

УДК 666.94.015.42

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ ЦЕМЕНТ-ВОДА ПРИ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИИ

В.А. Лотов

Томский политехнический университет
E-mail: valotov@tpu.ru

Показано, что использование объемных фазовых характеристик при исследовании системы цемент–вода позволяет проводить количественную оценку характеристик структуры цементного камня и графически изобразить в тройной системе координат изменение фазового состава этой системы при гидратации и твердении.

Ключевые слова:

Цемент, гидратация, твердение, объёмные доли, закон постоянства объёмного фазового состава, параметры оценки, структурообразование, кинетика, фазовая диаграмма.

Key words:

Cement, hydration, hardening, volume ratio, law of constant volumetric phase composition, evaluation parameters, structure formation, kinetics, phase diagram.

Введение

При самопроизвольном протекании процессов гидратации и твердения цемента происходит трансформация коагуляционной структуры цементного теста в высокоорганизованную кристаллизационную структуру цементного камня и переход системы цемент–вода из начального в конечное состояние сопровождается самоорганизацией структуры на протяжении всего периода взаимодействия компонентов системы [1–3], механизм которого зависит от многих факторов, и при выяснении его закономерностей необходимы новые подходы для количественной оценки образующихся структур.

До настоящего времени эту оценку, как правило, производят с помощью массовых или удельных характеристик, не дающих представления о содержании газовой фазы и свободного порового пространства на различных стадиях формирования структуры цементного камня. Малоперспективным направлением является использование таких характеристик структуры, как размеры и число частиц или пор, расстояние между ними, число частиц или пор, приходящихся на единицу площади или объема, так как система цемент–вода является динамичной, развивающейся во времени, и все первоначальные характеристики структуры непрерывно изменяются. Сравнение известных зависимостей прочности цементного камня от водоцементного отношения (В/Ц), пористости или степени заполнения исходного порового пространства продуктами гидратации показывает, что эти зависимости имеют линейный [4, 5], экстремальный [6], степенной [7] или экспоненциальный [8] характер. Многофакторный эксперимент при исследовании процессов гидратации и твердения цемента приводит к искажению его результатов в непредсказуемом направлении при незначительном изменении любого фактора. Поэтому, исследуя проблемы гидратации, твердения, формирования структуры и прочности цементного камня, необходимо минимизировать количество факторов или зависимых переменных путём исключения несуществен-

ных и изменения в системе цемент–вода целесообразно оценивать во взаимосвязи с объемным содержанием фаз, учитывающим их присутствие в равной степени, независимо от времени взаимодействия и типа образующихся структур.

Метод исследования процессов гидратации, твердения, формирования структуры и прочности цементного камня с использованием фазовых характеристик является перспективным, так как предполагает изготовление экспериментальных объектов с фиксированным начальным фазовым составом, последующее изменение которого можно контролировать на любой стадии развития процессов в любой момент времени. Необходимо отметить, что контроль за изменением фазового состава значительно упрощается, если использовать при исследованиях экспериментальные объекты, содержащие в исходном состоянии только твердую и жидкую фазы.

Максимальное достижение двухфазного состояния объектов возможно при уплотнении предварительно увлажненного цемента до водонасыщенного состояния при критических давлениях, исключающих отжатие жидкой фазы из материала.

В исходном состоянии система цемент–вода состоит из трех фаз – твердой, жидкой и газообразной, причем жидкая и газообразная фазы образуют свободное поровое пространство, которое непрерывно заполняется гелеобразными продуктами гидратации, образующимися при взаимодействии твердой и жидкой фаз. Фиксируя объемные доли твердой (K_t), жидкой ($K_{ж}$) и газообразной (K_g) фаз системы в начальном, текущем и конечном состоянии, можно получить весьма полезную информацию о развитии и протекании процессов взаимодействия цемента с водой. Основанием для использования объемных фазовых характеристик в качестве контролирующих параметров является закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем, по которому, независимо от вида дисперсной системы или вида образующейся структуры, вида энергетического воздей-

ствия на систему, в любой момент времени, сумма объемных долей твердой, жидкой и газовой фаз системы есть величина постоянная и равна единице:

$$K_{T1} + K_{Ж1} + K_{Г1} = K_{T2} + K_{Ж2} + K_{Г2} = 1,$$

где K_{T1} , $K_{Ж1}$, $K_{Г1}$ – объемные доли твердой, жидкой и газовой фаз в исходном состоянии системы цемент–вода; K_{T2} , $K_{Ж2}$, $K_{Г2}$ – объемные доли твердой, жидкой и газовой фаз в промежуточном или конечном состоянии системы.

