

УДК 691.327

Хохряков О.В. – кандидат технических наук

E-mail: olvik@list.ru

Бахтин М.А. – магистр

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

О РОЛИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В ТВЕРДЕЮЩЕМ ЦЕМЕНТЕ НИЗКОЙ ВОДОПОТРЕБНОСТИ

АННОТАЦИЯ

В статье обосновывается зависимость свойств цемента низкой водопотребности (ЦНВ) от скорости его взаимодействия с водой в первые часы. Показано, что она вносит весомый вклад в изменение соотношения между свободной, адсорбированной и химически связанной водой, а это существенно определяет водопотребность и подвижность бетонных смесей на ЦНВ. Установлено, что молекулы воды проявляют повышенную адсорбционную активность по отношению к частицам ЦНВ. Образованный адсорбционный слой замедляет гидратацию ЦНВ, что подтверждается результатами тепловыделения цементного теста.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: адсорбция, водопотребность, цемент низкой водопотребности.

Khohryakov O.V. – candidate of technical science

Bahtin M.A. – magistrate

Kazan State University of Architecture and Engineering

ABOUT THE ROLE OF CHANGES IN STATE OF WATER IN HARDENING CEMENT OF LOW WATER REQUIREMENT

ABSTRACT

In article dependence of properties of cement of low water requirement (CLWR) from speed of its interaction with water during the first hours is proved. It is shown that it makes the huge contribution to parity change between the free, adsorbed and chemically connected water, and it essentially defines water requirement and mobility of concrete mixes on CLWR. It is established that water molecules show the raised superficial activity in relation to particles CLWR. The formed blanket slows down hydration CLWR that proves to be true results of a thermal emission of the cement test.

KEYWORDS: adsorption, water requirement, cement of low water requirement.

По современным представлениям поверхности твердых цементных частиц, обладая нескомпенсированными силами, притягивают молекулы воды, которые, все глубже проникая в частицы, уплотняются, теряют подобие обычной жидкости и даже приобретают свойства твердого тела (упругость и прочность). Толщина такого уплотненного молекулярного слоя воды может достигать 0,15 мкм. С удалением от этой поверхности воздействие молекулярных сил ослабевает и в итоге вода по структуре и плотности ничем не отличается от обычной воды [1, 2, 3].

На этом этапе характер взаимодействия между частицами цемента и воды, главным образом, носит флокуляционный характер. Образуются так называемые флокулы, представляющие собой агрегаты частиц цемента с заземленными в их межзерновом пространстве молекулами воды. Доминирующую роль при этом взаимодействии играют электрические заряды, образующиеся на острых углах и ребрах частиц. Вода во флокулах становится неподвижной, поэтому смесь обладает высокой связностью и незначительной подвижностью.

Как правило, процесс «поглощения» молекул воды частицами цемента протекает постепенно, до начала этапа кристаллообразования. Зависит этот процесс от многих факторов, таких как минералогический состав цемента, наличие химических и минеральных добавок, гранулометрический состав частиц, температура твердения и пр. Главное, что скорость проникновения молекул воды в поверхностные слои цементных частиц вносит весомый вклад в изменение соотношения между свободной, адсорбированной и химически связанной водой, а значит, существенно определяет водопотребность цементных систем, которая, в свою очередь, влияет на их подвижность и механическую прочность.

Описанные явления хорошо подтверждаются примерами из практики, известными бетонщикам-технологам. Например, в зависимости от порядка загрузки сырьевых материалов в смесительное оборудование одна и та же бетонная смесь может иметь различную подвижность (рис. 1).

