

ОБЪЕМНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОНО- И ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ В НАЧАЛЬНЫЕ ПЕРИОДЫ СХВАТЫВАНИЯ И ТВЕРДЕНИЯ

Коробко О.А., Выровой В.Н. (Одесса)

Изучены характер и количественные значения интегральных объемных изменений основных мономинералов клинкера, проявившихся при их раздельном и совместном твердении. Установлена степень влияния интенсивности объемных деформаций основных клинкерных составляющих на величину изменения объема формирующейся цементной композиции.

Следствием процессов, происходящих при взаимодействии цемента с жидкой дисперсионной средой, являются глубокие и значительные изменения как в химическом составе исходных компонентов, так и в физико-химическом и физико-механическом состоянии твердеющей системы [1]. Затворение цемента водой приводит к образованию высококонцентрированной водной дисперсии, представляющей собой пластичную смесь повышенной вязкости, состоящую из клинкерных минералов, жидкой фазы и вовлеченного воздуха [2]. В процессе твердения такая система превращается в прочный камневидный материал со структурой, отличающейся от первоначальной видом, строением, количеством составляющих компонентов и условиями их взаимодействия. Этот переход сопровождается непрерывным изменением удельных объемов, как в сторону уменьшения, так и увеличения, всех структурных элементов формирующейся системы (локальные объемные изменения), а также изменением ее внешнего объема (интегральные объемные изменения).

Механизм протекания объемных изменений цемента (ΔV), проявляющихся при его твердении, целесообразно изучать, представив вяжущую композицию как грубодисперсную лиофобную систему с лиофильной границей раздела фаз [3]. Это позволяет проанализировать процессы возникновения и кинетику объемных изменений цементной смеси с учетом межчастичных взаимодействий, в силу высокой концентрации частиц дисперсной фазы, и модификации межфазных границ раздела за счет появления гидратных соединений коллоидного размера. Организа-

ция структуры цементной композиции осуществляется через образование дискретных агрегатов (кластеров), формирование которых обусловлено стремлением термодинамически неустойчивых систем к снижению избыточной внутренней энергии, в результате чего происходит объединение индивидуальных элементов твердой фазы в структурные блоки под действием неравновесных сил межчастичных взаимодействий [4]. Гидратация цементных частичек начинается с момента соприкосновения их с водой. Следовательно, одновременно с формированием кластерных агрегатов, состоящих из исходных частиц вяжущего, происходят химические и физико-химические процессы возникновения продуктов новой фазы. Появление гидратных веществ на поверхности грубодисперсных частиц и в жидкой среде увеличивает свободную энергию твердеющей системы, снижение которой осуществляется за счет образования зародышей из кристаллогидратов. Вероятность появления зародышей на поверхностях раздела кластеров будет зависеть от величины химической активности и скорости гидратации минералов цементных частиц, контактирующих между собой. Организация кластерных блоков и зародышей приводит к изменению первоначального пространственного расположения составных компонентов вяжущей композиции. Перемещение исходных и гидратных соединений твердеющей системы друг относительно друга и объединение их в дискретные агрегаты можно выразить как проявление объемных изменений формирующегося материала, протекающих в его структуре и характеризующих интенсивность процессов внутренней самоорганизации цементной дисперсии. Кроме этого, следует учитывать, что образование гидратов сопровождается непрерывным изменением удельных объемов как частиц цемента, в результате растворения, так и самих продуктов гидратации при переходе из одной гидратной формы в другую. Таким образом, становится очевидным, что возникновение и характер объемных изменений составных элементов вяжущей системы обуславливаются процессами гидратационного структурообразования цемента. При этом экспериментально определить показатели изменения объема структурных компонентов цементной композиции не представляется возможным, поскольку проявление ΔV каждой частицы сугубо индивидуально. Однако оценить интенсивность объемных изменений формирующейся системы можно по величине изменения ее внешнего (интегрального) объема.

Условия формирования кластерных структур, а значит и протекание объемных изменений вяжущего в значительной степени зависят от начального состава твердеющей композиции. Цемент является многокомпонентной системой, состоящей из различных минералов, отличаю-

щихся между собой по составу, структуре, химическим и физическим свойствам [5]. Величина и кинетика объемных деформаций цемента (клинкера) будет определяться значениями индивидуальных ΔV каждого отдельного клинкерного минерала. В связи с этим была поставлена задача изучения и сравнения количественных показателей и интенсивности интегральных объемных изменений основных мономинералов цементного клинкера в начальный период гидратации при их раздельном и совместном твердении.

