

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

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 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 связанный 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 непрогидратированные 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  $t$ ;  $\beta$  — 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 слагается из растворения и кристаллизации, то естественно предположить, что кинетически он лежит в диффузационной 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 перастворимых 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

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

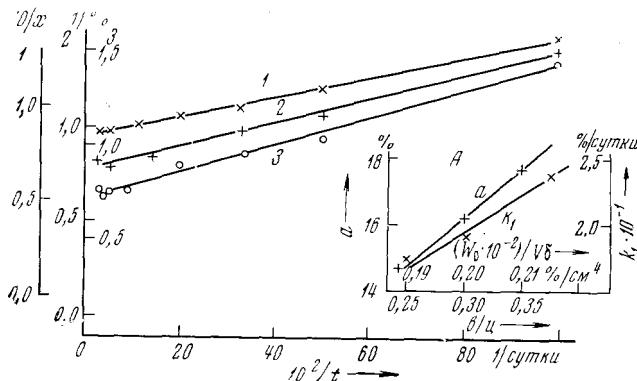


Рис. 1. Кинетика химического связывания воды (в % от веса цемента) портландцементом активность 500 кг/см<sup>2</sup>. Сплошные линии — значения  $x$ , рассчитанные по уравнению (10) для  $B/C$  0,25 (1), 0,30 (2) и 0,35 (3); точки здесь и на рис. 2 и 3 — экспериментальные значения, соответствующие этим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

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

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

$V$  — объем системы вяжущее — вода;  $\delta$  — 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) имеет 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<sup>2</sup> с удельной поверхностью 3200 см<sup>2</sup>/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° С.

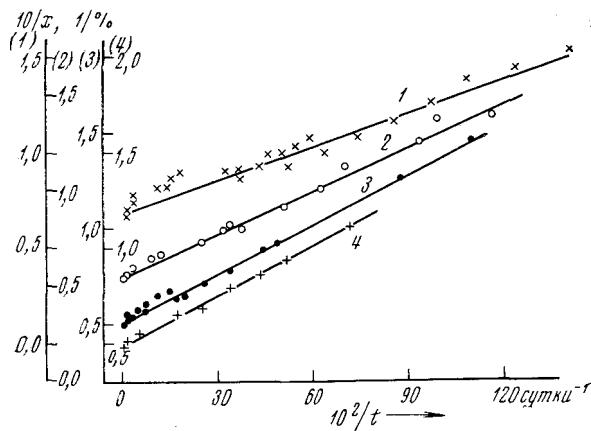


Рис. 2

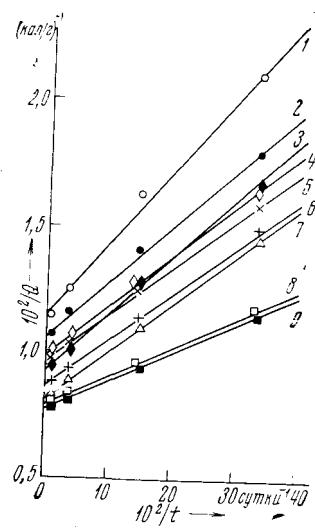


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика химического связывания воды цементом, рассчитанная по данным работы <sup>(5)</sup>. 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. Кинетика гидратации портландцементов различного минералогического состава, рассчитанная по данным <sup>(6)</sup> 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: твердеющие образцы цементного камня измельчались и сушились в ацетоне с последующим вакуумированием при 0,1 мм рт. ст. После этого навеска высушившего 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  $V = 1/\gamma + W_0$  ( $\gamma$  — удельный вес цемента), а толщина диффузионного слоя  $\delta$  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 <sup>(1, 2)</sup>, рентгенографии <sup>(3)</sup> и тепловыделения <sup>(4)</sup>. Во всех случаях получено хорошее согласие теории и эксперимента.

Поступило  
2 IX 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 F. Anderegg, D. Hubble, Proc. ASTM, **29**, 11, 554 (1929); **30**, 11, 572 (1930).
- 2 R. Bogue, W. Lerch, Ind. Eng. Chem., **26**, 837 (1934).
- 3 О. С. Волков, Л. Г. Карлова под ред., 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.