Механизм процессов гидратации и твердения системы цемент-вода и изменение её фазового состава

д.т.н., профессор
Лотов Василий Агафонович
Томский политехнический университет

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = P\Delta V + \sigma\Delta s + \mu\Delta n + \varphi\Delta q - T\Delta S$$

ΔG, ΔH, TΔS - соответственно свободная энергия, энтальпийный и энтропийный факторы системы цемент-вода;

PΔV - работа, совершаемая системой при изменении объема, или энергия, необходимая для производства этого изменения;

σΔs - работа, совершаемая системой при образовании новой поверхности, или энергия, выделяемая или поглощаемая при производстве этого изменения;

μΔn - работа, совершаемая системой или энергия, выделяемая или поглощаемая при образовании новых химических соединений и взаимопревращений количества вещества в системе, а также изменений ее фазового состава;

φΔq - работа, совершаемая системой при изменении ее электрического потенциала и количества электричества в процессе изменения ионного состава жидкой или твердой фазы, при диспергировании и образовании новой поверхности.

Действие энтальпийного фактора при образовании системы цемент-вода

− выделение теплоты смачивания - Q_c;

− Q_c инициирует протекание реакций гидролиза C_3S и гидратации минералов;

−Изменение ионного состава воды и ее кислотности

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$; $Ca^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ca(OH)_2$;

$H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$ +770 кДж/(г·ион)

Действие энтропийного фактора при образовании системы цемент-вода

− образование нанодисперсных первичных продуктов гидратации $S_{уд}$=350-450 м^2/г; $d_{ср}$=5-10 нм.

