

УДК 666.94.015.42:536.6

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЧАСТИЦ ЦЕМЕНТА С ВОДОЙ ИЛИ ВАРИАНТ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТА

Лотов Василий Агафонович,

valotov@tpu.ru

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью углубления теоретических представлений о механизме взаимодействия цемента с водой с целью более эффективного использования портландцемента.

Цель исследования: определить поведение системы цемент–вода при гидратации и твердении с помощью микрокалориметра новой конструкции.

Объект исследования: портландцемент ЦЕМ 1 42,5 Б (М500 Д0).

Методы исследования: термодинамический анализ системы цемент–вода на основе уравнения Гиббса, являющегося объединённым выражением первого и второго законов термодинамики; калориметрические исследования системы цемент–вода с использованием оригинальной конструкции дифференциального микрокалориметра; магнитодинамический метод контроля акустических колебаний в системе цемент–вода.

Результаты исследования. Показана возможность использования основного закона термодинамики при выявлении механизма процессов гидратации и твердения цемента. Установлено, что тепло, выделяемое цементом при гидратации, расходуется на диспергирование частиц цемента до наноразмерного состояния. Основная роль в процессе диспергирования принадлежит поверхностному и приповерхностному протонированию минеральных частиц цемента. Формирование структуры цементного камня начинается с момента объединения наноразмерных частиц в процессе их объединения и перехода в более плотное состояние, в результате чего в твердеющей системе появляется свободный объём и свободная выделенная вода, которая вступает во взаимодействие с негидратированной поверхностью зёрен цемента и такой цикл взаимодействия цемента с водой повторяется в течение всего длительного периода твердения цемента и формирования структуры цементного камня. Диспергирование частиц цемента сопровождается акустическими колебаниями в системе частотой от 3–100 Гц до 20 кГц с интенсивностью низкочастотных колебаний в диапазоне 3–10 децибел. Различные периоды гидратации сопровождаются колебаниями различной интенсивности.

Ключевые слова:

Цемент, гидратация, диспергирование частиц, твердение, тепловыделение, индукционный период, энергия Гиббса, энтальпийный и энтропийный факторы, микрокалориметрия, генерация акустических колебаний.

Введение

До настоящего времени многие проблемы механизма процессов гидратации и твердения цемента являются дискуссионными и нет однозначных ответов на возникающие вопросы по этим проблемам [1–14].

Выявление механизмов гидратации и твердения цемента имеет исключительно важное значение для понимания процессов превращения клинкерных минералов сначала в коллоидное и даже в нанодисперсное состояние, а затем снова в кристаллическое состояние. Это понимание необходимо для осознанного и обоснованного выбора внешнего энергетического воздействия на систему цемент–вода, особенно на ранней стадии гидратации цемента, когда начинают развиваться стартовые процессы формирования структуры и прочности цементного камня. Выбор этих воздействий базируется на использовании уравнения Гиббса, являющегося выражением объединённого уравнения первого и второго законов термодинамики:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = P\Delta V + \sigma\Delta s + \mu\Delta n + \varphi\Delta q - T\Delta S,$$

где ΔG , ΔH , $T\Delta S$ – соответственно изменение свободной энергии Гиббса, энтальпийного и энтропийного факторов системы цемент–вода при переходе из начального состояния в конечное; $P\Delta V$ – работа, совершаемая системой при изменении объёма, или энергия, необходимая для производ-

ства этого изменения; $\sigma\Delta s$ – работа, совершаемая системой при образовании новой поверхности, или энергия, выделяемая или поглощаемая при производстве этого изменения; $\mu\Delta n$ – работа, совершаемая системой, или энергия, выделяемая или поглощаемая при образовании новых химических соединений и взаимопревращений количества вещества в системе, а также изменений ее фазового состава; $\varphi\Delta q$ – работа, совершаемая системой при изменении ее электрического потенциала и количества электричества в процессе изменения ионного состава жидкой или твердой фазы, при диспергировании и образовании новой поверхности.

Все члены этого уравнения являются произведением векторной величины на скалярную и имеют размерность работы или энергии, находятся в тесной взаимосвязи, что предполагает взаимопревращение различных видов энергии.

Действие составляющих энтальпийного фактора проявляется сразу после соприкосновения цемента с водой, при котором резко снижается поверхностное натяжение твердой фазы, сопровождаемое выделением теплоты смачивания, инициирующей развитие реакций гидролиза трёхкальцевого силиката ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Обменное разложение веществ водой приводит к смещению равновесия в ионном составе диссоциированных молекул воды за счет активного связывания гидроксидно-

нов при образовании гидроксида кальция и увеличения концентрации ионов водорода (протонов). Реакции гидролиза являются своеобразным энергетическим толчком для начала развития процессов гидратации цемента.

В начальный период гидратации образуются частицы молекулярного уровня дисперсности (1–5 нм) [15], состоящие не менее чем из трех молекул, когда они приобретают свойства фазы. Частицы такого уровня дисперсности при различном химическом составе имеют общий признак – развитую поверхность, которая составляет 350–450 м²/г и более [16, 17]. При истинной плотности первичных продуктов гидратации 1,5–2,2 г/см³, расчётный среднеповерхностный размер этих частиц составляет 5–10 нм.

Образование первичных гидратированных частиц нанодисперсного размера и последующего их объединения за счет срастания в условиях появляющегося стесненного состояния является наиболее общим признаком проявления вяжущих свойств у всех вяжущих систем. С момента объединения первичных частиц начинается формирование сначала коагуляционной, а затем и кристаллизационной структуры цементного камня.

Образование первичной нанодисперсной системы при гидратации цемента подтверждается и характером термокинетической зависимости (рис. 2). Первый, наиболее интенсивный максимум тепловыделения обусловлен уменьшением поверхностной энергии твердой фазы и выделением теплоты смачивания. Свой вклад в это тепловыделение вносят процессы гидролиза 3CaO·SiO₂, гидратации других минералов и образования ионов гидроксония по схеме: H₂O + H⁺ → (H₃O)⁺ + 770 кДж/г·ион. Длительность этого тепловыделения зависит от массы смачиваемой навески цемента и составляет примерно 1 ч, что сопоставимо с длительностью начальных сроков схватывания цемента. Начало схватывания цементного теста обусловлено появлением достаточного количества нанодисперсных гидратированных частиц, которые связывают значительную часть воды затворения, что проявляется в увеличении пластичности цементного теста и его пластической прочности. В период до конца сроков схватывания происходит адсорбционное связывание практически всей воды затворения, в результате чего система цемент–вода приобретает твердообразное состояние и значительную прочность. Движущая сила реакций взаимодействия клинкерных минералов с водой предопределяется величиной суммарного теплового эффекта двух составляющих: теплового эффекта гидратации Q_г и теплового эффекта разрушения и диспергирования кристаллической решетки минералов Q_д:

$$\Delta Q = Q_g + (-Q_d).$$

Теплота гидратации является положительной, так как образование связи между двумя ионами всегда сопровождается уменьшением энтальпии (экзотермический процесс). Процесс разрушения и диспергирования кристаллической решетки, со-

провожающийся разрывом связей в кристалле, всегда связан с поглощением тепла (эндотермический процесс), и величина Q_д будет отрицательной. Если Q_г > Q_д, то ΔQ > 0 и избыток тепла расходуется на повышение температуры системы цемент–вода, что и наблюдается при смачивании цемента водой. При диспергировании кристаллов тепло, затрачиваемое на разрушение кристаллической решетки, превосходит теплоту гидратации, ΔQ < 0 и температура системы понижается.

