

УДК 691.32+666.97

Е.А. Щеткова, Р.В. Севастьянов

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

**ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ
В СИСТЕМЕ «ВЯЖУЩЕЕ ВЕЩЕСТВО (ЦЕМЕНТ) –
ВОДА – ЗАПОЛНИТЕЛЬ» И ИХ ВЛИЯНИЕ
НА СВОЙСТВА БЕТОНА**

Систематизирована информация по процессу структуро- и фазообразования в системе «вяжущее вещество (цемент) – вода – заполнитель». Показана роль каждого компонента данной системы, особенно состав вяжущего вещества, в процессе формирования структурных параметров цементного камня и влияние каждого компонента на физико-механические свойства будущего бетона.

Ключевые слова: структуро- и фазообразование бетонов, цемент, гидросиликаты кальция, прочность бетона.

Одним из самых распространенных строительных материалов является цементный бетон, получаемый в результате затвердевания растворной смеси, состоящей из воды, заполнителя и вяжущего вещества, в качестве которого чаще всего выступает портландцемент. Структуро- и фазообразование в этой системе «вяжущее вещество (цемент) – вода – заполнитель» представляет весьма сложный физико-химический процесс. Наиболее убедительно на это указывает тот факт, что несмотря на многочисленные исследования в области химии и технологии цементов на протяжении уже более ста лет и до настоящего времени не создано единой теории твердения вяжущих веществ, а также недостаточно разработаны принципы и механизмы структуро- и фазообразования в данных системах. Хотя выявлено, что прочностные характеристики будущего бетона во многом зависят от физико-химических свойств цементной связки, при этом *в большинстве практических случаев прочность реализуется лишь на уровне 10–30 % от теоретической* [1]. При этом бетоны с хорошими эксплуатационными и прочностными характеристиками широко

применяются при монолитном строительстве, как в Пермском крае, так и в России в целом.

В связи с этим становится актуальным изучение данных процессов структуро- и фазообразования в системе «вяжущее вещество (цемент) – вода – заполнитель» как единое целое, способности этой системы к саморегуляции и влияние в итоге всех ее компонентов на физико-механические свойства будущего бетона. В данной работе была систематизирована информация по реакциям и процессам структуро- и фазообразования в цементном камневидном теле, чтобы в дальнейшем на основе моделирования кинетики данных химических процессов можно было описать возможность получения бетонов с прочностными характеристиками определенного уровня.

По современным представлениям процесс структуро- и фазообразования происходит через растворение минералов цементного клинкера, их химическое взаимодействие с водой и кристаллизацию новообразований, происходящую в зоне контакта этих веществ, а также на границе раздела данных фаз, т.е. на поверхности вяжущего вещества. Именно в этой прослойке контакта происходит образование сложных по составу кристаллогидратов с очень разнообразными формами кристаллов. В дальнейшем они срастаются, специфически распределяясь в объеме, образуя пространственную решетку, во многом определяющую будущие свойства бетона.

Таким образом, под структуро-, фазообразованием в системе «вяжущее вещество – вода – заполнитель» чаще всего подразумевается *система параметров, характеризующих в пространстве расположение элементов каркаса цементного камня и частиц заполнителей, вид и свойства контактов кристаллов и коллоидных частиц в составе каркаса, а также данные о форме, размере и количестве пор или промежутков между частицами твердой фазы* [2].

Заполнители являются очень важной составной частью бетонов, хотя в химических превращениях и взаимодействиях между минералами портландцементного клинкера и водой фактически не участвуют. Но создавая жесткий скелет, заполнители воспринимают усадочные напряжения и уменьшают усадку бетона.

Обычно в анализе системы «вяжущее вещество – вода – заполнитель» водой как химическим соединением фактически пренебре-

гают, отдавая в процессе твердения и схватывания цементного камня, а именно гидролизе и гидратации минералов, преобладающую роль химическому составу портландцементного клинкера. Фактически же вода является не только средой для прохождения данных процессов, но и сильным полярным растворителем многих органических и неорганических веществ, обеспечивая разрушение химических и межмолекулярных связей соединений вяжущего вещества и образование новых соединений – гидратов. Связав химически часть воды, гидраты, обладая меньшей растворимостью, выпадают из раствора в виде мельчайших кристаллов, а позже срastaются, переплетаясь между собой и образуя пространственную решетку. Таким образом, *вода в бетоне химически и физически связана*. В первом случае вода участвует в превращении веществ, а во втором – в технологическом обеспечении этого [3].

