

Лукутцова Н. П., д-р техн. наук, проф.,

Анисимов П. В., канд. техн. наук, доц.

Брянская государственная инженерно-технологическая академия

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА

natluk58@mail.ru

Выполнены теоретические исследования физических процессов при гидратации цемента, главными из которых являются контракция, температура, пептизация (расклинивание), давление, раздвижка. Дано обоснование механизмов гидратации цемента первых трех периодов (стадий) из пяти возможных. Приведено обоснование механизма раздвижки ранее образованного гидратного слоя в конце индукционного периода. Даны рекомендации по возможному ускорению и углублению процессов гидратации. Результаты исследований позволяют уточнить отдельные положения теории гидратации цемента.

Ключевые слова: контракция, гидратация, вакуум, давление, раздвижка.

При взаимодействии цемента с водой происходят физико-химические процессы цементных минералов и воды. Эти процессы называют гидратацией цемента, которая включает сложнейшие химические реакции и физические явления. Наибольшее внимание в научной литературе отводится химии цемента, химическим процессам, а физические выступают как сопутствующие.

В настоящее время отсутствует четкий научно обоснованный механизм контракции цементного теста. В научной литературе при описании таких свойств цемента, как гидратация, делаются ссылки на контракцию, сопровождаемую образованием вакуума в цементном тесте. С величиной контракции связывают скорость гидратации цемента и его прочностные свойства. Вопросы контракции отражены в работах В.В. Некрасова, В.Н. Юнга, Б.Г. Скрамтаева и П.И. Панфиловой, В.С. Шестоперова, Ю.С. Малинина и других. Приведем некоторые особенности гидратации цемента, сопровождаемые контракцией, изложенные в литературных источниках [1].

1. Контракция – это процесс уменьшения абсолютного объема цементного теста при реакциях гидратации клинкерных минералов [2-4].

2. При гидратации цемента происходит сплошное накопление гидратных продуктов на поверхности цементных зерен, которые приводят к механической раздвижке ранее образовавшегося гидрата и временному ослаблению структурных связей системы. Развивающийся в системе вакуум является «движущей силой» структурообразования цементной системы [4,5].

3. Разрушение первичной гидратной оболочки на зернах трехкальциевого силиката в конце индукционного периода может быть вызвано благодаря ее старению, фазовым превра-

щениям или вследствие нарастающего осмотического давления [6].

Несмотря на то, что в научной литературе явление контракции и связанный с ней вакуум в твердеющей цементной системе достаточно часто приводится с целью обоснования скорости и других процессов гидратации и твердения цемента, научно обоснованной связи этих явлений до настоящего времени нет. По нашему мнению, процесс образования вакуума в цементном тесте связан с порами цемента, трещинами, полостями и другими дефектами цементных зерен [7], объемы которых не заполнены составляющими газов воздуха или газовыми продуктами сгорания топлива. Следовательно, такие объемы относятся к вакуумным, а эффект вакуума проявляется в процессе гидратации цемента. Эта гипотеза авторами настоящей работы впервые была высказана и обоснована в работе [1].

В цементных зернах при охлаждении клинкера и последующего помола образуются замкнутые и открытые дефекты структуры цемента в виде пор, полостей, трещин, дырок [7]. Дефекты, которые только что образовались, представляют собой ничем не заполненные объемы (принимая общее название – полости). Если дефект структуры цемента сообщается с окружающей средой, то полость будет заполнена содержимым среды – это газовые продукты сгорания топлива (при охлаждении клинкера) либо газы воздуха (при помоле клинкера). При первичном охлаждении расплава клинкера поры (полости) могут образоваться в результате заземления массой расплава газовых продуктов топлива. По мере охлаждения клинкера в соответствии с коэффициентом термического расширения плотность газа в полости уменьшается, и в ней возникает разрежение, т.е. создается дефицит давления. Разрывы в зернах клинкера и

образование полостей происходят и вследствие его гетерогенной структуры.

Скорость реакции гидратации, которая протекает циклически, оценивают по кривым тепловыделения. В работе [4] наблюдали два – четыре цикла (периода), а в работе [8] – пять.

В настоящее время не прослеживается четкость механизмов гидратации цемента в первых трех стадиях: начальной, индукционного и ускоренного периодов [8]. Поэтому цель работы состоит в том, чтобы уточнить механизмы гидратации цемента и внести рекомендации по возможному повышению его активности. Метод исследований – теоретический, на основе анализа физических процессов современного состоя-

ния проблемы. Основные физические процессы, рассматриваемые в работе:

а) контракция, которая вызвана втягиванием воды в вакуумные полости цементных зерен; б) температура, колебание которой создает изменение объема вакуумных полостей; в) расклинивающее действие воды или продуктов гидратации на границе вакуумной тупиковой части трещины, размеры которой по высоте меньше диаметра молекулы воды или размера гидратированного минерала клинкера; г) давление внутри полостей, создающее разрывы цементных зерен по границам дефектов.