Методика эксперимента

Из вышеизложенного следует, что процесс взаимодействия цемента с водой обусловлен выделяющимся при гидратации теплом, которое расходуется на диспергирование частиц в течение длительного времени и увеличением энтропии системы [18]. Чтобы понять механизм этого взаимодействия необходимо контролировать изменение температуры системы в процессе этого взаимодействия. Использование для этой цели существующие конструкции микрокалориметров не корректно, так как они позволяют только определить суммарное (интегральное) количество тепла, выделяемое системой (Q = f(τ)) [19, 20]. Дифференциально-термический метод анализа (ДТА) или дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) позволяют контролировать разность температур между пробой и эталоном при непрерывном увеличении температуры (ΔT = f(T)). Принцип ДТА использован нами в конструкции дифференциального микрокалориметра (ДМК) [21, 22], позволяющего контролировать разность температур между калориметрическими ячейками во времени (ΔT = f(τ)). Схема ДМК представлена на рис. 1 и содержит две калориметрические ячейки (КЯ), в которые засыпается сухой цемент в количестве 0,5–1 г, а затем в одну из КЯ вводится расчётное количество воды для обеспечения равенства масс обеих ячеек.

Результаты экспериментов и их обсуждение

В своих экспериментах в эталонную ячейку вводилось 1,35 г цемента, а в испытательную – 1 г цемента и 0,35 г дистиллированной воды. Преимуществом предложенной ДМК является возможность определения разности температур между КЯ с момента контакта воды с цементом в испытательной ячейке. На рис. 2, а, представлено изменение разности температур в системе цемент–вода при гидратации и твердении в течение трёх суток. В отличие от зависимостей тепловыделения, представленных в [19–20], зависимость, представленная на рис. 2, показывает изменение разности температур между эталонной и испытательной ячейками ДМК и периодичность происходящих процессов. Из этого следует, что контроль за изменением температур при гидратации и твердении цемента необходимо проводить по разности температур между сухим (эталон) и влажным (проба) материалом. Контроль за интегральным тепловыделением даёт менее точные результаты.

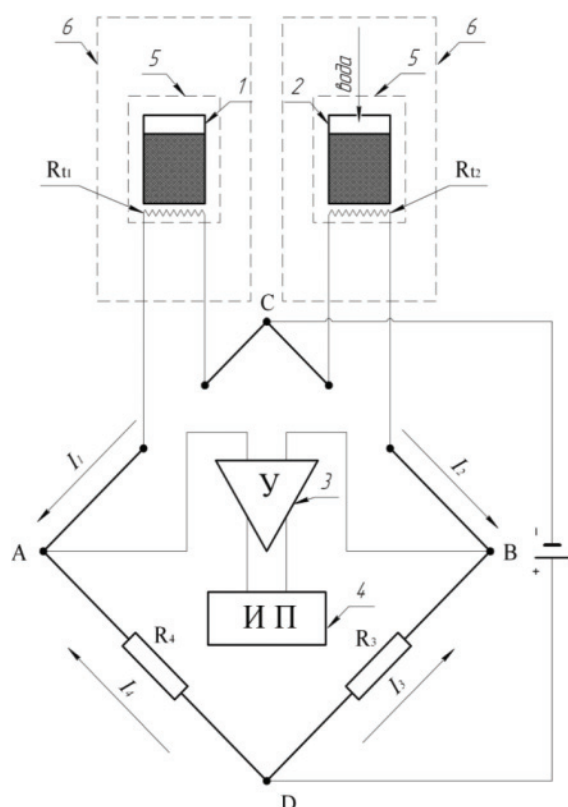


Рис. 1. Схема дифференциального микрокалориметра: 1, 2 – калориметрические ячейки; R_{t1} , R_{t2} – термометры сопротивления; 3 – усилитель сигнала; 4 – измерительный прибор; 5, 6 – термостаты

Fig. 1. Scheme of differential microcalorimetry: 1, 2 are the calorimetric cells; R_{t1} , R_{t2} are the resistance thermometers; 3 is the amplifier; 4 is the measuring instrument; 5, 6 are the thermostats

Периодичность процессов выделения и поглощения тепла в системе цемент–вода не позволяет регистрировать тепловыделение через 1,5–2 суток на микрокалориметрах известных конструкций (типа Кальве), так как в этих конструкциях заложен принцип суммирования выделившегося и поглощенного тепла. Математически это можно представить так:

$$Q = ((+\Delta Q) + (-\Delta Q)) \approx 0.$$

Единство и противоположность параметров процессов гидратации и диспергирования проявляется в характере первого максимума кривой тепловыделения (рис. 2, а), в котором после интенсивного выделения тепла в первые 4–5 мин (масса навески цемента 1 г, В/Ц=0,35) начинают преобладать процессы, связанные с затратой тепла на диспергирование, и это тепло практически полностью поглощается системой цемент–вода в течение 50 мин, в результате чего общая продолжительность этого периода тепловыделения составляет около 1 ч. Тем не менее, процессы диспергирования на этом не заканчиваются и продолжают в индукционном периоде гидратации за счет дополнительного поглощения тепла у системы.

Практически горизонтальный характер зависимости тепловыделения в индукционном периоде свидетельствует о равенстве тепловых эффектов гидратации и диспергирования ($\Delta H = T\Delta S$, $\Delta G = 0$ – состояние термодинамического равновесия), и именно в этом периоде образуется значительное количество первичных нанодисперсных продуктов гидратации цемента. В этом периоде всё тепло гидратации полностью расходуется на диспергирование частиц цемента, а по характеру зависимости тепловыделения можно ошибочно прийти к выводу, что в системе полностью прекращается течение процессов гидратации.

Измерительная схема ДМК позволяет контролировать изменение температуры материала в измерительной ячейке с высокой точностью. Эта термограмма свидетельствует о цикличности процессов гидратации и твердения цемента.

Образовавшиеся в первые 4,5–5 ч продукты гидратации с плотностью около 1,5–2,2 г/см³ перекристаллизуются в продукты с плотностью 2,5–2,6 г/см³, в результате чего в системе появляется свободный объём и свободная вода, которая при стимулирующем воздействии тепла кристаллизации вновь вступает во взаимодействие с ещё негидратированным цементом и после этого цикл повторяется примерно через 1 сутки.

Масштаб измерений предопределяется величиной первого максимума разности температур (тепловыделения при смачивании). Поэтому, чтобы показать возможности нового ДМК, проведена повторная съёмка тепловыделения с раздельным измерением изменения температур в период смачивания, в индукционный период и в период до 96 часов развития процессов гидратации и твердения цемента. Эти термограммы представлены на рис. 3–5.

