

Эльмурзаев М.Б., аспирант,
Межидов В.Х., д-р хим. наук, проф.,
Муртазаев С-А.Ю., д-р техн. наук, проф.
Грозненский государственный нефтяной технический
университет им. акад. М. Д. Миллионщикова

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ НА ЦЕМЕНТНОМ ЗЕРНЕ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩЕГО ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ИНДУКЦИОННОГО ПЕРИОДА

nizkp@mail.ru

На основе экспериментальных исследований химического состава гранул клинкера, цементных зерен и шлифов до и после гидратации доказано, что технология производства цемента создает на его зернах модифицированный поверхностный слой, отличающийся от клинкера химическим составом, текстурой и активностью. Представлены микрофотографии, полученные в процессе гидратации этого слоя и формирования защитного поверхностного слоя в виде пленки толщиной до 500 нанометров, которая препятствует проникновению воды вглубь клинкера, что ведет к началу индукционного периода. Через определенное время защитная пленка начинает трескаться, эти поверхностные разрушения стимулируют образование трещин в цементном зерне и открывают доступ воды к клинкеру, состоящему из различных минералов с множеством дефектов в виде посторонних включений. При этом в соответствии с эффектом П. А. Ребиндера интенсивно начинается процесс гидратация клинкерного материала, завершая индукционный период.

Ключевые слова: гидратация, цементное зерно, защитный слой, индукционный период.

Введение. Существует множество гипотез, предложенных для объяснения механизма формирования индукционного периода [1-3]. Менее спорными из них считаются те, в которых объясняют начало индукционного периода образованием на частицах цемента защитного слоя. Этот слой, состоящий из продуктов гидратации, препятствует дальнейшему проникновению воды вглубь минералов. Индукционный период заканчивается, когда защитный слой разрушается, открывается доступ воды к минералам клинкера и начинается интенсивная гидратация. Однако до сих пор не удалось экспериментально подтвердить образование защитного слоя, и есть трудности в объяснении возникновения и завершения индукционного периода [2]. Количество гипотез, выдвинутых по механизму индукционного периода, видимо, указывает на многообразие факторов, которые могут влиять в различной степени на процесс гидратации в зависимости от условий эксперимента.

В литературе [4-7] представлены микрофотографии и химический состав различных стадий гидратации цементных зерен и аншлифов, при взаимодействии их с водой. В данной работе ставится задача сопоставить морфологию и химический состав поверхности клинкера и цементного зерна до и после его гидратации в течение заданного промежутка времени. При этом на ранней стадии взаимодействия цемента и воды, могут быть обнаружены физико-химические явления, указывающие на механизм формирования защитного слоя, препятствующего доступу воды вглубь зерна. Это представляет интерес,

так как экспериментальная идентификация защитного слоя является нерешенной проблемой [2, 3].

Методология. В работе использовали клинкер и портландцемент марки М500 одного и того же цементного завода.

Клинкерные шлифы вырезались с помощью алмазной микропилы MS 3 (LINDA, Венгрия). Для более грубой обработки и резки использовали отрезной и точильный станки. Шлифовка и полировка производилась на полировальном станке MC 2 (LINDA, Венгрия).

Для гидратации использовали дистиллированную воду, после завершения процесса её удаляли с поверхности цементного зерна фильтровальной бумагой или смачиваем в этаноле, который быстро испарялся.

Исследование морфологии и химического состава цементных зерен, а также клинкерных аншлифов до и после гидратации в различных условиях проводилось на растровом электронном микроскопе (Quanta 3D 200i, США) с интегрированной системой энергодисперсионного микроанализа (EDAX, США).

Основная часть. Наши опыты (рис.1) по определению химического состава клинкера вдоль радиуса шарообразных гранул показывают, что поверхность, которая взаимодействовала с атмосферой печи, имеет концентрацию кальция и кремния в полтора раза меньше, чем на глубине, большей 200 мкм. Соответственно на этих же поверхностях имеется повышенная концентрация алюминия, железа и углерода. В процессе размола клинкера, указанные отклонения

концентраций элементов будут выравниваться только на открытых поверхностях частиц вследствие

стие трения, адгезии, электризации.