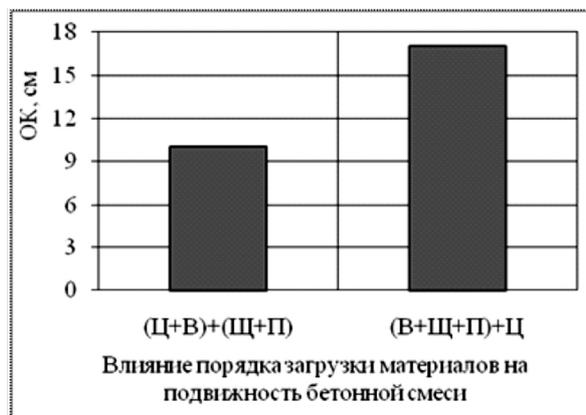


Рис. 1

При первоначальном перемешивании цемента и воды в течение нескольких минут с последующим добавлением крупного и мелкого заполнителя подвижность готовой бетонной смеси оказывается ниже, чем при предварительном смешении заполнителей с водой и последующим добавлением цемента. При первом варианте загрузки относительно большая часть воды успевает проникнуть в поверхностные слои частиц цемента, соответственно, уменьшается доля свободной воды в межзерновом пространстве, обеспечивающей необходимую текучесть бетонной смеси. Во втором случае её подвижность относительно выше, поскольку доля адсорбированной воды невелика.

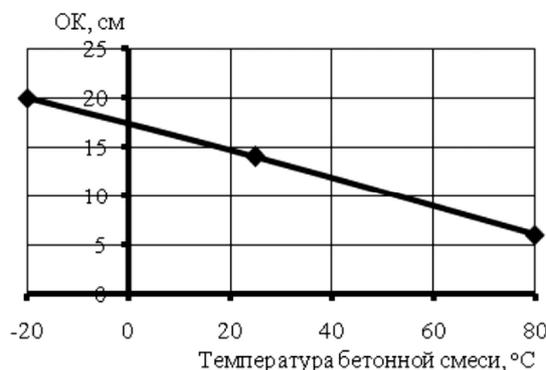


Рис. 2. Зависимость подвижности бетонной смеси от её температуры

Вторым весьма показательным примером является зависимость подвижности бетонной смеси от её температуры (рис. 2). При охлаждении сырьевых материалов смеси её подвижность возрастает, а при нагревании, наоборот, существенно падает. Очевидно, что скорость адсорбции воды цементом в последнем случае на порядок выше, чем в первом, поэтому объем свободной воды резко снижается. Именно поэтому горячую воду при приготовлении бетонной смеси в холодное время года добавляют к остальным материалам в последнюю очередь.

При регулировании подвижности бетонной смеси этими и другими подобными технологическими приемами изменяется её водопотребность, а значит, предопределяется весь комплекс физико-механических свойств будущего бетона.

Весьма характерно процесс «впитывания» молекул воды цементными частицами происходит в ЦНВ. Это сопровождается значительным снижением его водопотребности, что дает возможность затворять бетонные смеси на ЦНВ существенно меньшим расходом воды (на 20-30 %) в сравнении с бетонными смесями, приготовленными на рядовых портландцементях.

Как известно [4, 5], традиционный способ получения ЦНВ заключается в совместном измельчении цементного клинкера или бездобавочного портландцемента с сухим суперпластификатором. Третьим возможным (но не обязательным) компонентом могут быть наполнители различной химической природы и происхождения (кремнеземистые, карбонатные и др.). По мнению авторов [4, 5], в процессе измельчения происходит механохимическое взаимодействие молекул суперпластификатора с поверхностью цементных частиц. Возникают новые свободные валентности на вновь образованных поверхностях клинкерных минералов, главным образом, алита и четырехкальциевого алюмоферрита. Образование этих свободных валентностей сопровождается прививкой частиц суперпластификатора по двум механизмам: молекулярно-плотной агрегацией клинкера с суперпластификатором и его хемосорбцией на цементных частицах. Итогом указанных процессов, по мнению ученых [4, 5], является образование «микрокапсул» (или «адсорбционных комплексов»), представляющих собой цементные частицы с плотной оболочкой из молекул суперпластификатора. Утверждается, что в момент затворения молекулы воды не могут проникнуть в «микрокапсулу» и поэтому остаются в межзерновом пространстве, обеспечивая повышенную текучесть бетонным смесям на ЦНВ. С другой стороны, рассматриваемые явления связываются со скоростью растворения суперпластификатора. Он как анионоактивное вещество «втирается» в поверхность положительно заряженных цементных зерен ЦНВ, поэтому его отрыв от них, затворенных водой, затрудняется и растворение замедлено.

