

ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАРБОНИЗОВАННОГО КЕРАМЗИТОБЕТОНА

Гара А.А., Гара Ан.А. *(Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса)*

Разработаны параметры технологии керамзитобетонных изделий с применением карбонизационного твердения, позволяющие максимально интенсифицировать процесс карбонизации путем снижения общего водосодержания системы, применения бетонных смесей оптимальной структуры и рецептуры, обработки изделий в среде углекислого газа по оптимальным режимам.

Повышение начальной прочности бетона связано с форсированием процесса твердения цемента в сверхранний период. Реализация его посредством искусственной карбонизации связано с научными исследованиями в области твердения вяжущих веществ и формирования структуры цементного камня. Замедление скорости гидратации вяжущих объясняется формированием вокруг зерен гидратных оболочек коллоидной дисперсности. Причиной образования этих оболочек являются малые коэффициенты диффузии гидратных новообразований и пересыщение раствора в пограничном слое, что препятствует растворению новых порций цемента и замедляет его гидратацию и твердение. Так как пересыщение жидкой фазы цементного теста обусловлено, главным образом, гидратом окиси кальция, то ускорение выделения новой фазы и уменьшение степени пересыщения может быть достигнуто использованием реакции соединения окиси кальция с углекислотой. Углекислый газ связывает выделяющуюся известь в практически нерастворимый карбонат кальция, кристаллы которого вначале являются зародышами кристаллизации, а затем дают дополнительную связку, упрочняющую цементный камень.

Теоретически все кальцийсодержащие компоненты цементного камня способны к карбонизации. Исключение составляют лишь соединения, содержащие CaSO_4 . Поскольку реакция CO_2 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ протекает с выделением одного моля воды, то в результате может измениться влажностное состояние материала. С этой точки зрения благоприятным следует считать экзотермический эффект, сопровождающий данную реакцию и вызывающий интенсивную просушку системы. С другой стороны, при карбонизационном твердении вода в большей мере служит средой, в ко-

торой происходит растворение исходных фаз вяжущего и их транспорт в зону реакции, а составной структурной частью возникающих новообразований она становится только при возникновении водных карбонатов. Возникновение новообразований наиболее вероятно непосредственно в зоне реакции, находящейся на определенном расстоянии от поверхности растворяющегося исходного вещества. При значительном уменьшении влажности карбонизируемых образцов, новообразования могут возникнуть в непосредственной близости от поверхности растворяющегося исходного вещества, что в конечном итоге блокирует дальнейшее продвижение реакции, и процесс сильно замедляется,

Наряду с карбонизацией гидратов может происходить "карбонатное" растворение исходных материалов [1]. Вызвано это тем, что при необратимом переводе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaCO_3 нарушается динамическое равновесие между исходной фазой и раствором по ионам Ca^{2+} , что и приводит к интенсивному растворению. Избирательное растворение и карбонизация отдельных составляющих частей цемента происходит по нисходящему ряду, соответствующем нисходящей растворимости окислов и гидратных соединений. В первую очередь в реакцию вступает гидроксид кальция, после чего связанная в низкоосновные гидратные соединения окись кальция. В дополнение к описанным реакциям, при действии CO_2 на цементные пасты может происходить полимеризация гидросиликатов кальция, что приводит к образованию нерастворимых полисиликатов [2].

В связи с тем, что изменение влажностного состояния материала в процессе карбонизационного твердения блокирует дальнейшее продвижение реакции и замедляет процесс карбонизации, необходимо разработать технологические приемы, снижающие водосодержание бетонной смеси на стадии ее приготовления и обеспечивающие процесс экстракции излишней воды из цементной матрицы при твердении. Кроме этого для эффективного непрерывного протекания реакции карбонизации необходимо создать оптимально развитую структуру уплотненной бетонной смеси. Такая структура обеспечивает объемную диффузию углекислого газа в изделие и связанное с этим объемное изменение новообразований с одной стороны, и кольматацию пор структуры новообразованиями, ввиду локального увеличения объема твердой фазы в результате реакции карбонизации с другой стороны.

Эти мероприятия, а также оптимизация рецептуры вяжущего и режимов обработки обеспечивают эффективность процесса карбонизации изделий, позволяющей при резком сокращении производственного цикла получать материал с заданными физико-механическими и тепло-техническими свойствами.