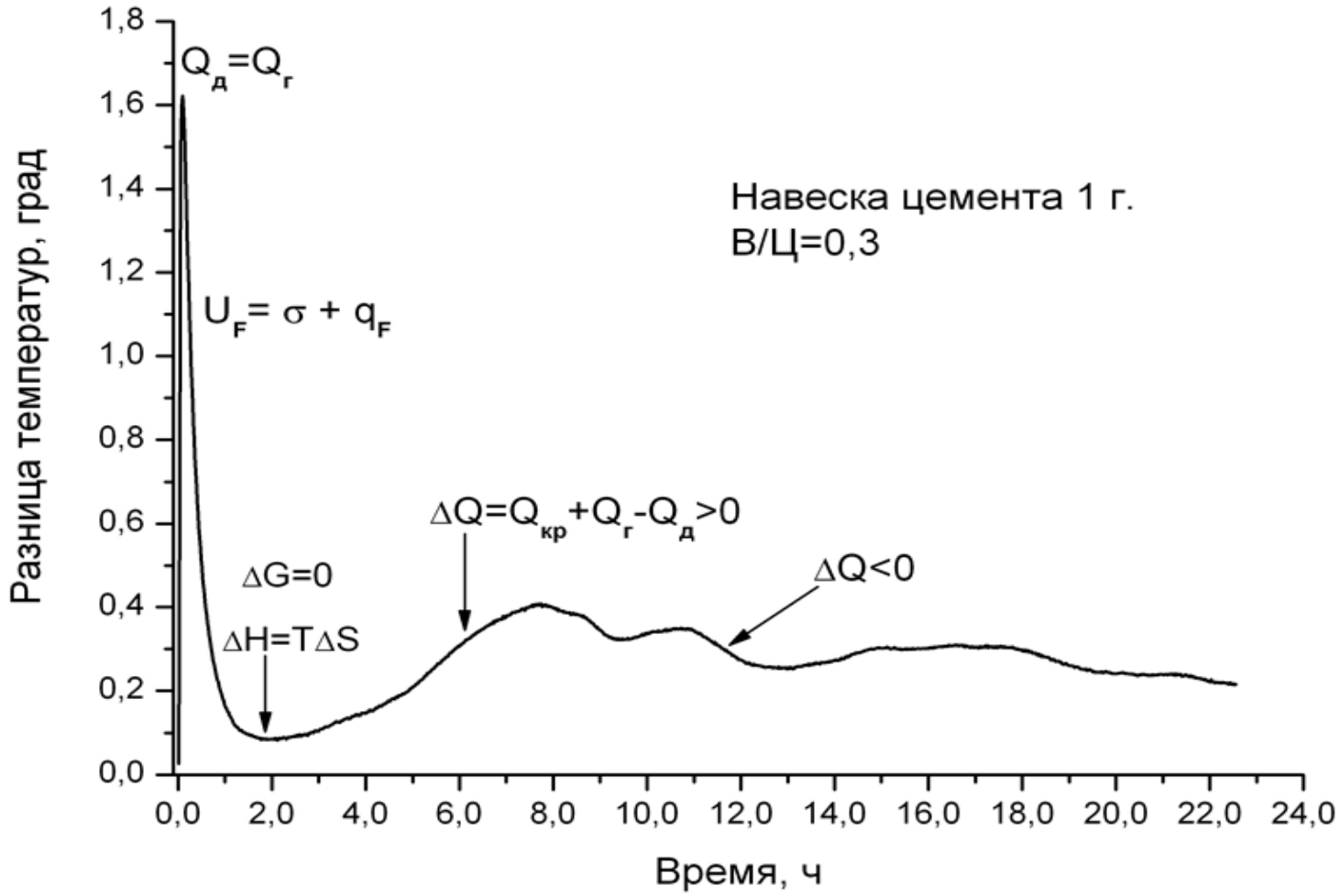
$$U_F = \sigma + q_F$$

Движущая сила процесса гидратации цемента

$$\Delta Q = Q_г + (-Q_д)$$

$Q_г$ – тепло гидратации, $Q_г > 0$;
$Q_д$ – тепло диспергирования, $Q_д < 0$;

