

УДК 678.686

Е. Э. САМОЙЛОВА

Донецкая национальная академия строительства и архитектуры

**ОЦЕНКА ВКЛАДА ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА НАЧАЛЬНЫХ
СТАДИЯХ ГИДРАТАЦИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

Показана перспективность разделения вклада топохимических реакций и сквозьрастворных реакций гидратации портландцемента водноспиртовыми растворами (ВС). Определена концентрация центров гидратации (ЦГ) на поверхности портландцемента. При концентрации ВС раствора $C_{ВС}^0 = 55,1\%$ проявляются все ЦГ, которые могут быть отождествлены с минералами C_3A и C_3S , а их концентрация на поверхности цемента оценивается как $C_{пов.} = 2,1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. В водно-спиртовых растворах с повышением концентрации этанола процесс гидратации замедляется, но при заметной скорости процесса вклад топохимических реакций незначителен и снижается с повышением скорости гидратации. В частности, при концентрации спирта $C_{ВС}^0 = 55,1\%$, количество израсходованной воды на гидратацию составляет всего около 0,02 мл/г цемента; на топохимические реакции приходится не более 12,5 % от этого количества.

портландцемент, центры гидратации, топохимические реакции, динамика гидратации**АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ**

Известно, что процесс гидратации порландцемента может протекать как через водную среду путем растворения клинкерных фаз (назовем этот сквозьрастворный механизм Р-реакциями), так и топохимически, т. е. непосредственно на поверхности (Т-реакции). Соответственно, и механизм твердения системы «цемент-вода» может быть сквозьрастворный (Р) и топохимический (Т).

В данной работе под Т-реакциями приняты реакции гидратации цементных минералов непосредственно на поверхности цементных зерен с образованием нерастворимой новой фазы (гидратных образований).

Целью данной работы является разработка методического подхода и оценки вклада топохимических реакций на начальной стадии гидратации портландцемента.

Поскольку разделить Т- и Р- реакции при гидратации цемента водой затруднительно, использовали водно-спиртовые растворы.

Исходные материалы: промышленный образец портландцемента марки М400; спирт «Септол» (95,4 % спирта этилового по объему), вода дистиллированная.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Навеску сухого цемента (30,0 г) помещали в стеклянный цилиндр $V = 100$ мл и заливали водно-спиртовым (ВС) раствором ($V_{ВС}^0$) заданной концентрации ($C_{ВС}^0$, % спирта объемный).

Цилиндр герметизировали полиэтиленовой пленкой и скотчем и выдерживали при комнатной температуре (18–21 °С) в течение t суток. Каждые двое суток цементный слой перемешивали.

По истечении времени t измеряли плотность отстоявшегося водно-спиртового раствора ареометром при 20 °С (ρ_{20} , г/см³). После прекращения изменения плотности $\rho_{вс}$ контролировали этот показатель пикнометрическим методом и переходили к следующей серии измерений с ВС раствором меньшей концентрации $C_{ВС}^0$.

Расчет количества связанной при гидратации воды находили по изменению концентрации спирта в ВС растворе:

$$\Delta V_B^t = V_{ВС}^0 \cdot (1 - C_{ВС}^0 / C_{ВС}^t), \text{мл}, \quad (1)$$

где V_{BC}^0 – исходное количество водно-спиртового раствора (мл) с исходной концентрацией C_{BC}^0 (% этилового спирта по объему),
 C_{BC}^t – концентрация ВС раствора к моменту времени t .

Концентрацию спирта находили по плотности ρ_{20} из справочных таблиц [5, С. 369–370, 6, С. 264].
 При выводе формулы исходили из инертности абсолютного спирта к цементу [7, С. 93].

Значение V_{BC}^0 находили с учетом количества ВС раствора, удерживаемого цементным слоем (объем этого слоя $V_{ц}$):

$$V_{BC}^0 = (V_{ж} - V_{ц}) + V_{BC}(ЦС1), \quad (2)$$

где $V_{ж}$ – суммарный объем жидкости и цемента;
 $V_{ц}$ – объем цементного слоя (ЦС);
 $V_{BC}(ЦС1)$ – объем жидкости (ВС), удерживаемый (иммобилизованный) в цементном слое.

