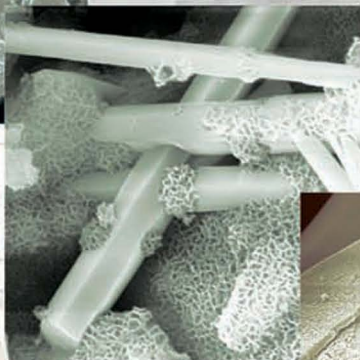
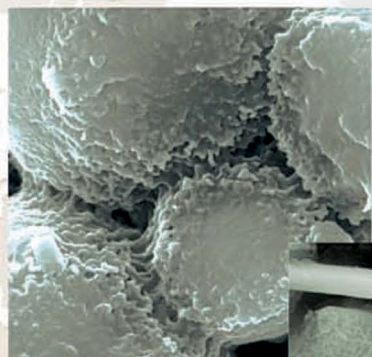




В. Е. РОМАНЕНКОВ, Е. Е. ПЕТЮШИК

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГИДРАТАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ СРЕД



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт порошковой металлургии

В. Е. РОМАНЕНКОВ, Е. Е. ПЕТЮШИК

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГИДРАТАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ СРЕД



Минск
«Беларуская навука»
2012

УДК 621.762.4.04

Романенков, В. Е. Физико-химические основы гидратационного твердения порошковых сред / В. Е. Романенков, Е. Е. Петюшик. – Минск: Беларус. навука, 2012. – 197 с. – ISBN 978-985-08-1388-6.

Представлены результаты аналитических и экспериментальных исследований процесса гидратационного твердения промышленного дисперсного алюминия различных марок, наноструктуры и свойств пористых композиционных материалов на основе дисперсного алюминия и различных инертных наполнителей. На основе термодинамики поверхностных процессов, диффузионной кинетики и методологии физики спекания авторами монографии впервые предпринята попытка разработки количественной физико-химической модели процесса гидратационного твердения цемента и дисперсного алюминия. Авторы полагают, что приведенный в монографии материал может быть полезен для специалистов в области физической химии и высокодисперсных материалов при усовершенствовании и создании технологий получения пористых материалов, включая наноструктурные, различного назначения. Монография не имеет аналогов в Республике Беларусь и за рубежом, основана на результатах исследований авторов за последние 5 лет.

Предназначена для научных и инженерно-технических работников, занятых в области материаловедения, машиностроения, металлургии, энергетики, нефтехимии. Может оказаться полезной аспирантам и студентам вузов, обучающимся по соответствующим специальностям.

Табл. 31. Ил. 115. Библиогр.: 253 назв.

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор

Э. И. Батяновский,

доктор технических наук, профессор

М. И. Кузьменков

ISBN 978-985-08-1388-6

© Романенков В. Е., Петюшик Е. Е., 2012

© Оформление. РУП «Издательский дом «Беларуская навука», 2012

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные современные технологии получения консолидированных пористых тел основаны на процессах формирования кристаллизационных контактов между соприкасающимися частицами порошковых сред, сформированных определенным способом. В промышленных масштабах пористые неорганические материалы с глобулярной структурой получают формованием с последующим спеканием или гидратационным твердением порошковых сред различного состава. Принципиальное различие между этими методами заключается в механизме консолидации порошковой среды. Однако оба метода преследуют одну цель – создание механически прочного тела с глобулярной структурой, представляющей систему пористых или непористых частиц, определенным образом пространственно расположенных и соединенных между собой в местах контактов.

Для формирования кристаллизационных контактов необходимо обеспечить массоперенос материала в область контакта и включение материала в решетку контактирующих частиц. Существуют всего три пути переноса материала в область контакта.

1. Перенос в теле частиц, который происходит при спекании порошковых сред, например, в керамическом производстве и порошковой металлургии. Этот процесс достаточно хорошо изучен экспериментально и теоретически обоснован в [1].

2. Перенос через паровую фазу. Промышленного применения не имеет, теоретически и экспериментально этот процесс изучен в [1] для веществ с высоким давлением насыщения пара.

3. Перенос через водный раствор. Применяется в промышленных масштабах при твердении гидравлических вяжущих материалов (твердение цемента и автоклавное твердение силикатов в производстве строительных материалов, формирование высокодисперсных оксидных систем – порошкообразных адсорбентов и катализаторов в химической промышленности). Перенос через раствор (известковая цементация) лежит также в основе образования природных строительных материалов – известняка, песчаника и ракушечника. Математическое моделирование физико-химических процессов твердения цемента, безусловно, важно для их осмысления и управления этими процессами

в промышленных технологиях. В настоящее время решение этой задачи находится на уровне поиска путей подхода к разработке количественной теории твердения.

Современная библиография, посвященная научным и технологическим проблемам твердения цемента, насчитывает десятки монографий и сотни научных статей. Проведен исчерпывающий анализ структур клинкерных материалов, досконально изучена кинетика и термодинамика гидратации цементов различных марок, основные химические процессы при твердении портландцемента и продукты гидратации в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, а также гидратации C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ с добавками и без них при самых разнообразных условиях [2], изучены морфология и адсорбционно-структурные свойства продуктов гидратации, установлена связь микроструктуры бетонов различных марок с эксплуатационными свойствами (механической прочностью, морозостойкостью, коррозионной стойкостью и т. д.). Исследована химическая активность минералов портландцементного клинкера по отношению к воде и растворенным в ней солям, их способность к гидролизу и последующей полимеризации.

