ЛИТЕРАТУРА

1. Kurdowski W. Chemia cementy. PWN, Warszawa, 1991.
2. Aitkin P.-C. High-Performance Concrete. E&FN Spon, London, 1998. – s. 1998.
3. Nevill A.M. Properties of concrete. 4-th Ed., Longmam, 1997. – 874 p.
4. Rixom R., Mailaganam N. Chemical admixtures for Concrete. 3-th Ed. E&FN. Spon, London, 1999.
5. Zielenkiewicz W., Margas E. Theoretical fundamentals of a dynamic calorimetry. Ivanovo, 1993.- 200s.
6. Hemminger W., Höhne G. Calorimetry – fundamentals and practice. Verlag Chem., 1984. – 310 c.
7. Usherov-Marshak A.V., Sopov V.P. Kinetic and power aspects of cement containing composites properties formation. // Il cemento, 4.- 1993. – pp. 239-245
8. Usherov-Marshak A.V., Sinyakin A.G. The thermokinetic factor in cement hardening. Cement, 1997. – s. 19-21.
9. Ушеров-Маршак А.В., Коробов А.И., Синякин А.Г. Тепловыделение при твердении цементов в программируемых неизотермических условиях. // Цемент, 1992, №1. – с. 36-40.
10. Ушеров-Маршак А.В. Селективность действия химических добавок на процессы твердения цемента. // Неорганические материалы, 1999, т. 35, №12. – с. 1531-1534.
11. Ушеров-Маршак А.В., Гиль Ю.Б., Синякин А.Г. "Термобет-М" – информационная технология монолитного бетона. // Бетон и железобетон, №4, 2000. – с.2-5.
12. Usherov-Marshak A.V., Sopov V.P., Kurdowski W. Studies of capillary porosity of clinker phases during hydration.// J. of Therm. Anal. and Calor., Vol. 55, 1999. – pp. 1031-1037.
13. Ушеров-Маршак А.В., Сопов В.П. Микроструктура цементного камня. // Коллоидный журнал, 1997, т.59, №6. – с. 846-850.

УДК 691.51

Якимович В.Д.

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИИ ЦЕМЕНТА НА ЕГО СВОЙСТВА ПРИ ХРАНЕНИИ

После раскалывания клинкера в мельнице его отдельные частицы стремятся соединиться между собой в агрегаты уже на начальном этапе, в среде с минимальной влажностью и повышенной температурой, благодаря силам притяжения электрического характера, понижая тем самым свою поверхностную энергию [1]. Далее, по мере снижения температуры и в зависимости от размера образующих агрегаты частичек, а, следовательно, от радиуса капилляров между ними, в результате капиллярной конденсации происходит упрочение сил взаимодействия между частицами в агрегате и их дальнейший рост [1, 2]. Таким образом, под частичкой цемента перед смешиванием с водой мы не только имеем право, но и обязаны подразумевать агрегат – образование, состоящее из отдельных частичек или даже из отдельных меньших агрегатов.

В процессе хранения, перегрузок, транспортировки цемент оказывается в различных по своим физическим характеристикам условиях: влажности, давлении, температуре, составе паро-газовой атмосферы и др. Все эти параметры существеннейшим образом влияют на свойства цемента. Отвлекшись от прочих, остановимся на показателе влажности атмосферы, в которой хранится и транспортируется цемент.

Водяные пары в первую очередь адсорбируются на поверхности цемента, как внешней, так и внутренней [3], образующей систему пор и капилляров.

Учитывая высокую реакционную способность цемента по отношению к воде, можно предположить, что при каждом акте соприкосновения поверхности цемента и воды будет происходить их химическое взаимодействие (например, хемосорбция). Вполне вероятно, что это явление имеет место и сопровождается гидроксилированием поверхности. Но в последующем процесс будет все более ограничиваться диффузионными явлениями. Поэтому для дальнейшего протекания реакций взаимодействия цемента с водяными парами, адсорбирующимися на его поверхности, необходимо введение в действие растворного механизма [4]. Значит, до его наступления цемент может иметь некоторую естественную влажность. У разных исследователей она оценивается значениями от *0.1* % до *0.42* % [1]. Эта величина, на наш взгляд, зависит от многих факторов: условий получения цемента, его удельной поверхности, минералогического и гранулометрического состава, времени, условий и способа хранения и т.д. При этом важно главное – на определенном этапе на поверхности цемента начинается рост слоя адсорбированной влаги.