$V_{BC}(ЦС1)$ приняли одинаковым для всех серий эксперимента и равным иммобилизованному объему ВС раствора в серии (1):

$$V_{BC}(ЦС1) = V_{ц1} - V_{ц} = 22,0 - 9,6 = 12,4 \text{ см}^3. \quad (3)$$

Здесь $V_{ц1} = 22 \text{ см}^3$ – объем ЦС в серии (1) (табл. 1);

$$V_{ц} = m_{ц} / S_{ц} = 30,0 / 3,1 = 9,6 \text{ см}^3 \quad (4)$$

где $m_{ц} = 30 \text{ г}$ – количество взятого цемента;
 $S_{ц} = 3,1 \text{ г/см}^3$ – его плотность.

Зная ΔV_B^t , найдем отношение количества связанной воды к массе цемента:

$$K_{св} = \varepsilon \Delta V_B^t / m_{ц}. \quad (5)$$

Результаты исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Гидратация портландцемента М400 водно-спиртовыми (ВС) растворами

| Серия (i) | Экспозиция, суток (t) | $V_{ж}$, мл | ρ_{20} , г/см ³ | C_{BC} , % об. спирта | Расход воды на гидратацию, ΔV_B^t , мл | Объем цементного слоя, $V_{ц}$, мл | $K_{св} (\varepsilon \Delta V_B^t)$ |
|-----------|-----------------------|--------------|---------------------------------|-------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 0 | 100 | 0,810 | 95,40 | 0,00 | 22,0 | (0,0) |
| | 10 | 100 | 0,810 | 95,40 | 0,00 | 22,0 | (0,0) |
| | 20 | 100 | 0,810 | 95,40 | 0,00 | 21,0 | (0,0) |
| | Итого | 100 | 0,810 | 95,40 | 0,00 | 21,0 | 0,0 |
| 2 | 0 | 77 | 0,920 | 55,10 | 0,00 | 22,0 | (0,0) |
| | 2 | 77 | 0,919 | 55,56 | 0,56 | 22,0 | (0,56) |
| | 4 | 77 | 0,919 | 55,56 | 0,56 | 22,0 | (0,56) |
| | 15 | 77 | 0,919 | 55,56 | 0,56 | 22,0 | (0,56) |
| | 30 | 77 | 0,919 | 55,56 | 0,56 | 22,0 | (0,56) |
| | Итого | 77 | 0,920 | 55,10 | 0,56 | 22,0 | 0,02 |
| 3 | 0 | 103 | 0,947 | 40,30 | 0,00 | 22,0 | (0,56) |
| | 3 | 103 | 0,946 | 40,80 | 1,12 | 22,5 | (1,68) |
| | 10 | 103 | 0,946 | 40,80 | 1,12 | 22,5 | (1,68) |
| | 20 | 103 | 0,946 | 40,80 | 1,12 | 22,5 | (1,68) |
| | Итого | 103 | 0,947 | 40,30 | 1,12 | 22,5 | 0,06 |
| 4 | 0 | 105 | 0,963 | 29,47 | 0,00 | 22,5 | 1,68 |
| | 1 | 105 | 0,963 | 29,47 | 0,00 | 23,0 | 1,68 |
| | 10 | 105 | 0,963 | 29,47 | 0,00 | 31,5 | 1,68 |
| | 18 | 105 | 0,962 | 30,30 | 2,25 | 35,5 | 3,93 |
| | 24 | 105 | 0,961 | 31,13 | 4,29 | 37,0 | 5,97 |
| | 32 | 105 | 0,961 | 31,13 | 4,29 | 37,0 | 5,97 |
| | Итого | 105 | 0,963 | 29,47 | 4,29 | 37,0 | 0,20 |

Как видно из табл. 1, процессы на поверхности (Т) протекают с заметной скоростью при $C_{BC} = 55,1 \%$.