Для проверки этого предположения нами было выполнено исследование по установлению изменения состояния воды в гидратирующемся цементном тесте, приготовленном, в первом случае, на ПЦ500Д0, а, во втором, на ЦНВ-100. Содержание воды в обоих цементных вяжущих составляло 25 % от их массы. Условия твердения были выбраны таким образом, чтобы исключалось испарение влаги. ЦНВ-100 получен измельчением ПЦ500Д0 с 1 % суперпластификатора С-3 до удельной поверхности 450 м²/кг.

Содержание свободной воды $W_{св}$ в цементном тесте определяли путем его высушивания при температуре 70-80 °С до постоянной массы. Долю адсорбционной воды устанавливали по формуле:

$$W_{ад} = W - W_{св},$$

где W – содержание воды, полученное при высушивании цементного теста при температуре 110-120 °С до постоянной массы.

Долю химически связанной воды устанавливали по формуле:

$$W_{хс} = W_1 - W_{св} - W_{ад},$$

где W_1 – содержание воды, полученное путем термообработки цементного теста при температуре 600±20 °С.

Содержание свободной, адсорбционной и химически связанной воды определяли в цементном тесте через 3, 6, 9 и 24 часа с момента затворения.

Результаты представлены на рис. 3 и 4.

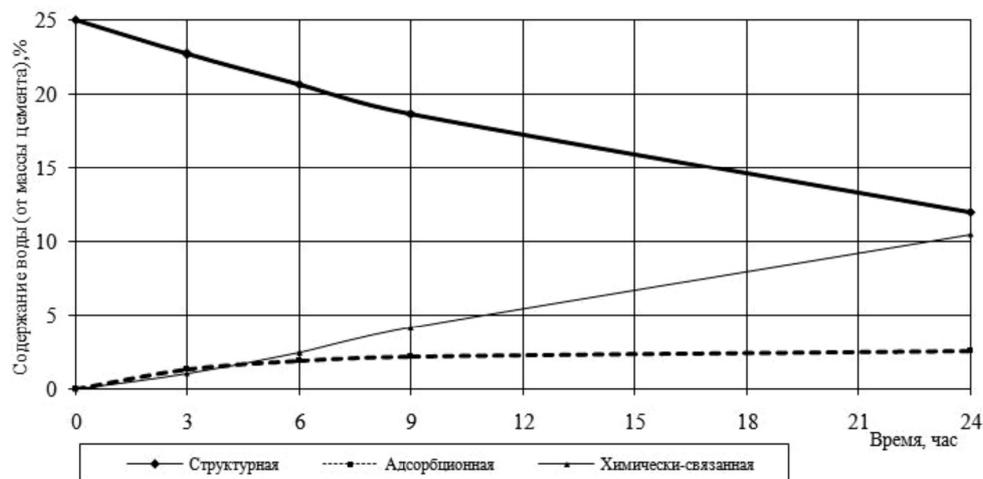


Рис. 3. Изменение состояния воды в твердеющем ПЦ500Д0

Как следует из рис. 3, содержание свободной воды в ПЦ500Д0 непрерывно убывает и постепенно переходит в адсорбционное и химически связанное состояние. Через сутки доля несвязанной воды

составляет всего 12 %. Первоначально (до 6 ч) количество адсорбционной и химически связанной воды сопоставимо друг с другом. Однако через 24 часа доля последней в 4 раза превысила первую.

Из рис. 4 видно, что первоначальная гидратация ЦНВ-100 сопровождается резким ростом адсорбционно-связанной воды до 5 % за счет воды, находящейся в несвязанном состоянии. Примечательно, что в дальнейшем доля этой адсорбционно-связанной воды не сохраняется, а плавно переходит в химически связанную. Через сутки содержание воды в указанных состояниях как для ПЦ500Д0, так и для ЦНВ-100 практически идентично.