После контакта цемента с водой интенсивное тепловыделение наблюдается в течение первых 3-х минут, а затем выделившееся тепло начинает расходоваться на диспергирование. Длительность первого индукционного периода, в течение которого температура системы понижается на 0,18 °С, составляет около 2-х часов, а затем в течение 1 ч остаётся постоянной и равной 0,41–0,42 °С.

Взаимосвязанное протекание процессов гидратации и диспергирования цемента приводит к увеличению полной свободной поверхностной энергии системы (U_F), которая складывается из энергии Гиббса (единицы поверхности) и скрытой теплоты образования единицы новой поверхности [23]:

$$U_F = \sigma + q_F = G_F + T \cdot S_F,$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия, $\sigma = dG/dF$; G_F – энергия Гиббса единицы поверхности; q_F – скрытая теплота образования единицы новой поверхности; S_F – избыточная энтропия единицы поверхности; T – температура.

Образование первичных нанодисперсных продуктов имеет исключительно важное значение для стабильного развития во времени процесса гидра-

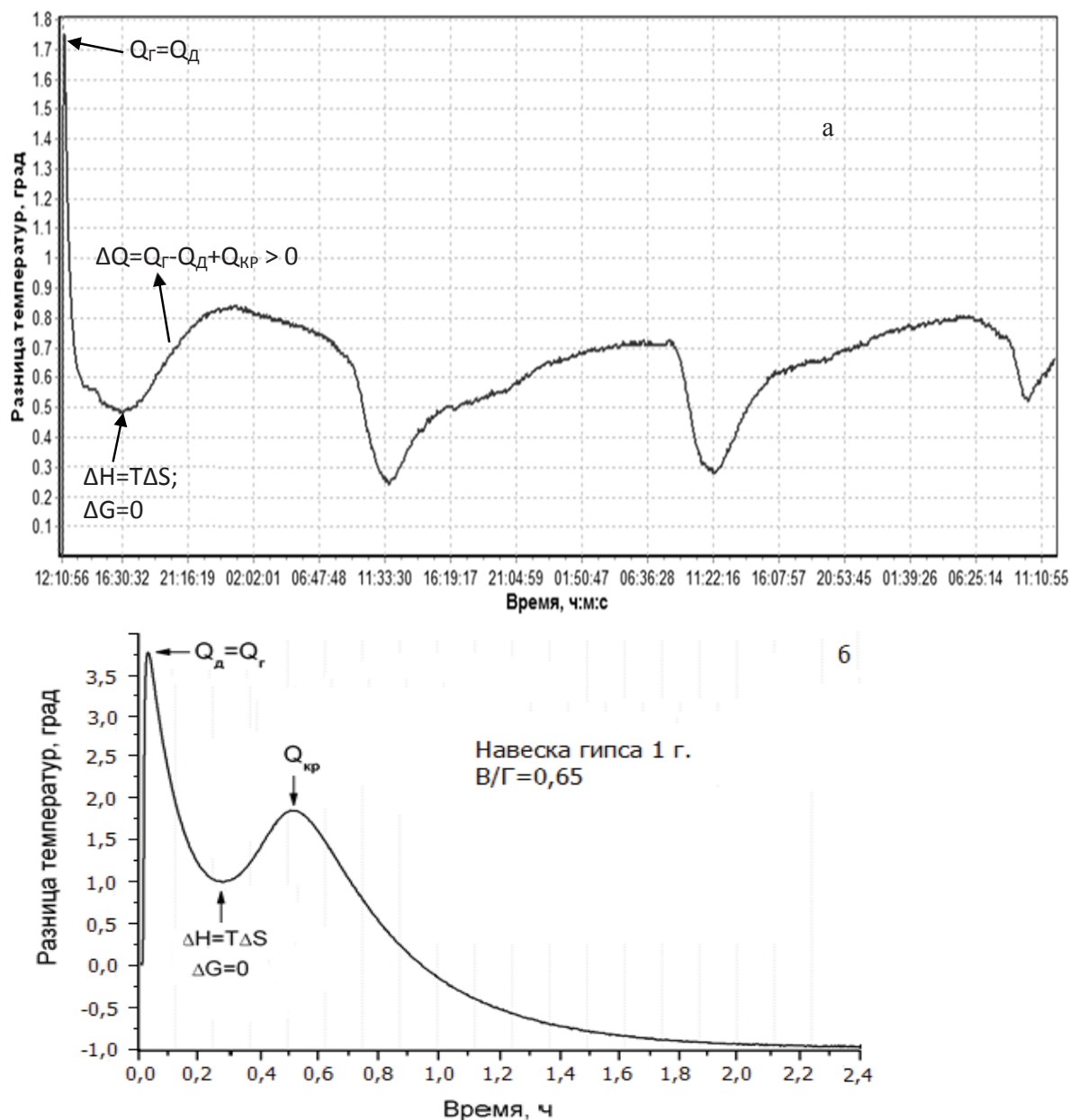


Рис. 2. Изменение разности температур между калориметрическими ячейками при гидратации и твердении: а) цемента в течение 3-х суток; б) полуводного гипса

Fig. 2. Change of temperature difference between the calorimetric cells at hydration and hardening of: а) cement within 3 days; б) semi-aquatic gypsum

тации цемента, так как при диспергировании увеличивается степень беспорядка в системе ($\Delta S > 0$) и течение процесса гидратации обеспечивается энтропийным фактором. В то же время если бы течение процесса гидратации цемента обеспечивалось только энтропийным фактором, наблюдалось бы уменьшение температуры системы. В действительности, такой процесс не наблюдается, и после некоторого снижения температуры системы в индукционном периоде (преобладание энтропийного фактора), через 4–6 ч после соприкосновения цемента с водой, температура системы вновь начина-

ет увеличиваться за счет выделения тепла кристаллизации ($Q_{кр}$) при объединении первичных частиц в более крупные и стабильные агрегаты, а также тепла, выделяющегося при взаимодействии диполей и ионов воды с ещё негидратированной поверхностью частиц клинкерных минералов (преобладание энтальпийного фактора). В этот период часть тепла, выделенного системой, также расходуется на процессы диспергирования, тем не менее, разность теплот остаётся положительной, т. е. $\Delta Q = Q_{кр} + Q_r - Q_d > 0$. Необходимо отметить, что действие энтальпийного и энтропийного факторов

