

Т. Ю. ЛЮБИМОВА, Н. Л. КУДРЯВЦЕВА, Г. Г. МЕЛЕНТЬЕВА

**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ  
СТРУКТУР, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ТВЕРДЕНИИ ЦЕМЕНТОВ  
В ПРИСУТСТВИИ ТОНКОИЗМЕЛЬЧЕННОГО КВАРЦА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 III 1971)

Ранее (<sup>1-3</sup>) рассмотрено влияние на кристаллизационное структурообразование при твердении минеральных вяжущих веществ крупнодисперсного кварцевого заполнителя как активной подложки для зародышей новой фазы. Значительное влияние химического взаимодействия кварца с гидrolитически отщепляемой известью в процессе твердения цементов при обычных температурах показано ранее (<sup>4, 2</sup>) в соответствии с точкой зрения на механизм твердения известково-песчаных смесей (<sup>5-7</sup>). Существует и другая точка зрения, утверждающая, что в связи с медленной кинетикой этого взаимодействия его влиянием можно пренебречь (<sup>8, 9</sup>). В данной работе исследовано влияние тонкодисперсного кварца, являющегося одновременно и подложкой и химически активным компонентом вяжущего, участвующим в накоплении структурообразующих веществ (<sup>2, 5, 6</sup>).

Опыты проводились на смесях чистого портландцемента с измельченным кварцевым песком при его различном содержании ( $C$ , % в сухой смеси) и при двух способах измельчения компонентов (раздельном и совместном) с целью выяснить влияние на их химическую активность разной степени деструкции кристаллической решетки минералов в поверхностном слое частиц (<sup>10</sup>). Портландцемент из клинкера Себряковского завода, полученный в лабораторной мельнице (с исходной удельной поверхностью  $S_0 \approx 2800 \text{ см}^2/\text{г}$ ), и тщательно промытый песок ( $d$  частиц  $\leq 500 \text{ м}$ ) измельчались совместно в различных соотношениях или по отдельности, а затем смешивались механически в тех же соотношениях. Все помолы проводились в равных условиях;  $S_0$  измельченного цемента и песка составляли 4600 и 6300  $\text{см}^2/\text{г}$  соответственно;  $S_0$  смесей совместного и раздельного помолов в зависимости от концентрации  $C$ , % изменялись в пределах от  $\sim 4700$  до  $\sim 6150 \text{ см}^2/\text{г}$ . Уплотнение равнопластичных смесей с разными  $C$  ( $V/G = 0,27 \div 0,29$ ;  $V/C = 0,33 \div 1,45$ ; при  $C = 0$  отношение  $V/C = 0,27$ ) проводили при вибрации с вибропригрузом  $\sim 100 \text{ Г/см}^2$  (коэффициент уплотнения составлял 0,97—0,98). Образцы — балочки ( $1,2 \times 1,2 \times 6,5 \text{ см}$ ) твердели в эксикаторе над водой при 20°С.

Периодически определялись: прочность при одноосном сжатии  $R_1$  и растяжении при изгибе  $R_2$  (среднее из 6 испытаний), дисперсность  $S_1$  структуры по БЭТ, содержание химически связанной воды  $W$  и свободной извести  $Q$ . Величины  $W$  и  $Q$  рассчитывались в процентах к содержанию исходного цемента,  $S_1$  — к весу сухого образца. Ускорение гидратации цемента и увеличение  $W$  в присутствии кварцевого микрозаполнителя отмечалось при разработке технологии и исследовании свойств песчаного бетона (например, (<sup>11</sup>)). По нашим данным,  $W$  возрастает с увеличением  $C$ , особенно интенсивно на поздних стадиях твердения (до  $\sim 8$  месяцев) (рис. 1).