При $C_{\text{BC}} = 40,3\%$ преобладают процессы гидратации через растворение (P). Об этом свидетельствует увеличение объема цементного слоя.

Прекращение процесса гидратации ($\Delta V_{\text{B}}^{\text{I}} = \text{const}$) принимаем за окончание топохимической реакции, приводящей к изоляции поверхности нерастворимыми в соответствующем ВС растворе новообразованиями. В пользу протекания процессов (P) свидетельствуют и косвенные признаки: появляется запах сероводорода, усиливается интенсивность окраски цементного слоя, появляется желто-зеленая окраска ВС раствора, можно наблюдать гидратные новообразования (при вращении цилиндра над цементным слоем появляется легкая белая муть).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из табл. 1, реакция на поверхности цементных зерен протекает в эксперименте серии 2 ($C_{\text{BC}}^0 = 55,10\%$).

Но вода $\Delta V_{\text{B}_2}^{\text{I}}$ в серии 2 израсходована на Т- и Р- реакции. Попробуем оценить вклады этих реакций.

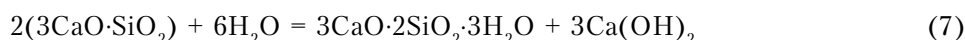
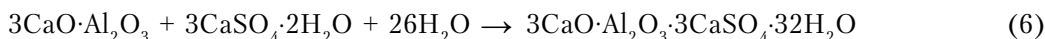
1. Исходные допущения

Активность цементных минералов в процессе гидратации представлена в табл. 2.

Таблица 2 – Динамика гидратации клинкерных минералов по Ю. М. Бутту и С. Д. Окорочкову [2, С. 137]

| Минералы | Степень гидратации, % от полной в течение | | | | |
|-------------------|---|---------|----------|--------|--------|
| | 3 суток | 7 суток | 28 суток | 3 мес. | 6 мес. |
| C ₃ S | 36 | 46 | 69 | 93 | 94 |
| C ₂ S | 7 | 11 | 11 | 29 | 30 |
| C ₃ A | 82 | 82 | 84 | 91 | 93 |
| C ₄ AF | 70 | 71 | 74 | 89 | 91 |

Исходя из табл. 2, припишем центрам гидратации (ЦГ) на поверхности цементных зерен структуры C₃A и C₃S. С учетом наличия гипса реакции гидратации этих ЦГ можно представить следующим образом [2, 3, 9]:



Примем (условно), что ЦГ типа C₃A занимают 30 % поверхности зерен, а C₃S – 70 %.

Сформулированные выше допущения позволяют оценить **максимальный** расход воды на гидратацию этих ЦГ на поверхности цемента.

2. Площадь, занятую ЦГ, находили исходя из представлений о строении силикатов и алюминатов [4, С. 123–141] и значений ионных радиусов [8, 9]:

| Ион | Si ⁴⁺ | Al ³⁺ | Ca ²⁺ | O ²⁻ |
|------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| R, Å | 0,39 | 0,57 | 1,06 | 1,32 |

Получены значения: для C₃A $s_{\text{A}} = 56,3 \text{ \AA}^2$, для C₃S $s_{\text{C}} = 43,0 \text{ \AA}^2$.

3. Количество ЦГ C₃A (CA) и C₃S (CC) на 1 см² поверхности цемента находили как отношение поверхности, занятой этими центрами, к площади одного ЦГ:

$$C_{\text{A}} = 1 \cdot 0,3 / s_{\text{A}} = 0,3 / 56,3 \cdot (10^{-8})^2 = 0,0053 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} = 5,3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}; \quad (8)$$

$$C_{\text{C}} = 1 \cdot 0,7 / s_{\text{C}} = 0,7 / 43,0 \cdot (10^{-8})^2 = 0,0153 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} = 0,0163 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}. \quad (9)$$

Здесь 0,3 – доля поверхности, занятой ЦГ C₃A;

0,7 – то же для C₃S (пункт 1).

