

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОДОРАСТВОРИМОГО СТЕКЛА
НА ЭКСТРАКЦИЮ ЩЕЛОЧЕЙ ИЗ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА© 2021 г. В. В. Шевченко¹*, Г. Н. Коцай¹¹Варшавская политехника, Отделение строительства, механики и нефтехимии,
ул. Лукашевича, 17, Плоцк, 09-400 Польша

*e-mail: wiktorszewczenko@pw.edu.pl

Поступила в редакцию 12.04.2019 г.

После доработки 27.05.2019 г.

Принята к публикации 07.08.2019 г.

Установлено явление подавления калиевой щелочной активности портландцемента на ранних этапах гидратации в присутствии натриевого водорастворимого стекла.

Ключевые слова: цемент, водорастворимое стекло, явление щелочной экстракции, щелочная активность

DOI: 10.31857/S0132665120030154

Портландцемент в своем составе содержит щелочи, суммарное количество оксидов которых, в соответствии с европейскими стандартами, ограничено 0.6% по отношению к массе цемента [1]. Это вызвано тем, что при наличии в составе цементных изделий реактивных наполнителей, последние вступают в химическую реакцию с щелочами цемента образуя продукты, которые, увеличиваясь в объеме, приводят к образованию трещин и разрушению изделия. Данное явление называется внутренней щелочной коррозией цемента. Для снижения коррозии необходимо нейтрализовать высокую калиевую активность портландцемента, которая имеет тенденцию к росту по мере увеличения сроков гидратации [2].

Под щелочной активностью поверхности стекла и цемента следует понимать их способность выделять в окружающую среду щелочные катионы при кратковременном контакте с экстрагентом при соответствующей температуре [3, 4].

С этой целью в работе использовали эффект подавления активности щелочей одного вида другим видом. Для этого в состав цемента вводили растворимое стекло с высокой натриевой щелочной активностью.

В исследованиях использовали чистый клинкерный цемент СЕМ I 32.5R с содержанием 0.2Na₂O и 0.4K₂O мас. %, который соответствует требованиям европейского стандарта [5]. К воде затворения добавляли различное количество товарного натриевого водорастворимого стекла (ВРС) с модулем 3.1 (29.09SiO₂ и 9.67Na₂O мас. %).

Цементные изделия в виде стандартных балочек 40 × 40 × 160 мм погружали в емкость с дистиллированной водой при температуре 295 К при соотношении поверхности образца и объема воды равным 0.34см⁻¹. После 30-ти секундной выдержки образец вынимали из емкости, а раствор экстрагента подвергали анализу методом пламенной фотометрии на фотометре FP902 фирмы PGinstruments с точностью +/-0.5%.

На рис. 1 представлена зависимость количества экстрагированных щелочных катионов от количества добавки водорастворимого стекла, вводимого сверх 100% по отношению к массе цемента на ранних этапах гидратации (через 24 ч после затворения водой).

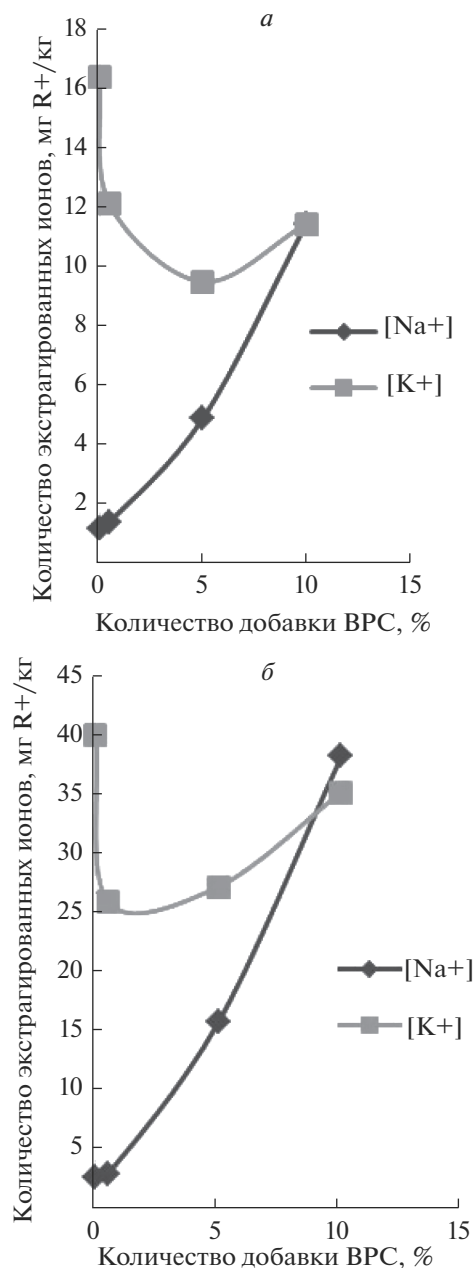


Рис. 1. Зависимость количества экстрагированных щелочных ионов от величины добавок водорастворимого стекла при температуре 295 К (а) и при 368 К (б).

