

ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТНОЙ СИСТЕМЫ В ВОДЕ (ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ И ОБРАБОТАННОЙ УЛЬТРАЗВУКОМ)

Иконникова К. В., Петров А. Г., Иконникова Л. Ф., Петров Г. Г.

Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Томский политехнический университет, Томск, Россия,
ikonna@yandex.ru

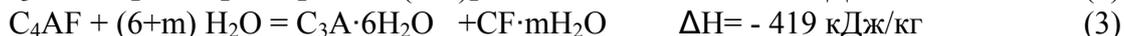
Технологические и эксплуатационные свойства строительных материалов на основе цемента зависят от продуктов твердения, образующихся при взаимодействии цемента с водой через ряд сложных химических реакций и процессов структурообразования. Для формирования структуры цементного камня с повышенной прочностью необходимо обеспечить стабилизацию состава гидратных соединений (предотвратить процессы их фазовых переходов) и достижение оптимального соотношения кристаллической и гелеобразной фаз в продуктах гидратации путем подбора состава и условий гидратации цемента. Положительный эффект дает воздействие на воду затворения низкочастотного ультразвукового поля [1], однако объяснение этого эффекта представляет предмет для дискуссий.

Целью настоящей работы является исследование процесса гидратации цементной системы в воде различного состояния (дистиллированной и обработанной ультразвуковыми колебаниями малой интенсивности).

Объектами исследования являлись: портландцемент марки «ПЦ 400-Д20» (ГОСТ 10178-85*), дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72), озвученная дистиллированная вода (обработка в течение 30 минут ультразвуком с частотой 1–100 Гц; 2–22 кГц ± 15%; 3–48 кГц ± 20%). В качестве контролируемых параметров процесса гидратации использованы pH, $T^{\circ}\text{C}$ и время контакта цемента с жидкостью. Кислотность и температура фиксировались на pH-метре марки «HANNA Instruments pH-211» (точность измерения $\text{pH} = \pm 0,03$ ед. pH, $T^{\circ}\text{C} = \pm 0,1^{\circ}\text{C}$). Кинетические зависимости снимались следующим образом [2]. В потенциометрическую ячейку емкостью 25 мл вводилось 10 мл воды и, при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой, вносилась навеска цемента (2 грамма) с одновременным включением секундомера. Замеры pH и $T^{\circ}\text{C}$ проводились через 5 секунд в течение первой минуты контакта, в последующие 5 минут – через 1 минуту, а после 10 минут контакта – через 10 минут вплоть до 2÷3 часов исследования.

Результаты и их обсуждение

При затворении цемента водой (дистиллированной и озвученной) в течение всего 3-х часового контакта протекает подщелачивание и повышение температуры в суспензиях (рис.1), что обусловлено образованием гидратов клинкерных минералов по многочисленным химическим реакциям, основными из которых являются [3]:



Состав и состояние воды затворения существенно влияют на избирательность и селективность реакций гидратации полиминеральных зерен цемента, что отражается в изменении скорости тепловыделения и pH суспензий. Экспериментальные данные показывают, что обработка дистиллята ультразвуком приводит к изменению состава и состояния воды (подщелачивание до $\text{pH} = 9.3$ и повышение температуры на $3\div 4^{\circ}\text{C}$). Это связано с явлением кавитации [4]: саморазогрев системы и деструкция молекул воды с образованием радикалов, ионов, возбужденных молекул воды: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^-$, O^- , H_2O^+ , OH , H , H_2O_2 , H_2O^* и т.д. Метастабильное состояние воды удерживается в течение 30 минут, затем протекает интенсивный процесс восстановления кислотно-основного рав-

новесия воды до $pH=7.0$. Затворение портландцемента озвученной водой приводит к следующим эффектам (рис. 1-2):