Это возрастание нельзя объяснить изменением состава гидросиликатов, так как  $C/S$  и  $H/S$  изменяются параллельно <sup>(12)</sup>, а в исследованных системах можно ожидать только понижения  $C/S$  с увеличением  $C$  <sup>(13, 4, 8)</sup>; уменьшение  $W$  в наполненных системах после 8 месяцев (рис. 1, 7) может свидетельствовать об этом. Возрастание  $W$  нельзя связывать и только с увеличением  $B/C$ , так как для чистого цемента на всех стадиях твердения  $W$  возрастает с увеличением  $B/C$  до 0,65—0,7, а при ббльших  $B/C$  остается постоянным. В цементно-кварцевых смесях, наоборот, различия в кинетике и степени гидратации интенсивнее всего при  $B/C > 1$ , т. е. при наибольших  $C$ . В некоторой степени это обусловлено влиянием частиц

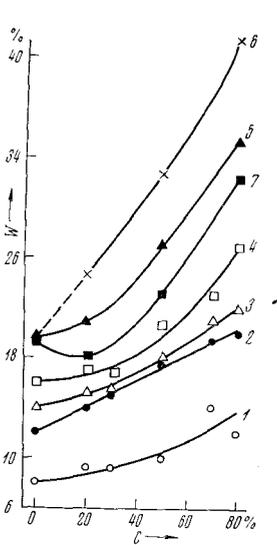


Рис. 1

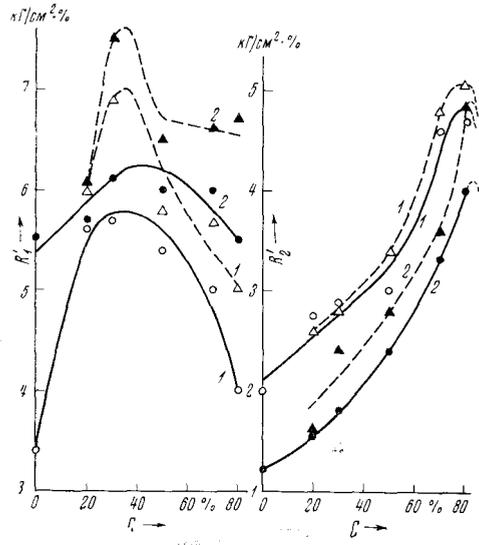


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $W$  от  $C$  для образцов из смесей раздельного помола на различных стадиях твердения (сутки): 1—1; 2—7; 3—30; 4—90; 5—160; 6—240; 7—450

Рис. 2. Зависимость удельной прочности от  $C$  при раздельном (сплошные кривые) и совместном (пунктир) помоле компонентов через 1 месяц (1) и через 3 месяца твердения (2)

кварца как подложек <sup>(1-3)</sup>, но главным образом связано с дополнительным накоплением гидросиликатов в результате химической активности кварца <sup>(2, 4-6)</sup>. Величина  $R_1$  для образцов с микрозаполнителем возрастает со временем с затухающей скоростью; замедление роста  $R_1$  происходит раньше при малых  $C$  ( $\leq 50\%$ ), в особенности при раздельном помоле.

Таблица 1  
Зависимость значений  $R_1$ ,  $R_2$  (кг/см<sup>2</sup>) и  $R_2/R_1$  от  $C$

C, %	После 1 месяца твердения		После 3 месяцев твердения					
	раздельный помол	совместный помол	раздельный помол			совместный помол		
			$R_1$	$R_2$	$R_2/R_1$	$R_1$	$R_2$	$R_2/R_1$
0	0,60	—	550	120	0,22	—	—	—
20	0,50	0,45	460	110	0,24	500	128	0,26
30	0,51	0,42	425	138	0,32	475	170	0,36
50	0,55	0,60	290	120	0,41	290	132	0,42
70	0,93	0,83	200	100	0,50	175	115	0,66
80	~1,00	~1,00	105	80	0,76	95	90	0,95

Кинетика  $R_1(\tau)$  при  $C = 0$  характеризуется временным понижением прочности, по-видимому, в связи с развитием внутренних напряжений при высокой активности цемента (3). В соответствии с кинетикой  $W$  возрастание  $R_1$  на ранних стадиях твердения интенсивнее для образцов из смесей совместного помола.

Кинетика  $R_2(\tau)$ , более чувствительная к дефектам структуры, для всех исследованных систем характеризуется максимумом  $R_2$  после 20–30 суток твердения. Относительное понижение прочности — наибольшее при  $C = 0$  (50%) и уменьшается при  $C \geq 25-30\%$ . С увеличением  $C$   $R_1$  и  $R_2$  понижаются, но для каждой серии образцов наблюдается период, когда при  $C \approx 20-30\%$  величины  $R_1$  и  $R_2$  выше или соизмеримы с прочностью при  $C = 0$ , что согласуется с данными для «смешанных» цементов (9). Удельная прочность  $R_1'$  в зависимости от  $C$  имеет максимум при  $C \approx 30\%$ ;  $R_2'$  возрастает в интервале исследованных  $C$  (рис. 2); при всех  $C$  значения  $R_2'$  и в особенности  $R_1'$  выше для образцов из смесей совместного помола.

