мг / л } Al_2O_3.$$

Анортит:

$$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4OH^- + 4H_2O = Ca_{(p)}^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 2H_2SiO_4^{2-};$$

$$\left[H_2SiO_4^{2-}\right] = 4{,}17 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль / л} = 2{,}5 \text{ мг / л } SiO_2;$$

$$\left[Al(OH)_4^-\right] = \left[H_2SiO_4^{2-}\right] = 0{,}17 \text{ ммоль / л} = 17{,}37 \text{ мг / л } Al_2O_3.$$

Нефелин:

$$NaAlSiO_4 + 2OH^- + 2H_2O = Na^+ + Al(OH)_4^- + H_2SiO_4^{2-};$$

$$\left[H_2SiO_4^{2-}\right] = 1500 \text{ мг / л } SiO_2;$$

$$\left[Al(OH)_4^-\right] = \left[H_2SiO_4^{2-}\right] = 2{,}5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л } = 2500 \text{ мг / л } Al_2O_3.$$

β-Волластонит:

$$\beta\text{-}CaSiO_3 + H_2O = Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-};$$

$$\left[H_2SiO_4^{2-}\right] = 5{,}13 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л} \approx 3 \text{ мг / л } SiO_2.$$

Волластонит стеклообразный $CaSiO_{3(ст.)}$ – компонент гранулированных доменных и электротермофосфорных шлаков:

$$CaSiO_3 (\text{стекло}) + H_2O = Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-};$$

$$\left[H_2SiO_4^{2-}\right] = 1{,}15 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л} = 690 \text{ мг / л } SiO_2.$$

Полученные результаты расчетов удовлетворительно согласуются с данными, приведенными в работе [4], но сильно отличаются от данных [7] в меньшую сторону на два порядка.

При сравнении результатов термодинамических расчетов с экспериментальными данными по растворимости различных соединений в щелочной среде, в частности насыщенном растворе гидроксида кальция, нужно иметь в виду, что первые дают величины активности ионов, а экспериментальные определяют их равновесную растворимость. Экспериментальные данные больше расчетных на 10–15%, в зависимости от количественного состава ионов в жидкой фазе. Однако мы не производим пересчет активности на концентрацию компонентов,

так как именно активность характеризует интенсивность химических реакций.

Итак, предлагается следующий ряд сравнительной активности различных соединений как компонентов заполнителей бетонов: нефелин > стеклообразный волластонит > карц > микроклин > альбит > анортит > кристаллический волластонит.

Этот ряд в целом согласуется с экспериментальными данными по влиянию заполнителей различного состава на коррозионную стойкость бетонов.

На основе проведенного теоретического расчета активности взаимодействия кварца и некоторых силикатов, входящих в состав заполнителей бетона, с $Ca(OH)_2$ при комнатной температуре получены результаты, которые согласуются с экспериментальными данными.

Выводы

Предложена классификация активных заполнителей по характеру сил взаимодействия между ними и цементной матрицей бетона, что является теоретической основой для выбора заполнителя в зависимости от характера агрессивной среды. Установлены закономерности формирования состава контактной зоны в зависимости от электроповерхностных свойств заполнителя и ее влияние на процессы взаимодействия бетона с агрессивной средой, что позволяет делать обоснованный выбор заполнителей в зависимости от состава вяжущего и агрессивных сред, которые контактируют с данными изделиями и конструкциями. Если на поверхности зерен заполнителя преобладают отрицательно заряженные активные центры (кварцевый песок, гранит, кварцитопесчаник), то в контактной зоне кристаллизуется преимущественно портландит. На поверхности зерен заполнителя с преобладанием положительно заряженных активных центров (мрамор, некоторые виды известняка) осаждаются в основном частицы гидросиликата кальция (CSH). По-видимому, в связи с этим электроповерхностные свойства заполнителей влияют на коррозионную стойкость бетонов в различных агрессивных средах.

Произведено ранжирование сродства поверхностных слоев кислых силикатных заполнителей к $Ca(OH)_2$, содержащимся в поровой жидкости бетонов. Использование этих данных позволяет прогнозировать степень химической активности заполнителей по отношению к цементной матрице бетона. Расчеты показали, что высокой активностью отличается нефелин и стеклообразный волластонит. Породы и техногенные продукты, содержащие эти минералы, представляют практический интерес как активные заполнители.

Список литературы

1. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И Бабушкин, Г.М Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян; под ред. О.П. Мчедлов-Петросяна. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 406 с.

2. Бернштейн Ю. Исследование взаимодействия гидратных новообразований цементного камня с заполнителями: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: МХТИ им. Менделеева, 1971. – 25 с.

3. Брыков А.С. Химия силикатных и кремнеземсодержащих вяжущих материалов: учебное пособие. – СПб.: СПбГТИ, 2011. – 147 с.

4. Волженский А.В. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов / А.В. Волженский, И.А. Иванов, Б.И. Виноградов.– М.: Стройиздат, 1984. – 255 с.

5. Даниэльс Ф. Физическая химия / под ред. К.В. Топчиевой / Ф. Даниэльс, Р. Олберти. – М.: Мир, 1978. – 646 с.

6. Дерягин Б.В. Адгезия. Исследования в области прилипания и клеящего действия / Б.В. Дерягин, Н.А. Кротова. – М.: Изд-во АН СССР, 1949. – 256 с.

7. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.

8. Рахимбаев Ш.М. Термодинамика процесса коррозии / Ш.М. Рахимбаев, М.И. Павлов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2005. – № 9. – С. 189–191.

9. Штарк Й. Гидратация цемента и микроструктура бетона // Цемент и его применение. – 2011. – № март-апрель. – С. 90–94.

10. Hanehara Sh. Chichibu onoda kenkyu hokoku / Sh. Hanehara, H. Hirao, H. Uchikawa // J. Res. Chichibu onoda Cem. Corp. – 1996. – 47, № 130. – P. 38–43.