Удельная поверхность продуктов гидратации цементов составляет несколько сот $\text{м}^2/\text{г}$, основу структуры цементного камня составляют наночастицы кристаллогидратов различного химического состава (в основном гидросиликатов кальция) и морфологии размером 10–100 нм, связанные между собой кристаллизационными контактами, которые и обеспечивают прочность цементного камня. Согласно современным представлениям, известны всего две группы методов получения наносистем – диспергационные и конденсационные [3]. В процессе гидратационного твердения минеральных вяжущих веществ наносистема, естественно, формируется конденсационным методом, т. е. путем массовой кристаллизации из пересыщенного раствора. Таким образом, формирование структуры цементного камня является следствием гетерогенного растворения клинкерных минералов, химического взаимодействия минералов с водой и кристаллизации наночастиц, протекающей на границе раздела фаз, т. е. на поверхности части цемента [4]. Пористый слой из сросшихся наночастиц, содержащий наноразмерные поры, предопределяет (согласно физической терминологии) «диффузионный контроль» *всех* элементарных актов переноса массы, протекающих при твердении. Несмотря на всю сложность процесса твердения, различную химическую активность цементов различного состава, повышение температуры в процессе химической реакции и связанные с этим повышение растворимости компонентов цемента и изменение состава и скорости перекристаллизации соединений кальция и т. д., ***скорость процесса растворения клинкера и твердения системы определяется самой медленной стадией – диффузией.*** Термодинамическим стимулом переноса вещества при фазовых переходах твердое тело–раствор–твердое тело является градиент химических потенциалов.

Механическая прочность цементного камня – главный функциональный параметр материала – однозначно определяется его физической структурой

и непосредственно связана со степенью гидратации (превращения) и с пористостью материала, которая формируется нано- (гелевыми) и капиллярными порами, размер и соотношение объемов которых в свою очередь зависит от степени гидратации и свойств цемента. В современной научной литературе имеется большое количество эмпирических зависимостей, связывающих механическую прочность цементного камня с его структурными параметрами, например суммарной пористостью. Однако построение физико-химической модели процесса нарастания механической прочности как при спекании, так и при гидратационном твердении во взаимосвязи со всей сложной совокупностью процессов диффузионного растворения клинкера и массовой кристаллизации и роста наночастиц из раствора вследствие недостаточно развитой теоретической базы пока не представляется возможным.

Процессы спекания и гидратационного твердения, несмотря на очевидные различия между ними, подчиняются одним и тем же законам термодинамики фазовых переходов и физической кинетики в дисперсных системах. Исходя из этого, аналогии между этими процессами не только допустимы, но и необходимы, учитывая разработанность теоретической базы спекания, в частности процесса переноса через паровую фазу, имеющего много общего с процессом твердения. Поэтому авторы настоящей монографии использовали методологический подход физики спекания и начали разработку физико-химической модели начальной стадии твердения цемента с разработки модели геометрической с разумным уровнем идеализации, позволяющим отбросить второстепенные и учесть главные структурные параметры системы. Геометрическая модель позволила оценить глубину и степень гидратации (превращения) частиц цемента и толщину покрывающего их слоя гидратов, с использованием геометрической модели были установлены кинетические зависимости этих параметров твердеющей порошковой среды. При твердении, как и при спекании, размер контактов между частицами в значительной степени определяет механическую прочность пористого материала. Поэтому в настоящей работе была получена кинетическая зависимость размера контактов между композитными частицами, состоящими из нерастворенной частицы клинкера, окруженной слоем кристаллических агрегатов.

В данной монографии, не имеющей аналогов ни в Республике Беларусь, ни за рубежом, в основном представлены результаты проведенных за последние пять лет аналитических исследований механизма гидратационного твердения дисперсного алюминия, а также экспериментальных исследований формирования структуры и свойств пористых композиционных материалов, полученных из промышленного дисперсного алюминия различных марок. Монография является логическим продолжением ранее изданной работы [5], в которой были обобщены результаты исследования формирования структуры и свойств пористого композита состава $Al(OH)_3/Al$ и Al_2O_3/Al и с различными минеральными наполнителями в процессе автоклавного и неавтоклавного твердения. В монографии приведены некоторые литературные данные

по структуре, свойствам цемента и механизмам его твердения, а также результаты собственных аналитических исследований механизма начальной стадии твердения цемента. Авторы монографии не имеют опыта в области строительного материаловедения. Однако проведенные ими научные исследования процесса твердения промышленного дисперсного алюминия различных марок, анализ публикаций результатов исследований твердения цемента позволили им сделать вывод, что в основе этих процессов лежат общие закономерности гетерогенной химической реакции, сопровождающейся растворением дисперсных материалов и массовой кристаллизацией кристаллогидратов. Процесс твердения алюминия, во-первых, представляет практический интерес с точки зрения формирования новых пористых материалов, например для носителей катализаторов, композиционных адсорбентов или капиллярных структур тепловых труб. Во-вторых, система дисперсный алюминий–вода весьма удобна для изучения кинетики твердения, однородная и понятная микроструктура материала и морфология наночастиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ и сформированные между ними фазовые контакты призваны помочь понять процесс формирования наночастиц и контактов между ними, а также общую сложную картину процесса твердения цемента, предложенную, например, в [6].

Структура монографии отражает основные этапы формирования физико-химической модели твердения цемента и дисперсного алюминия, изучения структуры и свойств пористой наноструктурной керамики, полученной методом гидратационного твердения дисперсного алюминия, и практического использования результатов научных исследований. Материал монографии изложен в шести главах. В первой главе приведены некоторые литературные сведения о структуре и свойствах природных и промышленных строительных материалов, современные представления о механизмах и кинетике твердения цемента. Разработана физико-химическая модель начальной стадии твердения цемента, получены кинетические уравнения и проведены расчеты степени превращения и глубины гидратации частиц цемента, справедливость модели удовлетворительно подтверждена литературными данными.