Метод исследования процессов гидратации, твердения, формирования структуры и прочности цементного камня с использованием объемных фазовых характеристик предполагает изготовление экспериментальных образцов с фиксированным начальным фазовым составом, последующее изменение которого можно контролировать на любой стадии развития процессов и в любой момент времени.

Методика эксперимента

Целью настоящего исследования является выявление преимуществ использования объемных фазовых характеристик или их сочетаний при количественной оценке перестройки структуры в процессе гидратации и твердения цемента. В работе использовался цемент марки 400 Д20 Топкинского завода (Кемеровская обл.) с удельной поверхностью 283 м²/кг, полученный из клинкера следующего минералогического состава: С₃S – 57,32 %, С₂S – 19,48 %, С₃A – 7,21 %, С₄AF – 12,30 %. Образцы размером 25×25×25(±1) мм изготавливались методом двухстороннего прессования при критических давлениях предварительно увлажненного цемента. После извлечения образца из пресс-формы определялась его масса, объем и плотность во влажном состоянии $\rho_{вл}$. Плотность слоя сухого цемента в образце ρ_T рассчитывалась по формуле:

$$\rho_T = \frac{\rho_{вл}}{1+W}, \text{ кг/м}^3,$$

где W – абсолютное влагосодержание образца или водо-цементное отношение в образце, отн. ед.

Объемное содержание фаз в исходных образцах в отн. ед. определялось по формулам:

$$K_{T1} = \rho_T / \rho_{и}; K_{Ж1} = W \rho_T / \rho_{ж}; K_{Г1} = 1 - (K_{T1} + K_{Ж1}),$$

где $\rho_{и} = 3010 \text{ кг/м}^3$ – истинная плотность цемента; $\rho_{ж} = 1000 \text{ кг/м}^3$ – плотность воды.

Фазовый состав образцов в начальном состоянии представлен в табл. 1.

Таблица 1. Фазовый состав образцов в начальном состоянии

В/Ц, отн. ед.	ρ_T , кг/м ³	K_{T1}	$K_{Ж1}$	$K_{Г1}$
0,108	2384	0,80	0,20	–
0,112	2235	0,75	0,25	–
0,144	2086	0,70	0,30	–
0,181	1937	0,65	0,35	–
0,221	1788	0,60	0,395	0,005
0,269	1639	0,55	0,440	0,010
0,300	1490	0,50	0,447	0,053
0,320	1415	0,475	0,453	0,072

После заданных сроков твердения 3, 7 и 28 суток в воздушно-влажных условиях определялись плотность затвердевших образцов, плотность в высушенном при 80 °С состоянии и прочность при сжатии. Полученные после разрушения кусочки образца измельчались в фарфоровой ступке (без растирания) до размера частиц менее 100 мкм, далее порошок обрабатывался абсолютным этанолом для удаления остатков свободной воды и вновь высушивался в вакуум-эксикаторе при 22...24 °С. Полученная поправка по влажности использовалась при определении плотности гидратированных образцов, не содержащих свободной воды, а сухой порошок использовался для определения истинной плотности гидратированного цемента (метод пикнометра, этанол). По полученным данным рассчитывался фазовый состав образцов (K_{T2} , $K_{Ж2}$) и некоторые другие параметры. Интенсивность протекающих процессов перестройки структуры можно оценить по величине структурно-энергетического параметра n , который определяется по формуле:

$$n = \frac{K_{T2}}{1 - K_{T2}} \bigg/ \frac{K_{T1}}{1 - K_{T1}},$$

где $(1 - K_{T1})$ и $(1 - K_{T2})$ – объемные доли порового пространства в исходных и затвердевших образцах; K_{T2} – объемная доля твердой фазы в гидратированных образцах.