Из полученных результатов можно заключить, что молекулы воды при контакте с частицами ЦНВ-100 «не задерживаются» в межзерновом пространстве, а интенсивно с ними взаимодействуют (в сравнении с рядовым портландцементом) и прочно связываются. Вероятнее всего, на поверхности цементных зерен образуется плотная сольватная оболочка, представляющая собой смесь мельчайших частиц с адсорбционно удерживаемой водой, а промежуточной связкой между ними выступает суперпластификатор. Сольватная оболочка становится реологической матрицей и выполняет функцию «смазки» между более «грубыми» цементными зернами, что облегчает текучесть бетонной смеси.

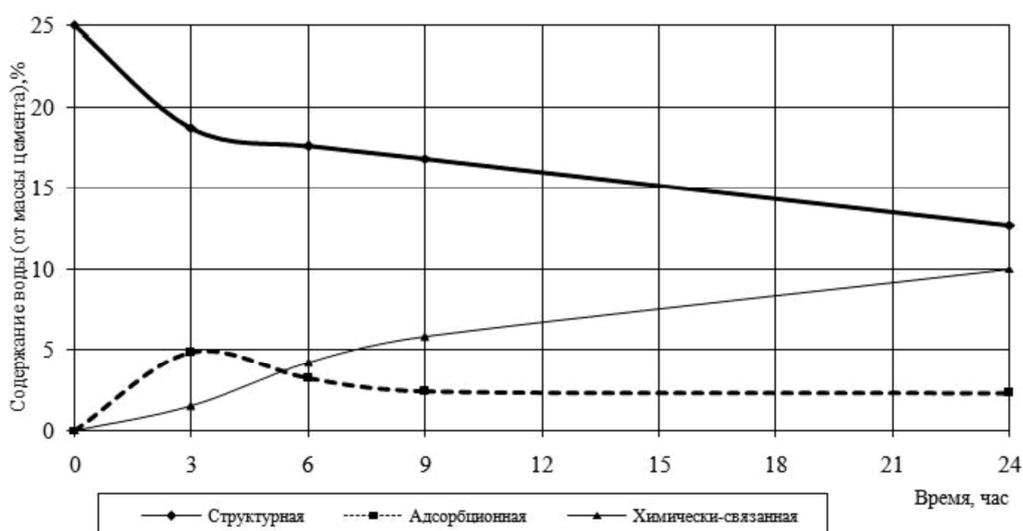


Рис. 4. Изменение состояния воды в твердеющем ЦНВ-100

Побочным эффектом действия образованной оболочки является блокирование доступа новых порций воды к более глубинным слоям цементных зерен, что существенно замедляет процесс гидратации. Это можно проследить по интенсивности тепловыделения цементного теста.

На рис. 5 изображен характер тепловыделения цементного теста, начиная со второй минуты от затворения цементных вяжущих водой. Измерение выполняли с интервалом в одну минуту и закончили через 24 часа. В качестве исследуемых приняты портландцемент ПЦ500Д0 и ЦНВ-100, содержащий 1 % суперпластификатора С-3. Удельная поверхность вяжущих составляла 2800 и 4500 см²/г, соответственно.

Как видно из рис. 5, тепловыделение цементного теста, приготовленного из рядового портландцемента, на начальном этапе протекает интенсивней в сравнении с ЦНВ-100. В первые пять минут тепловыделение ПЦ500Д0 оказалось на 10-15 % больше. В дальнейшем (после 20 мин.) кривые тепловыделения обоих вяжущих выравниваются, т.е. наступает индукционный период. Однако через 5 часов (300 мин.) они вновь расходятся, и снова начинает преобладать тепловыделение ПЦ500Д0. Полученные результаты указывают на то, что «прорыв» сольватной оболочки ЦНВ-100 происходит намного позже. Резкий подъем кривой тепловыделения ЦНВ-100 после 10-12 часов (600-720 мин.) свидетельствует о начале лавинообразного процесса взаимодействия частиц цемента с молекулами воды.