Стадии модификации вяжущего вещества (цемента) и составляющие цементного камня. Процесс модификации вяжущего вещества (цемента) в камневидное тело протекает стадийно. Изначально химические соединения портландцементного клинкера взаимодействуют с водой, происходят процессы растворения и образования насыщенного раствора, процессы гидролиза и присоединение воды, т.е. гидратации. Далее проходит стадия схватывания с выделением малорастворимых веществ из насыщенных растворов в виде коллоидных частиц. Происходит это вследствие того, что гидратные образования плохо растворимы по сравнению с безводными соединениями, поэтому раствор, насыщенный по отношению к соединениям исходного вяжущего вещества, является пересыщенным по отношению к новообразованиям. На следующей стадии происходит кристаллизация коллоидных частиц с образованием стабильных в данных температурно-влажностных условиях соединений, которые срastаясь и переплетаясь между собой, формируют физическую структуру цементного камня, образуя плотное тело. При этом параллельно происходит обезвоживание геля, и освобождающаяся вода взаимодействует с непрореагировавшими еще частицами вяжущего вещества, что приводит к еще большему упрочнению материала. Эти стадии образования твердого камневидного материала идут не только в данной последовательности, иногда они накладываются друг на друга.

Главная составляющая цементного камня – это гидросиликаты кальция, которые образуются при гидратации минералов портландцементного клинкера. Клинкер содержит по крайней мере четыре основных компонента: два кальциевых силиката Ca_3SiO_5 и Ca_2SiO_4 с небольшим количеством примесей и два кальциевых алюмината $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и $\text{Ca}_4(\text{Al,Fe})_4\text{O}_{10}$.

При первоначальном изучении минералогического состава цементного клинкера трем открытым в нем минералам были присвоены названия алит, белит, целит (по первым буквам латинского алфавита a, b, c). Четырехкальциевый алюмоферрит не получил отдельного названия [4].

Алит – это трехкальциевый силикат Ca_3SiO_5 . Алит имеет семь полиморфных модификаций, при этом его состав и структура иногда изменена за счет размещения в кристаллической решетке инородных ионов, особенно Mg^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+} . Данное соединение реагирует с водой относительно быстро и играет огромную роль в развитии прочности бетонов, поэтому считается наиболее важным из минералов портландцементного клинкера.

Белит – это ортосиликат кальция или двукальциевый силикат Ca_2SiO_4 . Как и алит, белит изменяет свою структуру за счет введения инородных ионов, при этом имеет пять полиморфных модификаций. Но в большей части присутствует в портландцементном клинкере в виде β -модификации (моноклинной). Ортосиликат кальция медленно реагирует с водой и поэтому в течение первых 28 сут слабо влияет на прочность бетона, но существенно увеличивает ее в более поздние сроки.

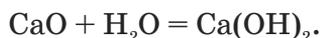
Целит – это алюминат кальция или трехкальциевый алюминат $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Очень изменчивое соединение по составу и по структуре за счет введения инородных ионов, особенно Si^{4+} , Fe^{3+} , Na^+ и K^+ . Целит имеет два полиморфа ромбической и кубической сингоний. Этот компонент портландцементного клинкера быстро реагирует с водой и может вызвать быстрое схватывание бетона за счет образования низкопрочных новообразований.

Алюмоферрит кальция – это четырехкальциевый алюмоферрит $\text{Ca}_4(\text{Al,Fe})_4\text{O}_{10}$. Состав алюмоферрита кальция значительно меняется как при изменении отношения Al к Fe, так и при размещении в структуре инородных ионов. Из-за наличия разных

примесей алюмоферрит кальция имеет различия в составе и других характеристиках, поэтому скорость взаимодействия с водой также различна, но, как правило, она высока в начальный период и является промежуточной между скоростями для алита и белита.

В клинкере обычно присутствуют в небольших количествах и несколько других компонентов в виде щелочных сульфатов и оксида кальция.

Процесс гидратации начинается уже в первые секунды после добавления в цементное вяжущее вещество воды. На этом этапе при смешивании цементного составляющего с водой в процессе гидролиза трехкальциевого силиката, а также реакции извести, содержащейся в клинкере, с водой выделяется гидроксид кальция, образуя пересыщенный раствор:



Эта реакция идет с выделением тепла: 16 ккал (67 кДж) на 1 моль, т.е. экзотермическая.

