

**УПРАВЛЕНИЕ КИНЕТИКОЙ ПРОЦЕССА ТВЕРДЕНИЯ
ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В ПРИСУТСТВИИ
НАНОМОДИФИКАТОРОВ**

Е.М.Чернышов, О.В.Артамонова

*Воронежский государственный архитектурно-строительный
университет*

Контекст прикладной задачи управления формированием структуры и свойствами цементного камня в условиях применения нанохимического подхода и использования средств из арсенала «нано» делает обоснованным обращение к вопросам кинетики гидратации цемента. Уместно, имея в виду [1], напомнить, что наномодифицирование требуется рассматривать одновременно как «действие», как «процесс» и как «результат». При этом «действие» выбирается из арсенала «нано» в предположении и стремлении организовать «процесс» гидратации цемента и структурообразования цементного камня с учетом желаемого «результата», оцениваемого по критериям эффективности наномодифицирования. Такими критериями принимаются энергоэффективность процесса структурообразования системы твердения цемента – E , длительность его протекания и завершения – τ , достигаемый уровень качества материала по его конструкционным и функциональным характеристикам – R .

С учетом указанного при наномодифицировании речь должна идти о решении двуединой задачи обеспечения условий эффективности наномодифицирования систем твердения цемента и структуры цементного камня. В этом смысле, с одной стороны, требуется организовать процесс по критерию E и связанному с ним критерию τ , а с другой, – по критерию R . В первом случае потребуются рассмотреть вопросы, относящиеся к существованию кинетики гидратации и твердения цемента, а во втором – к существованию взаимосвязи механики проявления конструкционных и функциональных свойств с характеристиками формируемой структуры цементного камня по его химическому, минералогическому, дисперсному, морфологическому составу.

В постановке «кинетических» вопросов потребуется исходить из того, что гидратация цемента развивается как гетерогенный механофизико-химический процесс. И поэтому целесообразно рассматривать и раскрывать пространственно-геометрическую обстановку при

гидратации зерен цемента, выделяя в связи с этим так называемые «приповерхностные» и «межзерновые» гидратационные объемы, в которых будет происходить зарождение и развитие новообразований твердой фазы. Развитие новой фазы в «межзерновых» объемах допустимо рассматривать как квазигомогенный процесс, в связи с чем формирование новообразований правомерно анализировать в трактовках эволюционного маршрута обретения твердого состояния в гомогенных системах [1]. В результате в данном случае применимым из средств арсенала «нано» здесь видится, в первую очередь, использование добавок наномодификаторов.

В целях оценки эффективности технологии наномодифицирования по критериям E и τ требуется эволюционный маршрут количественно характеризовать кинетической функцией степени гидратации цемента во времени $C_2 = f(\tau)$, скоростью гидратации $dC_2/d\tau$, энергией активации процесса гидратации E_a в причинно – следственном соотношении этих показателей с видом и характеристиками применяемого цемента, с величинами B/C – отношения, типом добавок наномодификаторов, их дозировкой ω , а также с температурными условиями T осуществления гидратации.

В двуединой задаче обеспечения эффективности технологии наномодифицирования систем твердения цемента определяющим является не только вопрос кинетики процесса, но и вопрос регулирования при этом характеристик формируемой структуры цементного камня по его дисперсному и морфологическому составу. Средством такого регулирования, важного с точки зрения критерия R , оказывается изменение дозировки нанодобавок соответствующего вида, от чего непосредственно зависит мера дифференциации «межзернового» кристаллизационного объема, в котором возникают частицы новой фазы, на «зоны кристаллизации» (явление «зонирования»). Формирование и появление таких зон оказывается следствием влияния активных наноразмерных частиц добавок на энергетическую неравновесность состояния кристаллизационного объема. В целом в проблеме наномодифицирования следует говорить о задаче размерного «зонирования» и кластеризации кристаллизационного объема продуктов гидратации цемента.

Одновременно с управляемым «зонированием» и кластеризацией принципиально важным оказывается вопрос о возможности регулирования морфологии частиц образующейся твердой фазы как за счет действия и влияния вида нанодобавок, величины их дозировок, так и за счет фактора комплексности состава добавок, когда совместно с наноразмерными частицами используются пластификаторы и

суперпластификаторы [2] и когда одновременно реализуются два механизма наномодифицирования. Первый из них связан с действием наночастиц как центров кристаллизации, а второй с действием поверхностно активных веществ как регуляторов свойств поверхности частиц цемента и формы частиц возникающих новообразований и развивающихся кристаллов в условиях избирательной адсорбции на них поверхностно-активных веществ.

Диапазон размеров кристаллов, их морфология, размещение их общего количества в межзерновом объеме должны рассматриваться в качестве целей и результатов наномодифицирования. В целом наряду с кинетическими эффектами технологии наномодифицирования структуры твердеющего цемента (оцениваются по критериям E и τ) вторым важным моментом такой технологии оказывается эффективность приемов изменения размера и формы продуктов гидратации, зонирования и кластеризации кристаллизационного объема новообразований (оценивается по критерию R).

