

6. Krivoborodov Yu. R., Boyko A. A. Properties alumina cement at different modes slag cooling. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2011, vol. 25, no. 5(121), pp. 68–72 (in Russian).
7. Samchenko S. V., Alpatskiy D. G. Using alumina cements for briquetting of waste mineral wool production. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*, Rostov n/D: RGSU, 2008, pp. 140–141 (in Russian).
8. Popil'skiy R. Ya., Kondrashev F. V. Pressovanie keramicheskikh poroshkov [Compacting ceramic powders]. Moscow: Metallurgiya, 1968, 272 p (in Russian).
9. Krivoborodov Yu. R., Boyko A. A. Effect of mineral admixtures on the hydration of alumina cement. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2011, vol. 18, no. 4, pp. 14–16 (in Russian).
10. Gorshkov V. S., Timashev V. V., Savel'ev V. G. Metody fiziko-khimicheskogo analiza vyazhushchikh veshchestv [Physical-chemical analysis of binders]. Moscow: Vysshaya shkola, 1981, 335 p (in Russian).
11. Teylor Kh. *Khimiya tsementa* [Chemistry of cement]. Moscow: Mir, 1996, 560 p (in Russian).

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТА

В. А. Лотов, Томский политехнический университет

Ключевые слова: цемент, гидратация, твердение, объемные доли, закон постоянства объемного фазового состава, параметры оценки, структурообразование, кинетика, фазовая диаграмма

Key words: cement, hydration, concretion, volume fractions, the law of constant, volumetric phase composition, evaluation parameters, structure formation, kinetics, phase diagram

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

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 (Кт), жидкой (Кж) и газообразной (Кг) фаз системы в начальном, текущем и конечном состоянии, можно получить весьма интересную 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, согласно которому независимо от вида дисперсной системы или образующейся структуры, а также от вида энергетического воздействия на систему в любой момент времени сумма объемных долей твердой, жидкой и газообразной фаз системы есть величина постоянная, равная единице:

$$K_{т1} + K_{ж1} + K_{г1} = K_{т2} + K_{ж2} + K_{г2} = 1, \quad (1)$$

где $K_{т1}$, $K_{ж1}$, $K_{г1}$ – объемные доли соответственно твердой, жидкой и газообразной фаз в исходном состоянии системы цемент–вода; $K_{т2}$, $K_{ж2}$, $K_{г2}$ – объемные доли соответственно твердой, жидкой и газообразной 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. В связи с этим одной из целей настоящего исследования является выявление преимуществ применения объемных фазовых характеристик или их сочетаний при количественной оценке перестройки структуры в процессе гидратации и твердения цемента. Был использован цемент марки 400 Д20 Топкинского завода с удельной поверхностью 283 м²/кг, полученный из клинкера следующего минералогического

состава (в %): C₃S 57,32, C₂S 19,48, C₃A 7,21, C₄AF 12,30. Образцы размером 25×25×25 (± 1) мм изготавливали методом двухстороннего прессования при критических давлениях предварительно увлажненного цемента. После извлечения образца из пресс-формы определяли его массу, объем и плотность во влажном состоянии ($\rho_{вл}$). Плотность слоя сухого цемента в образце (ρ_T) рассчитывали по формуле

$$\rho_T = \frac{\rho_{вл}}{1 + W}, \text{ кг/м}^3, \quad (2)$$

где W – абсолютное влагосодержание образца или водоцементное отношение в образце, кг/кг или отн. ед.

Объемные доли фаз в исходных образцах определяли по формулам

$$K_{T1} = \rho_T / \rho_{и}, \text{ отн. ед.}; \quad K_{Ж1} = W \cdot \rho_T / \rho_{ж}, \text{ отн. ед.}; \quad K_{Г1} = 1 - (K_{T1} + K_{Ж1}), \text{ отн. ед.},$$