Образующийся в процессе химических реакций гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ занимает 22,2 % от массы всех новообразований, т.е. практически пятую часть плотного цементного вещества. Возможна реакция образующегося гидроксида кальция со щелочными сульфатами калия и натрия (примеси в цементном вяжущем веществе) с образованием гипса и сингенита (через 5–20 мин), а с алюминатами кальция – этtringита. Наблюдается кругооборот 15 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, т.е. воспроизводство, а затем потребление его для хода других химических реакций.

Кроме этого, образовавшийся гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ взаимодействует с углекислым CO_2 и сернистыми газами SO_3 , присутствующими в атмосфере, существенно изменяет состав кристаллизующихся фаз за счет появления в продуктах кристаллизации карбонатов (и бикарбонатов) щелочей, карбонатов кальция. Поскольку концентрация CO_2 в атмосфере превышает концентрацию SO_3 , в качестве вторичных продуктов обычно фиксируются карбонаты щелочей с переменным содержанием кристаллизационной воды. Часто эти процессы рассматривают как составную часть углекислотной коррозии бетона [5].

В течение нескольких минут после затворения цементного вяжущего вещества с водой из раствора начинают осаждаться

первые новообразования – гидроксид кальция и этtringит. Алюминат кальция быстрее всех реагирует с водой при отсутствии сульфата с образованием гидроалюмината кальция, кристаллы которого создают решетчатую структуру.

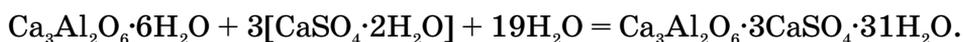
Влияние новообразований на свойства бетона. Из многих новообразований в цементном камне именно этtringит – гидросульфоалюминаты кальция состава $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ или $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – представляет большой интерес, так как образуется с увеличением объема в 1,5–3 раза по сравнению с исходным веществом – гидроалюминатом кальция состава $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Гидроалюминат кальция (гексагидроалюминат кальция) $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуется вследствие взаимодействия $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ с водой, выделяясь из него в виде осадка:



Трехкальциевый алюминат $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ является наиболее активным минералом клинкера. Тепловыделение при полной гидратации его достигает 867 кДж/кг, причем за трое суток выделяется не менее 80 % от тепла гидратации. Он схватывается очень быстро, но низкую прочность имеет продукт его твердения – этtringит.

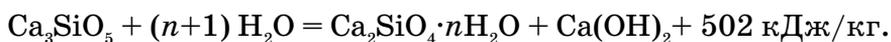
Этtringит в цементном камне может играть как конструктивную, так и деструктивную роль. Конструктивные свойства этtringита заключаются в том, что он нерастворим в воде и поры, заполненные им, в виде комплексов дендритных кристаллов, не пропускают воду, а бетон сохраняет водо- и паронепроницаемость. Деструкция цементного камня под влиянием этtringита обусловлена увеличением его объема при кристаллизации гидросульфоалюмината, что может приводить к снижению прочности и образованию микротрещин. Кроме того, образовавшийся шестиводный трехкальциевый алюминат (этtringит) вследствие раннего структурообразования приводит к уплотнению смеси, для замедления этого химического процесса в состав бетона вносят гипс $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который, взаимодействуя с гидроалюминатом, образует малорастворимый гидросульфоалюминат кальция:



В течение следующих нескольких часов (1–3) происходит связывание гидроалюмината кальция в гидросульфалюминаты, но как только израсходуется весь находящийся в растворе гипс, начинает снова выделяться чистый гидроалюминат кальция и цемент схватывается. В результате данных процессов гидратации на поверхности зерен цемента кристаллизуется эттрингит и формируется пленка, которая отличается высокой дисперсностью строения и значительной экранирующей способностью.

В первые 2 ч гидратации цемента происходит образование твердого раствора моносulfата ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и гидроалюмината кальция. Далее в процессе гидратации образуются очень мелкие гидросиликаты кальция за счет реакций гидратации алита и в дальнейшем белита. Эти реакции замедляются, а ранее образовавшиеся поры заполняются продуктами гидратации. Происходит уплотнение коагуляционной структуры цементного теста вследствие образования сольватных оболочек вокруг зерен цемента, действия ван-дер-ваальсовых сил и интенсивного флокулообразования. За счет этого обеспечиваются связанность и подвижность цементного раствора [6].