1 - «Воздушно-сухое состояние» поверхности цемента откликается более кислыми центрами (через $5\div 15$ секунд контакта $pH=11.0$, в то время как в дистиллированной воде $pH=11.8$). При этом, подщелачивание и тепловыделение в цементной суспензии на основе озвученной воде начинается раньше и протекает со скоростью в $5\div 6$ раз большей (уже с первых секунд контакта процессы идут с постоянно высокой скоростью), в то время как в дистиллированной воде в течение 1 минуты скорость процессов практически нулевая. Полученные результаты указывают на то, что изменение состава и состояния озвученной воды приводит к активизации процесса гидратации по поверхностным центрам более кислого характера и гидратирующихся с большим тепловыделением, чем в дистиллированной воде. Такими центрами могут быть катионы Al^{3+} и Fe^{3+} алюминатных и алюмоферритных составляющих клинкера, характеризующихся высокими значениями скорости и теплот гидратации (реакции 3 и 4), а насыщенные растворы их гидроксидов характеризуются значениями $pH=10.8$. В то время как в дистиллированной воде поверхность откликается центрами более основного характера, гидратирующихся с меньшим тепловыделением. Такими центрами могут быть катионы Ca^{2+} силикатных форм портландцемента (трехкальциевого и двухкальциевого силикатов), которые характеризуются меньшей скоростью и теплотами гидратации (реакции 1 и 2), а кислотность насыщенного раствора $Ca(OH)_2$ соответствует $pH=12.5$.

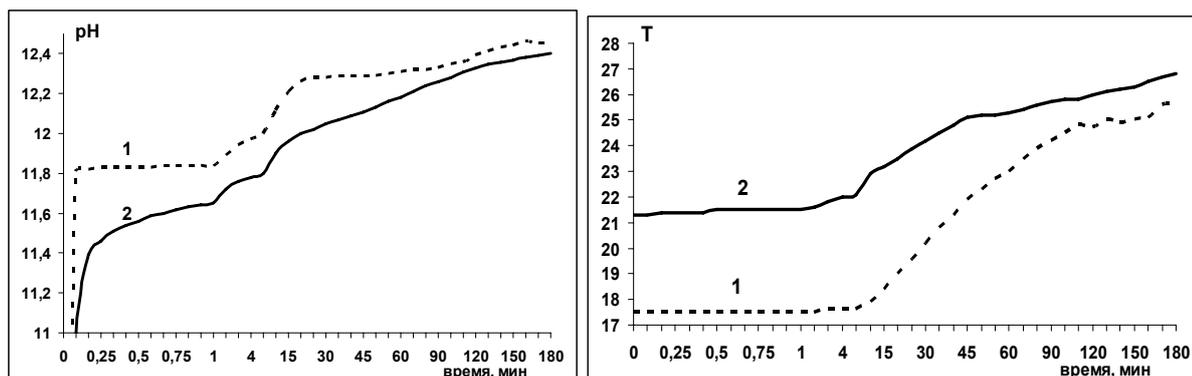


Рис. 1. Кривые изменения кислотности и тепловыделения цементной суспензии во времени: 1) в дистиллированной воде, 2) в озвученной воде

2 - Процессы гидратации цементных зерен с озвученной водой в период до $20\div 30$ минут контакта испытывают внутридиффузионное торможение (рис.2 - область максимальных скоростей изменения pH и тепловыделения сдвинута влево по шкале времени и менее протяженна). В то время как в дистиллированной воде наблюдается внешнедиффузионное торможение реакции гидратации (область максимальных скоростей сдвинута вправо по шкале времени и более протяженна).

В озвученной воде более высокий заряд потенциалопределяющих ионов Al^{3+} и Fe^{3+} приводит к прочному удерживанию противоионов адсорбционного слоя ДЭС, смыкание частиц новообразований протекает по механизму дальнего взаимодействия (через прослойку адсорбционного слоя противоионов). В результате чего на поверхности зерен цемента образуется непрочная рыхлая оболочка, которая не препятствует прохождению молекул воды вглубь зерна цемента, способствует дальнейшему протеканию реакции гидратации. Торможение реакции происходит за счет внутридиффузионных процессов (в каждый момент времени реакция протекает на разных по глубине участках, поэтому находится в различных фазах своего развития и имеет различную скорость). Растворение более глубоких слоев цементных зерен приводит к уменьшению непрореагировавших зерен цемента и увеличению объема новообразований. Появление новых порций гидратов приводит к сдавливанию и разрушению оболочки вокруг