Во второй главе исследованы особенности гетерогенной химической реакции в системе $\text{Al}/\text{Al}(\text{OH})_3/\text{H}_2\text{O}$ при $100\text{ }^\circ\text{C}$, рассчитаны значения концентрации ионов OH^- в процессе растворения дисперсного алюминия в воде. Приведены литературные данные изменения рН раствора при твердении строительного гипса, показано, что стадии твердения – это стадии гетерогенной автокаталитической реакции. С использованием формальной кинетической и разработанной физико-химической модели на основе экспериментальных данных по кинетике выделения водорода в процессе химической реакции рассчитаны значения коэффициента диффузии раствора в пористом слое на поверхности частиц алюминия. Установлено, что расчет коэффициента диффузии, произведенный на основе физико-химической кинетической модели, дает значительно более точные результаты.

В третьей главе установлено влияние морфологии исходных частиц порошка на степень превращения дисперсного алюминия при твердении, разработан механизм, аналитически и экспериментально изучена кинетика формирования пористой наноструктурной керамики методом гидратационного твердения пигментной алюминиевой пудры, получены кинетические уравнения глубины гидратации и степени превращения пластинчатых частиц пудры. На основании полученных уравнений рассчитана кинетика формирования наночастиц байерита и контактов между ними, результаты расчетов удовлетворительно подтверждены исследованиями наноструктуры методом сканирующей электронной микроскопии.

В четвертой главе приведены результаты исследования структурных и каркасных свойств пористой наноструктурной керамики, установлены особенности эволюции ее свойств и структуры при твердении и последующей термической обработке.

В пятой главе показаны возможности метода гидратационного твердения при получении носителей катализаторов и объемных адсорбентов. Показана возможность управления морфологией наночастиц байерита при твердении дисперсного алюминия, сделано предположение о возможном механизме ингибирования кристаллизации, показаны возможности метода твердения дисперсного алюминия с различными наполнителями при формировании объемных адсорбентов на основе углеродного волокнистого материала и носителей катализаторов на основе мезопористого порошкообразного алюмосиликата SBA-15. Представлены результаты исследования структуры и свойств гранулированного носителя катализатора дегидрирования изобутана.

И наконец, в шестой главе разработаны технологические основы получения капиллярной структуры контурной тепловой трубы, а также капиллярной структуры в виде тонкого слоя на поверхности компактного алюминия, приведены результаты технологических разработок и теплофизических испытаний тепловой трубы для термического регулирования систем космического спутника.

Авторы выражают благодарность профессорам С. Ф. Тихову, Э. И. Батыновскому, М. И. Кузьменкову, кандидату технических наук Л. В. Марковой за оказанную помощь при обсуждении основных положений монографии, проведении исследований экспериментальных образцов и обсуждении результатов исследований.

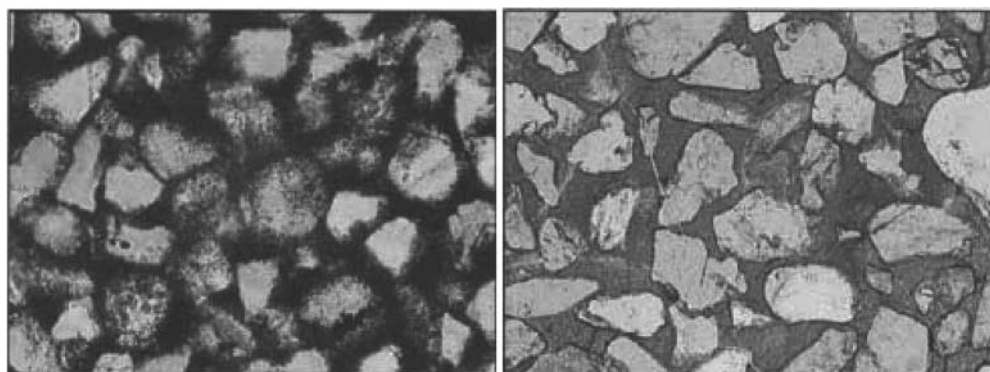
Авторы выражают признательность Президиуму Национальной академии наук Беларуси за оказанную финансовую поддержку при опубликовании монографии.

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТА

1.1. Структура и свойства некоторых природных и промышленных строительных материалов

Природные строительные материалы – песчаники, ракушечник, известняк и другие в настоящее время используются в основном в декоративных целях, например чисто-белые, розовые и золотисто-желтые ракушечники с большим содержанием ракушек или мелкозернистые красные, шоколадно-коричневые и зеленые разновидности песчаника. Они легко обрабатываются режущим инструментом, а некоторые виды даже принимают полировку, но без декоративного блеска. Ракушечники широко используются в качестве стеновых материалов, а также для наружной и внутренней облицовки.

Песчаники – пористый материал, состоящий из зерен кварца, сцементированных материалами различного химического состава в процессе очень длительной кристаллизации из водных растворов. На рис. 1.1 показаны фотографии микроструктуры кварцевого песчаника, состоящего из частиц кварца неправильной осколочной формы, соединенных между собой прослойками из пористых материалов различного химического состава [7]. Песчаник имеет структуру, характерную для пористых материалов, получаемых методами порошковой металлургии и применяемых для фильтрации жидкостей и газов. В процессе инфильтрации воды, содержащей растворенный углекислый газ, ионы кремния, кальция алюминия или железа, через слой осадочных пород происходит кристаллизация малорастворимых солей – карбонатов или силикатов – из водного раствора на поверхности исходных частиц кварца или обломков раковин и в местах их соприкосновения. Образующийся таким образом слой слабо растворимой соли (тоже пористый) и соединяет частицы кварца и раковин в пористое тело, пористость которого зависит от количества цементирующего вещества. В зависимости от химического состава этого вещества различают песчаники глинистые, известняковые и кремнистые. Физико-механические свойства песчаников зависят от вида цементирующего вещества, крупности и формы сцементированных зерен. Плотность песчаника составляет обычно 2250–2670 кг/м³, пористость – 0,69–6,70%, водопоглощение – 0,63–6,0%, а предел прочности при сжатии в зависимости от пористости находится в диапазоне 30–100 МПа. Наиболее высокие физико-механические свойства имеет песчаник с кремнистым и карбонатным цементирующим веществом, худшие – с глинистым.