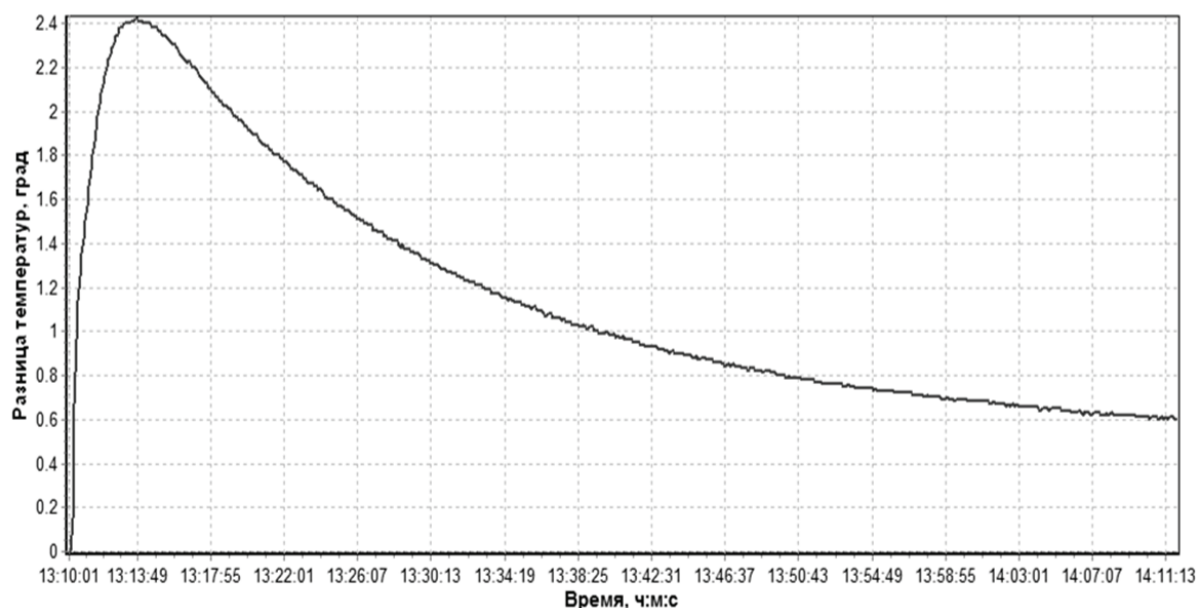


Рис. 3. Изменение разницы температур в период смачивания в системе цемент–вода в течение 1 ч (температура окружающей среды – 23 °С)

Fig. 3. Change of temperature difference in the period of wetting in the cement–water system for 1 h (ambient temperature is 23 °C)

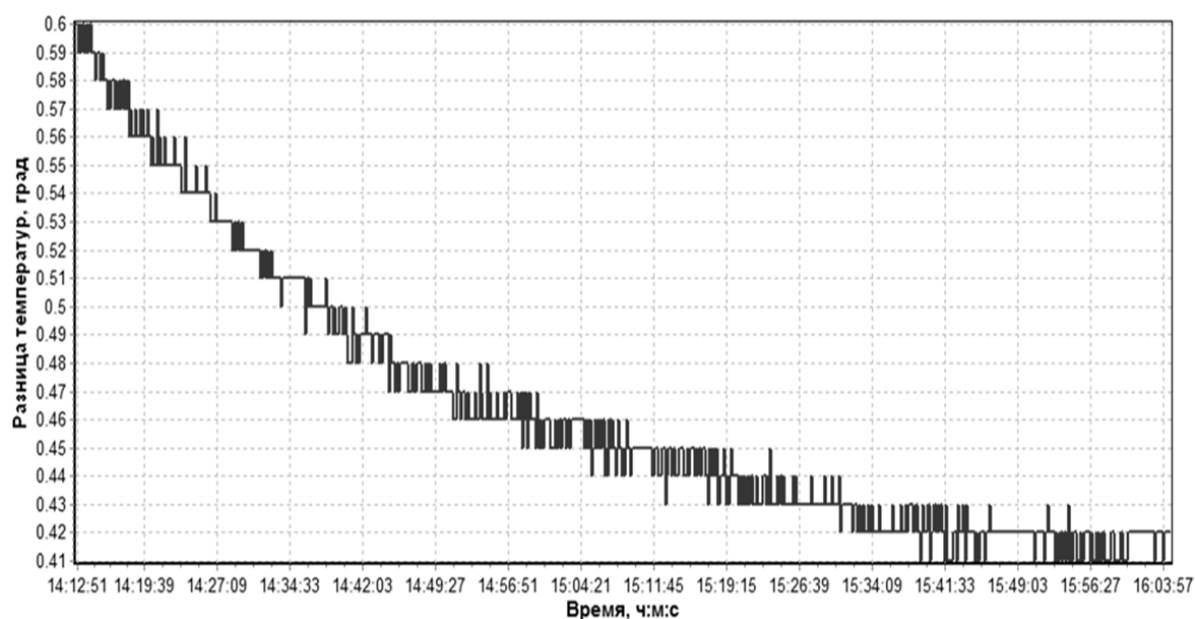


Рис. 4. Особенности изменения температуры системы цемент–вода в индукционном периоде

Fig. 4. Features of temperature change in the cement–water system in induction period

проявляется и при гидратации полуводного гипса, у которого после образования в индукционном периоде двуводного гипса и последующей его кристаллизации система гипс–вода переходит в стабильное состояние за более короткий период по сравнению с системой цемент–вода (рис. 2, б).

Соотношение значений энтальпийного и энтропийного факторов в системе цемент–вода обеспечивает отрицательное значение энергии Гиббса в течение длительного времени процесса гидратации, а различные по знаку тепловые эффекты про-

цессов объединения нанодисперсных частиц (+) и поверхностного диспергирования зерен цемента (–), а также протекания эндо- и экзотермических реакций образования гидратированных продуктов стимулируют автоколебательное течение реакций взаимодействия клинкерных минералов с водой, включая индукционный и последующие периоды гидратации цемента.

Необходимо отметить, что диспергирование частиц цемента происходит в основном за счет протонирования приповерхностных и поверхностных

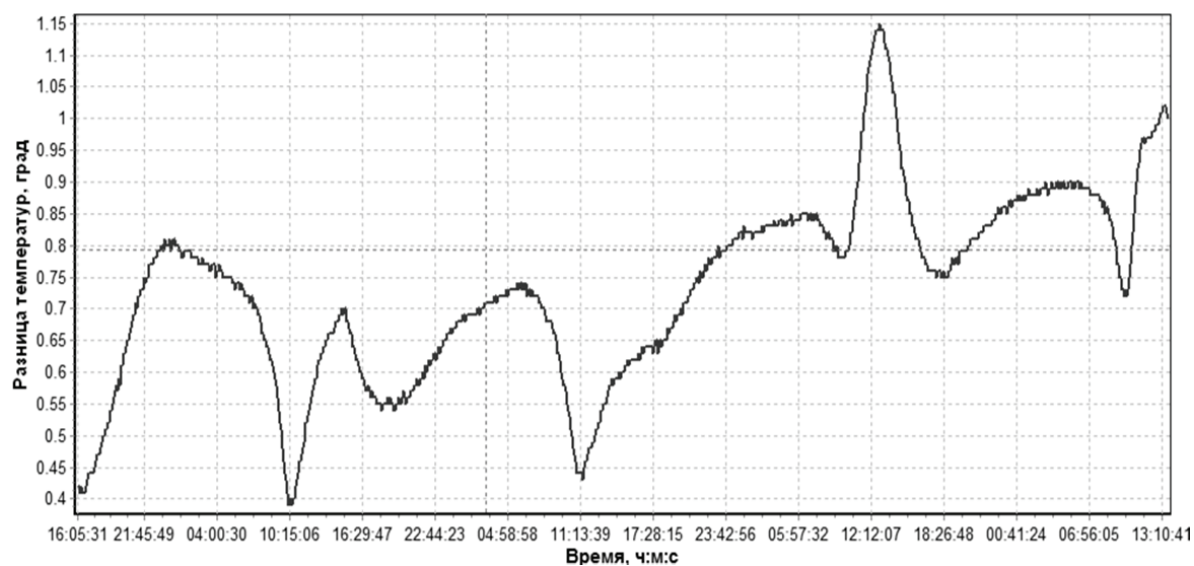


Рис. 5. Цикличность процессов гидратации и твердения цемента после индукционного периода. Общая продолжительность гидратации 96 ч