Для выполнения экспериментальных работ использовались клинкерные минералы (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF), изготовленные из химически чистых компонентов. Клинкер изготовляли путем смешивания индивидуальных мономинералов в таком количестве, чтобы получить полиминеральную композицию с минералогическим составом, присущим обычным портландцементом (C_3S -50%, C_2S -25%, C_3A -10%, C_4AF -15%). Определение значений ΔV рассматриваемых систем проводилось по специальной методике [6]. Результаты эксперимента отражены на рис. 1.

Проведенный эксперимент показал, что клинкерная композиция в процессе формирования испытывает изменение своего внешнего объема. Объемные изменения твердеющего клинкера возникают практически сразу после затворения вяжущего водой. Общий показатель интегральных ΔV формирующейся системы за 9 часов структурообразования составил 2.06%. В течение 60 минут с начала гидратации клинкера наблюдается первичное уменьшение объема вяжущей смеси, максимальная величина которого достигает 1.08%. Возникновение интегральных усадочных ΔV рассматриваемой композиции обусловлено связыванием межзерновой воды и упорядочением первичной структуры гидратирующейся системы за счет образования кластеров. По истечении первого часа твердения внешний объем формирующейся композиции начинает увеличиваться. За 3.5 часа величина расширения вяжущей системы составляет 0.83%. Наиболее интенсивно увеличение объема клинкерной композиции происходит в первые 90 минут с начала расширения. К 4.5 часам увеличение объема твердеющей клинкерной смеси прекращается. Формирующаяся вяжущая система испытывает вторичную объемную усадку, значения которой за 270 минут достигают 0.15%. К моменту вторичного уменьшения объема гидратирующейся композиции процесс схватывания клинкера завершается. Значит, появление усадочных ΔV затвердевшего материала определяется процессами физической усадки [8]. Изучение интегральных ΔV клинкерной системы, проявившихся в течение 9 часов его твердения свидетельствует о сложности качественной картины объемных изменений цементного вяжущего. Установлено, что проте-

кание ΔV клинкера носит волнообразный характер, следствием которого является чередование периодов уменьшения и увеличения объема гидратирующейся композиции. Наиболее интенсивно деформации объемы проявляются в первые 2.5 часа твердения формирующейся смеси.

Механизм организации структуры твердеющего клинкера как полиминеральной системы обусловлен процессами гидратации индивидуальных клинкерных минералов. От вида и количества основных мономинералов вяжущего зависят особенности структурообразования клинкерной композиции [9]. Следовательно, и величина локальных и интегральных объемных деформаций клинкерной системы будут определяться показателями ΔV отдельных минералов. Представляет интерес изучение объемных изменений мономинеральных клинкерных композиций и сравнение их количественных значений с деформациями объема клинкера.

Анализ количественных показателей интегральных ΔV мономинеральных и полиминеральных систем позволяет заключить, что объемные изменения минералов клинкера при совместном твердении возрастают. Общая величина деформаций объема трех- и двухкальциевого силикатов, проявившихся за 9 часов структурообразования, увеличивается в 2.3 и 2.1 раза, соответственно. Значения ΔV трехкальциевого алюмината повышаются в 6 раз, четырехкальциевого алюмоферрита – в 4.5 раза. Значения первичных усадочных объемных изменений твердеющих систем C_3S и C_2S возрастают в 3.6 и 2.6 раза, C_3A и C_4AF – в 10.8 раз, соответственно. Деформации увеличения объема формирующихся клинкерных минералов при их общей гидратации также увеличиваются. Интенсивность расширения алита повышается на 35.5%, белита – на 47.5%, алюмината – в 4.6 раза, алюмоферрита – в 3 раза. Совместное твердение всех четырех мономинералов приводит к росту и вторичных усадочных деформаций. При этом максимальное увеличение вторичной объемной усадки наблюдалось у трехкальциевого силиката, минимальное – у двухкальциевого силиката. Величина уменьшения объема C_3A и C_4AF возросла на 56.6% и 40%, соответственно.

В ходе эксперимента установлено, что цементные композиции в процессе начального твердения испытывают интегральные объемные изменения, значения и характер которых определяются качественным и количественным содержанием основных исходных компонентов. Интенсивность объемных деформаций индивидуальных мономинералов клинкера, входящих в его состав, определенным образом влияет на величину проявления ΔV формирующейся клинкерной системы.

