

УДК

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА И ЕГО СОСТАВЛЯЮЩИХ СТАНДАРТНЫМИ МЕТОДАМИ

Жанболатова Д. студент гр. СМС, 3 курс
Мусина Ж.

Гладких Л.Н., старший преподаватель
Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева
г. Кемерово

В Программе по развитию строительной индустрии и производства строительных материалов в Республике Казахстан одной из важных задач комплексного научно-технологического обеспечения развития промышленности строительных материалов и стройиндустрии ставится освоение энерго- и ресурсосберегающих производств конкурентоспособных строительных материалов [1]. В связи с чем, актуальной задачей является улучшение показателей качества цемента, как основного строительного материала. Добиться такого результата можно только при регулярном исследовании и изучении процессов гидратации цемента и его составляющих. К важным свойствам портландцемента относятся: прочность, сроки схватывания, равномерность изменения объема, тонкость помола, плотность, водопотребность, водоотделение, морозостойкость, тепловыделение, сцепление со стальной арматурой. Прочность цементного камня и скорость его твердения зависят от минералогического состава клинкера и тонкости помола цемента, количества воды для его затворения, условий и продолжительности твердения. Активностью портландцемента называют предел прочности при осевом сжатии образцов в возрасте 28 суток. В зависимости от активности с учетом предела прочности при изгибе портландцемент подразделяется на марки [3].

У быстротвердеющих портландцементов нормируется как 28-ми, так и 3-х суточная прочность. Соответствие марок цемента по старому и новому стандартам примерно следующее:

- портландцемент (без минеральных добавок) ПЦ500Д0 имеет несколько меньшую прочность, чем СЕМ I-42,5N;
- портландцемент с добавками ПЦ500Д20 приближается к СЕМ II/A-S 42,5N;
- шлакопортландцемент ШПЦ400 отвечает СЕМ II/B-S 32,5N.

Сроки схватывания портландцемента определяют при испытании теста нормальной густоты. Согласно ГОСТ 10178–85, начало схватывания цемента не должно наступить ранее чем через 45 мин, а конец – не позднее 10 ч с момента затворения его водой. Если цемент быстро схватывается, то прежде чем его успеют использовать, он уже превращается в камневидное тело. При медленном схватывании цемента замедляются темпы строительства. По но-

вому стандарту начало схватывания всех типов цементов, за исключением быстротвердеющих, должно быть не ранее 60 мин, а для всех быстротвердеющих и высокопрочных – не ранее 45 мин. Конец схватывания для всех цементов не регламентируется. Для регулирования сроков схватывания цемента применяется гипс или другие материалы, содержащие сульфат кальция и отвечающие нормативным требованиям. На скорость схватывания портландцемента влияют также его минералогический состав. Быстрее других минералов гидратируется C_3A . Качество обжига клинкера (цемент из пережженного клинкера схватывается медленнее, а из недожженного – быстрее, чем цемент нормального обжига), тонкость помола (более тонкий помол ускоряет схватывание цемента), количество воды при затворении вяжущего (повышенное количество воды замедляет процесс схватывания), температура окружающей среды (при повышении температуры схватывание ускоряется, а при понижении – замедляется) [2].

Твердение цементного камня всегда сопровождается некоторым изменением объема, что обусловлено процессами, протекающими как внутри твердеющей системы, так и возникающими под воздействием внешней среды. Изменение объема связано с: – химическим связыванием части межзерновой воды; – влажностью внешней среды; – взаимодействием $Ca(OH)_2$ в цементном камне с углекислотой воздуха; – потерей свободной воды; – отсосом воды в зону гидратации. Усадка цементного камня зависит от его минералогического состава и в возрасте 28-ми суток характеризуется следующими значениями: C_3S – 0,46; C_2S – 0,77; C_3A – 2,34; C_4AF – 0,49 мм/м [3].

Усадка цементного камня обычно достигает 3–5 мм/м. При хранении цементных образцов в воде происходит набухание цементного камня, причем расширение составляет 0,1–0,3 мм/м. Увеличение объема у цементов различных типов в возрасте 275 суток составляет для рядового портландцемента – 0,023%, быстротвердеющего портландцемента – 0,024%, шлакопортландцемента – 0,016%, глиноземистого цемента – 0,030% [3].

