

Хлористый кальций – ускоритель схватывания

Давно известно, что хлорид кальция ускоряет схватывание и твердение портландцементного бетона. Обычно для бетона, выдержанного при 20°C, 2% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (от массы цемента) сокращают время начала схватывания с 3 ч до 1 ч и увеличивают суточную прочность на сжатие вдвое. Влияние на прочность уменьшается со временем, а конечная прочность может даже уменьшиться. Ухудшаются и некоторые другие характеристики, связанные с микроструктурой теста, например, сульфатостойкость цемента.

Ускоряющий эффект выше при низких температурах. Он увеличивается с увеличением количества CaCl_2 , а при 4% может иметь место очень быстрое схватывание. Вероятно, 2% является разумным пределом. Это дает концентрацию около 0,3 моль/л в воде затворения при $v/c=0,5$.

Хлорид кальция обычно добавляют в виде $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Хлорид-ион ускоряет коррозию арматуры, и во многих странах, включая Великобританию, CaCl_2 больше не используется в железобетоне. Было обнаружено, что ряд других соединений, например, формиат кальция, имеют аналогичные с CaCl_2 свойства, но все они и более дороги, и менее эффективны.

11.5.2. Способ действия

Добавка CaCl_2 увеличивает тепловыделение в раннем возрасте. Совместно с другими факторами это указывает на то, что влияние на схватывание и твердение связано с ускорением реакций гидратации. Ранние исследования, обсуждаемые Мураками и Та-накой [819], показали, что множество солей оказывает эффект, качественно такой же, как CaCl_2 . За некоторыми исключениями, эти эффекты наблюдаются в пастах C3S, а также в цементных тестах, и таким образом, вероятно, обусловлены более быстрой гидратацией алита.

На рис. 11.5 показаны кривые тепловыделения, полученные методом калориметрии, для теста из C3S с добавкой и без добавки CaCl_2 . При наличии последнего основной пик тепловыделения начинается раньше, поднимается и опускается более круто; его максимум достигается также раньше. Скорость тепловыделения в максимуме хорошо коррелируется с величиной, обратной времени, при котором максимум имеет место [286]. Линейная зависимость распространяется и на органические замедлители, так как они действуют, препятствуя росту C-S-H (разд. 11.2.2). Это позволяет предположить, что ускорители способствуют его росту.

Многие исследования показали, что как катионы, так и анионы вносят свой вклад в ускоряющий эффект и что для каждого вида ионов можно расположить их в ряд по величине вклада (ранжирующий ряд) [256, 286, 332, 644, 645, 819, 1277]. Мы исключаем из рассмотрения такие ионы, как Mg^{2+} и F^- для которых осаждение дополнительных фаз усложняет ситуацию. Ряды ионов, приводимые разными исследователями, несколько различаются и зависят также от концентрации и, возможно, от природы противоиона. Результаты Кантро

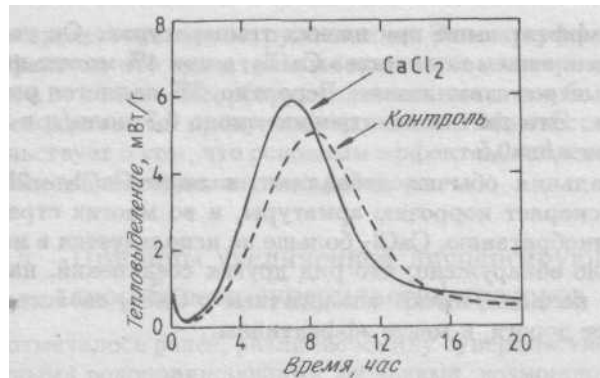
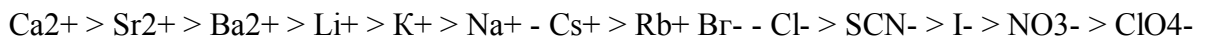


Рис. 11.5. Кривые тепловыделения теста C3S, гидратированного при 25°C и в/ц = 0,6, в присутствии и в отсутствие CaCl₂ (0,0204 моль/л). По данным Брауна и др. [97].

[644] для суммарного тепловыделения в возрасте 12 ч при 3%-ной добавке CaCl₂ · 2H₂O и эквивалентных концентрациях других хлоридов или кальциевых солей можно расположить в следующий ряд:



Хотя и встречаются некоторые аномалии, этот эффект имеет тенденцию к увеличению с увеличением заряда и уменьшением размера иона. Ион Ca²⁺ значительно более эффективен, чем любой другой катион, и это заставляет предположить, что существует какой-то специфический эффект, накладывающиеся на общий. При очень высоких концентрациях, некоторые соли, такие как NaCl, являющиеся при меньших концентрациях ускорителями, выступают в роли замедлителей.