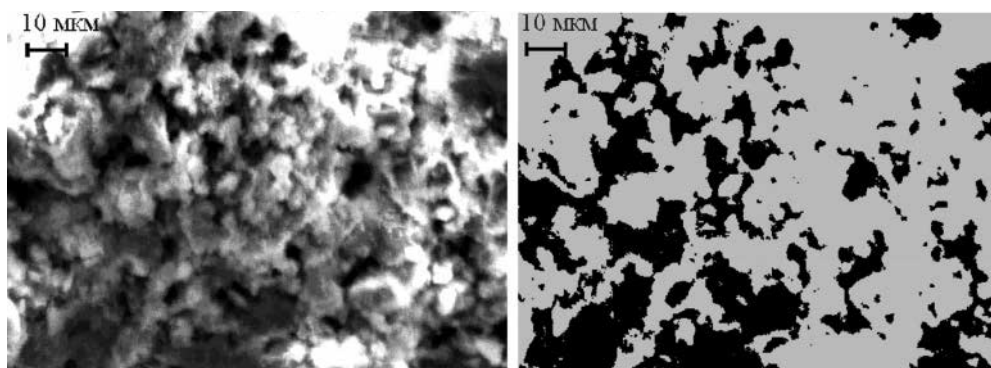
a

б

Рис. 1.1. Микроструктура кварцевого песчаника с гематитовым (*a*) и опаловым (*б*) цеменами [7]

Известняк – горная осадочная порода органического происхождения, состоящая из карбоната кальция в форме кристаллов кальцита различного размера. Известняк, состоящий преимущественно из раковин морских животных и их обломков, называется ракушечником. Ракушечник – пористый материал (пористость 40–70%), с низким объемным весом (700–1800 кг/м³), с явно выраженной слоистостью и относительно невысокой механической прочностью, которая колеблется в пределах от 0,5 до 3,0 МПа. Характерным свойством ракушечника является его легкая обрабатываемость. Строительный ракушечник разделяется по внешним признакам на 2 группы: желтый ракушечник, имеющий предел прочности при сжатии от 0,5 до 1 МПа, и белый ракушечник, имеющий предел прочности при сжатии от 1,0 до 2 МПа. Формирование ракушечника также происходит в процессе очень длительной кристаллизации из водных растворов химических соединений различного состава.

Структуру в виде полностью или неполностью гидратированных и соединенных между собой частиц и сформированной между ними системы сообщающихся пор имеет и цементный камень (рис. 1.2) [8]. Принципиальное отличие



a

б

Рис. 1.2. Пористая структура цементного камня (*a*) и «отпечаток» ее изображения на плоскости, полученный при помощи графического редактора CorelDRAW (*б*) [8]

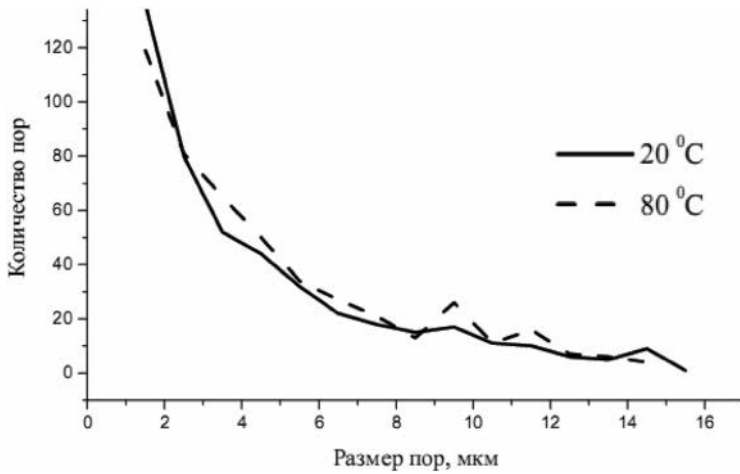


Рис. 1.3. Дифференциальная кривая распределения пор по размерам образцов из цемента М400, В/Ц = 0,4 [8]

процесса формирования цементного камня от формирования песчаника и ракушечника состоит в том, что источником строительного материала – ионов кальция, кремния, алюминия и железа – в растворе являются сами частицы цемента, которые в процессе твердения покрываются слоем гидроксидов вышеперечисленных компонентов цемента и соединяются фазовыми контактами с образованием цементного камня. Поры цементного камня, относящиеся к капиллярным, имеют размер $\sim 0,5\text{--}15$ мкм (рис. 1.3) и составляют до 40% порового пространства [9]. Они оказывают существенное влияние на свойства композитных материалов на основе цемента, в первую очередь бетонов. В механике разрушения бетона [10] информация об имеющихся в бетоне порах в виде дифференциальной пористости, от макро- до микрокапилляров, является исходной для расчета долговечности бетонных и железобетонных конструкций.

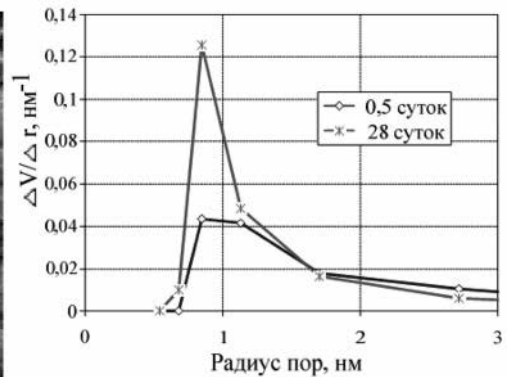


Рис. 1.4. Наноструктура цементного камня (а) и дифференциальное распределение гелевых пор в портландцементе ПЦ500 Д0 в возрасте 0,5 и 28 сут (б) [11]

Кроме капиллярных пор цементный камень содержит так называемые гелевые или нанопоры, сформированные агрегатами наночастиц, образовавшимися в процессе массовой кристаллизации из раствора. Наибольший объем занимают поры радиусом 0,85 нм (рис. 1.4), что установлено методом протонного магнитного резонанса [11]. Эти поры составляют порядка 80% от объема гелевой пористости и 60% от общего объема пор в цементном камне при принятых значениях В/Ц = 0,28. В [12] показано, что в результате твердения C_3S формируется пористый материал с преобладающим размером нанопор $\sim 2,2$ нм, при твердении C_3A – 6 нм, а при твердении C_4AF ~ 10 нм. Объем гелевых пор пропорционален степени гидратации (превращения) исходного клинкера.