Fig. 5. Cyclical processes of cement hydration and hardening after induction period. The total duration of hydration is 96 h

слоев частиц, [24]. Протоны, образующиеся при электролитической диссоциации молекул воды, при первичном контакте с частицами цемента и при реакции гидролиза, обладают аномально высокой подвижностью – $3,26 \cdot 10^{-5}$ м/с, при напряженности электрического поля 1 в/см и высокой проникающей способностью, так как их размеры на несколько порядков (таблица) меньше размеров кристаллической решетки клинкерных минералов [25].

Таблица. Сравнительные размеры кристаллической решетки минералов и ионов

Table. Relative size of crystal lattice of minerals and ions

Минерал Mineral	Размер элементарной ячейки (молекулы), нм Size of a unit cell (molecule), nm	Минерал, ион Mineral, ion	Размер элементарной ячейки (иона), нм Size of a unit cell (ion), nm
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	0,70–2,51	CaO	0,48
$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	0,55–1,12	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,36–0,49
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1,53	OH^-	0,306 (диаметр)
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,53–1,45	H	0,106 (диаметр)
H_2O	0,27	H^+	$1,75 \cdot 10^{-6}$

Протоны, перемещающиеся к поверхности частиц цемента по эстафетному механизму и проникающие в кристаллическую решетку минералов, связываются прочной связью с электроотрицательными атомами кислорода и образуют гидроксидионы. Кроме того, протоны вступают в реакции ионного обмена с катионами минералов ($\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{H}^+$ и др.), в результате чего наряду с гидроксидионами образуются аквакомплексы $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и первичные молекулы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, размер которых сопоставим с размерами кристаллической решетки основных минералов

(табл. 1), и за счет этого происходит расклинивающее разрушение поверхностного слоя частиц цемента с образованием нанодисперсных гидратированных частиц. В работе [26] установлено, что система цемент–вода с момента соприкосновения её компонентов генерирует собственные низкочастотные колебания. Вполне вероятно, что эти колебания возникают в процессе расклинивающего разрушения поверхностного слоя частиц цемента.

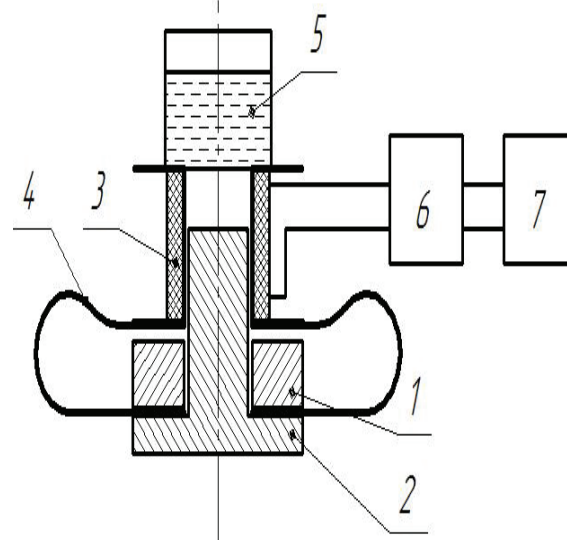


Рис. 6. Схема магнитодинамического устройства: 1 – постоянный магнит; 2 – магнетопровод; 3 – катушка; 4 – пружина; 5 – пластиковая кювета; 6 – звукозаписывающее устройство; 7 – компьютер

Fig. 6. Diagram of a magnetohydrodynamic device: 1 is the permanent magnet; 2 is the magnetic conductor; 3 is the coil; 4 is the spring; 5 is the plastic cuvette; 6 is the recording device; 7 is the computer

Наши исследования подтверждают возникновение собственных акустических колебаний в системе цемент–вода. Исследования проводили с использованием магнитодинамической системы контроля за возникающими колебаниями. На рис. 6 приведена схема экспериментальной установки, которая состоит из постоянного неодимового магнита, магнитопровода и подпружиненной катушки с медным проводом.

На катушку устанавливалась пластиковая кювета, в которую засыпался 1 г цемента и приливалось 10–12 мл дистиллированной воды ($V/C=10-12$). Возникновение акустических колебаний фиксировалось звукозаписывающим устройством. Далее сигнал подавался на компьютер, в котором обрабатывался с помощью программного обеспечения REAPTOR и выводился на монитор в виде дорожки звукового изображения. Общий вид звуковых колебаний в различное время гидратации цемента представлен на рис. 7.

Перед съёмкой акустики системы цемент–вода предварительно проверена контрольная чувствительность магнитодинамического устройства на чистой воде. Запись звуковых колебаний системы цемент–вода проводили в последние 90 с для указанного срока гидратации. Для звуковой дорожки (рис. 7, л) на рис. 7, м представлен фрагмент длительностью 2 с для более наглядного изображения вида звуковых колебаний.

Из рис. 7 следует, что начальный и последующие периоды гидратации цемента сопровождаются звуковыми колебаниями различной частоты и интенсивности, что подтверждает протекание процессов диспергирования при гидратации частиц цемента, а также при твердении продуктов гидратации цемента. Расклинивающее разрушение поверхностного слоя частиц цемента с образованием нанодисперсных гидратированных частиц сопровождается микровзрывами и звуковыми колебаниями, передающимися через несжимаемую среду (воду) сначала пластиковой кювете, а затем катушке с медным проводом, при взаимодействии которой с магнитным полем возникает электрический сигнал.

Постоянное диспергирование исходных частиц цемента ($\sigma\Delta s < 0$, $\Delta S > 0$), образование и укрупнение гидратированных частиц в период схватывания приводит к заполнению образовавшегося порового пространства системы цемент–вода и возникновению избыточного давления ($P\Delta V$) в результате увеличения объёма продуктов гидратации и возникновению стеснённого состояния (по М.М. Сычёву), которое стимулирует развитие процессов перекристаллизации первичных продуктов гидратации в более стабильное состояние с плотностью 2,4–2,6 г/см³. К концу сроков схватывания на термокинетической зависимости процесс перекристаллизации сопровождается значительным выделением тепла, и в это время происходит схватывание цементного теста и формирование достаточно прочного кристаллического каркаса цементного камня.

Содержание капиллярно-неподвижной воды (максимальная молекулярная влажность) в цементном тесте, определенное по методу влагоёмких сред [27] (сжатие лепешки цементного теста с водоцементным отношением $V/C=0,3-0,5$, толщиной 1–2 мм, помещенной между двумя пакетами фильтровальной бумаги, при давлении 6,55 МПа в течение 10 мин.), составляет в течение всего периода схватывания 12–13 % и лишь к концу сроков схватывания резко увеличивается до 17 %. Этот факт также подтверждает протекание процесса перекристаллизации и свидетельствует о том, что вода в первичных гидратированных продуктах удерживается адсорбционными силами вплоть до конца сроков схватывания, и только при перекристаллизации образуются устойчивые кристаллогидратные соединения.

