

17. Use of wollastonite in the removal of Ni(II) from aqueous solutions / Y. C. Sharma, G. S. Gupta, G. Prasad [et al.] // Water, Air, and Soil Pollution. – 1990. – Vol. 49. – P. 69–79.
18. Shrivastava O. P., Glasser F. P. Ion-exchange properties of 11 Å tobermorite // Reactivity of Solids. – 1986. – Vol. 2. – P. 261–268.
19. Reactions of some calcium silicates with metal cations / S. Komarneni, E. Breval, D. M. Roy [et al.] // Cement and Concrete Research. – 1988. – Vol. 18. – P. 204–220.
20. Komarneni S., Roy R., Roy D. M. Pseudomorphism in xonotlite and tobermorite with Co^{2+} and Ni^{2+} exchange for Ca^{2+} at 25 °C // Cement and Concrete Research. – 1986. – Vol. 16. – P. 47–48.
21. Взаимодействие гидрометасиликата кальция с водными растворами хлоридов тяжелых металлов / Г. О. Григорян, О. В. Григорян, Г. А. Арутюнян [и др.] // Химический журнал Армении. – 1998. – № 2. – С. 3–10.
22. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste-derived 11 Å tobermorite / N. J. Coleman, D. S. Brassington, A. Raza [et al.] // Waste Management. – 2006. – Vol. 26. – P. 260–267.
23. Ho Y. S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // Process Biochemistry. – 1999. – Vol. 34. – P. 451–465.

КАРБОНИЗАЦИЯ ГИДРАТНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА, АЛЮМИНАТНОГО И СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТОВ

***С. В. Самченко (Samchenko@list.ru), Е. М. Макаров,
Московский государственный строительный университет***

Ключевые слова: сухие строительные смеси, алюминатные цементы, сульфоалюминатные цементы, карбонатное воздействие, гидратные соединения

Key words: dry building mixes, alumina cements, sulfated alumina cements, influence of carbonization, hydrate compounds

К числу важнейших факторов, определяющих долговечность сухих строительных смесей для реставрационных работ, относится воздействие индустриальной окружающей среды на гидратные новообразования цементной матрицы. Это связано прежде всего с карбонизацией поверхностных и внутренних областей твердеющего слоя смеси и зоны ее контакта с реставрируемой поверхностью.

Исследованию карбонатной коррозии цементного камня посвящено немало работ отечественных и зарубежных ученых [1–5]. Выявлено, что на степень карбонатного воздействия влияют такие факторы, как относительная влажность окружающей среды, пористость затвердевшего камня, щелочность порового раствора, поэтому карбонизация атмосферным углекислым газом камня на основе различных цементов существенно различается.

Поверхностная углекислотная коррозия цементного камня до сульфатного воздействия может значительно уменьшать степень сульфатной коррозии, так как углекислый газ изменяет физико-химическое состояние жидкой фазы в поверхностных слоях, а следовательно, изменяются и морфологические формы кристаллогидратов.

Цель данного исследования – изучение влияния процессов карбонизации на гидратацию минералов портландцемента, алюминатного и сульфоалюминатного цементов. Были использованы минералы C_3S , C_2S , C_3A , CA , $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, а также цементы, содержащие эти минералы. Минералогический состав цементов приведен в табл. 1. Исследования проводили с применением дифференциально-термического, рентгенофазового, химического и электронно-микроскопического анализов.

Изучение кинетики карбонизации минералов по поглощению ими CO_2 в процессе гидратации (табл. 2) показало, что C_3S более всех остальных минералов поглощает углекислый газ. Это, как известно, связано с карбонизацией гидроксида кальция, выделяющегося при его гидратации. Другие минералы также подвержены карбонатному воздействию, поскольку при гидратации происходит их гидролиз по аниону и из структуры минералов в жидкую фазу в первую очередь выделяются ионы Ca^{2+} , а из молекул воды – гидроксид-ионы OH^- . Однако под воздействием углекислого газа при его избытке образуются гидрокарбонаты кальция, которые в

отличие от карбоната кальция хорошо растворяются в воде и в поздние сроки участвуют в формировании карбонатсодержащих гидратных новообразований.

Т а б л и ц а 1

Минералогический состав цементов

Вид цемента	Содержание минералов, %						
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CA	C ₂ AS	C ₄ A ₃ S
Портландцемент	60	19	7	14	–	–	–
Алюминатный цемент	–	–	–	5	65	30	–
Сульфоалюминатный цемент	–	45	–	5	10	–	40

Т а б л и ц а 2

Кинетика поглощения CO₂ минералами

Минерал	Содержание CO ₂ в пасте, %, при гидратации в течение				
	3 сут	7 сут	28 сут	90 сут	360 сут
C ₃ S	1,90	1,97	2,05	4,30	7,86
C ₂ S	0,54	0,66	0,85	1,04	4,71
C ₃ A	0,79	1,02	1,05	2,45	7,35
C ₄ AF	0,62	0,84	0,93	1,12	4,68
CA	0,75	0,90	0,95	2,05	4,85
C ₂ AS	–	–	0,15	0,65	0,94
C ₄ A ₃ S	0,73	0,83	0,95	1,96	6,62

По данным электронно-микроскопических исследований, при твердении C₃S в среде CO₂ в поверхностных слоях образуются друзы из призматических кристаллов карбонатов кальция, а мелковолокнистые гидросиликаты кальция уплотняют структуру камня; в средних слоях образца наблюдается образование плотной портландитовой структуры в сочетании со слоистой структурой гидросиликатов, покрывающих непрогидратированные зерна минерала (рис. 1, а). В среде CO₂ несколько ускоряется гидратация C₂S с образованием волокнистых гидросиликатов кальция. Мономинеральные камни из CA, C₃A и C₄AF в среде углекислого газа гидратируются с образованием гексагональных гидратов (рис. 1, б).