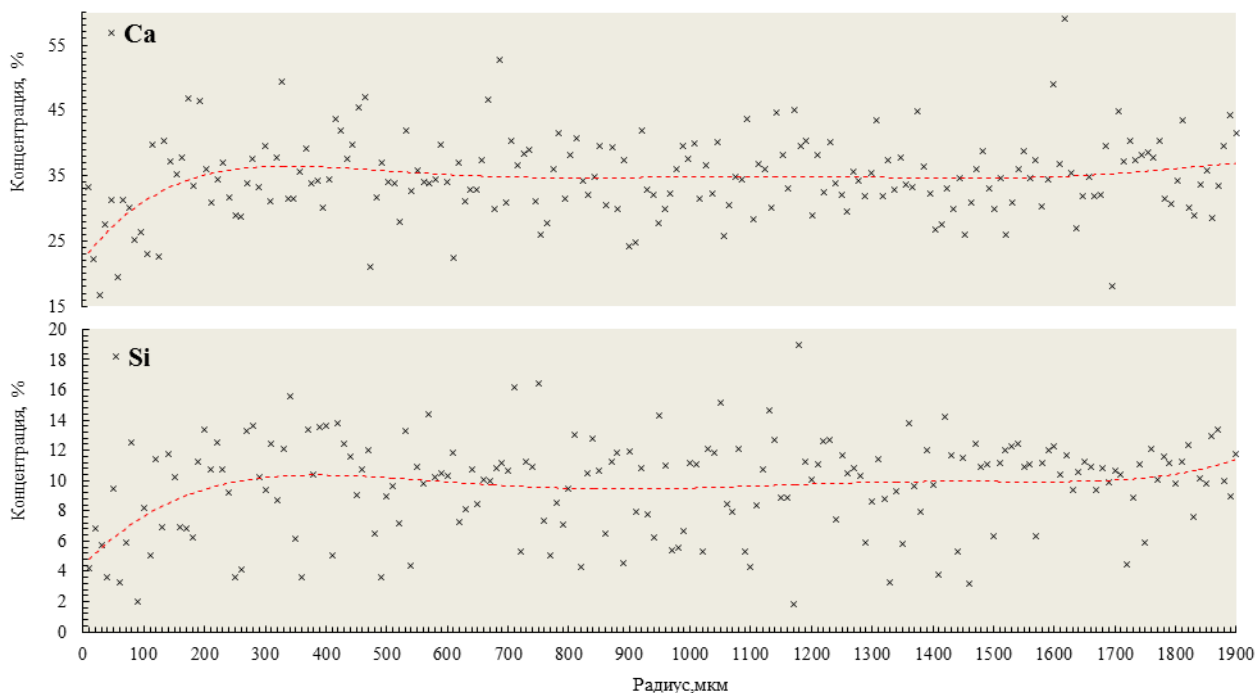


Рис. 1. Химический состав шарообразных гранул клинкера вдоль радиуса

Так же, только по поверхностям зерен клинкера происходит распределение гипса в процессе размола. Следовательно, поверхность цементных зерен имеет химический состав, отличающийся от внутреннего, характерного клинкеру.

Кроме этого в наших опытах со шлифами клинкера, признаки гидратации в них появляются тем позже, чем дальше находилась поверхность под электронным лучом до взаимодействия с водой. Действие ультразвука дает обратный эффект. Эти факты указывают на высокую чувствительность активности поверхности цементного зерна к различного рода внешним физическим воздействиям.

