

И. К. ШЕЛОМОВ, В. И. НИКИТИНСКИЙ, Э. И. ДИЗЕР
**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА
 ГИДРАТАЦИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ**

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 6 IX 1971)

В настоящей работе делается попытка теоретического рассмотрения кинетики и механизма гидратации портландцементов. Вследствие того, что вода всегда является необходимым компонентом твердеющей системы, то в качестве меры гидратации можно принять количество химически связанной воды x к моменту времени t , рассчитанное на 1 г цемента. Экспериментально установлено, что реакция гидратации портландцемента протекает не до конца, т. е. после прекращения процесса в системе остаются непрореагировавшая вода и негидратированные минералы клинкера. С самой общей точки зрения это значит, что в единице объема системы может образоваться только ограниченное количество гидрата, т. е. существует строго определенное число вакантных мест, где могут возникнуть гидратные новообразования.

Пусть v_0 — общее число вакансий, которое может быть занято в системе, v_1 — число вакансий, занятых к моменту времени t , тогда число свободных вакансий v к этому же моменту времени будет $v = v_0 - v_1$. Но, очевидно, $v_0 = \beta a$, $v_1 = \beta x$, где a — предельное количество воды, способное вступить в реакцию при $t = \infty$; x — то же, к моменту времени t ; β — коэффициент пропорциональности, тогда $v = \beta(a - x)$.

Скорость образования гидрата будет пропорциональна числу свободных вакансий v и количеству воды, способной вступить в реакцию $(a - x)$, непрореагировавшей к моменту времени t

$$dx/dt = k_v(a - x)^2, \quad (1)$$

где k_v — константа скорости процесса гидратации. Причина того, что не вся свободная вода, имеющаяся в системе, участвует в процессе гидратации, будет рассмотрена ниже, при исследовании механизма гидратации.

Уравнение (1) получено из самых общих представлений, не связанных с каким-либо механизмом образования гидрата и должно выполняться, когда в системе не протекают какие-либо вторичные процессы вроде выделения воды при перекристаллизации и др.

Поскольку процесс гидратации портландцемента складывается из растворения и кристаллизации, то естественно предположить, что кинетически он лежит в диффузионной области, т. е. для скорости диффузии воды к поверхности зерен вяжущего вещества можно записать уравнение Фика:

$$dx/dt = DSdC/dl, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии воды; S — растворяющаяся поверхность вяжущего вещества; C — концентрация воды в системе вяжущее — вода к моменту времени t ; dC/dl — градиент концентрации воды.

Однако диффузионный процесс в нашем случае осложняется рядом обстоятельств. Так, в процессе гидратации образуются нерастворимые продукты реакции, экранирующие поверхность растворяющегося зерна вяжущего. Степень экранирования поверхности должна быть, очевидно, равна степени гидратации:

$$\frac{S_0 - S}{S_0} = \frac{x}{a}, \text{ или } S = \frac{S_0}{a}(a - x), \quad (3)$$

где S_0 — исходная поверхность растворяющегося портландцемента.

Кроме того, образование нерастворимых продуктов реакции неминуемо приводит к физическому захвату части воды в закрытых порах и капиллярах. Количество выведенной из сферы реакции воды должно быть пропорционально количеству химически связанной воды.

Количество свободной воды к моменту времени t (W_t) будет

$$W_t = W_0 - kx, \quad (4)$$

где W_0 — исходное количество воды в системе на 1 г цемента; k — коэффициент захвата, характеризующий скорость вывода воды из сферы реакции. При $t = \infty$ $x = a$ и $W_0 - ka = 0$, откуда

$$k = W_0 / a. \quad (5)$$

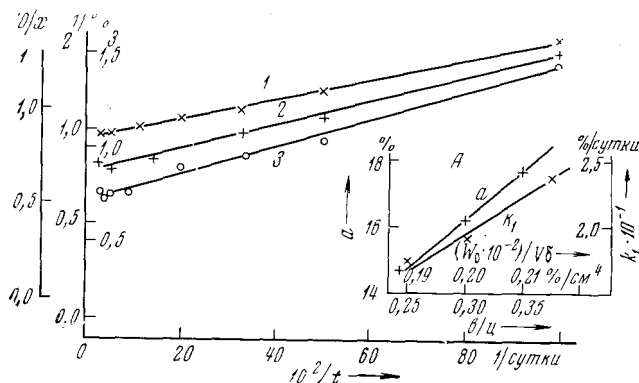


Рис. 1. Кинетика химического связывания воды (в % от веса цемента) портландцементом активность 500 кг/см². Сплошные линии — значения x , рассчитанные по уравнению (10) для В/Ц 0,25 (1), 0,30 (2) и 0,35 (3); точки здесь и на рис. 2 и 3 — экспериментальные значения, соответствующие этим В/Ц. А — изменение предельного количества химически связанной воды a и константы скорости реакции гидратации k_1 в зависимости от В/Ц и величины $W_0 / V\delta$

Принимая, что концентрация воды на поверхности реагирующего зерна вяжущего равна нулю, можно записать

$$dC / dl = W_t / V\delta, \quad (6)$$

V — объем системы вяжущее — вода; δ — толщина диффузионного слоя.

