

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОНАПОЛНИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

Разумейчик В.С.

*Брестский государственный технический университет, Беларусь*

### ***Введение***

Современная мировая тенденция производства цементных бетонов заключается в замене обычного портландцемента цементом с высоким содержанием микронаполнителя различного происхождения. Ее обоснование вытекает, в первую очередь, из эколого-экономических соображений и не вызывает сомнений для производителей цемента. Все объясняется просто: затвердевший цементный камень содержит до 50% не до конца прогидратировавших цементных зерен, которые уже не выполняют функции вяжущего. Окруженные продуктами гидратации, они формируют в структуре цементного камня жесткий каркас, определяя тем самым прочность материала. В последнее время активно изучается вопрос о том, какой именно процент цементного порошка можно заменить гораздо более низким по стоимости микронаполнителем с сохранением основных свойств конечного материала, и какими характеристиками при этом должен обладать микронаполнитель.

Для потребителей цемента целесообразность такого подхода не всегда однозначна, что связано со свойством наполнителя существенно изменять поведение бетонной смеси уже на стадии ее приготовления, главным образом за счет перераспределения сил, возникающих между частицами твердой фазы и жидкой средой. Сам по себе микронаполняющий эффект является следствием целого ряда взаимосвязанных воздействий дисперсной составляющей на цементную систему в процессе ее гидратации, комплексный учет которых возможен только при наличии достаточно эффективного инструмента исследования.

### ***Методы исследования***

Наиболее эффективной с точки зрения материальных и временных затрат, а также достоверности получаемых кинетических закономерностей, является замена проведения натуральных экспериментов с изучаемым материалом его комплексным моделированием. Специально для имитационного моделирования и анализа структуры композиционных материалов был разработан программный комплекс ИМАСК [1]. Данный комплекс реализует оригинальную стохастическую структурно-

фазовую модель гидратирующей цементной системы, в основу которой положены принципы многочастичного представления случайной структуры полидисперсной системы и учета влияния микроструктурных неоднородностей системы на кинетику ее структурно-фазовой эволюции в процессе гидратации. Концепция стохастического структурно-фазового моделирования представлена на рис. 1.



Рис. 1. Концепция моделирования гидратирующей цементной системы

Генерация сложной трехмерной структуры полидисперсной системы осуществляется внерешеточным методом, гидратационное развитие многофазной структуры моделируется при помощи регулярного векторного клеточного автомата с континуальным множеством состояний. Реализуемая модель позволяет исследовать влияние на свойства материала отдельных выбранных параметров, полностью исключив влияние остальных, и обеспечивает воспроизводимость результатов.

### ***Исходные данные***

Для изучения влияния на кинетику гидратации цементной системы процентного содержания тонкомолотого наполнителя – кварцевого песка – была проведена серия вычислительных экспериментов при различных исходных соотношениях масс воды затворения и цементного порошка. Фазовый и гранулометрический составы исследуемого цементного порошка марки СЕМ I представлены в табл.1 и табл.2 [2].

Табл.1. Фазовый состав цементного порошка

Фаза	C3S	C2S	C3A	CA	C4AF	GYPs
Массовая доля, %	51	16	3	10	7	13

Табл.2. Гранулометрический состав цементного порошка

Диаметр, мкм	2 – 4	4 – 6	6 – 8	8 – 10	10 – 12	12 – 14	14 – 16	16 – 18	18 – 20
Массовая доля	0,162	0,136	0,125	0,075	0,095	0,064	0,056	0,053	0,044

Диаметр, мкм	20 – 22	22 – 24	24 – 26	26- 28	28 – 30	30 – 32	32 – 34	34 – 36	36 – 38
Массовая доля	0,041	0,036	0,036	0,021	0,015	0,015	0,012	0,003	0,010

Гранулометрический состав кварцевого песка был принят равным гранулометрическому составу клинкера, что обеспечивает равноценное замещение цемента наполнителем и дает возможность их совместного помола. В [3] отмечается, что использование в портландцементе с  $w/c=0,45$  до 5% наполнителя не оказывает никакого влияния на его свойства, и чем ниже водоцементное отношение, тем большая доля цемента может быть замещена наполнителем. Отталкиваясь от этого, для изучения были выбраны цементные системы с  $w/c=0,3$  и  $w/c=0,45$  с количеством наполнителя от 0 до 30% от массы цемента.