Одним из определяющих факторов регулирования строительно-технических свойств цемента является его зерновой состав (размер частиц), который оказывает влияние на скорость твердения и прочность цементного камня. В [13] изучены влияния способа помола (в шаровой мельнице МШ-1 и центробежно-ударной мельнице МЦ-0,36) цементного клинкера Магнитогорского цементно-огнеупорного завода на удельную поверхность, дисперсность и кинетику твердения. Цементы, полученные в шаровой мельнице, имеют более высокое значение удельной поверхности (0,26–0,41 м²/г) вследствие высокого содержания в них частиц фракции 0–5 мкм. Кроме того, в них примерно одинаковое содержание частиц как самой мелкой, так и самой крупной фракции (0–5 мкм – 20,1%, 5–30 мкм – 38,4%, > 30 мкм – 41,5%). Цементы, полученные в центробежно-ударной мельнице, характеризуются более однородным зерновым составом, хотя и имеют меньшую тонкость помола. На рис. 1.5 приведены кинетические зависимости предела прочности цементного камня при сжатии (цементы Ш2 – помол в шаровой и Ц3 – в центробежно-ударной мельницах). Цемент, полученный в шаровой мельнице и содержащий большее количество частиц размером 0–5 мкм, характеризуется высокой ранней прочностью.

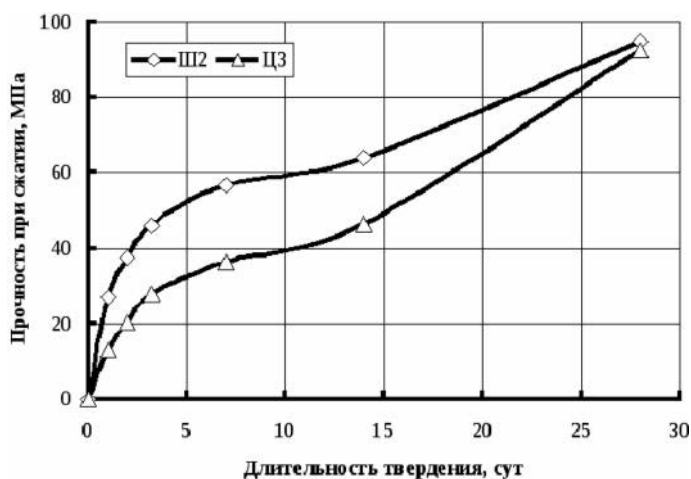


Рис. 1.5. Кинетика твердения цемента различного способа помола [13]

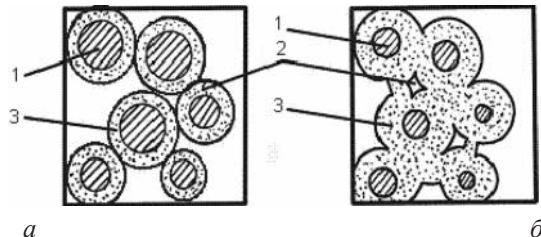


Рис. 1.6. Изменение капиллярной пористости цементного камня в процессе твердения:
a – при $\alpha = 0,3$; *б* – при $\alpha = 0,7$; 1 – частично гидратированное ядро цемента;
 2 – капиллярные поры; 3 – наноструктура (α – степень превращения цемента) [4]

Однако к 28-м суткам твердения прочностные показатели цементов различного способа помола выравниваются.

Совокупность частиц цемента с момента соприкосновения с водой до образования цементного камня с заданными свойствами совершает эволюцию, в процессе которой происходит полное или частичное растворение частиц цемента, формирование наноструктуры и связанное с этим процессом уменьшение капиллярной и увеличение гелевой пористости, формирование контактов и рост механической прочности. В качестве характеристик структуры порового пространства обычно используют размер и объем пор, удельную поверхность и распределение пор по размерам. Ввиду различного влияния нано- и капиллярных пор на отдельные свойства цементного камня и бетона важной характеристикой является распределение пор по размерам. В ряде публикаций (например, [6]) эволюция микроструктуры при твердении цемента представлена в виде более или менее сложных геометрических схем. Наиболее наглядно эволюцию микроструктуры при твердении, на наш взгляд, изображает схема на рис. 1.6 [4]. Согласно этой схеме, в цементном камне существует достаточно большой объем пор различных размеров: а) гелевые или нанопоры (менее 100 нм); б) капиллярные поры (от 100 нм до 10 мкм), расположенные между композитными частицами цементного камня; в) воздушные поры и пустоты (от 50 мк до 2 мм), оставшиеся в тесте вследствие его неполного уплотнения. Пористая наноструктура оказывает влияние на механические свойства, проницаемость и морозостойкость цементного камня. При значительном объеме капиллярных пор цементный камень, бетон имеют низкую морозостойкость, большую проницаемость, плохо сопротивляются химической кор-

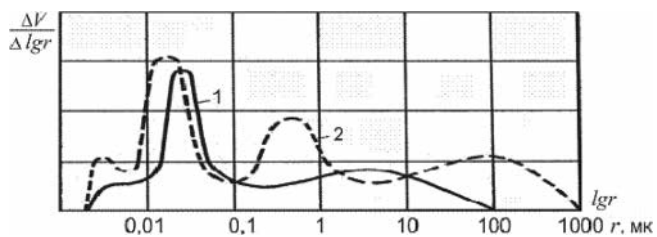


Рис. 1.7. Схематический вид дифференциальных кривых распределения пор по радиусам:
 1 – малое В/Ц; 2 – большое В/Ц [4]