Считается [1], что вода вступает в химическое взаимодействие с цементом в том случае, когда толщина адсорбционного слоя будет около *100* монослоев, т.е. порядка 10^{-8}м, что подтверждается [1, 5] и коррелирует с данными [3], поскольку при толщине полимолекулярного слоя в $10^{-9}..10^{-8}$ м вода из слоя с особой структурой переходит к слою со свойствами объемной фазы, из двумерной жидкости, способной перемещаться лишь в плоскости поверхности частицы, переходит в обычную жидкость с тремя степенями свободы [6]. Но все это не значит, что вода слоем такой толщины должна покрыть всю поверхность частичек, составляющих цементные флокулы.

Исходя из теории Зигмонди и согласно уравнению Кельвина [7], капиллярная кондесация влаги начинается при давлениях, меньших давления насыщения, и в порах тем большего радиуса, чем выше влажность и ниже температура среды. По данным [8], капиллярная конденсация происходит в порах с характерным размером $10^{-9}..10^{-8}$ м. Как видим, эта величина того же интересующего нас порядка. Поэтому, предположив, что между частицами в цементной флокуле имеются капилляры с таким радиусом, мы, рассчитывая согласно [9], получаем, что достижение водной пленки такой толщины возможно в интервале относительной влажности воздуха *40..90* %, что соответствует существующим и возможным условиям хранения цемента.

Если идти методом аналогии, то по данным [3] при влажности, незначительно превышающей *90* %, капиллярным конденсатом начнут заполняться поры с характерным диаметром 200×10^{-9} м – *0.2* мкм.

Существенно, что рассчитанные нами критические значения влажности полностью совпадают с рекомендациями, полученными опытным путем [10].

Остается выяснить, есть ли в цементных флокулах квпилляры такого размера.

Если предположить, что эти капилляры представляют собой поры, образованные во флокуле отдельными частицами, причем структура и пористость флокул достаточно однородны, т.е. отношение объема пор к объему всей системы порядка *0.3÷0.6*, то можно принять, что радиус частиц того же порядка, что и у пор [9]. Тогда мы получим, что для образования каналов-пор размером порядка 10^{-8} м необходимы частицы с близким размером; с учетом приведенных выше данных [3] размер частиц должен находиться в интервале $2\times10^{-7}..5\times10^{-9}$м.

Ситовой анализ цементов показывает, что количество частиц размером менее 2 мкм может составлять в них *30* и более процентов [1]. Содержание частиц меньше-

го размера обычно не проверялось. Но, с другой стороны, удельная поверхность цементов, определенная по любому из методов Казени-Кармана, т.е. по воздухопроницаемости, не превышает для рядовых его марок *3.0..5.0* тыс. см^2/г, тогда как по методу БЭТ для тех же цементов величина удельной поверхности составляет до *15* тыс.см^2/г. В то же время из [1] видно, что эта же поверхность, определенная по адсорбции водяных паров, в *4..5* раз выше. Приведенные данные говорят о наличии в цементных флокулах значительной внутренней пористости, создаваемой скоплением мельчайших отдельных частиц. Ссылаясь на [1] и учитывая, что количество частиц в агрегате может составлять «многие десятки», можно сказать, что предположение о наличии в агрегате частиц с размером, близким к 10^{-8} м, становится правдоподобным.

Чтобы оценить это положение количественно, воспользуемся формулой, предложенной в [3], предположив, что форма частичек близка к шаровой:

$$d = 6 / (p \times S_{уд}),$$

где: d – средний характеристический диаметр,

p – плотность материала,

$S_{уд}$ – удельная поверхность материала.

Тогда для различных удельных поверхностей и одинаковой плотности материала получим следующие соотношения $S_{уд}$ – d : *3500* см^2/г – 5.5×10^{-6} м, *15000* см^2/г – 1.3×10^{-6} м, *40 000* см^2/г – 5×10^{-7} м, *60 000* см^2/г – 3×10^{-7} м.

Вероятность наличия частиц с размером, меньшим в *10* раз от среднего (в нашем случае 3×10^{-8} м), может составлять *10* и более процентов [3]. Кроме того, вычисляя d, мы использовали одинаковые значения плотности материала. Логично предположить, что с ростом определенной удельной поверхности плотность также будет возрастать, и что, следовательно, значительно уменьшится d.

Если же предположить, что после размола частички имеют форму, близкую к кубической, то, согласно [12], их средний статистический размер при удельной поверхности около *60 000* см^2/г будет равен 10^{-7} м.

С другой стороны, поры достаточного для капиллярной конденсации размера могут образовываться в местах контакта отдельных частиц. Рассчитаем их ориентировочный

Приняв относительную влажность воздуха равной *50* %, плотность воды *1000* и плотность твердой фазы *3100* кг/м^3, а также предположив, что на капиллярную конденсацию в местах контакта частиц приходится *25* % всей свободноадсорбированной влаги, что составит *0.1* % от массы цемента [1], то диаметр частиц, необходимый для удержания влаги в конденсированном состоянии, будет равен:

$$D = (3 \times 10^{-7} / -\ln 0.5) \sqrt{1 / 3.1 \times 0.001} = 7.74 \times 10^{-8}, \text{ м}$$

Если же изменить условия, приняв относительную влажность равной *90* %, а не *50* %, количество сконденсировавшейся у мест контакта частиц влаги соответственно *0.05* % от массы цемента, а не *0.1* %, то тогда необходимый и достаточный диаметр частиц будет 1.6×10^{-6} м.