По данным [8] цемент, активированный при прочих равных условиях на мельнице эксцентриковой, дал в 28-суточном возрасте прочность, составляющую 35% от прочности цементного камня, активированного в вибромельнице. Из этого следует, что поверхностный слой цементного зерна отличается от клинкерного не только химическим составом, но и текстурой, которая формируется в процессе размола, наличием микротрещин, локальных механических напряжений, упругих и пластических деформаций, дислокаций, электрических эффектов. Эти изменения проникают на различную, но небольшую глубину клинкера, определяемую также его минеральным составом. Таким образом, технология производства цемента создает на зернах модифицированный (химически и физи-

чески) поверхностный слой различной толщины и высокой гидратационной активности. Он первым взаимодействует с водой как самостоятельное физико-химическое образование.

Цементные зерна размерами около 100 мкм, имеют выпуклые участки поверхности (в среднем 3 - 4 и более в зависимости от размера зерна), которые, по-видимому, образовались при спекании минералов (рис 2 а). После 35 минут гидратации в воде, на месте выпуклых участков формируются углубления с хорошо очерченными границами, напоминающие лунки. Дно лунок, как правило, имеет поверхностные трещины, указывающие на формирование тонкого слоя (рис 2 б).

На это указывает также исследованный нами химический состав поверхности цементного зерна до и после его гидратации в течение 35 минут (рис. 3а). Видно, что в процессе гидратации концентрация оксида кальция уменьшилась на 3,7%, так как он слабо растворяется в воде. Содержание оксида кремния на поверхности цементного зерна почти не изменилось в указанный период. Однако более чем в семь раз снизилась на поверхности цементного зерна концентрация оксида серы, так как гипс лучше оксида кальция растворяется в воде. При этом важно заметить, что концентрация оксидов алюминия и железа, повышается на 50 и 76% соответственно. Увеличение времени гидратации цементного зерна приводит к росту числа и

глубины трещин и к локальным образованиям геля на поверхности.

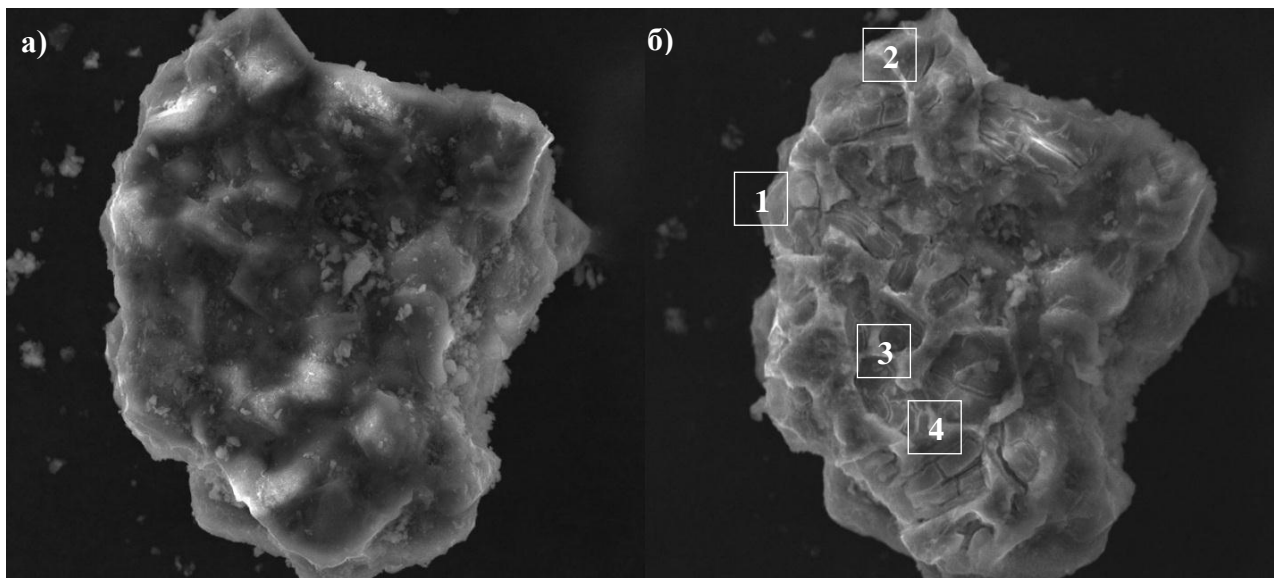


Рис. 2. Цементное зерно до (а) и после (б) взаимодействия с водой в течение 35 минут