Степень перестройки структуры α_n при взаимодействии цемента с водой определяется:

$$\alpha_n = \frac{n-1}{n}, \text{ отн. ед. или } n = \frac{1}{1-\alpha_n}.$$

Степень гидратации цемента α_T по твердой фазе:

$$\alpha_T = \frac{K_{T2} - K_{T1}}{K_{T1}}, \text{ отн. ед.}$$

Степень гидратации цемента α_T по жидкой фазе:

$$\alpha_T = \frac{K_{Ж1} - K_{Ж2}}{K_{Ж1}}, \text{ отн. ед.,}$$

где $K_{Ж2} = (1 - K_{T2})(1 - \Delta K_T)$, отн. ед.

Степень заполнения N исходного порового пространства $(1 - K_{T1})$ продуктами гидратации определяется по формуле:

$$N = \frac{K_{T2} - K_{T1}}{1 - K_{T1}}, \text{ отн. ед. или см}^3/\text{см}^3.$$

Все параметры, предлагаемые для оценки структурообразования при гидратации и твердении цемента, находятся в тесной взаимосвязи, в основе которой лежат значения K_{T1} и K_{T2} .

Результаты эксперимента и обсуждение

Изменение фазового состава образцов и основные характеристики развития процессов гидратации и твердения цемента представлены в табл. 2. Необходимо отметить, что зависимость $R_{сж} = f(K_{T1})$ является практически линейной для всех сроков

твердения. Процессы гидратации и твердения цемента, сопровождающиеся изменением фазового состава, развиваются в течение длительного времени и поэтому параметры, отображающие процесс перестройки структуры, целесообразно использовать для описания кинетики происходящих процессов.

Заменяя в уравнении $K\tau = \alpha / (1 - \alpha)$, (где α – степень гидратации, K – константа скорости гидратации), используем для описания кинетики гидратации, величину α на α_n , т. е. степень перестройки структуры и, подставляя вместо α_n параметр n , как наиболее чувствительный к перестройке, получим:

$$K\tau = \frac{\alpha_n}{1 - \alpha_n}, \text{ но } \alpha_n = \frac{n - 1}{n},$$

следовательно $K\tau = n - 1$ или $n = 1 + K\tau$.

Таблица 2. Изменение фазового состава образцов и основных характеристик их структуры

K_{T1}	K_{T2}	N	n	α_n	α_t	$R_{сж}$, МПа
После 3 суток твердения						
0,50	0,736	0,472	2,78	0,640	0,472	11,2
0,55	0,753	0,47	2,66	0,624	0,369	20,2
0,60	0,801	0,51	2,75	0,636	0,335	29,3
0,65	0,836	0,54	2,82	0,645	0,286	38,3
0,70	0,870	0,58	3,00	0,666	0,243	47,3
После 7 суток твердения						
0,50	0,825	0,65	4,71	0,787	0,65	12,7
0,55	0,838	0,65	4,46	0,775	0,523	22,8
0,60	0,860	0,65	4,09	0,755	0,433	32,8
0,65	0,871	0,64	3,77	0,734	0,340	42,9
0,70	0,886	0,63	0,46	0,711	0,266	53,0
После 28 суток твердения						
0,50	0,835	0,67	5,06	0,802	0,67	15,9
0,55	0,865	0,70	5,24	0,809	0,573	28,6
0,60	0,865	0,68	4,66	0,785	0,442	41,4
0,65	0,882	0,68	4,35	0,770	0,357	54,1
0,70	0,910	0,70	4,33	0,769	0,300	66,8

Это уравнение справедливо для начального (до 3 сут.) периода гидратации и в общем виде его можно представить как $n = n_0 + K\tau$. С достаточной степенью приближения зависимость $n = f(\tau)$ можно представить в виде трех линейных участков ($\tau = 0 - 3$ сут., $\tau = 3 - 7$ сут., $\tau = 7 - 28$ сут.), продолжение которых до пересечения с ординатой n дает значение n_0 , характеризующее достигаемый уровень начальной перестройки структуры, необходимой для дальнейшего развития процессов в соответствующем временном интервале.

Кинетические зависимости интенсивности перестройки структуры в процессе гидратации и твердения цемента представлены в табл. 3, из которой следует, что каждый период гидратации характеризуется индивидуальным значением константы скорости гидратации. Увеличение содержа-

ния твердой фазы в исходном слое цемента K_{T1} интенсифицирует процессы гидратации только в первые трое суток, но в более поздние сроки интенсивность протекания этих процессов существенно снижается, о чём можно судить по значениям степени гидратации. Последнее объясняется ограниченной величиной исходного свободного порового пространства ($1 - K_{T1}$), в котором образовавшиеся продукты гидратации при перекристаллизации быстро твердеют и образуют достаточно прочную структуру цементного камня.