На поверхности зерен трехкальциевого и двухкальциевого силикатов происходит медленная гидратация, а затем скорость реакции у алита резко возрастает. Химическая реакция трехкальциевого силиката начинается через 2–3 ч. В соединении трехкальциевого силиката пятый ион кислорода O^{2-} связан донорно-акцепторной связью с атомом кремния Si. Поэтому в структуре алита присутствует ионная связь между $[\text{Ca}_2\text{SiO}_5]^{2-}$ и Ca^{2+} . При взаимодействии его с гидроксидом кальция и последующей гидратацией получается полимерная смешанная гидратированная соль, образование которой облегчается за счет перехода кислорода, связанного донорно-акцепторной связью, в устойчивое состояние – связь с ионом кальция. В итоге после процессов гидролиза и гидратации из раствора выделяются труднорастворимый двухкальциевый гидросиликат и гидроксид кальция:



Трехкальциевый силикат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Ca_3SiO_5) химически активен в реакции с водой. При полной гидратации выделение тепла

составляет 502 кДж/кг. Трехкальциевый силикат способен очень быстро твердеть, приобретая при этом большую прочность. Именно поэтому он ценен и его высокое содержание имеет наибольшее значение для физико-механических свойств будущего бетона.

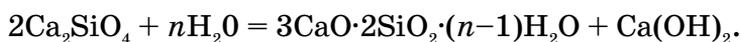
Кристаллы портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), образующегося при гидратации алита и белита, имеют форму гексагональных пластинок, прирастающих к зернам портландцементного клинкера, и фиксируются в системе, набирающей твердость и плотность, через 12 ч и до 28 сут. Образовавшийся портландит играет большую роль в формировании свойств цементного камневидного тела. Накопление в цементном камне крупнокристаллических образований гидроксида кальция (портландита), имеющих низкую прочность и легко раскалывающихся по плоскостям спайности, способствует образованию неоднородной структуры с концентраторами напряжений, что может снижать прочность цементного камня. Уменьшение концентрации ионов кальция вследствие вымывания портландита из камня, например при циклическом замораживании-оттаивании, приводит к дестабилизации высокоосновных гидратных фаз цементного камня, последующей их перекристаллизации и перерождению структуры.

Двухкальциевый силикат (белит) при взаимодействии цемента с водой подвергается гидратации по следующей реакции:



Двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$ по сравнению с предыдущими компонентами цементного клинкера менее активен. Экзотермическая реакция гидратации идет с выделением всего лишь 260 кДж/кг. В первые трое суток гидратации выделяется лишь 10 % от этого количества тепла.

Гидратация белита может происходить еще и с выделением гидроксида кальция:

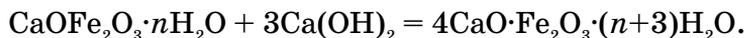


Двухкальциевый силикат твердеет очень медленно, при этом в первые месяцы эти новообразования обладают невысокой прочностью, хотя в течение следующих нескольких лет их прочность будет постоянно возрастать.

Четырехкальциевый алюмоферрит гидролитически расщепляется под действием воды с образованием шестиводного трехкальциевого алюмината и гидроферрита кальция:



Далее гидроферрит кальция взаимодействует с гидроксидом кальция, выделившимся из трехкальциевого силиката, образуя более основной гидроферрит кальция с большим содержанием CaO в минерале:



Четырехкальциевый алюмоферрит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Ca}_4(\text{Al},\text{Fe})_4\text{O}_{10}$) выделяет 419 кДж/кг при полной гидратации, причем около 20 % выделяется за первые трое суток. Он твердеет несколько быстрее, чем двухкальциевый силикат.

Образующиеся соединения гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроалюмоферритов изначально находятся в высокодисперсном, аморфном состоянии. Гидроалюминаты быстро переходят в мелкокристаллическое состояние; гидросиликаты и гидроферриты, вследствие меньшей скорости кристаллизации, длительное время сохраняют свою первоначальную структуру, а затем постепенно переходят в кристаллическое состояние, являющееся всегда более устойчивым. Завершение периода формирования структуры цементного каменного тела фиксируется в момент резкого изменения процесса структурообразования. В результате образуется рыхлый каркас в виде пористой матрицы, который вследствие возникновения пространственных связей между гидратными новообразованиями и зернами цемента постепенно заполняется продуктами гидратации. С течением времени гидросиликаты вступают во взаимодействие между собой с образованием пористого материала с большим количеством пор. Возникает каркас, заполненный кристаллами и гелеобразными гидросиликатами, имеющий уплотненную структуру большой прочности.