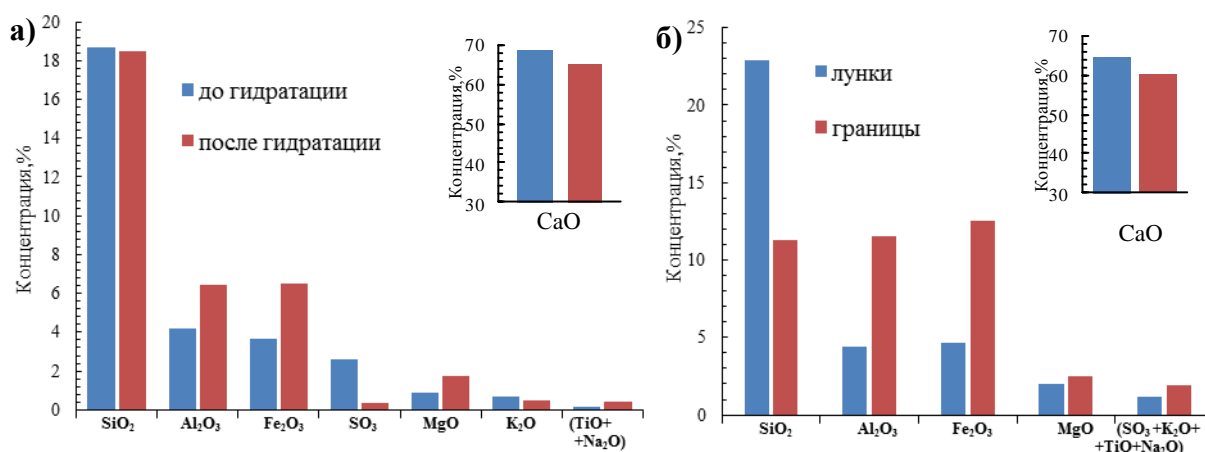


Рис. 3. Химический состав поверхности цементного зерна до и после гидратации (а), дна и границ лунок на поверхности гидратированного зерна (б)

На рис. 3 б представлен химический состав дна и поверхностных границ лунок, образовавшихся в результате гидратации цементного зерна. На дне лунок, по сравнению с поверхностной концентрацией, содержание оксида кремния выше вдвое, а оксида кальция меньше в среднем на 7%. Здесь также концентрация оксидов алюминия и железа ниже примерно в 2,6 раза. Последнее указывает на то, что границы лунок обогащены соединениями алюминия и железа, которые вытеснялись растущими кристаллами алита и белита в процессе формирования клинкера. Этот процесс также определил соотношения концентраций других минералов.

Из приведенных выше данных по морфологии и химическому составу следует, что в ранний период процесса гидратации цементного зерна на его поверхности проявляются очертания и размеры минералов алита в виде лунок, а границы этих образований указывают на масштабы алюминатов и алюмоферритов.

На рис.4 приведены электронные фотографии четырех пронумерованных фрагментов поверхности гидратированного цементного зерна, представленного выше на рис. 2 б.

Каждый фрагмент после 35 минутной гидратации имеет трещины двух типов – глубокие и поверхностные. Глубокие трещины встречаются на поверхности лунок, а также вдоль границ ми-

нералов, они шире поверхностных и могут иметь рваные границы. Их образование можно объяснить проникновением воды в микротрещину с последующим ее увеличением в соответствии с эффектом П. А. Ребиндера. Поверхностные трещины возникают в процессе гидратации цементного зерна, местами обнажая материал того же контраста, что и пленка на микроскопи-

ческой глубине. Они, как правило, образуют полосы с ровными краями, и на всех фрагментах просматривается поверхностная пленка малой толщины. Очевидно, что она образовалась при гидратации модифицированного поверхностного слоя цементного зерна. Рассмотрим её свойства.