зерна цемента, что отражается максимумом после спада скорости реакции. Таким образом, вокруг зерна цемента формируется матрица – новообразования из кристаллических и скрытокристаллических (гелеобразных) форм. Гелеобразные формы играют роль «амортизаторов», снижают возникающие в твердеющем камне напряжения. При нагрузке сначала разрушается гель, так как затвердевшая гелевая матрица имеет хрупкий характер разрушения и меньшую предельную деформацию, чем кристаллы новообразований.

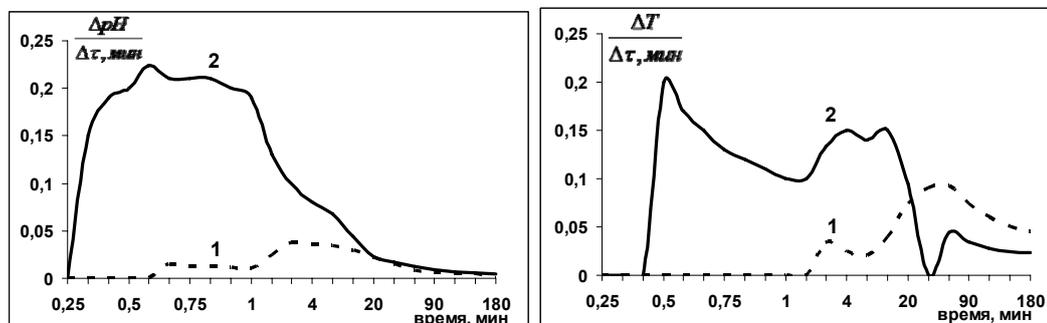


Рис. 2. Кривые изменения скорости кислотности и тепловыделения цементной суспензии во времени: 1) в дистиллированной воде, 2) в озученной воде

В дистиллированной воде меньший заряд потенциалоопределяющих Ca^{2+} -ионов слабо удерживает противоионы адсорбционного слоя ДЭС, поэтому смыкание частиц новообразований протекает по механизму ближнего взаимодействия с вытеснением адсорбционного слоя OH^- -противоионов. В щелочных растворах ($\text{pH}=11.8\div 12$) растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снижена, в результате чего на поверхности зерен цемента сразу же после соприкосновения с водой образуется прочная корочка из кристалликов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и прочно сомкнувшихся частиц новообразований. Экранирующее действие продуктов реакции проявляется в затруднении диффузии воды по поверхности цементных частиц и скорость гидратации резко понижается (проявляются признаки внешнедиффузионного торможения реакции). Объем межзёрненной матрицы мал.

Выводы

При озучивании дистиллированной воды меняется её состав и состояние, что приводит к активации гидратации по поверхностным центрам более высокого заряда, слипанию частиц новообразований по механизму дальнего взаимодействия, внутридиффузионному торможению реакции гидратации, уменьшению непрореагировавших зерен цемента, увеличению объема новообразований. Повышение прочности цементного камня в таких условиях может быть связано с достижением в объеме матрицы новообразований оптимального соотношения кристаллической и скрытокристаллической фаз, позволяющего выдерживать высокие нагрузки.

Список литературы

1. Карасева Я.А. Повышение эффективности цементных дисперсных систем водой в метастабильном состоянии: Дисс...канд. техн. наук. – Пенза, 2008. – 154 с.
2. Иконникова К.В. Влияние структурных параметров оксида алюминия различной модификации на кислотно-основные свойства его поверхности: Дисс...канд. хим. наук. – Кемерово, 2007. – 125 с.
3. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов: Учебник для хим.-технол. спец. вузов. – М.: Высш.шк., 1989. – 384 с.
4. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. Бабстоны – стабильные газовые микропузырьки в сильно разбавленных растворах электролитов / ЖЭТФ, 1992. – Т.101, Вып.2 – С. 512-527