Набухание сопровождается поглощением воды и увеличением массы цементного камня на 3–5% в зависимости от продолжительности твердения. При набухании цементного изделия поры и капилляры заполняются водой, цементный гель адсорбирует на своей чрезвычайно развитой поверхности воду, которая раздвигает гидратные новообразования, в результате чего структура цементного камня уплотняется. В некоторых случаях у затвердевшего цементного камня наблюдается значительное увеличение объема, причем такое расширение может возникнуть даже через несколько месяцев или лет. Расширение цементного камня сопровождается появлением трещин, вздутий, раскрашиванием углов и деформацией частей изделий. Данное явление связано с запоздалой, но весьма сильной по своему действию гидратацией некоторых компонентов портландцемента. Этот процесс протекает по месту расположения гидратирующегося зерна преимущественно в одном направлении, что вызывает неравномерное изменение объема. Неравномерность изменения объема может быть обусловлена следующими причинами:

– гидратацией свободного СаО, если его содержится в цементе более 1,5–2%. Кристаллы пережженного СаО требуют длительного времени для гидратации, и хотя объем, занимаемый Са(ОН)₂, составляет только 95,5% объема исходного СаО, рост кристаллов Са(ОН)₂ в одном направлении приводит к появлению трещин;

– крупные кристаллы периклаза (MgO) в количестве более 5%, которые могут образовываться при медленном охлаждении клинкера, гидратируются чрезвычайно медленно, скорость гидратации увеличивается с повышением температуры. Поэтому неравномерность изменения объема может проявиться при термовлажностной обработке изделий;

– при больших добавках гипса в цементном камне в отдаленные сроки твердения (после 3 сут) идет образование этtringита, которое сопровождается расширением затвердевшей массы и ее разрушением [3].

Цемент, в котором обнаруживается неравномерность изменения объема, по всем действующим стандартам считается браком, и отгрузка его потребителям запрещена. В настоящее время по ГОСТ 310.3–76 предусмотрено испытание на равномерность изменения объема кипячением лепешек из цементного теста нормальной густоты в пропарочной камере при 100°C после их твердения в течение 1 суток с момента изготовления во влажно-воздушной среде. По ГОСТ 10178–85, как и по европейскому стандарту, оценка равномерности изменения объема производится количественно по методу Ле-Шателье. Испытание ведут кипячением через сутки после изготовления образцов-цилиндров, помещенных в кольцо, разрезанное по высоте и снабженное двумя иглами, концы которых расходятся под действием напряжений, возникающих в результате расширения цементного камня [3].

Тонкость помола портландцемента влияет на скорость его схватывания и твердения. Чем тоньше измельчен цемент, тем выше его прочность, особенно в начальный период твердения. В соответствии с ГОСТ 10178–85 тонкость помола должна быть такой, чтобы при просеивании пробы цемента сквозь сито № 008 проходило не менее 85% массы просеиваемой пробы. Тонкость помола характеризуется также удельной поверхностью. У обыкновенного портландцемента удельная поверхность обычно составляет 2500–3000 см²/г. [3].

Механизм гидратации индивидуальных составляющих цемента и самого цемента является предметом серьезных дискуссий и разногласий. В своей ранней теории Ле-Шателье представил гидратацию цемента через растворение безводных соединений, за которым следовало сцепление и осаждение кристаллов гидратированных соединений. Михаэлис считал, что когезия является результатом образования и последующего высушивания геля. В последнее время получило развитие представление о топохимическом или твердофазовом механизме. Несмотря на большое число работ в этой области, все еще остается неясным представление о механизме гидратации C₃S – главной фазы цемента. Для его объяснения предлагается принять в расчет некоторые стадии, через которые проходит процесс гидратации. Можно отметить пять