С учетом (3) — (6) уравнение (2) примет вид:

$$dx / dt = k_1 (1 - x / a)^2, \quad (7)$$

где

$$k_1 = DS_0 W_0 / V\delta. \quad (8)$$

Таким образом, диффузионный механизм гидратации приводит к (1). Из (7) видно, что кинетика гидратации портландцемента, в отличие от обычных химических реакций, определяется двумя независимыми константами, характеризующими физико-химическую природу системы.

В интегральной форме уравнение (7) с учетом (8) имеем вид:

$$x = k_1 t / \left(1 + \frac{k_1}{a} t \right). \quad (9)$$

Уравнение (9) для экспериментальной проверки удобно представить:

$$1 / x = 1 / k_1 t + 1 / a. \quad (10)$$

Для проверки уравнения (10) нами определялось количество химически связанной воды (x) в твердеющем цементном камне.

Из портландцемента активностью 500 кг/см^2 с удельной поверхностью $3200 \text{ см}^2/\text{г}$ (по воздухопроницаемости) приготавливались три серии образцов при водоцементном отношении В/Ц 0,25; 0,30 и 0,35; которые герметизировались и хранились при 20°C .

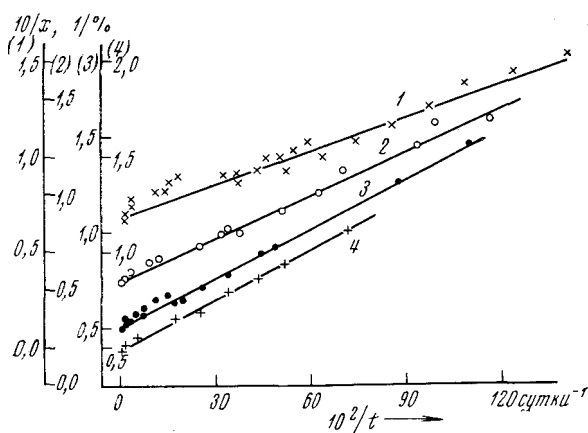


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика химического связывания воды цементом, рассчитанная по данным работы (5). Сплошные линии — x , рассчитанные по уравнению (10) для В/Ц 0,35 (1), 0,50 (2), 0,65 (3) и 0,80 (4)

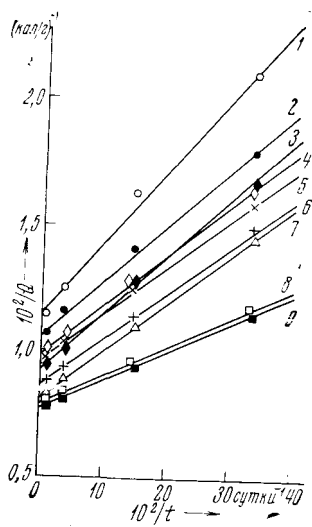


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика гидратации портландцементов различного минералогического состава, рассчитанная по данным (6) по уравнению (10). 1 — цемент типа II при В/Ц 0,40; 2, 3, 4 — цемент типа А II при В/Ц 0,40, 0,80 и 0,60 соответственно, 5, 6, 7 — цемент типа I при В/Ц 0,40, 0,60, 0,80 соответственно, 8 и 9 — цемент типа III при В/Ц 0,60 и 0,80

Химически связанная вода определялась следующим образом: твердые образцы цементного камня измельчались и сушились в ацетоне с последующим вакуумированием при $0,1 \text{ мм рт. ст.}$ После этого навеска высушенного образца прокаливалась при 900° и количество химически связанной воды рассчитывалось по потере в весе. Результаты экспериментальной проверки уравнения (10) представлены на рис. 1.

Как видно из него при всех В/Ц экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые. На рис. 1А приведены результаты проверки уравнений (5) и (8), из которых следует линейная зависимость между величинами В/Ц и a , а также между k_1 и $W_0/V\delta$. При этом объем системы вяжущее — вода V рассчитывался по формуле $V = 1/\gamma + W_0$ (γ — удельный вес цемента), а толщина диффузионного слоя δ по формуле $\delta = r[(1 + \gamma W_0)^{1/3} - 1]$, условно принимая, что зерна вяжущего имеют радиус $r = 10 \mu$.

Для проверки уравнения (10) использовались также экспериментальные данные по химически связанной воде различных авторов, полученные методами микроскопии (1, 2), рентгенографии (3) и тепловыделения (4). Во всех случаях получено хорошее согласие теории и эксперимента.

Поступило
2 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Anderegg, D. Hubbel, Proc. ASTM, **29**, 41, 554 (1929); **30**, 41, 572 (1930).
- ² R. Bogus, W. Lerch, Ind. Eng. Chem., **26**, 837 (1934).
- ³ О. С. Волков, Л. Г. Карлова и др., Колл. журн., **29**, № 1 (1967).
- ⁴ Химия цементов, под ред. Х. Ф. У. Тейлора, М., 1969, стр. 269.
- ⁵ J. Taplin, Austr. J. Appl. Sci., **10**, № 3, 329 (1959).
- ⁶ И. Д. Запорожец, С. Д. Окороков, А. А. Парийский, Тепловыделение бетона, Л.—М., 1966.