Цементное зерно представляет минерал клинкера с аморфизованным слоем на поверхности и дефектами структуры внутри (рис. 1а).

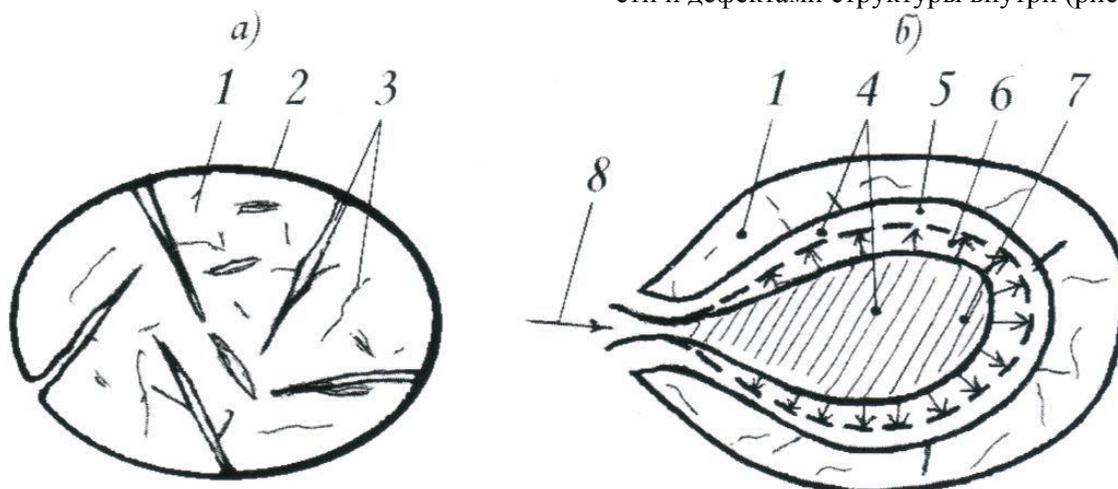


Рис. 1. Сечения зерен цемента:

а – с отображением дефектов; б – с гелем в вакуумной полости. 1 – зерно цемента; 2 – аморфизованный слой; 3 – другие дефекты; 4 – вакуумная полость; 5 – микротрещина; 6 – зона расклинивающего действия молекул воды или геля; 7 – гель; 8 – устье полости (трещины).

По данным исследований Г. С. Ходакова [9] измельчение кварца вызывает пластическую деформацию кристаллической решетки с образованием аморфного кремнезема, удельная поверхность которого может достигать $50 - 60 \text{ м}^2/\text{г}$ и более. При помоле клинкера наблюдается аморфизация других силикатных материалов [10]. Мы полагаем, что при измельчении кристаллическая решетка минералов разрушается на поверхности зерен на отдельные частички, которые смещаются относительно друг друга и формируют новую «упаковку». Частицы малого размера образуют соответствующие им вакуумные поры за счет перераспределения вакуумных объемов в микротрещинах. Разрежение в порах с давлением до $0,1 \text{ МПа}$ обеспечивает сцепление аморфизованных частичек цемента в плотной «упаковке». Частицы малых размеров заклинивают поверхностные дефекты на зернах цемента, которые при гидратации, по-видимому, представляют собой активные центры.

Эти поверхностные объемы (дефекты), как и закрытые поры, имеют разрежение вследствие понижения температуры от 120 до 20°C после помола клинкера. Освобождение устьев пор от аморфизованных частичек способствует втягиванию воды в вакуумные поры.

Таким образом, аморфизованный слой или отдельные участки на цементном зерне сформированы из мелких частичек, между которыми отсутствует химическая связь. Если устранить вакуумную силу, то произойдет их разъединение. Вакуумная сила устраняется молекулами воды, которые проникают между частичками, расклинивая их [11]. Этим объясняется начальный период гидратации (пептизации) цементных зерен, которая по определению П. А. Ребиндера и Е. Е. Сегаловой называется адсорбционной [12].