стадий на термокинетической кривой калориметрии в изотермических условиях. На первой стадии, как только C_3S вступает в контакт с водой, наблюдается сначала скачок скорости тепловыделения, а затем ее падение в течение 15–20 мин. Эта стадия называется преиндукционным периодом. На второй стадии скорость реакции очень низка. Это – индукционный период. Он может длиться в течение нескольких часов. В это время цементное тесто сохраняет свою пластичность и удобоукладываемость. Предполагают, что первые две стадии, на которые удастся воздействовать с помощью добавок, оказывают влияние на последующую гидратацию C_3S . На третьей стадии реакция протекает активно, с самоускорением, достигая максимальной скорости к концу этой стадии. Время, отвечающее началу схватывания, приблизительно совпадает с тем временем, когда скорость реакции начинает сильно возрастать, а время до конца схватывания – с временем завершения третьей стадии. На четвертой стадии скорость тепловыделения C_3S постепенно уменьшается. Продолжается гидратация C_3S . На последней – пятой стадии образуется лишь небольшое количество продуктов гидратации C_3S . Эта стадия контролируется процессом диффузии. Наибольшее внимание уделяют первым двум стадиям. На первой, как только C_3S входит в контакт с водой, в раствор переходят кальций- и гидроксил- ионы. На второй стадии продолжается растворение C_3S , и RH растет до 12,5. Здесь образуется небольшое количество силикатов. После того как будет достигнута определенная критическая концентрация кальций- и гидроксил-ионов, начинается быстрая гидратация C_3S с образованием $Ca(OH)_2$ и $C-S-H$ (третья стадия) [3,4].

Много публикаций посвящено объяснению механизма, вызывающего индукционный период и его последующее окончание. В основном считают, что начальные продукты реакции образуются на поверхности C_3S , что замедляет дальнейшую реакцию. Возобновление реакции вызывается разрушением поверхностной пленки. Первоначально гидраты имеют высокое отношение C/S – около 3, затем оно снижается до 0,8–1,5 путем перехода ионов Ca в раствор. Вторичные гидраты имеют свойства, позволяющие ионам проникать сквозь них, обеспечивая возможность прохождения быстрой реакции. Превращение первичных гидратов во вторичные происходит, очевидно, за счет процессов их зародышеобразования и роста кристаллов. Хотя эта теория согласуется со многими наблюдениями, имеются и другие факты, не подтверждающие ее. Например, отношение C/S продуктов ниже, чем было указано, защитная пленка недостаточно протяженная, продукт реакции – хрупкая пленка, которая легко сходит с поверхности, и первоначальное растворение может быть или не быть конгруэнтным. Конец индукционного периода объяснялся замедленным образованием зародышей CH . Обычно наблюдали быстрый рост кристаллов CH и переход ионов Ca в раствор в конце индукционного периода. Это наводит на мысль, что осаждение CH связано с началом стадии ускорения. Если осаждение CH дает толчок реакции, то добавление Ca -ионов должно ее ускорять, если не происходит отравления зародышей [4].

Как известно, добавление извести замедляет реакцию. Образование C-S-H также не объясняет периода ускорения. В работе отмечено, что дзета-потенциал гидратирующегося C_3S положителен; это может свидетельствовать о возможности хемосорбции ионов Ca на образующейся поверхности C_3S , а пленка является барьером между C_3S и водой. Считают, что во время осаждения $Ca(OH)_2$ из раствора переходит Ca^{2+} (что должно, в свою очередь, инициировать удаление Ca^{2+} из барьера). В результате реакция гидратации ускоряется. Другие авторы говорят о механизмах, основанных на задержке образования зародышей кристаллизации C-S-H для объяснения конца индукционного периода. Один из них предполагает, что стабилизирующее действие на C_3S тонкой пленки воды заканчивается, когда высокая концентрация Ca^{2+} в растворе вызывает осаждение зародышей C-S-H. Продолжительность индукционного периода контролирует диффузия воды через зерна C_3S . Дефекты увеличивают диффузию и, таким образом, вызывают кристаллизацию C-S-H; хемосорбция H_2O и растворение некоторого количества C_3S проходят во время индукционного периода. Конец индукционного периода связан с ростом зародышей C-S-H до критического размера. Существуют другие представления, на первый взгляд независимые, но имеющие много общих черт, в которых делается попытка объяснить результаты проведенных наблюдений. Гидратация C_2S протекает тем же путем, что и C_3S , но значительно медленнее. Количество тепла, выделяемое C_2S , много ниже, чем C_3S . Кривая скорости тепловыделения не имеет таких явно выраженных пиков, как на рис. 1. Ускорители повышают скорость реакции C_2SH_2O . Взаимодействие с водой C_2S изучено меньше, чем C_3S [2,3].