Увеличение плотности продуктов гидратации при их перекристаллизации приводит вновь к появлению порового пространства в системе и несвязанной воды, которая вступает во взаимодействие с негидратированными частицами цемента, и такой цикл гидратации повторяется с затухающей интенсивностью в течение длительного времени. Исходя из этого можно сказать, что при гидратации и твердении цемента наблюдается своеобразная «перекачка» жидкости через твердую фазу, а не твёрдой фазы через жидкую, как это трактуется, например, в сквозьрастворном механизме гидратации.

Процессы гидратации и твердения цемента являются глубоко взаимосвязанными, и управлять этими процессами можно лишь на основе детального анализа механизма этих процессов. Если движущей силой процесса гидратации является разность тепловых эффектов процессов присоединения воды твердой фазой и диспергирования исходных частиц цемента, то движущей силой процесса твердения является разность объемного содержания твердой фазы ΔK_t в гидратированном K_{t_2} и негидратированном K_{t_1} цементе:

$$\Delta K_t = K_{t_2} - K_{t_1}, \quad (K_t = \rho_{\text{каж}} / \rho_{\text{ист}}),$$

так как истинная плотность гидратированных продуктов всегда меньше плотности исходного цемента. Из этого следует, что для ускорения твердения цемента необходимо интенсифицировать процесс образования первичных нанодисперсных продуктов гидратации с помощью энергетических воздействий, следующих из объединенного уравнения 1-го и 2-го законов термодинамики. В качестве примера можно назвать следующие воздействия:

- дополнительное механическое диспергирование исходного цемента – ($\sigma\Delta s$);
- уплотнение исходной системы цемент–вода – ($P\Delta V$);
- повышение неравновесного состояния клинкерных минералов – ($\sigma\Delta s$);
- увеличение диэлектрической проницаемости воды и ее растворяющей способности – ($\mu\Delta n + \sigma\Delta s$);



Вода (контроль) (а)



Гидратация цемента – 5 мин (б)



Гидратация цемента – 15 мин (в)



Гидратация цемента – 30 мин (г)



Гидратация цемента – 60 мин (д)



Гидратация цемента – 90 мин (е)



Гидратация цемента – 120 мин (ж)



Гидратация цемента – 150 мин (з)



Гидратация цемента – 180 мин (и)

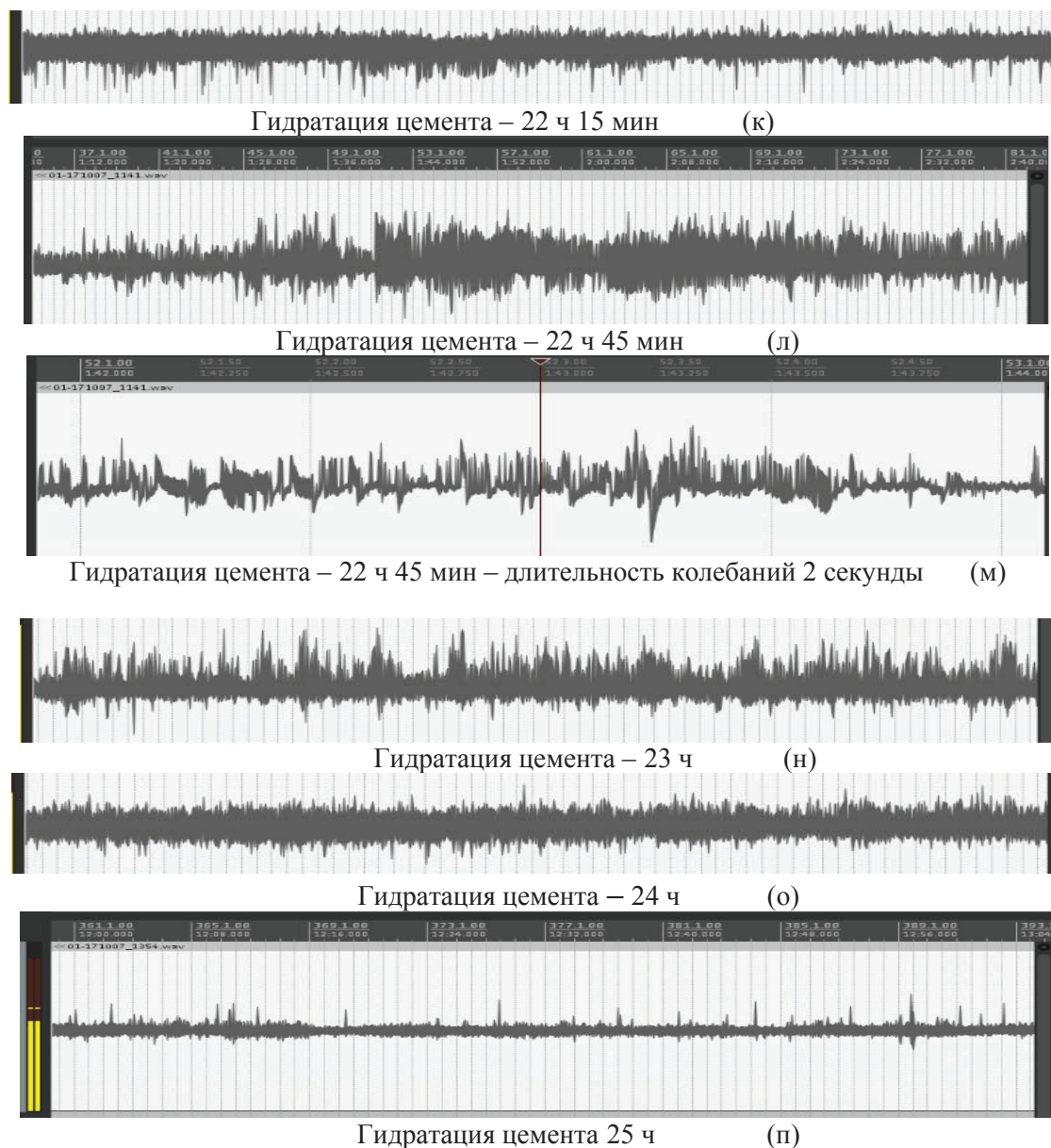


Рис. 7. Общий вид звуковых колебаний при гидратации цемента в различное время

Fig. 7. General view of sound vibrations at cement hydration at different times

- ускорение реакций гидролиза, приводящих к возникновению кислой водной среды или дополнительное протонирование системы малыми добавками кислот – $(\mu\Delta n + \varphi\Delta q)$;
- изменение ионного состава воды с помощью добавок солей – $(\mu\Delta n + \varphi\Delta q)$;
- регулирование адсорбционных свойств гидратированной твердой фазы с помощью ПАВ – $(\sigma\Delta s)$;
- реакционное связывание портландита добавками нанодисперсного кремнезёма – $(\mu\Delta n + \sigma\Delta s)$;
- электрофизическое, электрохимическое, акустическое, электромагнитное воздействие на систему – $(\varphi\Delta q)$;
- тепловое воздействие на систему – $(\mu\Delta n, T\Delta s)$.