Условия образования и свойства кристаллизационной структуры с увеличением  $C$  изменяются по следующим причинам:

- 1) возрастает  $W/\Pi$ , что ускоряет гидратацию, но уменьшает плотность кристаллического сростка;
- 2) увеличивается площадь поверхности контакта заполнителя и вяжущего, что ускоряет гидратацию, кристаллизацию и способствует увеличению  $S_1$  структуры, и количества новообразованной  $P$  (4-3), но усиливает влияние свойств зоны контакта на объемную прочность;

- 3) вследствие химической активности заполнителя удлиняется период зародышеобразования, что повышает  $S_1$  и  $P$  и создает условия для зазлечивания возникающих при твердении дефектов;
- 4) уменьшаются внутренние напряжения в процессе структурообразования и облегчается их релаксация (3, 14).

Увеличение  $R_2'$  с ростом  $C$  свидетельствует о преобладании положительных изменений в условиях образования структуры и увеличении степени использования цемента. При высоких  $C$  изменяется и характер механических свойств структур. При увеличении  $C$  от 0 до 80% после 3 месяцев твердения  $R_1$  понижается в  $\sim 5$  раз,  $R_2$  только на 25%, а  $R_2/R_1$

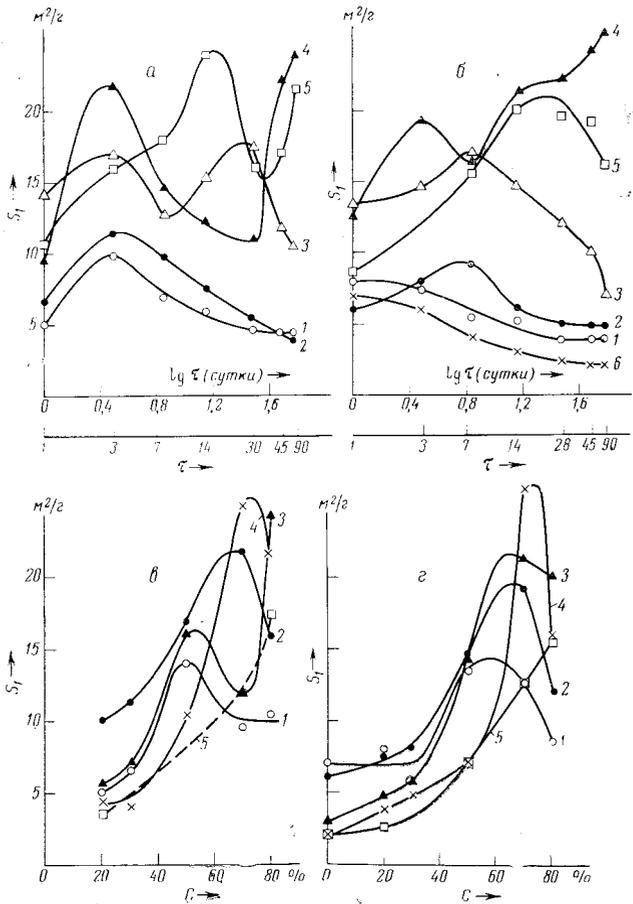


Рис. 3. Кинетика  $S_1$  (а, б) и зависимость  $S_1$  от  $C$  (в, г) при совместном (а, в) и раздельном (б, г) помоле компонентов. Для а, б: 1 —  $C = 20\%$ ; 2 — 30; 3 — 50; 4 — 70; 5 — 80%; б —  $C = 0$ . Для в, г: 1 —  $\tau = 1$  сутки; 2 — 3; 3 — 15; 4 — 90; 5 — 450 суток

(табл. 1) возрастает с увеличением  $C$ . Это позволяет предположить, что одновременно возрастают однородность и пластичность. Особенности структур при высоких  $C$  обусловлены также их максимальной дисперсностью и наименьшими эффективными размерами пор<sup>(11)</sup>.