Трехкальциевый алюминат. На изотермической калориметрической кривой процесса гидратации смеси C_3A и гипса также наблюдаются пики, однако время их появления и протяженность отличаются от приведенных для C_3S . Согласно распространенному мнению, замедление гидратации C_3A в присутствии гипса объясняется образованием тонких кристаллов этtringита на его поверхности. Эта плотная пленка в индукционном периоде разрушается и вновь формируется в течение этого периода. Когда весь сульфат связывается, этtringит реагирует с C_3A , образуя моносulfатную форму гидросulfоалюмината. Это превращение происходит при гидратации цемента между 12—36 ч с одним экзотермическим пиком. Некоторые добавки могут ускорить или замедлить это превращение. Высказывалось также мнение, что этtringит не может оказывать влияние на индукционный период гидратации цемента и что адсорбция сульфат-ионов на положительно заряженном минерале C_3A замедляет гидратацию цемента. Предполагалось также, что осмотическое давление может воздействовать на разрыв «иголок» этtringита. Это предположение базируется на факте обнаружения пустотелых иголок в системе C_3A – гипс – H_2O . Разрывы этtringита приводят к перемещению ионов C_3A в водную фазу с быстрым образованием пустотелых игл. В такой же последовательности, как C_3A , гидратируется C_4AF . Гипс замедляет гидратацию C_4AF более эффективно, чем C_3A . Однако цементы с высоким содержанием

C_3A нестойки при воздействии сульфатов, а с высоким содержанием C_4AF устойчивы. В высокоалюмоферритных цементах эттрингит не может образовываться из низкосульфатного сульфо-алюмината, возможно, вследствие содержания железа в моносульфоалюминате. Видимо, аморфный алюмоферрит предотвращает такие реакции. Возможно также, что образующаяся сульфоалюминатная фаза гидратируется таким образом, что это не вызывает кристаллизационного давления[2].

Описанный выше механизм для чистых компонентов цемента является основой изучения гидратации портландцемента. Калориметрические кривые C_3S и портландцемента схожи, но у портландцемента может возникнуть третий пик вследствие образования гидрата моносульфоалюмината. Детально воздействие C_3A и C_4AF на гидратацию C_3S и C_2S окончательно не изучено. Были представлены модели защитного слоя, учитывающие возможность взаимодействия. Хотя начальные стадии процесса не ясны для C_3S (в цементе), можно допустить, что продукты гидратации C_3A образуются как через раствор, так и топохимическим путем [4].

В заключение следует отметить, что процессы гидратации и структурообразования в цементном тесте значительно тормозятся водорастворимыми веществами древесины, что подтверждается калориметрическими методами исследований и устанавливается по резкому снижению температуры гидратации цемента (с 70 до 30град.С) [4].

Список литературы

1. Ниязбекова Р.К., Гладких Л.Н. Использование нефтешламов для улучшения качественных показателей цемента. - Труды III Международной научно-практической конференции "Проблемы строительного производства и управления недвижимостью", Кемерово, 2014, С.74-79
2. Рамачандран В. Добавки в бетон: Справочное пособие. М.: Стройиздат, 1988-565 с.
3. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих веществ. М.: Высш. шк., 1980. - 471 с.
4. Study on the properties of materials based on cements with microspheres Rimma Niyazbekova, Sayakhat Nukeshev, Gyulmira Bekturganova, Lyazzat Shansharova, Current science, vol. 112, no. 5, 10 march 2017, <http://www.currentscience.co.in/archive/issue/29>