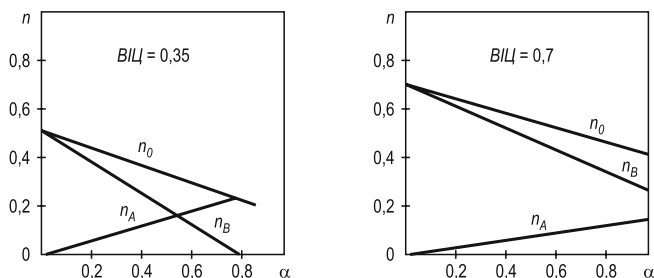


Рис. 1.8. Зависимость общей n_0 , капиллярной n_A и гелевой n_B пористости цементного камня от степени гидратации цемента при различных В/Ц [4]

розии. В [4] получен график распределения пор по объемам, типичный для цементного камня (рис. 1.7). Наличие двух преимущественных размеров пор выражается двумя пиками на дифференциальных кривых распределения. Группа пор с максимумом в области 25–30 нм образована системой сросшихся наночастиц кристаллогидратов. Второй максимум (0,1–1 мкм) соответствует капиллярным порам. На положение первого максимума, по мнению автора [4], не влияет ни тонкость помола цемента, ни возраст бетона, а положение второго максимума и его величина существенно зависят от размера частиц цемента, В/Ц и времени твердения.

Общий объем пор в затвердевшем цементном камне по разным источникам составляет 8–35%, в плотном бетоне – 6–20%, а в бетонах с пористой структурой она может достигать до 75–85%. Изменение общей, капиллярной и гелевой пористости в зависимости от В/Ц показано на рис. 1.8 [4] и 1.9 [14].

В процессе твердения C_3S происходит образование гидросиликатов и гидроксида кальция, являющегося одним из основных компонентов цементного камня [15]. Образующиеся наночастицы имеют форму пластинок толщиной 2–3 нм и шириной 40–50 нм при средней длине около 0,1–0,3 мкм и формируют слоистую структуру, похожую на структуру пластинчатого природного минерала – тоберморита. Пластины срастаются в отдельные блоки различного строения, некоторые из них образованы игольчатыми кристаллами, сросшимися в двойниковом положении (рис. 1.10). Удельная поверхность продуктов

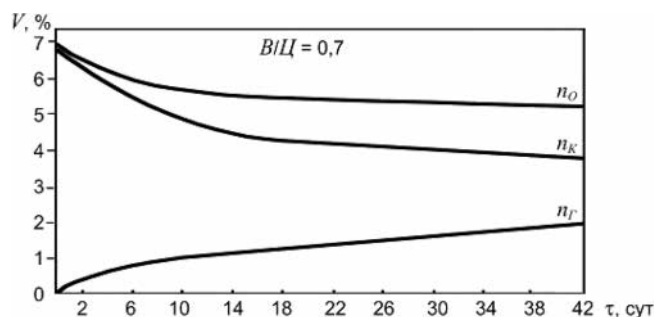


Рис. 1.9. Изменение общей, капиллярной и гелевой пористости цементного камня во времени (В/Ц = 0,7) [14]

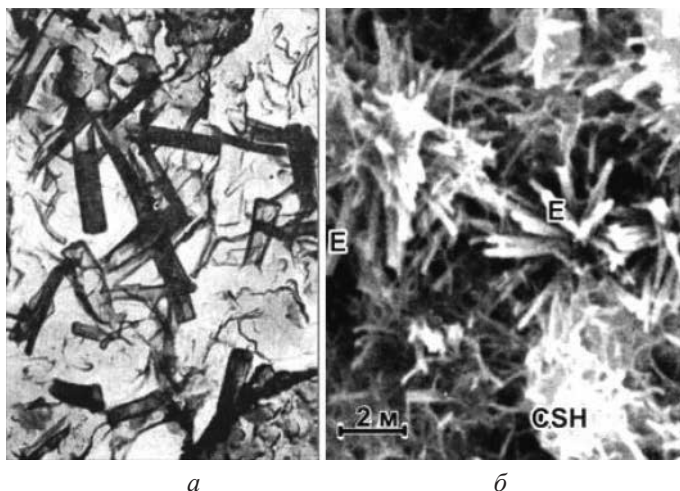


Рис. 1.10. Электронные стереомикрофотографии реплики с поверхности скола камня C_3S , гидратированного 7 сут ($\times 27\,000$) (а), и продуктов гидратации в возрасте 28 сут (Е-этtringит) (б) [4] гидратации C_3S достигает $200\text{--}400\text{ м}^2/\text{г}$, что на три порядка выше поверхности частиц исходного цемента.

При введении гипса значительно ускоряются образование и рост на поверхности клинкера гидросиликата кальция в виде тончайшей пленки и этtringита в виде длинных иглоподобных кристаллов (рис. 1.11, а, б). Они растут от поверхности клинкера в виде отдельных призматических кристаллов, друз, достигают размеров нескольких микрометров. Кристаллы этtringита на ранней стадии гидратации цемента оказывают преимущественное влияние на формирование микроструктуры цементного камня [4].