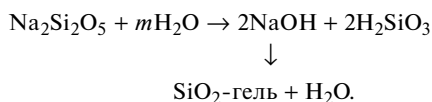
Следует отметить многократное (в 16 раз) превышение щелочной активности катионов калия по сравнению с катионами натрия в портландцементе без добавок. При добавлении к цементу ВРС в количестве 0.5 и 5 мас. % наблюдается вполне ожидае-

мый рост щелочной активности Na^+ , учитывая достаточно высокое содержание Na_2O в растворимом стекле (рис. 1). Содержание катионов калия в составе экстрагента следовало бы ожидать на уровне, соответствующему цементу без добавок. Однако, при введении водорастворимого стекла при температуре экстракции 295 К наблюдается снижение количества K^+ в экстрагенте на 18% (0.5% ВРС) и 44% (5% ВРС). По-видимому, имеет место эффект подавления высокой щелочной активности катионов калия цемента щелочной активностью катионов натрия водорастворимого стекла. Повторение эксперимента при температуре 368 К подтвердило это явление (см. рис. 1).

Явление подавления калиевой щелочной активности портландцемента с помощью натриевого водорастворимого стекла можно сравнить с полищелочным эффектом в стеклах, который наблюдается во многих свойствах стекла, в том числе на химической устойчивости [6, 7]. Однако, если в стекле полищелочной эффект объясняется увеличением сил связи между щелочными катионами и кислородом, что приводит к изменению поляризации немостиковых ионов кислорода и, как результат, торможение подвижности катионов с меньшим ионным радиусом (для Na^+ $r = 0.095$ нм) катионами с большим ионным радиусом (для K^+ $r = 1.33$ нм), то в цементе это явление объясняется совершенно иными причинами.

При добавлении воды к цементу, который содержит в себе два вида щелочей в виде сульфатов калия и натрия, жидкая фаза быстро насыщается ионами Ca^+ , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , OH^- , при этом pH достигает значений 12–13 при концентрации 0.01 моль/л в течение одного часа. После 12 ч гидратации концентрация SO_4^{2-} снижается почти до нуля, а концентрация групп OH^- возрастает [2]. В этом периоде наблюдается незначительный рост концентрации катионов натрия и значительный рост количества катионов калия. По-видимому, жидкая фаза в капиллярных порах, которыми пронизан цементный камень, является раствором, содержащим гидроксиды натрия и калия, которые переходят в раствор через открытую пористость поверхности цементного изделия.

При добавлении к воде затворения ВРС с модулем 3.1 имеет место реакция [8, 9]:



Кремнезем в виде геля приклеивается к стенкам пор, уменьшая их диаметр. В результате это приводит к блокированию больших по размеру катионов калия. Увеличение содержания добавки ВРС до 10% приводит к избытку гидроксида натрия и SiO_2 -гель начинает растворяться [10]. Это приводит к увеличению проходной способности пор и увеличению количества катионов калия в растворе экстрагента (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что вводя в воду для затворения цемента водорастворимое стекло в количестве 0.5–5% от массы цемента, можно частично блокировать процесс экстракции катионов калия цемента, снижая таким образом его высокую щелочную активность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Польский стандарт PN-B-19707:2012 Цемент. Требования к щелочесодержанию малощелочных цементов.
2. *Kurdowski W.* Chemia cementu i betonu. Warszawa, Wyd. Polski cement. 2010. 728 s.
3. *Шевченко В.В., Коцай Г.Н.* Щелочная активность стеклопорошков, используемых в качестве добавок к портландцементу. Часть I // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41. № 5. С. 675–678.

4. Шевченко В.В., Коцай Г.Н. Щелочная активность стеклопорошков, используемых в качестве добавок к портландцементу. Часть II // Физ. и хим. стекла. 2016. Т. 42. № 3. С. 263–265.
5. Польско-европейский стандарт PN-EN 197-1:2011. Cement. Część 1:Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
6. Мюллер Р.Л., Пронкин А.А. Полищелочной эффект у боросиликатных стекол // Химия твердого тела. Л. Из-во ЛГУ. 1965. С. 134–145.
7. Шевченко В.В. Селективное выщелачивание поверхности щелочесиликатных стекол при термической обработке // Физ. и хим. стекла. 1987. Т. 13. № 2. С. 293–295.
8. Szarnecki L., Broniewski T., Henning O. Chemia w budownictwie. Warszawa. Arkady. 2010. 343 s.
9. Тихомирова И.Н., Скорина Т.В. Влияние силикатного модуля жидкого стекла на свойства вяжущих материалов // Строительные материалы. 2009. № 12. С. 72–74.
10. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. М.: Промстройиздат, 1956. 443 с.