#### **Результаты вычислительных экспериментов**

В табл.3 представлены характеристики различных по количеству воды затворения и доле наполнителя цементных систем, полученные в ходе моделирования их исходной структуры. Количество воды затворения определяется водотвердым отношением  $w/s$ . Так как плотность кварцевого песка ( $2,65 \text{ г/см}^3$ ) меньше общей плотности цемента СЕМ I ( $3,04 \text{ г/см}^3$ ), объемная доля в порошке наполнителя превышает его массовую долю, а общая плотность наполненного цементного порошка и объемное водотвердое отношение оказываются меньшими по сравнению с цементом без наполнителя. Уменьшение объема воды ведет к уплотнению системы и снижению ее начальной пористости.

Из табл.3 видно, что с увеличением доли наполнителя общее количество частиц в единице объема возрастает, увеличивая площадь поверхности твердой фазы. Чем выше эта площадь (при том же объеме

новообразований), тем позднее на зернах возникнут непроницаемые оболочки (тем более завершенной будет гидратация). Более того, реальное водоцементное отношение в системе с наполнителем при практически том же количестве воды и значительно меньшем количестве цемента оказывается намного выше водотвердого – эффект своего рода «разбавления» цементной смеси, который в отсутствии наполнителя несомненно привел бы к ускорению гидратации.

Табл.3. Характеристики исходной структуры цементных систем

w/s (массе)	массовая доля наполнителя	объемная доля наполнителя	плотность порошка	w/s (объемное)	объемная доля			w/c (по массе)	количество в единице объема	
					воды	цемента	наполнителя		частиц цемента	частиц наполнителя
0,3	0	0	3,04	0,912	0,477	0,523	0	0,30	0,00725	0
0,3	0,08	0,09	3,00	0,901	0,474	0,478	0,05	0,33	0,00671	0,00058
0,3	0,2	0,22	2,95	0,886	0,470	0,412	0,12	0,38	0,00588	0,00147
0,3	0,28	0,31	2,92	0,876	0,467	0,369	0,16	0,42	0,00532	0,00207
0,45	0	0	3,04	1,368	0,578	0,422	0	0,45	0,00585	0
0,45	0,07	0,08	3,01	1,354	0,575	0,391	0,034	0,48	0,00547	0,00041
0,45	0,1	0,11	3,00	1,348	0,574	0,378	0,048	0,50	0,00531	0,00059
0,45	0,13	0,15	2,98	1,342	0,573	0,364	0,062	0,52	0,00515	0,00077
0,45	0,19	0,21	2,96	1,331	0,571	0,338	0,091	0,57	0,00482	0,00113

Однако анализ кинетики гидратации цементных систем с использованием инертного наполнителя показывает совершенно другие результаты. Степень гидратации твердой фазы ( $\alpha_{solid}$ ) будет меньше степени гидратации цемента ( $\alpha_{cement}$ ) на величину, пропорциональную доле инертного наполнителя ( $k_{filler}^V$ ):  $\alpha_{cement} - \alpha_{solid} = \alpha_{cement} \cdot k_{filler}^V$ . Даже в случае полной гидратации цемента степень гидратации твердого не превысит значения  $\alpha_{solid}^{max} = 1 - k_{filler}^V$ , т.о. чтобы получить те же характеристики гидратации, необходимо, чтобы гидратация цемента в си-

стеме с наполнителем приобрела от эффекта разбавления начальное ускорение, равное  $k_{filler}^V$ . Как видно из рис.2, ускорение гидратации цемента если и происходит, то его значение незначительно, и кривые для систем с наполнителем располагаются ниже кривой для системы без него. Более того, несмотря на значительное увеличение реального водоцементного отношения ( $w/c=0,57$ ) в системе с 19% наполнителя, по сравнению с системой без наполнителя ( $w/s=w/c=0,45$ ), гидратация цемента происходит медленнее, тогда как без наполнителя водоцементное отношение  $w/c=0,57$  определяет гораздо большую скорость.