Здесь необходимо остановиться и на практической стороне вопроса. Замедленная гидратация негативно сказывается на структуре ЦНВ-бетонов, подвергаемых тепловлажностной обработке по стандартному режиму (3+3+6+3, t=80 °С). Обычно такой бетон с поверхности разрыхляется, образуются трещины и околы. Связано это с низкой

первоначальной прочностью, не способной сопротивляться температурным деформациям. Решение проблемы видится нами в снижении температуры изотермического прогрева (до $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$) или удлинении времени предварительной выдержки бетона (не менее 7 часов).

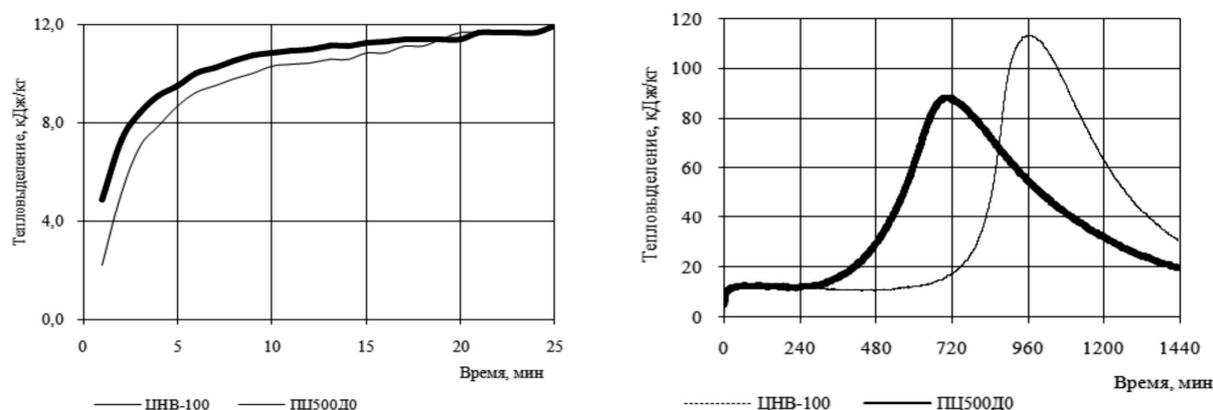


Рис. 5. Тепловыделение цементного теста с В/Ц=0,5
слева – тепловыделение за 25 мин., справа – тепловыделение за 1440 мин. (24 часа)

Из вышеизложенного следует, что скорость и глубина проникновения молекул воды в цементные зерна существенно определяют свойства затвердевших цементных вяжущих и особенно ЦНВ. Образование тонкодисперсной цементной оболочки с адсорбционно удерживаемой водой облегчает текучесть бетонных смесей на ЦНВ, следовательно, появляется резерв для снижения их водопотребности, а это является ключевым фактором для улучшения комплекса физико-механических свойств будущего бетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
2. Дворкин Л.И. и др. Практическое бетоноведение в вопросах и ответах: Справочное пособие – СПб.: ООО «Строй-бетон», 2008. – 328 с.
3. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества: Учеб. для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
4. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., 1998. – 768 с.
5. Бикбау М.Я. Нанотехнологии в производстве цемента. – М.: ОАО «Московский институт материаловедения и эффективных технологий», 2008. – 768 с.

REFERENCES

1. Ahverdov I.N. Bases of physics of concrete. – M.: Stroyizdat, 1981. – 464 p.
2. Dvorkin L.I., etc. Practical Science about concrete in questions and answers: Handbook. – SPb.: Open Company «System-concrete», 2008. – 328 p.
3. Volgensky A.V. Mineral knitting substances: Studies. The grant for high schools. The 4nd ed., revised and expanded. – Moscow.: Stroyizdat, 1986. – 464 p.
4. Batrakov V.G. Modified concrete. Theory and Practice. The 2nd ed., revised and expanded. – Moscow, 1998. – 768 c.
5. Bickbau M.J. Nano-technology in the cement production. – Moscow: «The Moscow Institute of Material Research and Effective Technologies», Ltd., 2008. – 768 p.