Тепловыделение системы цемент-вода при гидратации и твердении



Периодичность процесса тепловыделения при гидратации цемента

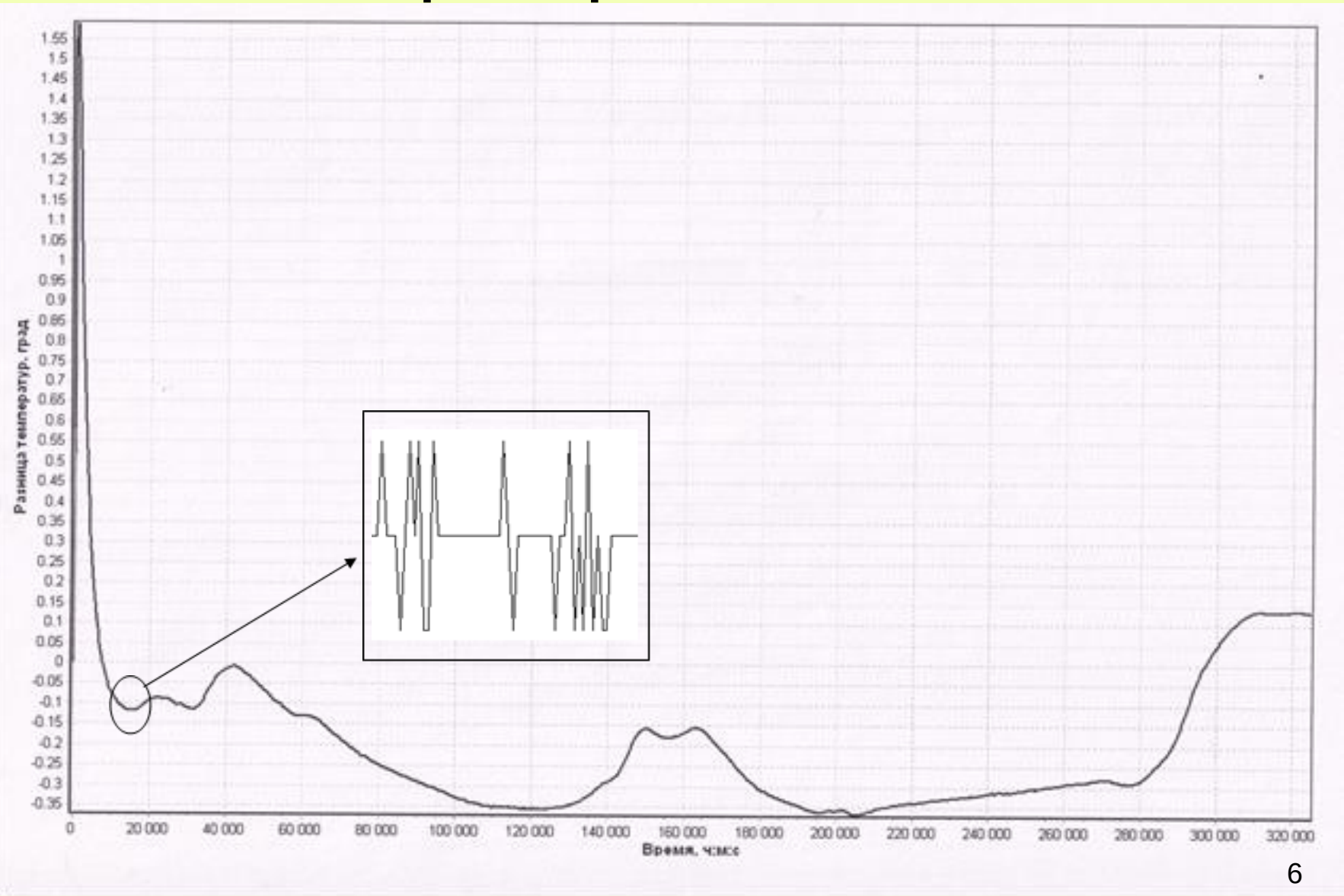
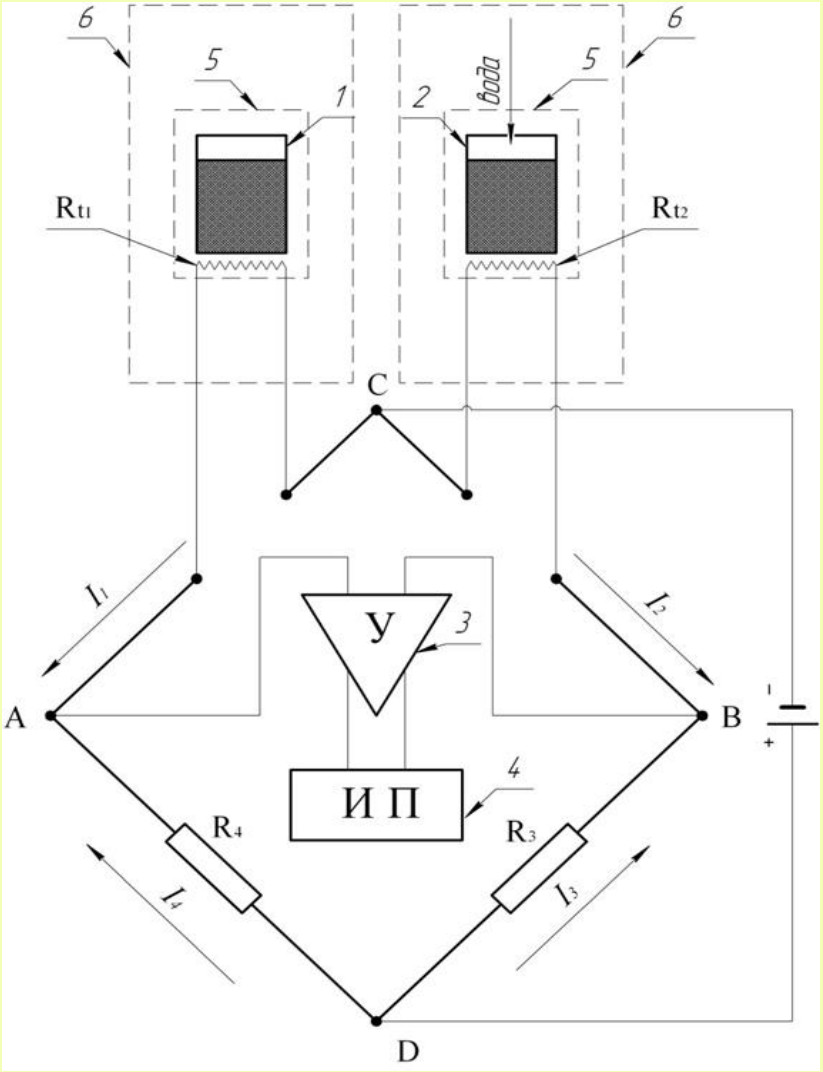