Рис. 4. Электронные фотографии фрагментов поверхности, обозначенных на рис.2 б, (x 10 000)

Для оценки толщины поверхностной пленки мы рассматривали её под различными углами при увеличении 40 000 крат (рис 5). Толщина пленки на различных участках не одинакова. Она изменяется в интервале от 150 до 500 нанометров. Однако даже при таких малых изменениях удастся фиксировать зависимость ее химического состава от указанной толщины. Так, поверхность пленки, которая дала трещину, имеет концентрации CaO 70-80%, и SiO₂ 10-25%, а поверхность, обнаженная этой трещиной 53-70%, и 15-30% соответственно. Содержания оксидов Al

и Fe в обоих случаях близки и находятся в пределах 1-5%.

Поэтому на рис. 4 видны тонкие поверхностные трещины и полоски, полученные в процессе гидратации и формировании защитного слоя. Поверхностные трещины, как следует из этого рисунка, стимулируют образование глубоких трещин, в которые поступит вода, и начнет гидратацию клинкерного материала, завершая индукционный период.

Ниже представлен клинкерный шлиф после 35 минут гидратации (рис.6 а), где можно выделить лунки прямоугольной формы (1-7), практи-

чески не гидратированные участки округлой формы (10,12-15) и граничные участки (8,9,11).

На рис. 6 представлены концентрации CaO б), SiO₂ в), Al₂O₃ г) Fe₂O₃ д) для 15 указанных участков. Видно, что эти участки четко группируется в соответствии с минералогическим составом клинкера. Однако шлиф (рис. 6 а) не имеет, подобно цементному зерну, слой модифицированной поверхности, который отличает-

ся от клинкера химическим составом, текстурой и активностью. Поэтому здесь нет поверхностной пленки, выполняющей, роль защитного слоя. Каждый минерал по - своему взаимодействует с водой. Например, минерал алит, частично растворившись, обнажил границы свои, алюмината и алюмоферрита, а белит не претерпел заметных изменений.