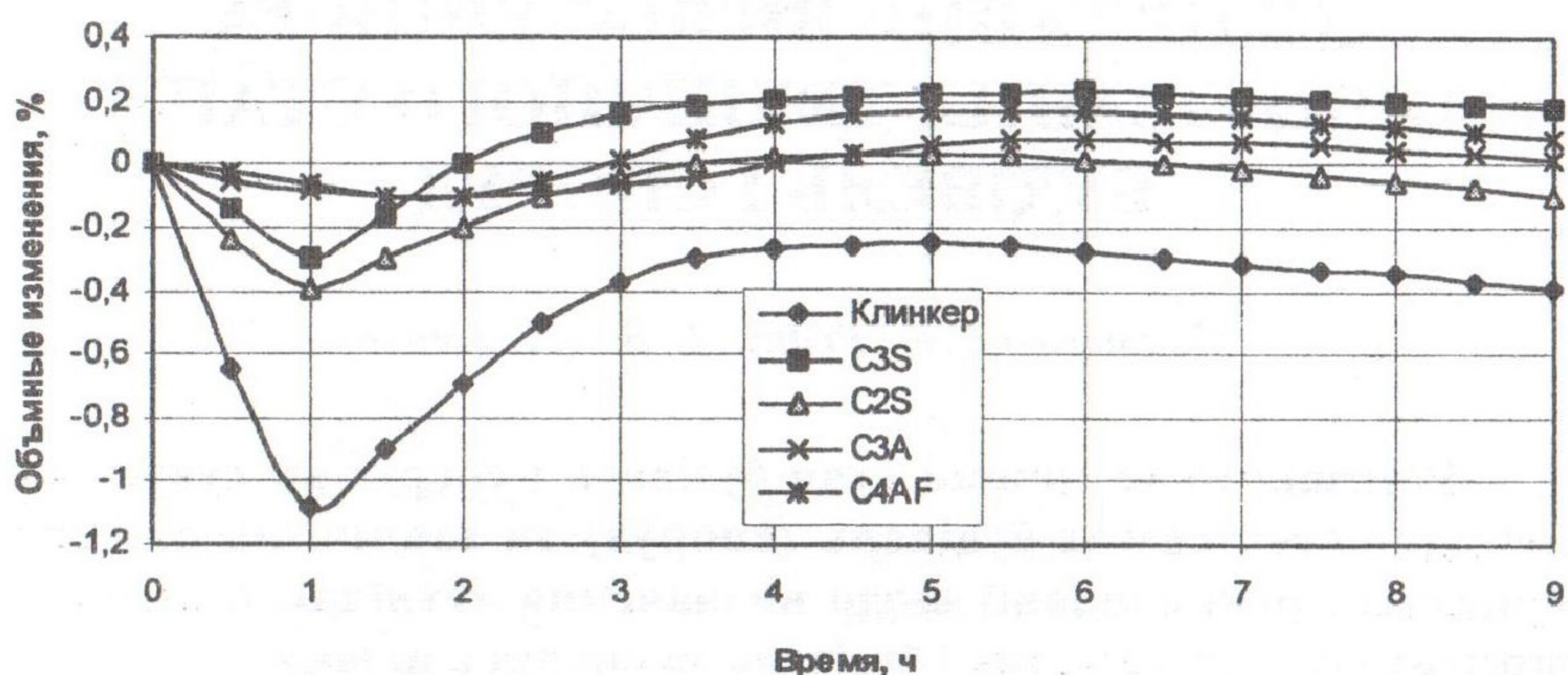


Рис.1 Объемные изменения моно- и полиминеральных композиций

Литература

1. Сычев М.М. Современные представления о механизме гидратации цементов. — М.: ВНИИЭСМ, 1984. — 52 с.
2. Волженский А.В. и др. Минеральные вяжущие вещества. — М.: Стройиздат, 1979. — 476 с.
3. Соломатов В.И., Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Сиренко А.В. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости. — К.: Будівельник, 1991. — 218 с.
4. Соломатов В.И., Выровой В.Н., Бобрышев А.Н. и др. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов. Ташкент: ФАН, 1991. — 345 с.
5. Теория цемента / Под ред. Пащенко А.А. — К.: Будівельник, 1991. — 123 с.
6. Коробко О.А. Влияние состава на начальные объемные деформации твердеющего цемента //Вісник ОДАБА: зб. Наук. пр. — Одеса: ВМК "Місто майстрів", 2000. — 146 с.
7. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. — М.: Высш. Шк., 1980. — 472 с.
8. Красильников К.Г., Никитина Л.В., Скоблинская Н.Н. Физико-химия собственных деформаций цементного камня. — М.: Стройиздат, 1980. — 256 с.
9. Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П. Твердение минеральных вяжущих веществ. — Уфа: Башк. Кн. Изд., 1990. — 216 с.