Схема дифференциального микрокалориметра



Сравнительные размеры кристаллической решетки минералов и ионов

Минерал	Размер элементарной ячейки (иона) нм	Минерал, ион	Размер элементарной ячейки (иона) нм
C_3S	0,5-0,7	CaO	0,48
C_2S	1,4-2,5	$Ca(OH)_2$	0,36-0,49
C_3A	1,5	OH^-	0,306 (диаметр)
C_4AF	0,53-1,45	H	0,106 (диаметр)
H_2O	0,27 (радиус мол.)	H^+	$1,2 \cdot 10^{-6}$

Движущая сила процессов твердения системы цемент-вода

$$\Delta К_т = К_{Т2} - К_{Т1};$$

$$Q_{кр} + Q_г >> Q_д$$

$К_{Т2}$ – объемная доля твердой фазы в гидратированном цементе;

$К_{Т1}$ – объемная доля твердой фазы в исходном слое цемента;

$Q_{кр}$ – тепло кристаллизации; $Q_{кр} > 0$;

Примеры внешних энергетических воздействий на систему цемент-вода

– дополнительное механическое диспергирование исходного цемента ($\sigma\Delta s$);
– уплотнение исходной системы цемент-вода ($P\Delta V$);
– повышение неравновесного состояния клинкерных минералов ($\mu\Delta n$);
– увеличение диэлектрической проницаемости воды и ее растворяющей способности ($\mu\Delta n+ \sigma\Delta s$);
– ускорение реакций гидролиза, приводящих к возникновению кислой водной среды ($\mu\Delta n+ \varphi\Delta q$);
– изменение ионного состава воды с помощью добавок солей, обладающих положительной или отрицательной гидратацией ионов ($\mu\Delta n+ \varphi\Delta q$);
– регулирование адсорбционных свойств гидратированной твердой фазы с помощью ПАВ ($\sigma\Delta s$);
– электрофизическое, электрохимическое, и электромагнитное воздействие на систему ($\varphi\Delta q$);
– тепловое воздействие на систему ($\mu\Delta n, T\Delta S$)

Закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем

Независимо от вида дисперсной системы или вида образующейся структуры, вида энергетического воздействия на систему, в любой момент времени, сумма объемных долей твердой, жидкой и газовой фаз системы есть величина постоянная и равна единице:

$$Кт_1 + Кж_1 + Кг_1 = Кт_2 + Кж_2 + Кг_2 = 1,$$

где $Кт_1$, $Кж_1$, $Кг_1$ – соответственно объемные доли твердой, жидкой и газовой фаз в исходном состоянии системы цемент-вода;

$Кт_2$, $Кж_2$, $Кг_2$ – объемные доли твердой, жидкой и газовой фаз в промежуточном или конечном состоянии системы.