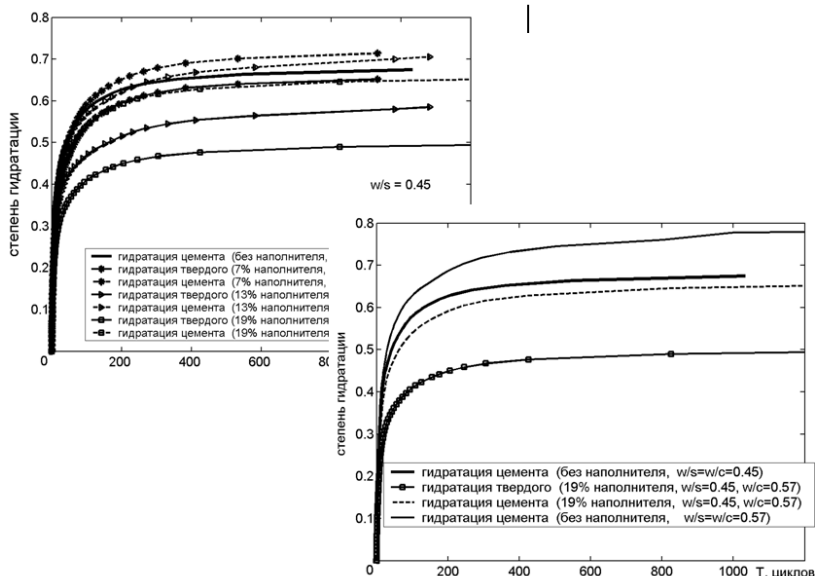


Рис.2. Кинетика гидратации цементной системы ( $w/s=0,45$ )

Снижение эффекта разбавления или его полное подавление, очевидно, связаны с тем, что обводненные зерна наполнителя, во-первых, адсорбционно связывают некоторое количество воды, уменьшая тем самым эффективное водоцементное отношение, а во-вторых, препятствуют своим размещением доступу воды к поверхности зерен. И чем больше в цементной системе наполнителя, тем выше это препятствие.

Наиболее существенными характеристиками гидратирующего цементного композита являются общая капиллярная пористость, а также доля геля, определяемая как отношение суммарного объема новообразований (включая поры геля) к общему объему пространства, доступному для их размещения (рис.3).

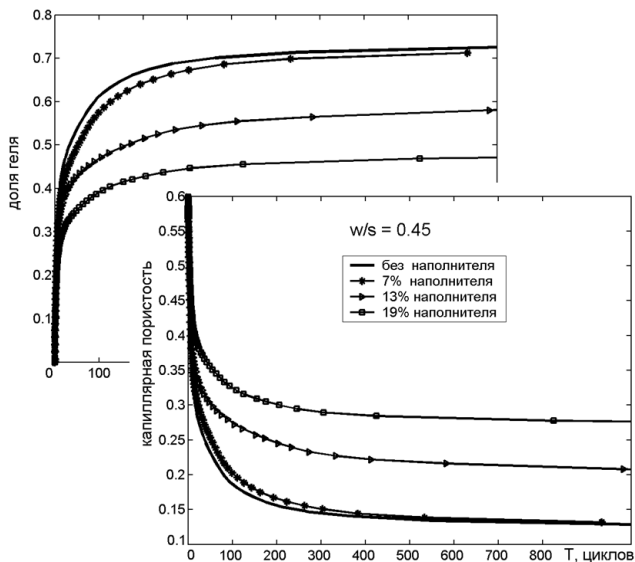


Рис.3. Кинетика увеличения доли геля и уменьшения капиллярной пористости гидратирующего материала с начальным  $w/s=0.45$

В цементных системах с изначально более низким водоцементным отношением эффект разбавления от использования наполнителя более ощутим. Но, как видно из рис.4 и рис.5, даже в системе с  $w/c=0,3$  включение инертного наполнителя, так или иначе, приводит к замедлению процесса гидратации твердой фазы.