При нормальных концентрациях (например, < 1 моль/л) ускоряющий эффект ионов достаточно распространен, чтобы предположить, что он обуславливается каким-то общим свойством электролитов. Ранжирующие ряды в большой степени аналогичны рядам Хоффмейстера, которые относятся к флокуляции гидрофильных коллоидов; флокуляции способствует действие ионов, конкурирующих за молекулы H₂O, которые в противном случае не дают частицам сблизиться. Аналогичный эффект может влиять на скорость, с которой комплексы могут переходить из раствора на растущие частицы C-S-H. Аномалии, связанные с размерами и зарядом, могут быть объяснены различной степенью сольватации и комплексообразования ионов. Действительно, было бы удивительно, если бы на скорость роста кристаллов C-S-H не влияли бы природа и концентрация ионов окружающего раствора, и если хотя бы один из ионов не имел бы специфического и положительного эффекта.

Гидратация полугидрата или ангидрита демонстрирует интересные сходства и отличия от гидратации C3S [431]. Многие посторонние ионы ускоряют или замедляют гидратацию, но последовательность эффективности значительно отличается от последовательности, найденной для C3S. Избыток SO₄²⁻, но не Ca²⁺, особенно сильно ускоряет гидратацию. Мурат и др. [820] обнаружили, что для ангидрита эффективность добавленного катиона уменьшается по мере умень-

шения его ионного потенциала, g/g , и сделали вывод, что катионы в основном влияют на скорость нуклеации. Связь с величиной z/g почти полностью обратна той, которая была найдена для гидратации C3S.

В других подходах к этой проблеме были сделаны попытки соотнести ускоряющий эффект с диффузией ионов [286, 645], значением pH раствора или с растворимостью СН. CaCl₂ и другие соли уменьшают pH раствора [97, 708, 819], однако нет видимой связи между величиной уменьшения и ускоряющим эффектом [819], а NaOH не имеет значительного влияния на скорость гидратации C3S на обсуждаемой стадии реакции [97, 431]. Последнее также оспаривает ту точку зрения [1126], согласно которой ускорение происходит благодаря увеличению растворимости СН, так как она уменьшается при добавлении NaOH.

11.5.3. Влияние CaCl₂ на состав и структуру продуктов гидратации

При любой попытке понять причины влияния CaCl₂ или других ускорителей на структуру или свойства продуктов гидратации очень важно сравнивать теста с равной степенью гидратации, а не одинакового возраста. Некоторые ранние исследования (см., например, [1008, 1160]) указывают на то, что добавка CaCl₂ влияет на отношение Ca/Si в C-S-H или на степень конденсации силикатных анионов, но более поздние работы не подтверждают этих заключений. Определение непрореагировавшего C3S, СН и связанной воды показывает, что в присутствии CaCl₂ большая часть C3S реагирует в течение первых суток, но при этом CaCl₂ не оказывает никакого значительного влияния ни на отношение Ca/Si, ни на отношение H₂O/Si в C-S-H [675]. Исследования поверхностей разлома как в ранних, так и в зрелых образцах методом СЭМ показывают, что морфология C-S-H изменяется [675, 1008]. В раннем возрасте она меняется от волокнистого типа I до сотовидного типа II. Исследования с помощью термогравиметрии и ЯМР ²⁹Si показали, что смесь C3S с CdCl₂, Pb(NO₃)₂ или яблочной кислотой не имела значительного влияния на отношение Ca/Si в C-S-H или, если брать равные степени гидратации [257], CdCl₂ является ускорителем, а Pb(NO₃)₂ и яблочная кислота — замедлителями.

Рамачандран и Фельдман [1008] определяли пористости (по гелию) и плотности цементных тест, содержащих различные количества CaCl₂. Они пришли к выводу, что при данной степени гидратации влияние последнего заключалось в увеличении абсолютной плотности и тем самым пористости. При содержании связанной (неиспаряемой) воды 12-16% добавка CaCl₂ в 1% или 2% слегка увеличивает прочность на сжатие, а 3,5% добавки уменьшают ее.

Ситуация с ионом Cl⁻ в твердеющем тесте важна с точки зрения развития коррозии. Исследования гидратации C3A и C3S в присутствии гипса и CaCl₂ показали, что C3A • CaCl₂ • 10H₂O образуется после того, как весь SO₂- полностью израсходуется [1201]. В смесях с C3S не было обнаружено никаких фаз, содержащих Cl⁻, помимо случая с 20%-ной добавкой CaCl₂. Рамачандран [1009] сделал вывод на основе термических и других данных, что в цементных тестах с до-

бавкой CaCl_2 большая часть C_1 - хемисорбируется или присутствует в межслоевом пространстве, и что примерно 20% добавки не выщелачивается водой. Напротив, анализ порового раствора 35- и 70-суточных цементных тест с добавками NaCl показал, что 85-98% C_1 - присутствовало в поровом растворе [938]. Эта пропорция была значительно ниже для цементов с микрокремнеземом.