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

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

Т а б л и ц а 1

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 сут) в воздушно-влажных условиях определяли плотность затвердевших образцов, плотность в высушенном при температуре 80 °С состоянии и прочность при сжатии. Полученные после разрушения кусочки образца измельчали в фарфоровой ступке (без растирания) до размера частиц менее 100 мкм, далее порошок обрабатывали абсолютным этанолом для удаления остатков свободной воды и вновь высушивали в вакуум-эксикаторе при температуре 22–24 °С. Поправку по влажности использовали при определении плотности гидратированных образцов, не содержащих свободной воды, а сухой порошок применяли для определения истинной плотности гидратированного цемента (метод пикнометра, этанол). По полученным данным рассчитывали 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

$$n = \frac{K_{T2}}{1 - K_{T2}} \bigg/ \frac{K_{T1}}{1 - K_{T1}}, \quad (3)$$

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

Степень перестройки структуры α_n при взаимодействии цемента с водой устанавливается следующим образом:

$$\alpha_n = \frac{n-1}{n}, \text{ отн. ед. или } n = \frac{1}{1-\alpha_n}. \quad (4)$$

Степень гидратации цемента α_T по твердой фазе:

$$\alpha_T = \frac{K_{T2} - K_{T1}}{K_{T1}}, \text{ отн. ед.} \quad (5)$$

Степень гидратации цемента α_T по жидкой фазе:

$$\alpha_T = \frac{K_{Ж1} - K_{Ж2}}{K_{Ж1}}, \text{ отн. ед., где } K_{Ж2} = (1 - K_{T2})(1 - \Delta K_T), \text{ отн. ед.}$$

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

$$N = \frac{K_{T2} - K_{T1}}{1 - K_{T1}}, \text{ отн. ед. или см}^3/\text{см}^3. \quad (6)$$

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} :

$$K_{T2} = N(1 - K_{T1}) + K_{T1}; \quad K_{T2} = N/\alpha_n; \quad K_{T2} = \alpha_{\Gamma} \cdot K_{T1} + K_{T1}.$$

Данные об изменении фазового состава образцов и основные характеристики развития процессов гидратации и твердения цемента приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

K_{T1}	K_{T2}	N	n	α_n	α_{Γ}	$R_{сж}$, МПа
После 3 сут 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 сут 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 сут 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

Процессы гидратации и твердения цемента, сопровождающиеся изменением фазового состава, развиваются в течение длительного времени, поэтому параметры, отображающие процесс перестройки структуры, целесообразно использовать для описания кинетики происходящих процессов. Заменив в уравнении $K_{\tau} = \alpha/(1 - \alpha)$ (где α – степень гидратации), используем для описания кинетики гидратации, величину α на α_n , т. е. степень перестройки структуры, и подставив вместо α_n параметр n , как наиболее чувствительный к перестройке, получим:

$$K_{\tau} = \frac{\alpha_n}{1 - \alpha_n}, \text{ но } \alpha_n = \frac{n - 1}{n}, \text{ следовательно, } K_{\tau} = n - 1 \text{ или } n = 1 + K_{\tau}.$$

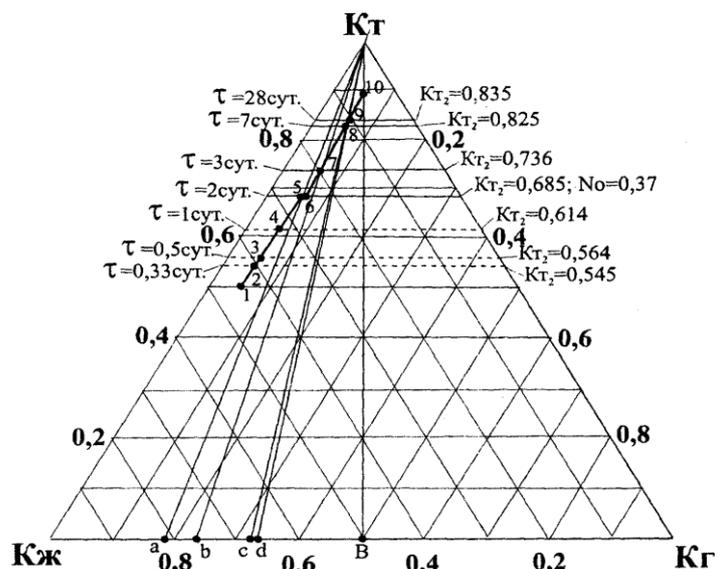
Это уравнение справедливо для начального (до 3 сут) периода гидратации и в общем виде его можно представить как $n = n_0 + K_{\tau}$. С достаточной степенью приближения зависимость $n = f(\tau)$ можно представить в виде трех линейных участков ($\tau = 0-3$ сут, $\tau = 3-7$ сут, $\tau = 7-28$ сут), продолжение 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 содержатся в табл. 3.

Закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем позволяет представить все изменения в системе цемент–вода графически в тройной системе координат K_{τ} – $K_{ж}$ – $K_{г}$. Пример построения фазовой диаграммы процессов гидратации и твердения (см. рисунок) приведен для образцов цементного теста с $K_{T1} = 0,5$. Исходный фазовый состав отображается точкой 1. Проводим вспомогательные горизонтальные линии $K_{T2} = \text{const}$: при

$\tau = 2$ сут $K_{T_2} = 0,685$, при $\tau = 3$ сут $K_{T_2} = 0,736$, при $\tau = 7$ сут $K_{T_2} = 0,825$, при $\tau = 28$ сут $K_{T_2} = 0,835$. Для дальнейшего построения используем треугольник КжКтВ, сторона которого КжВ характеризует величину начального свободного порового пространства: $(K_{ж_1} + K_{г_1}) = 1 - K_{T_1} = 0,5$. При протекании процессов гидратации и твердения величина исходного порового пространства в образце уменьшается на величину $\Delta K_T = K_{T_2} - K_{T_1}$, поэтому для точки *a* значение $\Delta K_T = 0,685 - 0,5 = 0,185$ ($N = 0,37$), для точки *b* $\Delta K_T = 0,736 - 0,5 = 0,236$ (3 сут) ($N = 0,472$), для точки *c* $\Delta K_T = 0,825 - 0,5 = 0,325$ (7 сут) ($N = 0,65$), для точки *d* $\Delta K_T = 0,835 - 0,5 = 0,335$ (28 сут) ($N = 0,67$). Пересечение вспомогательной линии, соединяющей вершину треугольника Кт с точкой *a*, и линии $K_{T_2} = 0,685$ дает нам точку 5, линии *b*Кт и $K_{T_2} = 0,736$ – точку 7, линии *c*Кт и $K_{T_2} = 0,825$ – точку 8, линии *d*Кт и $K_{T_2} = 0,835$ – точку 9. Соединив точки 7, 8, 9 прямой и продолжив ее до пересечения с линией $K_{T_2} = 0,685$, получим точку 6. Линия, соединяющая точки 1 и 5, характеризует изменение фазового состава цементного камня на ранних стадиях гидратации и твердения, а линия, соединяющая точки 6, 7, 8 и 9, отражает изменение фазового состава в более поздние сроки. Аналогично ведется построение фазовых диаграмм и для других значений K_{T_1} .

Т а б л и ц а 3

K_{T_1}	Структурно-энергетический параметр n в период гидратации		
	0–3 сут	3–7 сут	7–28 сут
0,50	$n = 1 + 0,593\tau$	$n = 1,5 + 0,457\tau$	$n = 4,58 + 0,017\tau$
0,55	$n = 1 + 0,553\tau$	$n = 1,32 + 0,448\tau$	$n = 4,17 + 0,038\tau$
0,60	$n = 1 + 0,583\tau$	$n = 1,76 + 0,334\tau$	$n = 3,9 + 0,027\tau$
0,65	$n = 1 + 0,606\tau$	$n = 2,00 + 0,252\tau$	$n = 3,6 + 0,027\tau$
0,70	$n = 1 + 0,790\tau$	$n = 2,63 + 0,118\tau$	$n = 2,77 + 0,052\tau$



Фазовая диаграмма процессов гидратации и твердения цемента:
 линии: 1–5–6–10 – изменение фазового состава системы цемент–вода; Кж–В – свободное поровое пространство системы в начальном состоянии $K_{ж_1} + K_{г_1} = 0,5$, $K_{T_1} = 0,5$;
 точки: 1 – исходный фазовый состав; *a* – $\Delta K_T = K_{T_2} - K_{T_1} = 0,185$ ($N = 0,37$);
b – $\Delta K_T = 0,236$ ($N = 0,472$); *c* – $\Delta K_T = 0,325$ ($N = 0,65$); *d* – $\Delta K_T = 0,335$ ($N = 0,67$)

Таким образом, на основе вышеизложенного можно сделать вывод о том, что использование объемных фазовых характеристик позволяет достаточно эффективно производить количественную оценку изменения структуры, происходящего при взаимодействии цемента с водой, в том числе под влиянием внешних энергетических воздействий. Построение фазовой диаграммы данного процесса – это новый подход к выяснению механизмов гидратации и твердения цемента, знание которых способствует рациональному и эффективному применению цемента.