Ускорение процесса карбонизации путем интенсивной подачи газообразного реагента в зону реакции можно обеспечить предварительным вакуумированием свежесформованного бетона с целью создания пористой капиллярной системы, находящейся под разрежением. Последующие перепады давления в начальный период твердения, обусловленные снятием вакуума и созданием избыточного давления при подаче углекислого газа, вызывают в капиллярной структуре бетона релаксацию напряжений, что приводит к эффективному самопоглощению CO_2 и интенсификации твердения.

Процесс «карбонатного» растворения исходных минералов цемента ускоряется пропорционально давлению углекислого газа. При этом применение режимов с избыточным давлением CO_2 позволяет управлять процессами структурообразования цементных композиций. Вместе с тем карбонизация изделий при высоких давлениях приводит к созданию в системе высоких пересыщений и локальному увеличению объема твердой фазы. Это влечет за собой возникновение значительных внутренних напряжений и развитие деструктивных процессов в структуре бетона. Применение в этих условиях ступенчатого подъема давления CO_2 до требуемой величины позволяет исключить деструктивные процессы, происходящие при одноступенчатой карбонизации. Экспериментально установлено, что применение ступенчатого подъема давления CO_2 позволяет повысить распалубочную прочность керамзитобетона на 10...30% [3].

Установлена возможность эффективной замены до 30% расхода цемента молотой известняковой породой без изменения уровня показателей физико-механических свойств материала. Основным компонентом кристаллической структуры при карбонизационном твердении является кальцит. Это подтверждается результатами рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализов проб цементного камня. Под воздействием CO_2 в цементной матрице возникают массивные морфологические изменения. При увеличении давления, времени обработки и температуры происходит уплотнение матрицы, уменьшение микропор и микрокапилляров по сравнению с необработанными образцами. Отсутствуют плоские, пластинчатые структуры, показательные для портландита, и тонкие игольчатые кристаллы этtringита. Вместо них в структуре обработанных образцов присутствуют закругленные, плотно расположенные округлые кристаллы, между которыми не наблюдается пор и кристаллов

В связи с этим, очевидно, характерна преимущественная кристаллизация новообразований на поверхности зерен карбонатов, в результате чего последние обрастают сросшимися между собой хорошо развиты-

ми кристаллами новой фазы. Электронно-микроскопический анализ подтвердил, что благодаря близости кристаллографических решеток наблюдается прочный эпитактический характер срастания между карбонатной породой, выступающей в роли подложки, и кальцитом второй генерации, что ведет к упрочнению структуры. Кроме этого, при связывании CO_2 продуктами гидролиза минералов цемента происходит увеличение объема твердой фазы, сопровождающееся кольматацией поровой структуры, что приводит к росту прочности бетона.

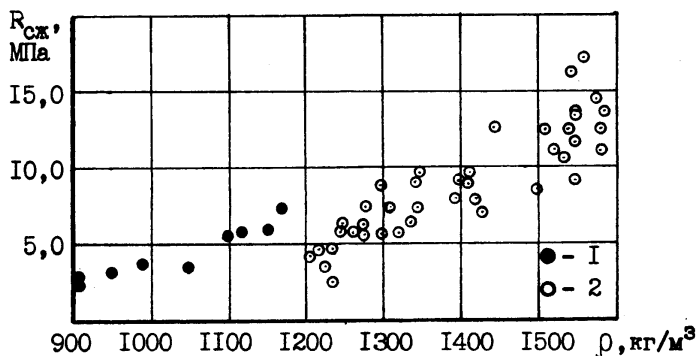


Рис.1 Зависимость между распалубочной прочностью и плотностью карбонизованного керамзитобетона
 1 – бетон на керамзитовом гравии ($\rho_{\text{нас.}} = 450 \text{ кг/м}^3$);
 1 – бетон на керамзитовом гравии ($\rho_{\text{нас.}} = 720 \text{ кг/м}^3$).

Изменение давления CO_2 и времени карбонизации в исследуемом диапазоне оказывает существенное влияние на начальную прочность бетона. Изменение давления CO_2 от 0,6 до 1,2 МПа приводит к увеличению прочности бетона через 1 час после карбонизации на 25...60%. Увеличение длительности обработки от 30 до 60 минут сопровождается ростом прочности бетона на 5...20%. С увеличением возраста бетона эффект влияния режимов карбонизации на прочность бетона нивелируется.