4. Количество связанной ЦГ воды (при их полной гидратации – максимально возможное согласно п. 1) составит:

для ЦГ C₃A:

$$\Delta V_{\text{A}} = C_{\text{A}} \cdot s_{\text{ц}} \cdot m_{\text{ц}} \cdot n_{\text{в}} \cdot (18 / N_{\text{A}}) = 5,3 \cdot 10^{13} \cdot 4000 \cdot 30 \cdot 26 \cdot (18 / 6,022 \cdot 10^{23}) \approx 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ мл} \quad (10)$$

для ЦГ C_3S :

$$\Delta V_C = C_c \cdot s_c \cdot m_c \cdot n_b \cdot (18 / N_A) = 1,6 \cdot 10^{14} \cdot 4\,000 \cdot 30 \cdot 3 \cdot (18 / 6,022 \cdot 10^{23}) \approx 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ мл} \quad (11)$$

Здесь $s_c = 4\,000 \text{ см}^2/\text{г}$ – удельная поверхность цемента [2, 4];

$m_c = 30 \text{ г}$ – исходная масса цемента;

N_A – число Авогадро [5];

18 – молекулярная масса воды;

n_b – расход воды на гидратацию – количество молекул на один ЦГ в реакции (6) и (7):

$n_b = 26$ для C_3A и $n_b = 3$ для C_3S .

Таким образом, в топохимической реакции (Т) на поверхности цемента, цементными минералами может быть связано максимум воды (~0,01 мл):

$$\Delta V_T = \Delta V_A + \Delta V_C = (0,5 + 0,2) \cdot 10^{-2} = 0,7 \cdot 10^{-2} \text{ мл} \quad (12)$$

5. Количество воды, связанной в Р-реакциях, найдем по разности:

$$\Delta V_p = \Delta V_{B_2}^1 - \Delta V_T = 0,56 - 0,01 = 0,55 \text{ мл} \quad (13)$$

Т. е. $\Delta V_p \gg \Delta V_T$, а следовательно, вклад топохимических реакций на начальных стадиях гидратации портландцемента незначителен.

6. Вклад топохимических реакций для серий 3 и 4 можно оценить, используя вышеприведенный подход. Но для этого необходимо определить величину поверхности цементного геля.

7. Для исследования собственно топохимических реакций (не осложненных Р-реакциями) необходимо экспериментировать с ВС растворами более высоких концентраций, чем в серии 2 : 55,1 % < $C_{BC}^0 < 95,4$ %. При этом необходимо существенно повысить чувствительность метода определения ΔV_B^1 (варьируя соотношение цемент: ВС или используя более чувствительный метод определения воды, например метод Фишера).

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ оценки концентрации центров гидратации (ЦГ) на поверхности зерен портландцемента с использованием водно-спиртовых растворов (ВС).

2. Для исследованного образца портландцемента М400 при концентрации ВС раствора $C_B^0 = 55,1$ % проявляются все ЦГ, которые могут быть отождествлены с минералами C_3A и C_3S , а их концентрация на поверхности цемента оценивается как $C_{пов} = 2,1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

3. В водно-спиртовых растворах с повышением концентрации этанола процесс гидратации замедляется. Но при заметной скорости процесса вклад топохимических реакций незначителен (и снижается с повышением скорости гидратации).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів [Текст] : Підручник для студентів вищих навчальних закладів / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов ; МОН України : ДонНАБА – ХНАДУ. – Донецьк : Вид-но «Ноуліндж», 2013. – 338 с.
2. Строительное материаловедение [Текст] / под ред. проф. П. В. Кривенко. – Киев : «Основа», 2007. – 704 с.
3. Тейлор, Х. Химия цемента [Текст] / Х. Тейлор. – М. : Мир, 1996. – 560 с.
4. Горчаков, Г. И. Строительные материалы [Текст] / Г. И. Горчаков. – М. : Высшая школа, 1980. – 412 с.
5. Краткий справочник химика [Текст] / Сост. В. И. Перельман. – М. : Госхимиздат, 1956. – 559 с.
6. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник [Текст] / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л. : Химия, 1977. – 376 с.
7. Буров, Ю. С. Лабораторный практикум по курсу «Минеральные вяжущие вещества» [Текст] / Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – М. : Стройиздат, 1974. – 251 с.
8. Мануйлов, Л. А. Физическая химия и химия кремния [Текст] / Л. А. Мануйлов, Г. И. Клюковский. – М. : Высшая школа, 1962. – 311 с.
9. Штарк И. Долговечность бетона [Текст] : Перевод с немецкого / И. Штарк, Б. Вихт. – Киев : Оранта, 2004. – 157 с.