В результате взаимодействия трехкальциевого алюмината C_3A с водой в зависимости от температуры и щелочности среды, влажности окружающей среды и длительности твердения образуются гидроалюминаты переменного

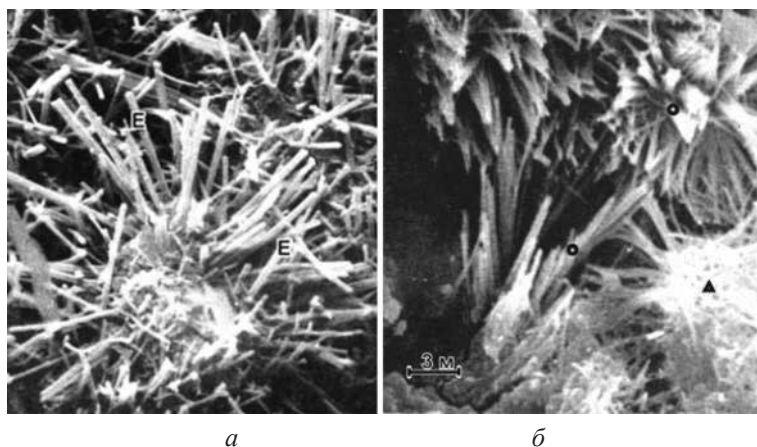


Рис. 1.11. Стереомикрофотография кристаллов этtringита (а) и продуктов гидратации в возрасте 28 сут (●— этtringит, ▲— CSH) [4]

состава. Пористая структура камня C_3A различного возраста твердения благоприятствует росту кристаллов правильной кубической формы. В некоторых местах кубические кристаллы приобретают форму параллелепипедов, октаэдрических кристаллов, гексагональных пластинок и т. д. (рис. 1.12). Микроструктура камня C_3A обусловлена высокой химической активностью C_3A [16]. Уже через несколько минут температура теста C_3A поднимается до $84\text{ }^\circ\text{C}$, выделяется большое количество пара. На этом этапе происходит кристаллизация первичных наиболее крупных кубических кристаллов правильной и удлиненной формы. Через 10–15 мин температура снижается до $30\text{ }^\circ\text{C}$, появляется возможность для кристаллизации гексагональных гидроалюминатов кальция. В конечном итоге рыхлая крупнокристаллическая структура камня C_3A является причиной его низкой прочности [17].

Наносистема кристаллогидратов удалена от состояния термодинамического равновесия особенно по такому параметру, как межфазная поверхность, поэтому в процессе твердения цемента происходит остwaldово созревание (коалесценция) наносистемы. В процессе созревания, например, шестигранные призматические кристаллы SH трансформируются в гексагональные пластины (рис. 1.13, *а*). Пластины SH имеют размеры $0,1\text{--}0,3\text{ }\mu\text{м}$ и могут объединяться в кристаллы размерами до $6\text{ }\mu\text{м}$. Изменения происходят и с кристаллами эттрингита. Через 3 ч после начала гидратации происходит округление ребер крупных кристаллов эттрингита, что свидетельствует о его растворении, а через 6 ч гидратации эттрингит полностью переходит в низкосульфатный гидросульфоалюминат кальция (рис. 1.13, *б*). Поскольку в исходном составе клинкера общий объем силикатов составляет $75\text{--}80\%$, то при всем разнообразии

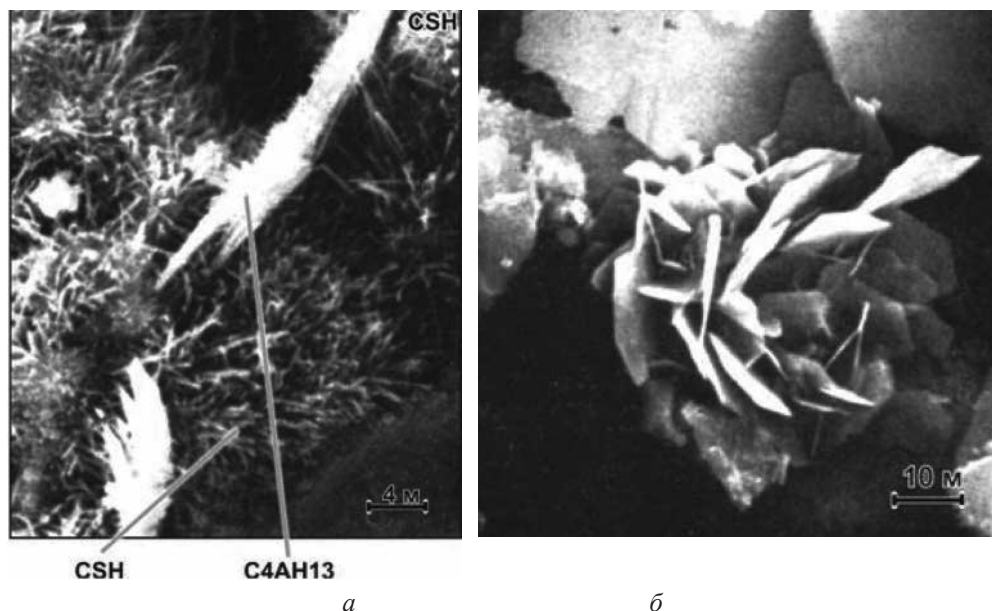


Рис. 1.12. Стереомикрофотография продуктов гидратации в возрасте 28 сут (*а*) и C_4AH_{13} (*б*) [4]

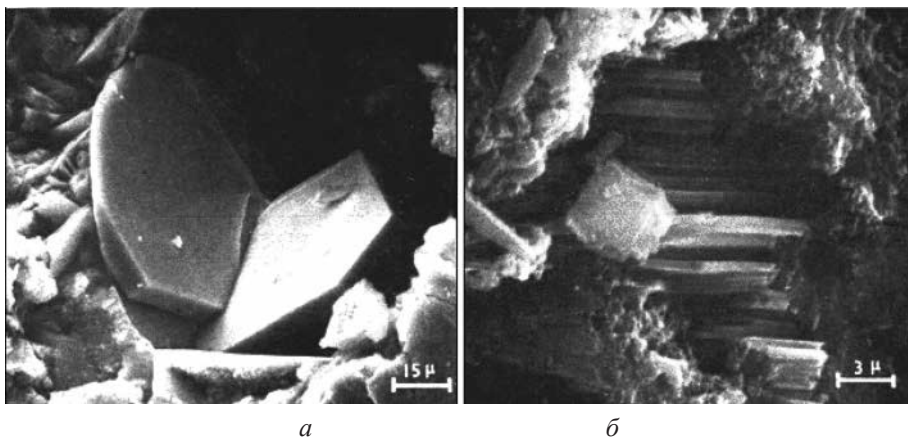


Рис. 1.13. Стереомикрофотография кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (а) и продуктов перекристаллизации в возрасте 28 сут (б) [4]