Фазовый состав образцов в исходном состоянии

В/Ц, отн. ед.	$\rho_т$, кг/м^3	$Кт_1$	$Кж_1$	$Кг_1$
0,108	2384	0,80	0,20	-
0,112	2235	0,75	0,25	-
0,144	2086	0,70	0,30	-
0,181	1937	0,65	0,35	-
0,221	1788	0,60	0,395	0,005
0,269	1639	0,55	0,440	0,010
0,300	1490	0,50	0,447	0,053
0,320	1415	0,475	0,453	0,072

Параметры для оценки изменений структуры

Интенсивность перестройки структуры: $$n = \frac{K_{T2}}{1-K_{T2}} \Big/ \frac{K_{T1}}{1-K_{T1}}$$

Степень перестройки структуры : $$\alpha_n = \frac{n-1}{n}$$, отн.ед., или $$n = \frac{1}{1-\alpha_n}$$

Степень гидратации цемента по твёрдой фазе: $$\alpha_T = \frac{K_{T2}-K_{T1}}{K_{T1}}$$, отн.ед.

Степень гидратации цемента по жидкой фазе: $$\alpha_Г = \frac{K_{Ж1}-K_{Ж2}}{K_{Ж1}}$$, отн. ед., где

$$K_{Ж2} = (1 - K_{T2})(1 - \Delta K_T)$$, отн.ед.

Степень заполнения исходного порового пространства продуктами гидратации: $$N = \frac{K_{T2}-K_{T1}}{1-K_{T1}}$$, отн.ед.

Кинетика набора прочности системы цемент-вода

$$R_{сж} = a_1 \cdot Кт_1 - b_1 \text{ или } R_{сж} = -a_2 \cdot В/Ц + b_2,$$

где a_1,b_1 и a_2,b_2 – коэффициенты

Значения коэффициентов в уравнениях прочности

Сроки твердения, сут	a_1	b_1	b_1/a_1	a_2	b_2	b_2/a_2
3	184,0	80,8	0,439	228,4	80,4	0,352
7	202,5	88,75	0,438	255,0	89,5	0,351
28	250,0	109,0	0,436	310,0	109,0	0,352

Изменение фазового состава и свойств цементного камня

$К_{Т1}$	$К_{Т2}$	*N*	n	α_n	$\alpha_Г$	Rсж, МПа
После 3 суток твердения						
0,50	0,736	0,472	2,78	0,640	0,472	11,2
0,55	0,753	0,47	2,66	0,624	0,369	20,2
0,60	0,801	0,51	2,75	0,636	0,335	29,3
0,65	0,836	0,54	2,82	0,645	0,286	38,3
0,70	0,870	0,58	3,00	0,666	0,243	47,3
После 7 суток твердения						
0,50	0,825	0,65	4,71	0,787	0,65	12,7
0,55	0,838	0,65	4,46	0,775	0,523	22,8
0,60	0,860	0,65	4,09	0,755	0,433	32,8
0,65	0,871	0,64	3,77	0,734	0,340	42,9
0,70	0,886	0,63	0,46	0,711	0,266	53,0
После 28 суток твердения						
0,50	0,835	0,67	5,06	0,802	0,67	15,9
0,55	0,865	0,70	5,24	0,809	0,573	28,6
0,60	0,865	0,68	4,66	0,785	0,442	41,4
0,65	0,882	0,68	4,35	0,770	0,357	54,1
0,70	0,910	0,70	4,33	0,769	0,300	66,8