Получено 18.12.2013

О. Е. САМОЙЛОВА
ОЦІНКА ВКЛАДУ ТОПОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ НА ПОЧАТКОВИХ СТАДІЯХ
ГІДРАТАЦІЇ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Показана перспективність розділення вкладу в топохімічних реакціях і реакціях гідратації портландцементу водно-спиртовими розчинами (ВС). Визначено концентрації центрів гідратації (ЦГ) на поверхні портландцементу. При концентрації ВС розчину $C_{BC}^0 = 55,1\%$ виявляються всі ЦГ, які можуть бути ототожені з мінералами С3А і С3S, а їх концентрація на поверхні цементу оцінюється як $S_{пов.} = 2,1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. У водно-спиртових розчинах з підвищенням концентрації етанолу процес гідратації сповільнюється, але при помітній швидкості процесу вклад топохімічних реакцій незначний і знижується з підвищенням швидкості гідратації. Зокрема, при концентрації спирту $C_{BC}^0 = 55,1\%$, кількість витраченої води на гідратацію складає всього біля 0,02 мл/г цементу; на топохімічні реакції доводиться не більше 12,5 % від цієї кількості.

портландцемент, центри гідратації, топохімічні реакції, динаміка гідратації

HELEN SAMOYLOVA
ASSESSING THE CONTRIBUTION OF TOPOCHEMICAL REACTIONS IN THE
EARLY STAGES OF HYDRATION PORTLANDCEMENT

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The prospects of separating the contribution of topochemical reactions and hydration of Portland cement water-alcohol solution (BC) has been shown. The concentration of hydration centers (CC) on the surface of Portland cement has been determined. When the concentration of the solution $C_{BC}^0 = 55,1\%$ exhibit all the TT, which can be identified with the minerals and C3A S3S and their concentration on the surface of the cement is estimated as $S_{пов.} = 2,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. In the hydro alcoholic solutions with increasing ethanol concentrations slow the hydration process, but with a noticeable contribution to the process speed of topochemical reactions negligible and decreases with increasing hydration rate. In particular, when the alcohol concentration $C_{BC}^0 = 55,1\%$, quantity of water used for hydration is only about 0,02 ml / g of cement by topo chemical reaction is not more than 12,5% of this amount.

portlandcement, centers of hydratation, topokhimicheskie reactions, dynamics of hydratation

Самойлова Олена Едуардівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри прикладної екології і хімії, секції прикладної хімії Донбаської національної академії будівництва і архітектури, старший науковий співробітник ДП «УкрДержНДІпластмас». Наукові інтереси: фізико-хімічні дослідження полімерних композиційних матеріалів.

Самойлова Елена Эдуардовна – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной экологии и химии, секции прикладной химии Донбасской национальной академии строительства и архитектуры, старший научный сотрудник ИП «УкрГосНИИпластмасс». Научные интересы: физико-химические исследования полимерных композиционных материалов.

Samoylova Helen – PhD (Eng.), Associate Professor, Applied Ecology and Chemistry Department, section of the applied chemistry, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, a senior research worker is DP «Ukrainian state scientifically – research institute of plastic the masses». Scientific interests: physical and chemical researches of polymeric composition materials.