продуктов гидратации в их общем объеме преобладают, как уже было отмечено, гидросиликаты типа тоберморита. Таким образом, цементный камень состоит из десятка различного рода кристаллогидратов, представляющих собой частицы размером от 60 нм до 6 мкм в виде призматических или игольчатых кристаллов, гексагональных пластинок, пластинок неправильной формы, таблеток или чешуек, а также аморфных масс и т. д. (рис. 1.14). Процесс формирования наночастиц цементного камня чрезвычайно сложен, и практически не представляется возможным теоретическое рассмотрение каждого компонента сростка в условиях совместной гидратации и кристаллизации, содержащего частицы субмикронного размера гидрата окиси кальция, алюминатов и этtringита.

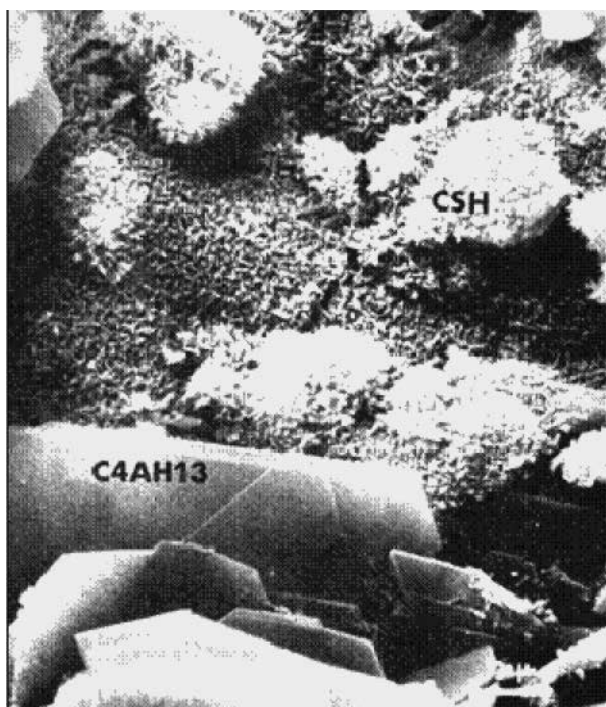


Рис. 1.14. Стереомикрофотография продуктов совместной гидратации $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A}$ в возрасте 28 сут [4]

При моделировании процесса твердения наносистему следует рассматривать как однородный слой на поверхности растворяющейся частицы клинкера, основными характеристиками которого являются толщина, удельная поверхность и пористость.

В качестве сырья для производства портландцемента используется смесь из известняка и глины, обжиг шихты приводится во вращающихся печах при температуре 1450°C. Продуктом спекания является клинкер, представляющий собой округлые гранулы диаметром 5–100 мм, состоящие из четырех минералов: трехкальциевого силиката (алита) – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) 60–67%; двухкальциевого силиката (белита) – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) 12–20%; трехкальциевого алюмината – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) 0–12% и четырехкальциевого алюмоферрита – $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) 0–17%. Клинкер размалывается в мельницах до удельной поверхности 0,3 м²/г. При помоле обязательно добавляется 5% двуводного гипса, который выполняет роль регулятора сроков схватывания. Прочность цементного камня нарастает довольно быстро в течение первых 3–7 сут, затем в интервале 7–28 сут рост прочности замедляется. В дальнейшем повышение прочности относительно невелико, но может продолжаться в течение многих лет, особенно во влажной и теплой среде. Значения предела прочности при изгибе и сжатии цементного камня для разных марок цемента через 28 сут приведены в табл. 1.1 при средней плотности портландцемента в насыпном состоянии – 1000–1100 кг/м³, в уплотненном – 1400–1700 кг/м³ и пикнометрической плотности – 3050–3150 кг/м³. Прочность цементного камня существенно зависит от тонкости помола портландцемента и возрастает с уменьшением частиц клинкера.

Таблица 1.1. Прочность цементного камня

Предел прочности, МПа	Марка портландцемента			
	400	500	550	600
При изгибе, не менее	5,5	6	6,25	6,5
При сжатии, не менее	40,0	50,0	55,0	60,0

При производстве стройматериалов портландцемент смешивают с различными инертными наполнителями (песком, гравием, керамзитом, отходами металлургического производства и т. п.) с целью экономии минерального вяжущего вещества, а также получения специальных свойств материала. В [18, 19] исследовано влияние соотношения измельченного керамзитобетона и портландцемента на механическую прочность бетонов. С уменьшением содержания наполнителя предел прочности бетона при сжатии (время твердения 28 сут) возрастает от 23 МПа, а при содержании портландцемента 100% прочность бетона максимальна и составляет ~ 100 МПа при пористости 8–20%. Для повышения прочности бетона в исходную смесь вводят инертные нерастворимые в воде тонкодисперсные минеральные наполнители [20] преимущественно неорганического состава. Увеличение объемной концентрации тонкодисперсного наполнителя приводит к снижению пористости цементного камня в бетоне [21]. Однако после прохождения через максимум происходит уменьшение прочности бетонов, несмотря на продолжающееся снижение пористости цементного камня вследствие уменьшения содержания связующего [22]. В [23] установлено, что при введении мелкозернистых наполнителей прочность бетонов может составить 18,3–47,4 МПа.