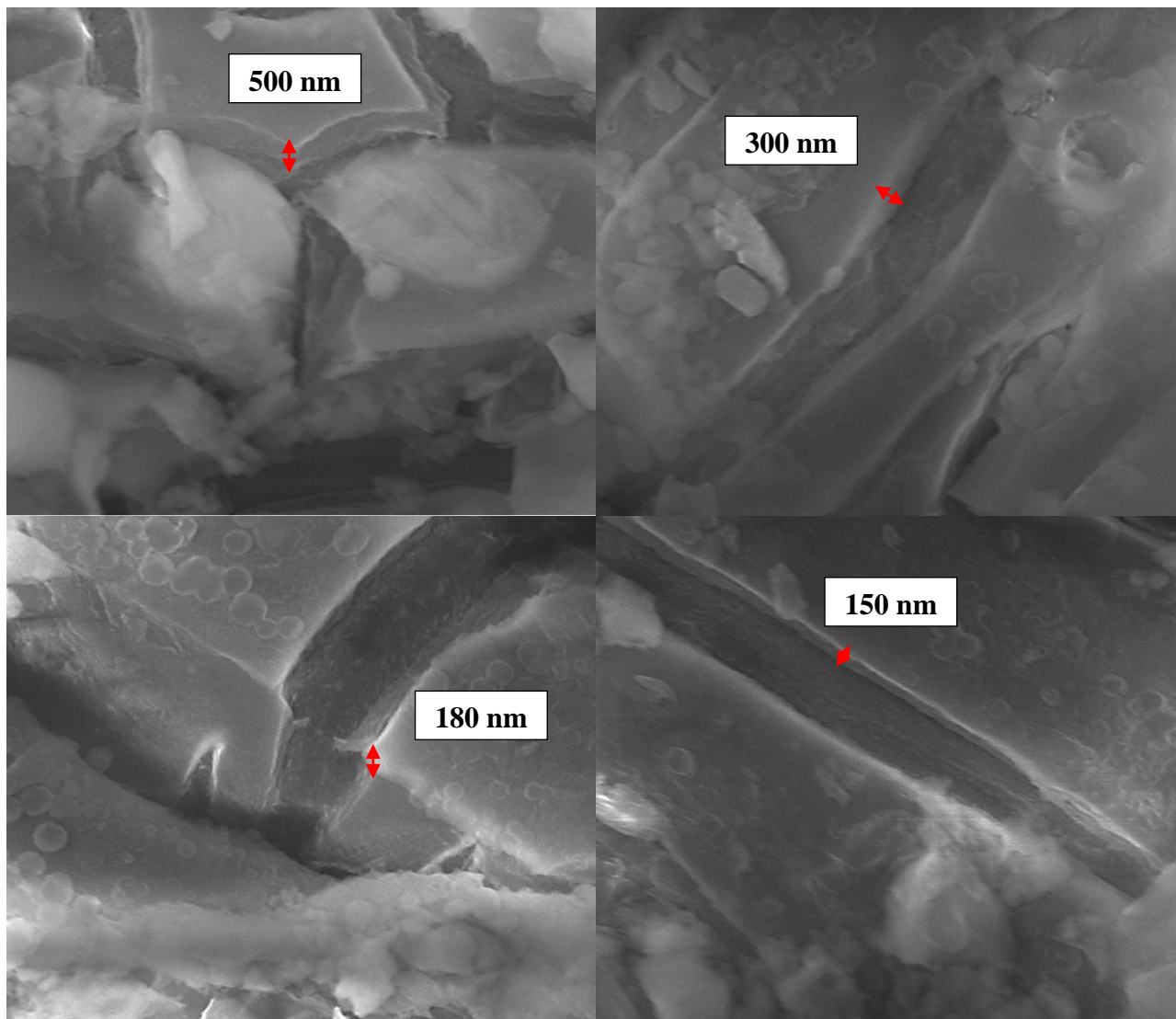


Рис. 5. Электронные фотографии фрагментов поверхностной пленки под углом 60°, (x 40 000)

Выводы: 1. Экспериментально установлено, что тонкий поверхностный слой клинкера, который взаимодействовал с высокотемпературной атмосферой печи, имеет в полтора раза пониженные концентрации кальция и кремния. Состав указанного слоя клинкера и концентрация вводимого гипса формируют в процессе размола химический состав поверхности цементного зерна, отличный от свойственного клинкеру.

2. На основе анализа литературных данных и наших наблюдений показано, что в процессе

размола механические действия формируют на поверхности частиц клинкера тонкий слой с множеством дефектов, более активной текстуры. Следовательно, технология производства цемента создает на поверхности частиц тонкий слой, отличающийся от клинкера по химическому составу, текстуре и активности. Гидратация указанного поверхностного модифицированного слоя, формирует на частицах цемента защитный слой в виде идентифицированной нами пленки, которая определяет начало и конец индукционного периода