В результате рентгенофазового анализа установлено, что среди гексагональных гидратов, таких как C₂AH₈ и CAH₁₀, образуются гидрокарбоалюминаты кальция состава C₃ACaCO₃H₁₁.

Изучение кинетики карбонизации промышленных цементов показало, что она зависит от вида цемента. В наибольшей степени поглощает углекислый газ при гидратации в первые 3 сут алюминатный цемент, затем этот процесс стабилизируется и дальнейшего поглощения CO₂ не происходит. В образцах из портландцемента и сульфоалюминатного цемента процесс поглощения CO₂ наблюдается постоянно в течение года, причем портландцементные образцы поглощают углекислоты больше, чем сульфоалюминатные (рис. 2).

а)



б)

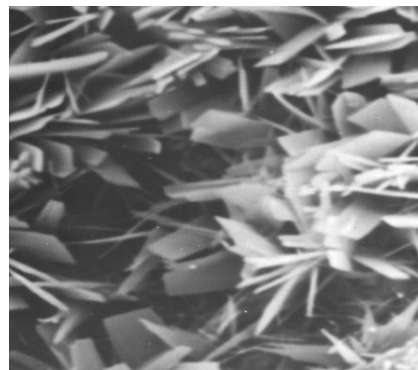


Рис. 1. Микрофотографии мономинерального цементного камня, твердевшего в среде CO₂ в течение 90 сут (x6000):
а – C₃S; б – CA

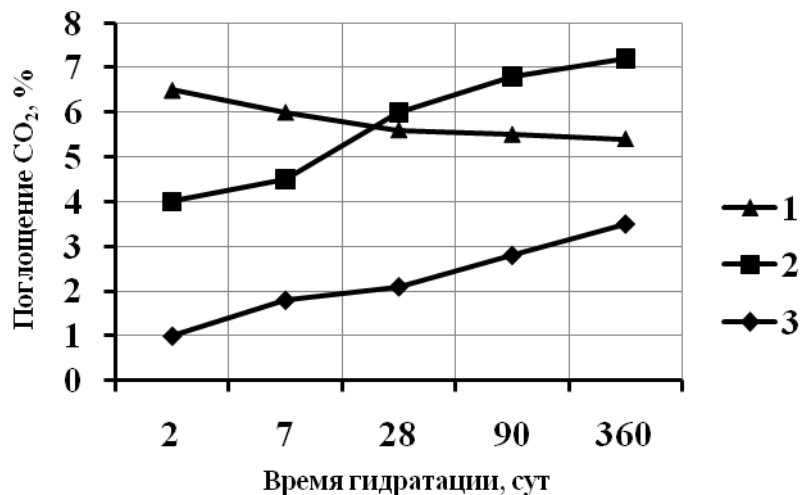


Рис. 2. Поглощение CO_2 при гидратации:
1 – алюминатного цемента; 2 – портландцемента; 3 – сульфоалюминатного цемента

Определяющий фактор в карбонатной коррозии цементного камня – pH порового раствора. С уменьшением щелочности раствора резко возрастает количество карбосиликатов и карбоалюминатов кальция. В поздние сроки твердения (более 6 мес) в системе появляется CaCO_3 , причем в камне на основе портландцемента его больше, чем в образцах из алюминатного и сульфоалюминатного цементов. Для повышения долговечности в этом случае следует использовать пластифицирующие добавки, снижающие В/Ц раствора и тем самым уменьшающие его пористость.

Таким образом, результаты выполненных исследований по определению фазового состава и структуры цементного камня на основе портландцемента, алюминатного и сульфоалюминатного цементов при воздействии углекислого газа в процессе гидратации данных цементов позволяют заключить, что наиболее подходящими вяжущими для сухих строительных смесей, используемых при реставрационных работах, являются цементы алюминатного или сульфоалюминатного твердения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mehta P. K., Schiessel P., Raupach M. Performance and Durability of Concrete Systems // Proc. of 9th International Congress on the Chemistry of Cement. – Dehli, India, 1992. – Vol. 1. – P. 571–659.
2. Roy D. M. Mechanisms of cement paste degradation due to chemical and physical factors // Proc. of 8th International Congress on the Chemistry of Cement. – Rio de Janeiro, Brasil, 1986. – Vol. 1. – P. 362–380.
3. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. Р. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1979. – 361 с.
4. Kouznetsova T. V., Samchenko S. V., Lutikova T. A. Carbonation of the constituents of hydrated Portland cement, aluminate and sulphoaluminate cements // 13 International Baustofftagung – Ibausil. – Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 1997. – Bd. 2. – P. 2-0543–2-0546.
5. Ли Ф. М. Химия цемента и бетона. – М.: Госстройиздат, 1961. – 645 с.

НОВЕЙШАЯ ИНФОРМАЦИЯ О НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

В первом полугодии 2013 г. защищены диссертации:

БГТУ им. В. Г. Шухова – Медведев Е. Ф. «Технология и методология изготовления водородонаполняемых микросфер на основе силикатных и боросиликатных систем» (докт. дис.). Разработана технология синтеза водных растворов и шихт силикатной и боросиликатной систем для изготовления водородонаполняемых микросфер, удерживающих водород в свободном объеме структуры стекол, повышающих их химическую стойкость и улучшающих прочностные свойства. Разработаны система критериев и диаграммы для прогнозирования фазового состава, структуры и водородопроницаемости силикатных и боросиликатных стекол, а также методика расчета стеклообразующих композиций для изго-