Таблица 3. Кинетика перестройки структуры цементного камня при твердении цемента

K_{T1}	Период гидратации, сутки		
	0-3	3-7	7-28
0,50	$n = 1 + 0,590\tau$	$n = 1,50 + 0,457\tau$	$n = 4,58 + 0,017\tau$
0,55	$n = 1 + 0,553\tau$	$n = 1,32 + 0,448\tau$	$n = 4,17 + 0,038\tau$
0,60	$n = 1 + 0,583\tau$	$n = 1,76 + 0,334\tau$	$n = 3,90 + 0,027\tau$
0,65	$n = 1 + 0,606\tau$	$n = 2,00 + 0,252\tau$	$n = 3,60 + 0,027\tau$
0,70	$n = 1 + 0,790\tau$	$n = 2,63 + 0,118\tau$	$n = 2,77 + 0,052\tau$

Закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем позволяет представить все изменения в системе цемент-вода графически в тройной системе координат $K_T - K_{ж} - K_T$. Пример построения фазовой диаграммы процессов гидратации и твердения (рисунок) показан для образцов цементного теста с $K_{T1} = 0,5$ (табл. 3). Исходный фазовый состав изображается точкой (1). Проводим вспомогательные горизонтальные линии $K_{T2} = \text{const}$ при $\tau = 2$ сут., $K_{T2} = 0,685$; при $\tau = 3$ сут. – $K_{T2} = 0,736$; при $\tau = 7$ сут. – $K_{T2} = 0,825$; при $\tau = 28$ сут. – $K_{T2} = 0,835$. Для дальнейшего построения используем треугольник $K_{ж}K_TB$, сторона которого $K_{ж}B$ характеризует величину начального свободного порового пространства ($K_{ж1} + K_{T1} = 1 - K_{T1} = 0,5$).

При протекании процессов гидратации и твердения величина исходного порового пространства в образце уменьшается на величину $\Delta K_T = K_{T2} - K_{T1}$, поэтому для т. (а) значение $\Delta K_T = 0,685 - 0,5 = 0,185$, ($N = 0,37$), для т. (б) $\Delta K_T = 0,736 - 0,5 = 0,236$ (3 сут.), ($N = 0,472$), для т. (с) $\Delta K_T = 0,825 - 0,5 = 0,325$ (7 сут.), ($N = 0,65$), для т. (д) $\Delta K_T = 0,835 - 0,5 = 0,335$ (28 сут.), ($N = 0,67$). Пересечение вспомогательной линии, соединяющей вершину треугольника K_T с точкой (а) и линии $K_{T2} = 0,685$, дает точку (5); линии bK_T и $K_{T2} = 0,736$ – т. (7); линии cK_T и $K_{T2} = 0,825$ – т. (8); линии dK_T и $K_{T2} = 0,835$ – т. (9). Соединив точки (7-9) прямой и продолжив ее до пересечения с линией $K_{T2} = 0,685$, получим т. (6). Линия, соединяющая точки (1) и (5), характеризует изменение фазового состава цементного камня на ранних стадиях гидратации и твердения, а линия, соединяющая точки (6-9), показывает изменение фазового состава в более поздние сроки. Аналогично ведется построение фазовых диаграмм и для других значений K_{T1} .