Заключение. При систематизации информации по реакциям и процессам структуро-, фазообразования в системе «вяжущее вещество (портландцемент) – вода – наполнитель» выяснили, что это сложный физико-химический процесс, сочетающий в себе как физическое, так и химическое взаимодействие всех его состав-

ляющих, заканчивающийся образованием твердого камневидного тела – бетона. Поэтому изучение данных процессов может помочь получать бетон с эксплуатационными и прочностными свойствами определенного уровня, что во многом определяются не только первоначальным соотношением элементов бетона и их химическим составом, но также спецификой их взаимодействия и структуры образовавшихся кристаллогидратов при взаимодействии всех компонентов системы как единое целое.

Библиографический список

1. Сахибгараев Р.Р. Управление процессами структурообразования модифицированных цементных бетонов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05. – Уфа, 2010. – 51 с.
2. Красовский П.С. Физико-химические основы формирования структуры цементных бетонов. – Хабаровск: Изд-во Дальневост. гос. ун-та путей сообщения, 2013. – 204 с.
3. Кучеренко А.А., Кучеренко Р.А. Зерно цемента – зеркало бетона // Вестник Одес. гос. акад. стр. и арх. – 2007. – № 27. – С. 193–198.
4. Химия неорганических вяжущих материалов / А.А. Суворова, Т.Д. Пришлецова, Г.Н. Сычева, Р.П. Соболев; Моск. гос. ун-т природообустройства. – М., 2007. – 57 с.
5. Лесовик В.С., Чулкова И.Л. Управление структурообразованием строительных композитов / Сибир. гос. авт.-дор. акад. – Омск, 2011. – 459 с.
6. Кучеренко А.А. Механизм отвердевания цементного камня // Вестник Одес. гос. акад. стр. и арх. – 2009. – № 33. – С. 235–242.

References

1. Sakhibgaraev R.R. Upravlenie protsessami strukturoobrazovaniya modifitsirovannykh tsementnykh betonov [Management of processes of structure formation of modified cement concrete]. Abstract of the thesis of doctor of technical sciences. Ufa, 2010. 51 p.
2. Krasovskij P.S. Fiziko-khimicheskie osnovy formirovaniya struktury tsementnykh betonov [Physico-chemical basis of structure formation of cement concrete]. Khabarovsk: Izd-vo Dal'nevostochnogo gosudarstvennogo universiteta putej soobshcheniya, 2013. 204 p.
3. Kucherenko A.A., Kucherenko R.A. Zerno tsementa – zerkalo betona [Grain cement – concrete mirror]. *Vestnik Odesskoj gosudarstvennoj akademii stroitelstva i arkhitektury*, 2007, no. 27, pp. 193–198.
4. Suvorova A.A., Prishletsova T.D., Sycheva G.N., Sobolev R.P. Khimiya neorganicheskikh vyazhushchikh materialov [Chemistry, inorganic cementitious materials]. Moskovskij gosudarstvennyj universitet prirodobustrojstva, 2007. 57 p.
5. Lesovik V.S., Chulkova I.L. Upravlenie strukturoobrazovaniem stroitelnykh kompozitov [Management structure formation building composite]. Omsk: Sibirskaya gosudarstvennaya avtomobilno-dorozhnaya akademiya, 2011. 459 p.

6. Kucherenko A.A. Mekhanizm otverdevaniya tsementnogo kamnya [The mechanism of hardening cement paste]. *Vestnik Odesskoj gosudarstvennoj akademii stroitelstva i arkhitektury*, 2009, no. 33, pp. 235–242.

Получено 6.10.2014

E. Schetkova, R. Sevastianov

**STRUKTOROFAZOOBRAZOVANIYA PROCESSES
IN THE SYSTEM "BINDERS (CEMENT) – WATER – FILLER "
AND THEIR IMPACT ON THE PROPERTIES OF CONCRETE**

Systematic information on the process of structure and phase formation in the "Binder (cement) – Water – Filler". The role of each components of this system shows, especially the composition of the binder, during the formation of the structural parameters of the cement paste and the effect of each component on the future physical-mechanical properties of the concrete.

Keywords: structure and phase formation of concrete, cement, calcium hydrosilicates, strength of concrete.

Щеткова Елена Андреевна (Пермь, Россия) – магистрант кафедры строительных конструкций и вычислительной механики, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: Elena_Schetkova@mail.ru).

Севастьянов Роман Валерьевич (Пермь, Россия) – ст. преподаватель кафедры строительных конструкций и вычислительной механики, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: R2777506@yandex.ru).

Schetkova Elena (Perm, Russian Federation) – Undergraduate Student of the Department "Building structures and computational mechanics", Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: Elena_Schetkova@mail.ru).

Sevastianov Roman (Perm, Russian Federation) – Senior Lecturer of the Department "Building structures and computational mechanics" Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: R2777506@yandex.ru).