Изменения дисперсности твердеющего минерального вяжущего отражают кинетику пересыщения<sup>(1, 15)</sup>. Для исследованных систем (рис. 3, а, б) при  $C = 0$  и малых  $C$  ( $\leq 50\%$ ) на кинетических кривых наблюдается один максимум  $S_1$  (в соответствии с кинетикой пересыщения в простейшем случае<sup>(15)</sup>), расположенный тем раньше, чем меньше  $C$ ; при  $C \geq 50\%$  кинетика  $S_1$  имеет сложный характер, свидетельствующий о периодическом изменении уровня пересыщений или о длительном сохранении его значений, достаточных для образования новых фаз.

Кинетика пересыщений зависит от  $C$ , поэтому в одно и то же время от начала гидратации в системах разного состава могут иметь место разные стадии процесса кристаллизации. Однако на всех стадиях твердения  $S_1$  в зависимости от  $C$  возрастает, проходя в первые месяцы через максимум; абсцисса максимума со временем смещается, как правило, в область более высоких  $C$ , так как уменьшение содержания цемента все больше компенсируется возрастанием количества высокодисперсных новообразований. После 15 месяцев твердения  $S_1(C)$  возрастает непрерывно; в ряде систем при  $C \geq 50\%$   $S_1$  за период от 3 до 15 месяцев может практически не уменьшаться.

Возможно, что образование низкоосновных тоберморитоподобных гидросиликатов при высоких  $C$  является причиной особых механических свойств возникающих здесь структур. Особенности высоконаполненных высококонцентрированных цемента-кварцевых дисперсий обусловлены как физико-химической и химической активностью тонкодисперсного кварца, так и твердением цемента при весьма высоких  $V/C$ ; образование в этих условиях достаточно плотной и прочной структуры возможно лишь в результате управления процессами с помощью методов физико-химической механики<sup>(16)</sup>. Эти особенности следует использовать для регулирования свойств материалов на основе песчанистых цементов и при закреплении цементом грунтов.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
26 II 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. Ю. Любимова, Колл. журн., 30, 714 (1968); Т. Ю. Любимова, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 30, 721 (1968). <sup>2</sup> Т. Ю. Любимова, Колл. журн., 29, 544 (1967). <sup>3</sup> Т. Ю. Любимова, Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 31, 536 (1969); ДАН, 182, 144, 647 (1968). <sup>4</sup> Т. Ю. Любимова, Т. В. Ягодковская, Колл. журн., 23, 596 (1961). <sup>5</sup> Г. С. Ходаков, Л. И. Эдельман, Г. Г. Корниенко, Колл. журн., 24, 332 (1962). <sup>6</sup> В. Ф. Абросенкова, Г. И. Логгинов, П. А. Ребиндер, ДАН, 115, 509 (1967). <sup>7</sup> Г. И. Логгинов, П. А. Ребиндер, В. Ф. Абросенкова, Колл. журн., 21, № 4, 442 (1959). <sup>8</sup> Ю. М. Бутт, Л. Г. Рашкович, Твердение вяжущих при повышенных температурах, М., 1965. <sup>9</sup> А. В. Волженский, Л. Н. Попов, Смешанные портландцементы повторного помола и бетоны на их основе, 1961. <sup>10</sup> Н. Л. Кудрявцева, Г. С. Ходаков, Колл. журн., 28, № 4 (1966); ЖПХ, 43, № 7, 1453 (1970). <sup>11</sup> И. Н. Ушакова, Н. В. Михайлов, Сборн. физико-химической механика дисперсных структур, «Наука», 1966, стр. 303; И. Л. Горелова, И. Н. Ушакова, Н. В. Михайлов, Колл. журн., № 3 (1971). <sup>12</sup> L. Kantro, St. Brunauer, C. H. Weise, Adv. Chem. Series № 33, Am. Chem. Soc., 199, 761 (1962); J. Phys. Chem., 66, 1804 (1962). <sup>13</sup> Т. М. Беркович, Д. М. Хейкер и др., ДАН, 120, № 2 (1958); О. С. Волков, О. И. Грачева, Д. М. Хейкер, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. асбестцемент, № 11, 68 (1961). <sup>14</sup> С. И. Конторович, Ж. Г. Маликова, Е. Д. Щукин, Колл. журн., 32, 224 (1970). <sup>15</sup> Т. Ю. Любимова, П. А. Ребиндер, ДАН, 200, № 3 (1971). <sup>16</sup> П. А. Ребиндер, Вестн. АН СССР, № 8, 28 (1964).