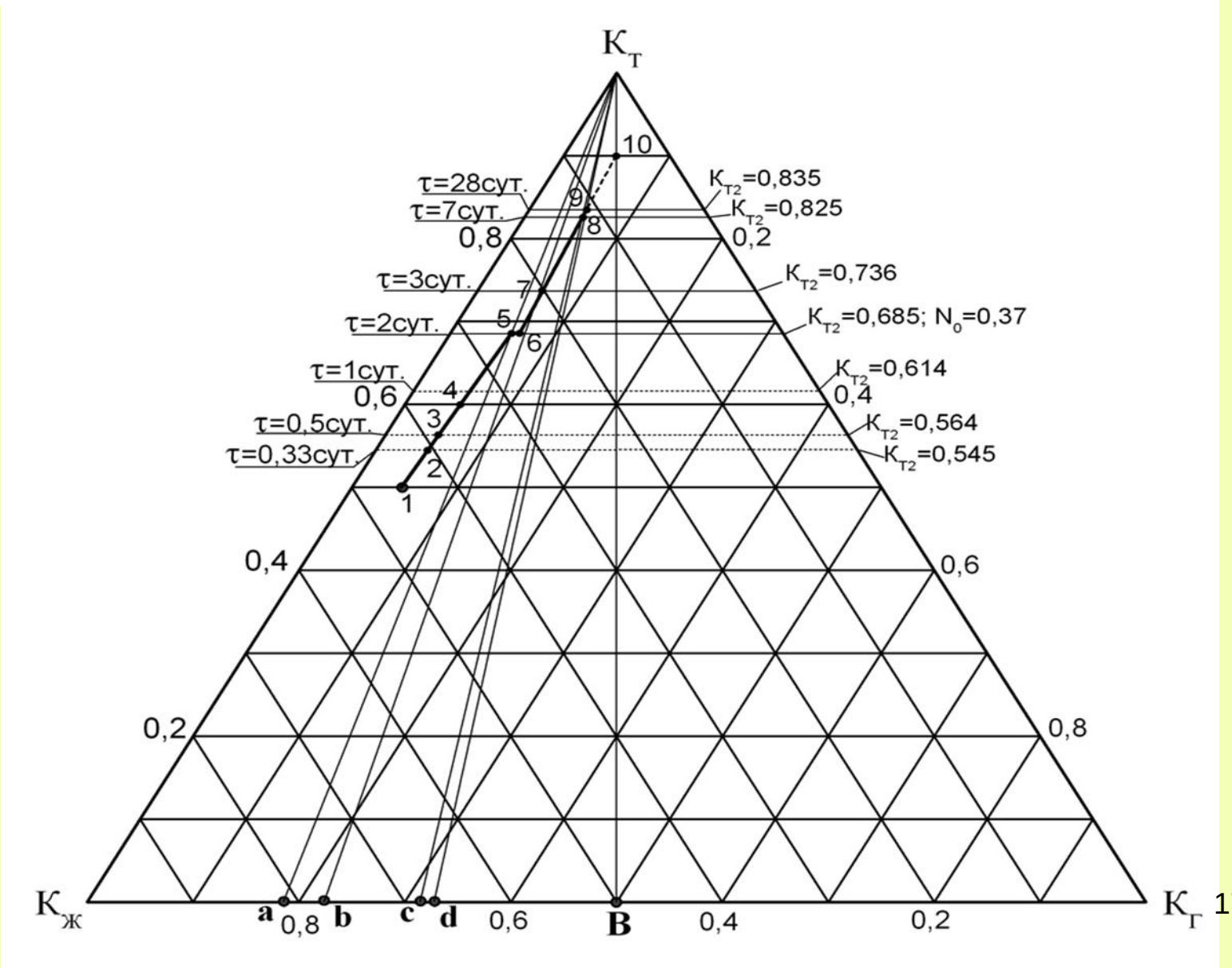
Кинетика процесса гидратации цемента

$$K\tau = \frac{\alpha_n}{1-\alpha_n}$$, но $$\alpha_n = \frac{n-1}{n}$$, следовательно, $K\cdot\tau = n - 1$ или $n = 1 + K\cdot\tau$.

Общий вид: $n = n_0 + K\cdot\tau$

$Кт_1$	Период гидратации, сутки		
	0 - 3	3 - 7	7 – 28
0,50	n = 1 + 0,590·τ	n = 1,5 + 0,457·τ	n = 4,58 + 0,017·τ
0,55	n = 1 + 0,553·τ	n = 1,32 + 0,448·τ	n = 4,17 + 0,038·τ
0,60	n = 1 + 0,583·τ	n = 1,76 + 0,334·τ	n = 3,9 + 0,027·τ
0,65	n = 1 + 0,606·τ	n = 2,00 + 0,252·τ	n = 3,6 + 0,027·τ
0,70	n = 1 + 0,790·τ	n = 2,63 + 0,118·τ	n = 2,77 + 0,052·τ

Изменение фазового состава системы цемент-вода при гидратации и твердении



Спасибо за внимание !