В проведенных нами в работе экспериментальных исследованиях рассматривались возможность и эффективность использования 12-и добавок. Мониторинг указанных добавок проводился по влиянию их вида, дозировок, способов введения в цементно-водную суспензию на процессы структурообразования [3]. В экспериментах при изменении В/Ц, введении в ряд случаев суперпластификаторов (С-3 на основе лигносульфоната нафталина; GLENIUM® ACE 30 и Sika® ViscoCrete® 20HE на основе поликарбоксилатных эфиров; Sikament – FF на основе меламин сульфата) фиксировали степень гидратации во времени, кинетику набора прочности цементного камня. Исследование кинетики гидратации и прочности модифицированного цементного камня проводили в сопоставлении с эталонной цементной системой без добавок. При варьировании дозировки нанодобавок от 1 до 0,0001 % массы цемента показано, что оптимальная её величина отвечает сотым долям процента [4].

На основе мониторинга выявлена различная мера влияния изученных добавок и установлено, что наиболее эффективными из них можно считать комплексную добавку наночастиц SiO_2 в сочетании с Sika® ViscoCrete® 20HE, а также индивидуальную добавку хризотилowych или углеродных нанотрубок. Ниже приводятся экспериментальные данные по применению указанной комплексной (добавка КНД) и добавки углеродных нанотрубок фуллероидного типа марки «Nanocyl-7000» (добавка УНТ в принятом в статье обозначении) для наномодифицирования структуры цементного камня.

В опытах при получении цементного теста с $\text{В/Ц} = 0,33$

использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 (ГОСТ 31108-2003) и названные нанодобавки с дозировкой 0,01 %. Исследования параметров кинетики процесса гидратации цемента проводили в условиях термостатирования при температурах 0; 20; 40; 60 °С (соответственно, 273; 293; 313; 333 К), с продолжительностью реализации процесса в течение 1, 3, 7, 12 час. 1, 3, 7, 14, 28 сут. Фазовый состав эталонного и наномодифицированного цементного камня контролировали рентгенодифрактометрическим методом ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,541788 \text{ \AA}$, дифрактометр ARL X'TRA); обработка дифрактометрических данных осуществлялась автоматически с использованием компьютерной программы PDWin 4.0. Степень гидратации рассчитывали [5] по формуле

$$C_{\Gamma}(C_3S) = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $I_{\text{мод}}$ – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.75 \text{ \AA}$ фазы $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) образцов разного состава по видам добавки, температурным условиям и срокам гидратации цемента; I_0 – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.75 \text{ \AA}$ фазы $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) исходного цемента.

Кинетика гидратации описывались формально – кинетическим уравнением [6]:

$$C_{\Gamma} = (k\tau)^n. \quad (2)$$

где C_{Γ} – степень гидратации цемента в г/г к моменту времени τ в часах; k – константа скорости гидратации; n – показатель степени кинетического уравнения.

Опираясь на уравнение (2), для всех указанных выше условий получали изотермы степени гидратации и на их основе вычисляли $n_{\text{ср}}$. С учетом этой величины из логарифмического уравнения

$$\ln(C_{\Gamma}) = n_{\text{ср}} \cdot \ln(k_{\text{ср}}) + n_{\text{ср}} \cdot \ln(\tau) \quad (3)$$

определяли $\ln(k_{\text{ср}})$ для каждой из температур и далее рассматривали аррениусовскую зависимость $\ln k_{\text{ср}} = f(1/T)$, по которой расчетом находили эффективную энергию активации (ЭЭА) как показателя, характеризующего энергетику развития процесса гидратации в условиях применения добавок наномодификаторов структурообразования.

Для получения вывода о лимитирующих кинетической или диффузионной составляющих процесса гидратации цемента определяли температурные коэффициенты её скорости. При этом вычисление вели по правилу Вант-Гоффа с использованием полученных для разных составов кинетических зависимостей степени гидратации цемента от темпе-

ратуры.

Обобщение экспериментальных данных показывает (табл.), что в системах с наномодифицирующими добавками процесс гидратации цемента существенно ускоряется: к суточной продолжительности твердения при 20 °С (293 К) степень гидратации достигает значений не менее 70 – 75 %.

Таблица - Кинетические параметры процесса гидратации цемента, модифицированного нанодобавками (при содержании 0,01 % от массы цемента), в зависимости от температуры

Состав	Константа скорости гидратации K_{cp} при температурах твердения				n_{cp}	$E_{акт.}$, кДж/моль
	273 К	293 К	313 К	333 К		
Ц + В	17.53	25.40	27.72	31.68	0.13	173.4
Ц + В + КНД	46.53	54.19	56.71	57.19	0.08	61.7
Ц + В + УНТ	42.84	53.55	56.00	57.29	0.08	76.2

Такой результат для эталонной «бездобавочной» системы фиксируется только к 28 суткам. И таким образом, в данном примере имеет место ускорение гидратации по критерию τ почти в 30 раз.