Анализ энергетических составляющих энтальпийного и энтропийного факторов делает очевидным, а не эмпирическим, выбор возможных воздействий на систему цемент–вода при управлении сложными физико-химическими процессами, протекающими при гидратации и твердении уникального строительного материала – цемента.

Заключение

При анализе процессов гидратации и твердения, протекающих в системе цемент–вода, необходимо учитывать действие энергетических составляющих энтальпийного и энтропийного факторов в уравнении Гиббса. Все процессы, происходящие в системе цемент–вода, сопровождаются измене-

нием температуры, которая является наиболее чувствительным параметром системы и контроль её с помощью высокочувствительной дифференциальной микрокалориметрии позволяет получить ответы на достаточно сложные вопросы теории гидратации и твердения цемента. Показано, что процессы гидратации и твердения цемента сопровождаются возникновением постоянно чередующихся экзотермических и эндотермических

эффектов в течение длительного периода взаимодействия цемента с водой, что свидетельствует о периодичности процессов, протекающих в системе цемент–вода. Подтверждено, что протекание процессов гидратации и твердения цемента сопровождаются возникновением акустических колебаний частотой от 3–100 Гц до 20 кГц с интенсивностью 3–10 дБ, сопровождающих процессы диспергирования частиц цемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Stark J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis // Cement and Concrete Research. – 2011. – V. 41. – P. 666–678.
3. Thomas J.J. A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration // Journal of American Ceramic Societies. – 2007. – V. 90. – № 10. – P. 3282–3288.
4. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration / P. Juilland, E. Galussi, R. Flatt, K. Scrivener // Cement and Concrete Research. – 2010. – V. 40. – P. 831–844.
5. Moser B. Progress in building materials analyses // ZKG (Zement Kalk Gips) International. – 2010. – № 2. – P. 63–72.
6. Jennings H.M. Colloid model of C-S-H and implication to the problem of creep and shrinkage // Journal Concrete Science and Engineering. – 2004. – V. 37. – P. 59–70.
7. Vandamme M., Ulm F.-J. Nanogranular origin of concrete creep // PNAS (Proc. of the National Academy of Sciences). – 2009. – V. 106. – № 26. – P. 10552–10557.
8. Pelleng R.J.M., Kushima A., Shahsavari R. A realistic molecular model of cement hydrates. // PNAS (Proc. of the National Academy of Sciences). – 2009. – V. 106. – № 38. – P. 16102–16107.
9. Physico-chemical mechanisms involved in the acceleration of the hydration of calcium sulfoaluminate cement by lithium ions / C.C.D. Coumes, M. Dhoury, J.-B. Champenois, C. Mercier, D. Damidot // Cement and Concrete Research. – 2017. – V. 96. – P. 42–51.
10. Marchon D., Flatt R.J. Mechanisms of cement hydration // Science and Technology of Concrete Admixtures. – 2016. – № 5. – P. 129–145.
11. Pengyu Zhang, Leming Ou, Kun Liu. Hydration Mechanism of Portland Cement Prepared from Stonecoal Vanadium Slag // Procedia Environmental Sciences. – 2016. – V. 31. – P. 598–604.
12. Awoyera P.O., Akinmusuru J.O., Moncea A. Hydration mechanism and strength properties of recycled aggregate concrete made using ceramic blended cement // Cogent Engineering. – 2017. – V. 4. – Iss. 1. URL: <https://doi.org/10.1080/23311916.2017.1282667> (дата обращения: 30.11.2017).
13. Mechanical, hydration, and durability modifications provided to mortar made with crushed sand and blended cements / El-H. Meziane, K. Ezziane, S. Kenai, A. Kadri // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2015. – V. 29. – Iss. 18. – P. 1987–2005. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/01694243.2015.1048931> (дата обращения: 20.11.2017).
14. Effects of ferrite concentration on synthesis, hydration and mechanical properties of alite-calcium sulfoaluminate-ferrite cements / T. Duvallet, Y. Zhou, K.R. Henke, Th.L. Robl, R. Andrews // Journal of Sustainable Cement-Based Materials. – 2017. – V. 6. – Iss. 2. – P. 85–110.
15. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989. – С. 29–36.
16. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – 340 с.
17. Рамачандаран В.С., Фельдман Р.Ф., Бодуэн Дж. Наука о бетоне. – М.: Стройиздат, 1986. – 278 с.
18. Сердюкова А.А., Рахимбаев И.Ш. Влияние водоцементного отношения на кинетику тепловыделения цементов // Цемент и его применение. – 2012. – № 3. – С. 123–130.
19. Ушеров-Маршак А.В., Сопов В.П. Изотермическая калориметрия: стандартный метод изучения кинетики гидратации цемента // Цемент и его применение. – 2009. – № 5. – С. 106–107.
20. Завойдник Т., Рёсслер К., Людвиг Х.-М. К вопросу о замедляющем влиянии суперпластификаторов на гидратацию трёхкальциевого силиката // Цемент и его применение. – 2016. – № 1. – С. 138–143.
21. Дифференциальный микрокалориметр и способ измерения тепловыделения: пат. Российская Федерация № 2475714, МПК G01K017/08; заявл. 22.09.2010; опубл. 20.02.2013, Бюлл. № 5. – 4 с.
22. Лотов В.А. Использование дифференциального микрокалориметра новой конструкции при исследовании тепловыделения в дисперсных системах // XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016). – Санкт-Петербург: СПбПУ, 2016. – Т. 2 – С. 428–431.
23. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
24. Данилов В.В. О механизме гидратации в цементном тесте // Шестой международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – Кн. 2. – С. 73–76.
25. Химия цементов / под ред. Х.Ф.У. Тейлора. – М.: Стройиздат, 1969. – 502 с.
26. Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Кузнецова Т.В. Генерация собственных низкочастотных колебаний в системе «цемент–вода» // Техника и технология силикатов. – 2004. – № 1. – С. 29–34.
27. Ломтадзе В.Д. Физико-механические свойства горных пород. Методы лабораторных исследований. – Л.: Недра, 1990. – 328 с.

Поступила 01.12.2017 г.

Информация об авторах

Лотов В.А., доктор технических наук, профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 666.94.015.42: 536.6

INTERACTION OF CEMENT PARTICLES WITH WATER OR MECHANISM OF HYDRATION AND HARDENING OF CEMENT

Vasily A. Lotov,

valotov@tpu.ru

National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the research is caused by the necessity to deepen theoretical conceptions about the mechanism of cement water interaction for more efficient use of Portland cement.

The aim of the study is to determine the behavior of the cement–water system during hydration and hardening with microcalorimetry new design.

Object: Portland cement CEM 1 42,5 B (M500 D0).