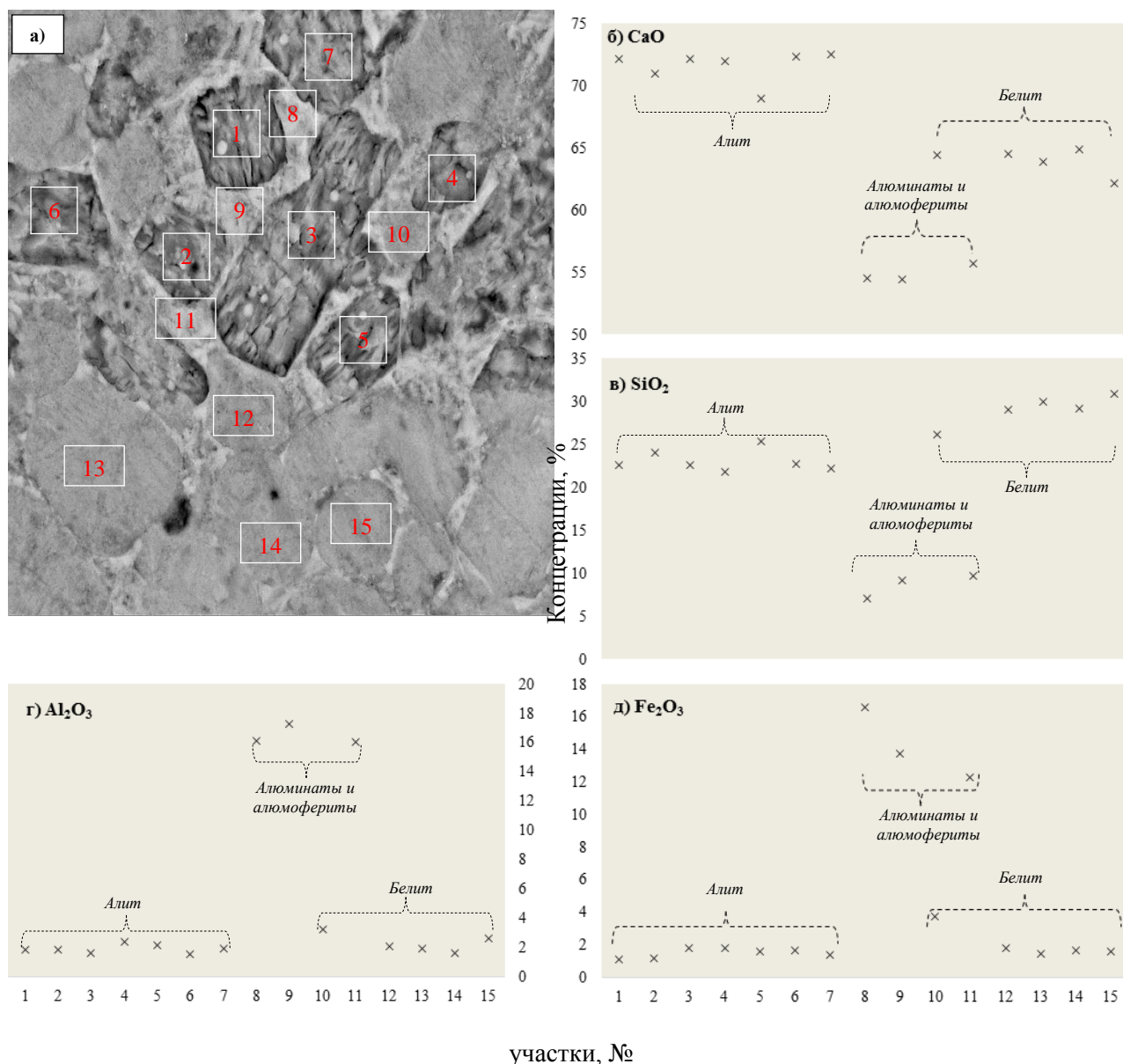


Рис. 6. Шлиф клинкера (а) и химический состав его участков после 35 минут гидратации

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир. 1996. 500 С. ISBN 5-03-002731-9
2. Вовк А. И. Гидратация C₃S и структура C-S-H-фазы: новые подходы, гипотезы и данные // Цемент и его применение. 2012. №3. С. 89-92.
3. Juilland P., Gallucci E., Flatt R., Scrivener K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration // Cement and Concrete Res. 2010, vol. 40, p. 831-844.
4. Ridi F. Hydration of cement: still a lot to be understood//La Chimica & L'Industria. 2010. April. P. 110-117.

5. Штарк Й. Гидратация цемента и микроструктура бетона // Цемент и его применение. 2011. №2. С.90-94.
6. Шахова Л.Д., Кучеров Д.Е. Микроструктура композиционных цементов//Цемент и его применение. 2010. №5. С.108-110.
7. Загороднюк Л. Х., Шахова Л. Д. Электронные микроскопические исследования продуктов гидратации портландцемента со стале-плавильными шлаками//Цемент и его применение. 2010. №1. С.172-175.
8. Пашенко А.А., Теория цемента. Киев.: «Будивельник»,1991. 163 С. ISBN 5-7705-0321-1.