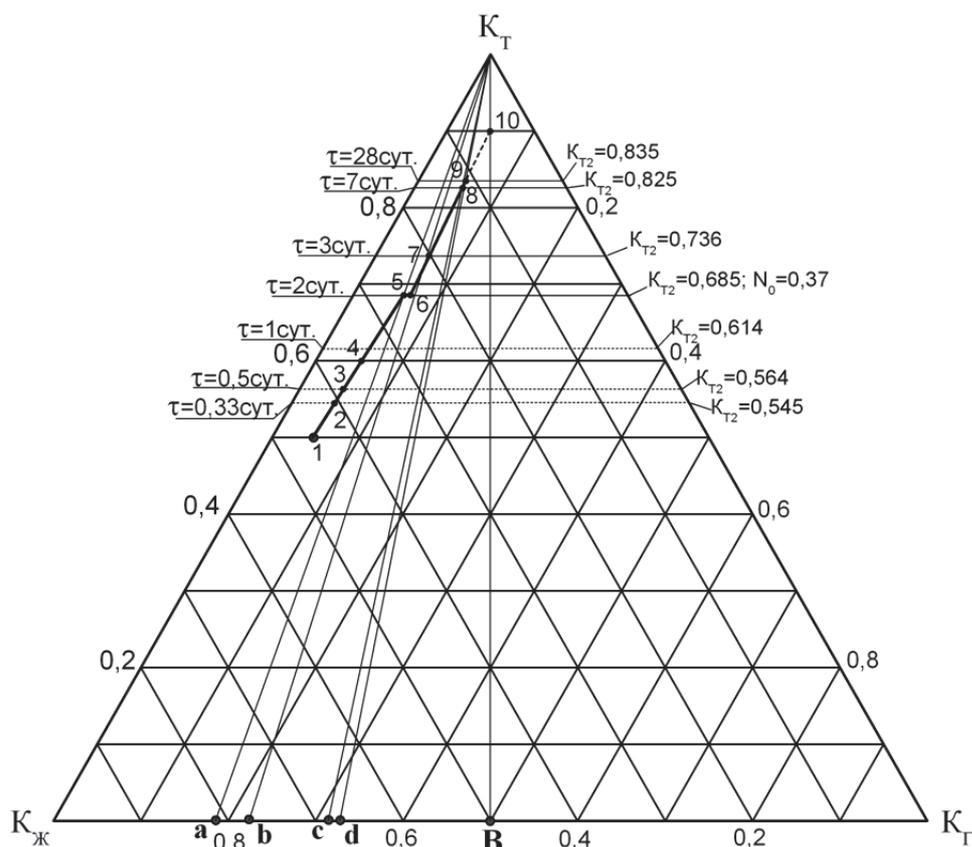


Рисунок. Фазовая диаграмма процессов гидратации и твердения цемента. Линии: 1 – 5 – 6 – 10 – изменение фазового состава системы цемент-вода; $K_{ж} - B$ – свободное поровое пространство системы в начальном состоянии; $K_{ж1} + K_{Г1} = 0,5$; $K_{Г1} = 0,5$; $N = 1,0$. Точки: 1 – начальный фазовый состав; а – $\Delta K_1 = K_{Г2} - K_{Г1} = 0,185$, ($N = 0,37$); б – $\Delta K_1 = 0,236$, ($N = 0,472$); в – $\Delta K_1 = 0,325$, ($N = 0,65$); д – $\Delta K_1 = 0,335$, ($N = 0,67$)

Выводы

Показано, что использование объемных фазовых характеристик системы цемент-вода позволяет проводить количественную оценку изменения структуры цементного камня, происходящей при

взаимодействии цемента с водой, в том числе под влиянием внешних энергетических воздействий, а построение фазовой диаграммы этого процесса открывает новые подходы при выяснении механизмов гидратации и твердения цемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаркави М.С., Сычев М.М. Кинетические и термодинамические закономерности образования диссипативной структуры при твердении вяжущих // Цемент. – 1990. – № 8. – С. 2–3.
2. Сычев М.М. Образование структур твердения и характер процессов гидратации // Цемент. – 1989. – № 2. – С. 19–20.
3. Гаркави М.С. Энтропийный анализ процесса твердения цемента // В сб.: Гидратация и твердение вяжущих. – Уфа, 1978. – С. 225–229.
4. Волженский А.В., Борисенко Т.А. Влияние концентрации цемента в исходной системе на свойства камня, образующегося при автоклавной обработке // Цемент. – 1988. – № 4. – С. 29–30.
5. Бабков В.В., Полак А.Ф., Комохов П.Г. Аспекты долговечности цементного камня // Цемент. – 1988. – № 3. – С. 14–16.
6. Рыбьев И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1978. – 309 с.
7. Попович С. Нарастание прочности портландцементного теста // В кн.: VI Междунар. конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – Кн. 2. – С. 306–310.
8. Рой Д.М., Гоуда Г.Р. Оптимизация прочности цементного теста. // В кн.: VI Междунар. конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – Кн. 2. – С. 310–315.

Поступила 24.09.2012 г.