### *Заключение*

Исследование влияния микронаполнителя на кинетику гидратации цементной системы методом структурно-фазового имитационного моделирования позволило сделать следующие выводы:

1. Замещение некоторого количества клинкерной составляющей цементного порошка инертным наполнителем приводит к снижению скорости гидратации цементного композита;
2. Использование в цементном порошке микронаполнителя в количестве до 7% практически не влияет на пористость цементного камня;
3. Увеличение содержания микронаполнителя (свыше 13%) приводит к существенному повышению капиллярной пористости материала (в 1,5 раза и более).

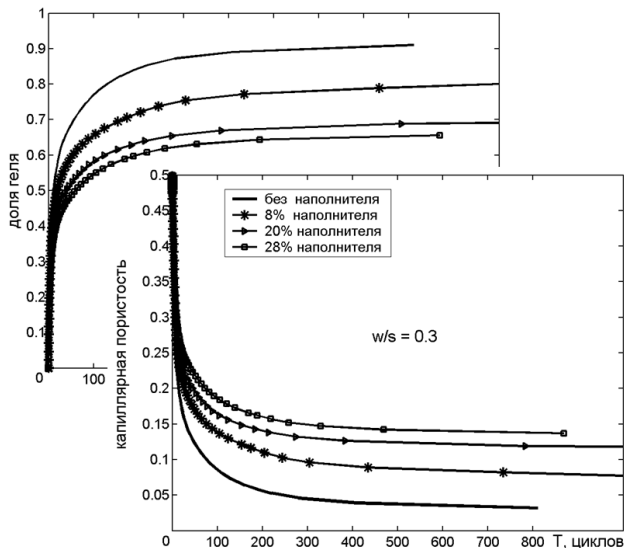


Рис.4. Кинетика увеличения доли геля и уменьшения капиллярной пористости гидратирующего материала с начальным  $w/s=0.3$

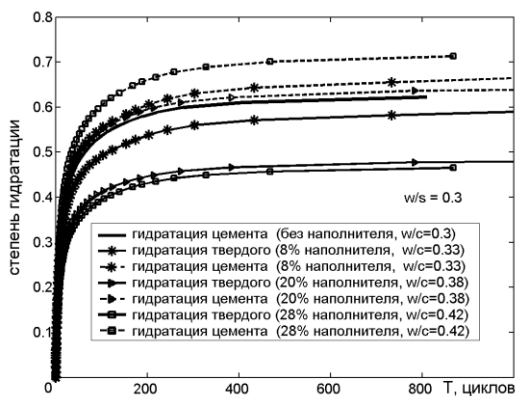


Рис.5. Кинетика гидратации цементной системы ( $w/s=0,3$ )

## Summary

**The influence of inert fine filler on the hydration kinetics of the cement composite is investigated using the software package of simulation and analysis of the composites structure. It is shown that the replacement of some cement clinker by inert filler results in reducing of hydration rate of cement composite and might cause a substantial rising of capillary porosity.**

## *Литература*

1. Разумейчик, В.С. Структурно-химическое моделирование гидратации цементного композита / В.С. Разумейчик // Вестник БрГТУ. Строительство и архитектура. – 2006. – № 1(38). – С. 18-25.

2. Филимонова, Н.В. Приложения к расчету базовых параметров обобщенной модели расширяющейся цементной системы / Н.В. Филимонова, В.В. Тур // Вестник БрГТУ. Строительство и архитектура. – 2006. – № 1 (38). – С. 23–40.

3. Bentz, D.P. Modeling the influence of limestone filler on cement hydration using CEMHYD3D / D.P.Bentz // Cement and Concrete Composites. – 2006. – Vol. 28. – P. 124–129.