Анализ кинетики изменения прочности керамзитобетона в возрасте 20 минут, 2 часа, 4 часа, 3 суток, 7 суток, 28 суток и 200 суток после карбонизации, показал, что рост прочности протекает неоднозначно в зависимости от применяемых режимов карбонизации (рис.2). При этом максимальная распалубочная прочность керамзитобетона обеспечивается при применении режимов карбонизации, характеризующихся максимальной величиной давления. При величине давления CO_2 1,2 МПа и

времени карбонизации 20...40 минут распалубочная прочность бетона составляет 70...75% от 28-дневной. Для обеспечения максимальных прочностных показателей бетона в период эксплуатации (в возрасте 7 суток и более) предпочтение следует отдавать режимам карбонизации с величиной давления на основной ступени – 0,6 МПа. Распалубочная прочность в этом случае составляет 50...60% от 28-дневной для бетонов классов В3,5 – В7,5 и 35...45% для бетонов классов В10 – В15.

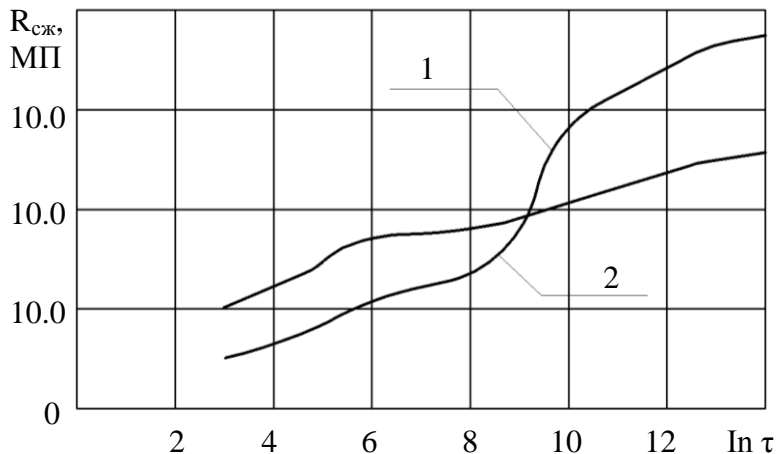


Рис.2 Кинетика роста прочности керамзитобетона после карбонизации

1 – карбонизация под давлением $P_k = 0,6$ МПа;

2 – карбонизация под давлением $P_k = 1,2$ МПа;

По своим физико-механическим свойствам: коэффициент призмочной прочности – 0,67...0,80; модуль упругости – 6000...13000 МПа; коэффициент Пуассона – 0,18...0,25; предельная сжимаемость – 1,03...1,54 мм/м, керамзитобетон карбонизационного твердения соответствует требованиям, предъявляемым к материалам данного класса. Полученные характеристики хорошо согласуются с данными авторов, а также с литературными данными, полученными при исследовании физико-механических свойств бетонов традиционного твердения [4,5].

Выводы

Результаты показали:

- карбонизация проходит по всей массе обрабатываемого объема;

- плотность бетона увеличивается;
- поверхностная карбонизация происходит почти мгновенно;
- значительно повышается прочность бетона;
- происходит процесс экстракции излишней воды из цементной матрицы.

Summary

Were developed technology parameters using aggregate concrete products carbonized hardening, allowing maximum intensify the process of carbonation by reducing the total water content of the system, the use of concrete mixes the optimal structure and compounding, processing of products in the environment of carbon dioxide for optimal regimes.

Литература

1. Сорочкин М.А., Щуров А.Ф., Урьев Н.Б. Воздействие углекислого газа как метод интенсификации процессов гидратации цемента / ДАН СССР. 1970. т.194, №1 с.149...151.
2. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне.-М., Стройиздат, 1986.- с. 261...262.
3. А.с. 1320202 СССР, МКИ С 04 В 40/02. Способ изготовления бетонных изделий /Михайленко Г.В., Соломатов В.И., Гара А.А. – Оpubл. в Б.И., 1987, №24 – 6 с.
4. Михайленко Г.В., Гара А.А. Физико-механические характеристики керамзитобетона твердеющего в условиях карбонизации //Новые эффективные материалы и конструкции в строительстве. – Ашхабад, 1986. – с.93-94.
5. Любомирский Н.В., Сребняк В.М., Бахтин А.С. Строительные композиты на основе извести карбонизированного типа твердения / Motrol. Motoryzacja i energetyka rolnictwa. – Simferopol-Lublin. - 2009. - Vol. 11A. - P. 229 – 238. 10. Статистичний щорічник України за 2001-2009 рік // За ред. О.Г. Осауленка. – Київ: Видавництво «Консультант», 2009. - 592 с.