

**ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ
СПЕЦИАЛЬНОСТИ «ПРОМЫШЛЕННОЕ
И ГРАЖДАНСКОЕ СТРОИТЕЛЬСТВО»**
(г. Минск, БНТУ — 24.05.2011)

УДК 691.328

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ЦЕМЕНТНОГО
ТЕСТА НА РАННЕЙ СТАДИИ ГИДРАТАЦИИ**

ЯКИМОВИЧ В.Д.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

ВВЕДЕНИЕ

Превалирующая на сегодняшний день теория твердения портландцемента предполагает, что после смешивания с водой происходит растворение минералов цемента, после чего в растворе достигаются концентрации пересыщения с последующим образованием кристаллов – гидратов продуктов растворения различной формы и количественного состава [1]. В процессе нарастающего дефицита свободной воды происходит их перекристаллизация с образованием кристаллов, имеющих в своей структуре пониженное количество молекул воды.

Указанная теория предполагает такой механизм твердения на всех стадиях, неизменный как для только что затворенного цементного теста, так и для цементного камня поздних сроков твердения.

Хотелось бы заметить, что процесс растворения, на наш взгляд, обусловлен, после адсорбции некоторого количества воды на поверхности растворяемого вещества, броуновским движением молекул оставшейся свободной воды, бомбардирующей поверхность этого растворяемого материала. Как подобный порядок действий

при растворении согласуется с крайне стесненными условиями у поверхности негидратировавшего цементного зерна под плотным слоем гидратных новообразований на поздних стадиях твердения цементного камня, нам не совсем понятно. А если говорить точнее – совсем не понятно.

В то же время, на ранних стадиях гидратации, а именно сразу после затворения цемента водой, такой механизм представляется вполне справедливым.

Для изучения процесса гидратации на этой начальной стадии крайне важно знать состав и кинетику изменения жидкой фазы.

ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

По степени растворимости клинкерные минералы располагаются в следующей последовательности [1]:

$C3A - C4AF - C3S - \beta C2S$

Очень высока растворимость и у полуводного гипса.

Поэтому логично предположить, что в растворе в наибольшем количестве будут присутствовать химические элементы Al, Ca, S. Кроме как в растворенном состоянии в виде ионов, эти элементы могут присутствовать и в связанном состоянии – в виде кристалликов коллоидных размеров.

Для уточнения этого предположения был проведен следующий эксперимент.

Портландцемент марки 500 Д0 затворяли водой в соотношении 200 г цемента и 400 г воды. Полученное тесто интенсивно перемешивали в течение 5 мин и пропускали через фильтровальную бумагу.

Фильтрацию осуществляли сразу после перемешивания, т.к. появилось предположение, что с течением времени количество перешедшего в раствор вещества уменьшается. Предположение подтверждается следующим экспериментом.

Приготавливалось цементное тесто нормальной густоты, которое помещалось в стеклянный цилиндр и уплотнялось постукиванием. Поверх цементного теста, исключая помутнение, заливалось 400 мл воды. Через каждые 30 мин производился отбор проб жидкости, находящейся непосредственно у поверхности теста. Затем проба

высушивалась при 80°C для определения концентрации сухого вещества.

Результаты таковы: сразу после приливания воды – 0.0545 %, через 30 мин – 0.0255%, через 60 мин – 0.0068%, через 90 мин – 0.0068%. Содержание сухого вещества в использованной воде 0.0031%.

Возвращаясь к основному эксперименту, прошедшую через фильтр жидкость исследовали на наличие химических элементов как в растворенном, так и в связанном состоянии. Предполагалось, что при столь большом избытке свободной воды растворенные составляющие минералов цемента не достигнут состояния пересыщения и потому будут находиться в виде ионов. Однако, учитывая повышенную склонность алюминия к созданию различных комплексов, не упускалась из вида возможность наличия химических элементов в связанном состоянии, с размерами частиц, не превышающими гелевый, в крайнем случае коллоидный. Поэтому анализ проводился не химическим, а рентгено-флуоресцентным способом на спектрометре ElvaX.

Было установлено наличие и соответствующее им количество в массовом соотношении наиболее интересующих нас элементов: Са – 0.15%, S – 0.15%, Al – менее 0.0001%, Si – менее 0.0005%.

Как видим, содержание кремния и алюминия меньше содержания кальция в 300-1500 раз. Это даже не содержание, а «следы» вещества.

С точки зрения растворно-кристаллизационного механизма это понять, а, тем более, объяснить, крайне непросто.

Согласитесь, ведь растворение минералов цемента, коль уж началось, то и должно происходить либо до достижения концентраций пересыщения, либо, учитывая количество воды затворения, до полного растворения исходного вещества.

Кроме того, в силу известных закономерностей, соотношение компонентов в растворе должно точно соответствовать растворимости минералов цемента [2].

С последней точки зрения факт практического отсутствия кремния вполне логичен, ведь он может появиться только при растворении β C2S, у которого растворимость, в сравнении с остальными минералами портландцемента, несопоставимо мала.