Эффект ускоряющего действия добавок справедлив для всех вариантов составов и температурных условий гидратации, отличаясь, однако, по величине и срокам достижения предельных значений степени гидратации. Для вариантов пониженных температур (0 °С; 273 К) степень гидратации 70 – 75 % достигается к 7 сут, если применяется добавка КНД, и к 14 сут., если используется добавка УНТ. При этом в «бездобавочной» системе такая величина степени гидратации не достигается вообще. К 28-и суткам она составляет только 50 % от возможной максимальной величины.

Для вариантов повышенных температур (40 – 60 °С; 303 – 333 К) в системах с рассматриваемыми нанодобавками степень гидратации уже к продолжительности твердения 1 ч достигает 80 – 85 %; к 7 ч она составляет 90 %, а к 1-м суткам – до 95 %. Из этих данных можно сделать выводы о том, во-первых, что в присутствии нанодобавок основная часть эволюционного маршрута гидратации цемента реализуется практически в течение первого часа, а во-вторых, что гидратация цемента «нацело» может завершиться в течение уже первых суток. Эффекты такого ускорения гидратации объясняются достигаемым снижением эффективной энергии активации процесса в условиях наномодифицирования: величина эффективной энергии

активации, необходимой для «запуска» процесса, уменьшается 2.3 – 2.8 раза по сравнению с эталонной «бездобавочной» системой.

Анализируя результаты кинетических исследований, необходимо обратиться к вопросу о целесообразности сочетания фактора введения добавок наномодификаторов с температурным фактором ускорения процесса гидратации цемента. И в этой связи обсудим полученные данные о величинах температурного коэффициента скорости реакции. Прежде всего отметим, что только для эталонной «бездобавочной» системы при пониженных температурах осуществления процесса гидратации реализуется ситуация действия кинетического его контроля. Действительно, температурный коэффициент скорости реакции, вплоть до продолжительности гидратации 1 сут, имеет величину близкую к 2-м ($\alpha(T) = 1,85 - 2,25$). Но уже к продолжительности 3 сут коэффициент $\alpha(T)$ снижается до значений 1,25 и в последующем (для продолжительности 7, 14, 28 сут) остается на указанном уровне. Это свидетельствует о переходе процесса в область диффузионного контроля, что и объясняет относительно низкие (в пределе около 50 %) значения степени гидратации, фиксируемые для эталонной системы.

Применение наномодифицирующих добавок принципиально меняет кинетическую картину процесса. Он ускоряется настолько, что даже при пониженных температурах уже в первый час переходит в область смешанного (для добавки УНТ $\alpha(T) = 1,46$) и диффузионного (для добавки КНД $\alpha(T) = 1,27$) контроля. Явление перехода кинетики процесса из области кинетического контроля в диффузионную область в системах с нанодобавками наблюдается в существенно более ранние сроки, чем в эталонной системе. В совокупном действии факторов введения нанодобавок и температурных условий проявление первого фактора оказывается заметно более сильным. Поэтому применение технологий, предусматривающих подъем температуры твердения цемента свыше 30 °С, оказывается не актуальным, а более того неприемлемым. Действительно, для всех систем с добавками повышение температуры приводит к снижению коэффициента $\alpha(T)$ до значений 1,0 – 1,1, то есть к переходу процесса гидратации в область жесткого диффузионного контроля.

Выводы. Показано, что применение наномодифицирующих добавок сопровождается изменением параметров развития процесса гидратации цемента с точки зрения его кинетики и энергетики. Результат возможного сокращения времени гидратации τ оказывается следствием ускорения реакций по причине существенного понижения их эффективной энергии активации. К выбору температурных режимов в

условиях применения нанодобавок требуется подходить с учетом противоречивого совместного действия этих факторов в области повышенных температур. Напротив, в области пониженных, а возможно и отрицательных температур, применение нанодобавок представляется весьма эффективным, обеспечивающим высокий температурный коэффициент скорости реакции, характерный для развития процесса гидратации в кинетической области.

Summary

The problem of the effectiveness of the nanomodification of systems and structures of cement hardening cement paste. Implemented kinetic approach in studying the process of hydration of cement in a modification of the nanostructure of cement stone.

Литература

1. Артамонова О.В., Чернышов Е.М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 1: общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок // Строительные материалы. 2013. № 9. С. 82 – 95.
2. Третьяков Ю. Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: МГУ, 2006. 400 с.
3. Артамонова О.В., Кукина О.Б., Солохин М.А. Исследование структуры и свойств цементного камня, модифицированного комплексной нанодобавкой / Деформация и разрушение материалов. 2014. № 11. С. 18 – 22.
4. Артамонова О.В., Сергуткина О.Р., Останкова И.В., Шведова М.А. Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO₂ для цементных композитов / Конденсированные среды и межфазные границы. Том 16. № 1. 2014. С. 152 – 162.
5. Теория цемента / Под ред. А.А. Пашенко. Киев : Будівельник, 1991. 168 с.
6. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Изд-во Мир, 1983. 527 с.