Methods: thermodynamic analysis of the cement–water system based on Gibbs equation, which is the combined expression of the first and the second laws of thermodynamics; calorimetric studies of the cement–water system with the original design of the differential microcalorimeter; magnetodynamic method of monitoring acoustic waves in the cement–water system.

The results of the research. The paper demonstrates the possibility of using the basic law of thermodynamics in identifying the mechanism of cement hydration and hardening. It was found that the heat generated by cement hydration is consumed on dispersion of cement particles to nanoscale state. The surface and near-surface protonation of cement mineral particles play the main role in dispersing. Formation of cement stone structure begins with the unification of nanoscale particles in their recrystallization and transition to denser condition. This results in occurrence of free volume and free water in hardening system. Free water interacts with not hydrated surface of cement grains. This cement water interaction cycle is repeated throughout a long period of cement hardening and formation of cement stone structure. The dispersion of cement particles is accompanied by acoustic oscillations in the system frequency from 3–100 Hz to 20 kHz with intensity of low frequency oscillations of 3–10 decibels. Different periods of hydration are accompanied by vibrations of different intensity.

Key words:

Cement, hydration, dispersion of particles, hardening, heat generation, induction period, Gibbs energy, enthalpy and entropy factors, microcalorimetry, generation of acoustic oscillations.

REFERENCES

- Vovk A. I. Hydration of C₃S and structure of C-S-H C-phase: new approaches, hypotheses and data. *Cement and its applications*, 2012, no. 3, pp. 89–92. In Rus.
- Stark J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. *Cement and Concrete Research*, 2011, vol. 41, pp. 666–678.
- Thomas J.J. A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. *Journal of American Ceramic Societies*, 2007, vol. 90, no. 10, pp. 3282–3288.
- Juilland P., Galussi E., Flatt R., Scrivener K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. *Cement and Concrete Research*, 2010, vol. 40, pp. 831–844.
- Moser B. Progress in building materials analyses. *ZKG International*, 2010, no. 2, pp. 63–72.
- Jennings H.M. Colloid model of C-S-H and implication to the problem of creep and shrinkage. *Journal Concrete Science and Engineering*, 2004, vol. 37, pp. 59–70.
- Vandamme M., Ulm F.-J. Nanogranular origin of concrete creep. *PNAS*, 2009, vol. 106, no. 26, pp. 10552–10557.
- Pelleng R.J.M., Kushima A., Shahsavari R. A realistic molecular model of cement hydrates. *PNAS*, 2009, vol. 106, no. 38, pp. 16102–16107.
- Coumes C.C.D., Dhoury M., Champenois J.-B., Mercier C., Damiot D. Physico-chemical mechanisms involved in the acceleration of the hydration of calcium sulfoaluminate cement by lithium ions. *Cement and Concrete Research*, 2017, vol. 96, pp. 42–51.
- Marchon D., Flatt R.J. Mechanisms of cement hydration. *Science and Technology of Concrete Admixtures*, 2016, no. 5, pp. 129–145.
- Pengyu Zhang, Leming Ou, Kun Liu, Hydration Mechanism of Portland Cement Prepared from Stonecoal Vanadium Slag. *Procedia Environmental Sciences*, 2016, vol. 31, pp. 598–604.
- Awoyera P.O., Akinmusuru J.O., Moncea A. Hydration mechanism and strength properties of recycled aggregate concrete made using ceramic blended cement. *Cogent Engineering*, 2017, vol. 4, Iss. 1. Available at: <https://doi.org/10.1080/23311916.2017.1282667> (accessed 30 November 2017).
- Meziane El-H., Ezziane K., Kenai S., Kadri A. Mechanical, hydration and durability modifications provided to mortar made with crushed sand and blended cements. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2015, vol. 29, Iss. 18, pp. 1987–2005. Available at: <http://dx.doi.org/10.1080/01694243.2015.1048931> (accessed: 20 November 2017).
- Duvallet T., Zhou Y., Henke K.R., Robl Th.L., Andrews R. Effects of ferrite concentration on synthesis, hydration and mechanical properties of alite-calcium sulfoaluminate-ferrite cements. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 2017, vol. 6, Iss. 2, pp. 85–110.
- Ratinov V.B., Rosenberg T.I. *Dobavki v beton* [Additive in concrete]. Moscow, Stroyizdat Publ, 1989. pp. 29–36.
- Butt Y.M., Sychev M.M., Timashev V.V. *Khimicheskaya tekhnologiya vyazhushchikh materialov* [Chemical technology of binding materials]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1980. 340 p.
- Ramachandran V.S., Feldman R.F., Beaudoin J. *Nauka o betone* [The science of the concrete]. Moscow, Stroyizdat Publ, 1986. 278 p.
- Serdyukova A.A., Rakhimbayev I.S. Influence of water–cement ratio on the kinetics of heat generation of cements. *Cement and its applications*, 2012, no. 3, pp. 123–130. In Rus.
- Usherov-Marshak A.V., Sopov V.P. Isothermal calorimetry standard method for the study of kinetics of cement hydration. *Cement and its applications*, 2009, no. 5, pp. 106–107. In Rus.
- Zavodnik T., Ressler K., Ludwig H.-M. On retarding effect of superplasticizers on hydration of tricalcium silicate. *Cement and its applications*, 2016, no. 1, pp. 138–143. In Rus.

21. Lotov V.A., Ivanov Yu.A. *Differentsialny mikrokalorimetr i sposob izmereniya teplovydeleniya* [Differential microcalorimeter and a way to measure heat dissipation]. Patent RF no. 2475714, 2010.
22. Lotov V.A. Ispolzovanie differentsialnogo mikrokalorimetra novoy konstruksii pri issledovanii teplovydeleniya v dispersnykh sistemakh [Use of differential microcalorimetry of new design in study of heat generation in disperse systems]. *XV Mezhdunarodnaya konferentsiya po termicheskomu analizu i kalorimetrii v Rossii* [International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016)]. St. Petersburg, SPbPU Publ., 2016. Vol. 2, pp. 428–431.
23. Frolov Yu.G. *Kurs kolloidnoy khimii. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy* [Course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 464 p.
24. Danilov V.V. O mekhanizme gidratatsii v tsementnom teste [On mechanism of hydration in cement paste]. *Shestoy mezhdunarodnyy kongress po khimii tsementa* [Sixth international Congress on cement chemistry]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1976. Vol. 2, B. 2, pp. 73–76.
25. *Khimiya tsementa* [Cements chemistry]. Ed. by H.F.W. Taylor. Moscow, Stroyizdat Publ., 1969. 502 p.
26. Gorlenko N.P., Sarkisov Yu.S., Kuznetsova T.V. Generatsiya sobstvennykh nizkochastotnykh kolebaniy v sisteme «tsement–voda» [Generation of low-frequency oscillations in the «cement–water» system]. *Technique and technology of silicates*, 2004, no. 1, pp. 29–34.
27. Lomtadze V.D. *Fiziko-mekhanicheskie svoystva gornykh porod. Metody laboratornykh issledovaniy* [Physical and mechanical properties of rocks. Methods of laboratory research]. Leningrad, Nedra Publ., 1990. 328 p.

Received: 1 December 2017.

Information about the authors

Vasily A. Lotov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.