Но с алюминием совсем другое дело, ведь СЗА – самый быстрорастворимый минерал. Куда же он в таком случае подевался? Ведь несерьезно же предполагать, что концентрация в 0.0001% может быть концентрацией пересыщения. Можно сказать больше. Даже если этих концентраций и достаточно было бы для образования с участием алюминия комплексных соединений, то все равно при этом образовывались бы частички крайне малых, гелевых, размеров. А такие размеры, безусловно, позволили бы им пройти через невесть какой тонкости бумажный фильтр и быть зафиксированными при анализе.

Можно было бы предположить, что концентрации пересыщения достигаются сразу после растворения непосредственно у поверхности непрогидратировавшего цементного зерна, что приводит к образованию кристаллов, например, гидросульфатоалюмината кальция, гелевого размера с последующей их адсорбцией на поверхности цементного зерна [1].

Но для реализации данного сценария в условиях, в которых проводился эксперимент, возникает ряд трудностей.

Во-первых. Процесс растворения связан с бомбардировкой молекулами воды отрывааемых с поверхности ионов. То же броуновское движение молекул воды является движителем, который выносит ионы, или образовавшиеся комплексы, в объем свободной воды. Для удержания нейтральных по своему заряду кристалликов гелевого размера у поверхности цементного зерна, где идет растворение, и где на начальном этапе обстановка напоминает кипящий суп, необходимы соответствующие силы. Поскольку кристаллы электрически нейтральны, то таковыми силами явились бы только силы адсорбции, а именно ван-дер-ваальсовы. Но как им проявиться в столь бурной среде? Поэтому, по крайней мере на начальном этапе, кристаллики гелевого размера, на наш взгляд, адсорбироваться не могли, а выносились бы тем же броуновским движением, чему также должно было бы способствовать интенсивное перемешивание теста-суспензии.

Кроме того, в случае, если бы такая адсорбция на поверхности все же произошла, то там быстро образовался бы слой из гелевых частиц с гелевой же по размеру пористостью. Не понятно, как в этом случае будет идти дальнейшее растворение непрогидратировавшей поверхности зерен, и, тем более, как (а именно за счет каких

сил) продукты растворения будут выноситься в объем свободной воды «...с последующим выделением по кристаллизационному механизму из пересыщенных растворов термодинамически устойчивых... соединений. Возникновение новообразований происходит в жидкой фазе»[2]. Ведь в малом объеме гелевой пористости значительно раньше должно наступить пересыщение с последующей коагуляцией этой самой пористости. После этого дальнейшая гидратация по растворному механизму должна идти по затухающей и, наконец, окончательно прекратиться.

Казалось бы, рассматриваемая теория твердения объясняет, почему гидратация продолжается, а именно она предполагает, что образовавшийся слой в результате перекристаллизации разрушается, и это дает возможность дальнейшего протекания гидратации через растворение. Однако хотелось бы обратить внимание, что перекристаллизация может происходить лишь при значительном дефиците свободной воды, чего на начальном этапе твердения цементного камня, а тем более в условиях предлагаемого эксперимента, никак не наблюдается.

Уточним, что и ранее, в работах С. Штейна, Г. Калоусека, С. Джамперу, И. Трегонинга, И.И. Курбатовой [2] было установлено, что «концентрации алюминия, кремнезема и соединений железа очень малы, а ионов щелочных металлов (натрий, калий), кальция, сульфата и гидроксидов высоки». Там же указывается, что «концентрация алюминия в жидкой фазе ... клинкеров как в начальный момент, так и в течение последующих 24ч не превышает 1 мг/л». В пересчете это менее 0,0001%.

Но эти исследования проводились либо при низких В/Ц, либо с применением при отборе центрифугирования, либо с использованием химических методов анализа, что могло скрыть присутствие микрочастиц гидросульфатоалюминатов и гидросиликатов гелевого размера. Поэтому нами и был проведен эксперимент в условиях, на наш взгляд, максимальным образом позволяющих выявить наличие этих частичек: колоссальный избыток свободной воды, интенсивное перемешивание, фильтр, позволяющий удерживать частички цемента, но пропускающий частицы гелевого размера (возможно имеющиеся), анализ вещественного состава, основанный не на химических методах. Эти параметры, способы и приемы не должны были бы, предполагая растворно-кристаллизационный механизм гидратации

и твердения, ни допустить быстрого пересыщения, ни дать возможности новообразованиям адсорбироваться на поверхности цементного зерна.

Существенным нам представляется также и то обстоятельство, что при реализации такого сценария твердения портландцемента, как растворно-кристаллизационный, крайне трудно объяснить также и формирование двойного электрического слоя, однозначно регистрируемого на начальном этапе гидратации цементного теста [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты проведенных исследований, а именно крайне низкое содержание в жидкой фазе алюминия и кремния, вызывают предположение, что следствием процесса растворения портландцемента совсем не обязательно явится пересыщение жидкой фазы и выпадение из нее кристаллов новообразований.

Вполне вероятно, что как формирование двойного электрического слоя, коагуляционной структуры цементного теста, причин возникновения сдерживающего контроля скорости гидратации в индукционном периоде, так и твердение цементного камня в более поздние сроки происходят совсем по другому механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дворкин, Л.И. Основы бетоноведения / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – СПб.: ООО «Строй-Бетон», 2006. – 692с.
2. Курбатова, И.И. Химия гидратации портландцемента / И.И. Курбатова. – М.: Стройиздат, 1977. – 159 с.
3. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона / И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1981.– 464 с.