Второй период индукционный, который не сопровождается заметным выделением тепла [8, рис.1]. При затворении цемента водой происходит адсорбционная пептизация аморфизованно-

го слоя [12], при этом устье полости освобождается для втягивания в нее воды. Кроме того, устье может быть расширено за счет гидратации в нем цементного клинкера и за счет повышения температуры. При заполнении внутреннего объема вакуумных полостей водой под давлением до 0,1 МПа происходят гидрационные процессы с образованием цементного геля.

Третий период – ускоренный. В полости возникают растягивающие напряжения, вызванные следующими механизмами (рис. 1б) [1]:

а) снятием напряжений сжатия поверхностей полости вакуумными силами после заполнения ее водой; б) созданием расклинивающего давления в тупиковых частях объема полости молекулами воды или продуктами гидратации цемента вакуумными силами; в) увеличением объема гидратированных минералов, превышающим объем полости; г) уменьшением объема полости, заполненной продуктами гидратации цемента и водой, при изменении температуры без возможности их вытеснения из полости.

Таким образом, при гидратации цемента происходит разделение зерен цемента на отдельные частицы по границам дефектов с увеличением поверхности. Механизмы такого разделения зерен цемента (4 позиции) приведены выше. Разделенные частицы цемента смещаются, разрывая продукт начальной реакции в виде гидратированного слоя. В местах деления цементного зерна освобождаются устья для всасывания воды к новым поверхностям и гидратации цемента.

При раздвижке частиц цемента происходит их смещение в свободные полости и образование новых вакуумных полостей, в которые втягивается вода. Теоретически объем новых полостей должен быть равен объему всасываемой воды при ее наличии вокруг зерна цемента. При неполном заполнении новых вакуумных объемов водой они могут быть заполнены продуктами гидратации, при этом интенсивность реакции будет ослаблена (4-й период) [8].

Результаты выполненных теоретических исследований уточняют некоторые положения теории гидратации цемента. Анализ физических процессов при гидратации цемента позволяет сделать следующее заключение: в начальный период гидратация протекает в поверхностном аморфизованном слое; в индукционный период вода заполняет вакуумные полости и вступает в реакцию с новыми поверхностями цемента; в ускоренный период в полостях возникает давление на стенки и разделение зерен на мелкие частицы по границам дефектов, их смещение и разрыв ранее образованной гидратной оболочки

в аморфизованном слое с образованием новых вакуумных пор (полостей), заполняемых водой.

Ускорить и усилить процесс глубинной гидратации цемента и повысить его активность за счет разделения зерен на более мелкие частицы можно кратковременным динамическим воздействием во второй или третий периоды гидратации, устанавливаемый интенсивностью контракции для данного вида цемента.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лукутцова Н.П., О контракции цемента / Н.П. Лукутцова, П.В. Анисимов // Известия Орел ГТУ. Серия «Строительство. Транспорт», 2009. - № 1/21 (553). С. 78-85.
2. Шестоперов С.В. Долговечность бетона транспортных сооружений / С.В. Шестоперов. М.: Транспорт, 1966. 500с.
3. Рояк С.М. Специальные цементы / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. М.: Стройиздат, 1983. 279 с.
4. Малинин Ю.С. К вопросу о гидратации и твердении портландцемента / Ю.С. Малинин, Л.Я. Лопатникова, В.И. Гусева и др. // Труды междунар. конф. по проблемам ускорения твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций - RILEM. М.: Стройиздат, 1968. С. 82-90.
5. Пшеничный Г.Н. Гидратация клинкерного зерна – глубинный или поверхностный процесс? / Г.Н. Пшеничный // Технологии бетонов, 2008. № 10. С.50-52.
6. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир, 1996. 560 с.
7. Шестаков В.Л. Влияние режимов охлаждения и модифицирующих примесей на свойства затвердевшего клинкерного расплава [Текст] / В.Л. Шестаков, В.З. Пироцкий // Шестой международный конгресс по химии цемента. Т. I. М.: Стройиздат, 1976. С.183-186.
8. Вовк А.И. Гидратация C_3S и структура С-S-N- фазы: новые подходы, гипотезы и данные / А.И. Вовк // Цемент и его применение, 2012.- Май-июнь. -С.89-92.
9. Ходаков Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов/ Г.С. Ходаков. М.: Стройиздат, 1972. -240 с.
10. Теория цемента/ Под ред. А.А.Пашенко. К.: Будивельник, 1991. 168 с.
11. Теоретические основы инженерной геологии. Физико-химические основы [Текст] / Под ред. акад. Сергеева Е.М. М.: Недра, 1985.- 288 с.
12. Ребиндер П.А., Сегалова Е.Е. Новые проблемы коллоидной химии минеральных вяжущих материалов // Природа, 1952. № 12. С.45-51.