Таким образом, в цементных флокулах вполне могут присутствовать поры с характерным размером $10^{-8}..2\times10^{-7}$ м, в которых возможна адсорбция и последующая капиллярная конденсация влаги воздуха в широком диапазоне относительной влажности, не говоря уже о возможности этого процесса в местах контакта значительно более крупных частиц.

Капиллярная конденсация благоприятствует росту и упрочнению флокул. Кроме того, оказалась объяснимой возможность при обычных значениях относительной влажности воздуха заполнения капиллярным конденсатом пор такого размера, в которых начинается срастание отдельных частиц путем обычного твердения. Причем

мы исходили из того, что химическое взаимодействие воды с поверхностью цемента начинается при толщине водного слоя около *100* монослоев, поскольку вода в слое меньшей толщины находится в сжатом при очень высоком давлении состоянии и не может перемещаться в нормальном к поверхности цемента направлении [7]. Но в капилляре вода находится уже под большим отрицательным гидростатическим давлением [3], и потому, наверное, срастание частичек во флокуле возможно в капиллярах и меньшего размера.

Естественно предположить, что капиллярная конденсация начинается у мест контакта частиц и распространяется затем на межчастичные поры доступного при данной относительной влажности размера. Соответственно и срастание частичек цемента во флокулах и флокул между собой будет происходить в такой же последовательности.

Известное в технологии старение цемента сопровождается не только снижением его активности и прочности получаемого на нем бетона, но и повышением комкуемости, снижением показателей удельной поверхности, текучести и т.д. Нам кажется, на основании приведенных рассуждений можно свысокой долей уверенности утверждать, что решающий вклад в старение цемента вносит, при прочих равных условиях, капиллярная влага, которая при критических значениях влажности способствует зарастанию капилляров внутренней пористости флокул и мест контакта отдельных, даже относительно крупных частий.

Все это приводит к изменению гранулометрии цемента, формы его частиц и агрегатов, к уменьшению как внешней, так и в первую очередь внутренней поверхности.

Кроме того, цемент переходит в качественно иное состояние. Силы связи между отдельными частичками во флокуле и флокул между собой становятся прочными, и потому отдельные сросшиеся флокулы и группы частиц нам приходится рассматривать как частички уементного камня. При этом часть внутренней поверхности исходного цемента оказывается замкнутой, не сообщающейся, либо ограниченно сообщающейся с окружающей средой. Естественно, что для разрушения таких сросшихся образований необходимы соответствующие мощные усилия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ходаков Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов.- М.: Издательство литературы по строительству, 1972.- 240с.
2. Физическая химия вяжущих материалов./Т.В.Кузнецова, И.В.Кудряшов, В.В.Тимашев.- М.:Высшая школа, 1989.-384с.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984.- 310с.
4. Чедлов-Петросян О.П. имия неорганических строительных материалов.- М.:Издательство литературы по строительству, 1971.-224с.
5. Исследование адсорбции ПАВ на цементе и составляющих его минералах / Г.М.Тарнаруцкий, Б.Э.Юдович, И.В.Кравченко// Тр. НИИЦемента.- М.: НИИЦемент, 1981.- Вып.32.- С. 74...91.
6. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона.- М.: Стройиздат, 1981.- 464с.
7. Брунауер С. Адсорбция газов и паров.- М.: Государственное издательство иностранной литературы, 1948.- 790с.
8. Ходаков Г.С., Кудрявцева Н.Л. О взаимосвязи между активностью цемента и особенностями его измельчения.// ЖПХ.- 1970.- Т.43, вып.7.- С. 1453...1457.
9. Покровский Г.И. Исследования по физике грунтов.- М.; Л.: Главная редакция строительной литературы, 1937.- 136 с.

10. Андрюшене Я.А. Новая методика по определению измерения свойств цементов при их аэрации// РЖХ.- 1983.- №13.- С. 39.
11. Табих А. Определение удельной поверхности цемента путем адсорбции газа при температуре, близкой к комнатной// 5-й Международный конгресс по химии цемента.- М.: Стройиздат., 1973.- С.94.
12. Жуков И.И. Коллоидная химия. Ч.1- Л.: Ленингр. ордена Ленина ун-т им. А.А.Жданова, 1949.-324с.