

**ПРОЦЕССЫ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИИ ЦЕМЕНТА
В ПРИСУТСТВИИ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА И СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА****В.А. Лотов, Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко, О.А. Зубкова**

Василий Агафонович Лотов (ORCID 0000-0002-7569-5973), Юрий Сергеевич Саркисов (ORCID 0000-0001-9439-1994), Николай Петрович Горленко (ORCID 0000-0002-6237-4353), Ольга Александровна Зубкова (ORCID 0000-0003-3621-3836)*

Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная 2, Томск, Российская Федерация, 634003

E-mail: valotov@tpu.ru, sarkisov@tsuab.ru, gorlen52@mail.ru, zubkova0506@mail.ru*

Методом дифференциальной микрокалориметрии изучена кинетика тепловыделения в системе «цемент – вода» в присутствии микрокремнезема и суперпластификатора. Показано, что при твердении цемента наблюдается чередование экзотермических и эндотермических эффектов тепловыделения, в основе которых лежат процессы смачивания, гидратации, диспергирования, гидролиза, кристаллизации с их попеременной активацией и затуханием в различные сроки структурообразования. Движущей силой реакций взаимодействия клинкерных минералов с водой определяется преимущественно величиной суммарного теплового эффекта гидратации и диспергирования кристаллической решетки минералов. При введении в цементную систему микрокремнезема в течение нескольких минут после затворения водой наблюдается интенсивный рост температуры, обусловленный выделением теплоты при смачивании и гидратации. При достижении состояния равновесия энтропийный фактор становится равным энтропийному, все тепло расходуется на диспергирование частиц цемента и увеличение энтропии системы. В результате температура понижается в течение 1 сут. Такое изменение температуры характерно для индукционного периода. На графиках зависимости величины тепловыделения от времени выявлено семь таких периодов за время структурообразования системы «цемент-вода-микрокремнезем» в течение 7 сут. Отмечается, что вероятной причиной диспергирования может являться также протонирование связей –Si–O–Si– и образование группировок –Si–O–H в структуре кремнезема. При введении дополнительно в систему супер-пластификатора наблюдается существенное отличие в кинетике тепловыделения в твердеющей системе. При достижении максимального значения изменения температуры, система переходит на 1 сут. в состояние равновесия, которое продолжается приблизительно 3 сут. при небольшом понижении значений температуры. Отсутствие в течение этого периода циклов «диспергирование - кристаллизация» можно объяснить адсорбционным модифицированием высокодисперсных частиц продуктов гидратации.

Ключевые слова: тепловыделение, гидратация, твердение, цемент, капиллярные поры, прочность, смачивание, диспергирование, протонирование, структура, цементный камень, калориметрия, микрокремнезем, суперпластификатор

Для цитирования:

Лотов В.А., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Зубкова О.А. Процессы тепловыделения при гидратации и твердении цемента в присутствии микрокремнезема и суперпластификатора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 79–87

For citation:

Lotov V.A., Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P., Zubkova O.A. Processes of heat release during hydration and the hardening of cement in the presence of microsilicon-earth and superplasticizers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 2. P. 79–87

PROCESSES OF HEAT RELEASE DURING HYDRATION AND THE HARDENING OF CEMENT IN THE PRESENCE OF MICROSILICON-EARTH AND SUPERPLASTICIZERS

V.A. Lotov, Yu.S. Sarkisov, N.P. Gorlenko, O.A. Zubkova

Vasily A. Lotov (ORCID 0000-0002-7569-5973), Yuri S. Sarkisov (ORCID 0000-0001-9439-1994), Nikolai P. Gorlenko (ORCID 0000-0002-6237-4353), Olga A. Zubkova (ORCID 0000-0003-3621-3836)*

Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya Sqr., 2, Tomsk, 634003, Russia

E-Mail: valotov@tpu.ru, sarkisov@tsuab.ru, gorlen52@mail.ru, zubkova0506@mail.ru*

The kinetics of heat release in the "cement – water" system in the presence of microsilicon and superplasticizer was studied by differential microcalorimetry. It is shown that during cement hardening, there is an alternation of exothermic and endothermic effects of heat release, which are based on the processes of wetting, hydration, dispersion, hydrolysis, crystallization with their alternate activation and attenuation at different periods of structure formation. The driving force of the reactions of interaction of clinker minerals with water is mainly determined by the value of the total thermal effect of hydration and dispersion of the crystal lattice of minerals. When microsilica is introduced into the cement system, an intense temperature increase is observed within a few minutes after mixing with water, due to the release of heat during wetting and hydration. When the equilibrium state is reached, the enthalpy factor becomes equal to the entropy factor, all the heat is spent on dispersing cement particles and increasing the entropy of the system. As a result, the temperature decreases within 1 day. This temperature change is typical for the induction period. On the graphs of the dependence of the heat release value on time, seven such periods were revealed during the structure formation of the "cement-water-microsilicon" system for 7 days. It is noted that the protonation of –Si–O–Si– bonds and the formation of –Si–O–H groups in the silica structure can also be a probable cause of dispersion. When an additional superplasticizer is introduced into the system, there is a significant difference in the kinetics of heat release in the hardening system. When the maximum value of the temperature change is reached, the system goes into a state of equilibrium for 1 day, which lasts for about 3 days with a slight decrease in temperature values. The absence of "dispersion - crystallization" cycles during this period can be explained by the adsorption modification of highly dispersed particles of hydration products.

Key words: heat release, hydration, hardening, cement, capillary pores, strength, wetting, dispersion, protonation, structure, cement stone, calorimetry, microsilicon, superplasticifier

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что микрокремнезем (МК) с добавкой суперпластификатора (СП) существенно повышает реакционную способность цемента, оказывает влияние на реологию, электропроводность, физико-химические и механические свойства обычных портландцементных паст, и, как следствие, приводит к повышению прочности и других эксплуатационных характеристик цементного камня и бетона на его основе [1-7]. Причины таких явлений весьма разнообразны. Так в работе [8] утверждается, что основной особенностью цементного камня с добавками МК и СП является изменение характера формирования и распределения пор в его структуре, а именно, увеличивается доля гелевых и уменьшается количество капиллярных пор при сохранении общей пористости на уровне обычного (без добавок) цементного камня. При исследовании кинетики тепловыделения в цементных

системах механизмы наблюдаемых эффектов связывают, прежде всего, с изменением степени гидратации частиц цемента [9-16], а также с изменением состава твердой фазы цементного камня и количества высокодисперсных низкоосновных гидросиликатов кальция CSH(I) [17]. При этом полученные экспериментальные результаты указывают на колебательный и периодический характер процессов тепловыделения, которые продолжаются в течение длительного времени твердения вяжущих [18, 19].

Однако механизмы рассматриваемых процессов остаются до конца не изученными, многие аспекты взаимодействия цемента с водой в присутствии микрокремнезема и суперпластификатора остаются невыясненными. Одним из эффективных методов, позволяющих расширить теоретические представления о процессах структурообразования в цементных системах, является метод дифферен-

циальной микрокалориметрии (ДМК). Следует отметить, что исследованиям кинетики тепловыделения в структурах твердения уделяют большое внимание [20-26], так как анализ экспериментальных результатов в этой области позволяет исследователям целенаправленно регулировать физико-химические и эксплуатационные свойства свойства цементного камня.

Целью настоящей работы является изучение на основе термокинетических исследований влияния микрокремнезема и поликарбоксилатного суперпластификатора на процессы гидратации и твердения цемента.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наиболее точное инструментальное измерение тепловыделения в системе «цемент – вода» можно выполнить по разности температур (Δt), возникающей между сухим (эталон) и увлажненным (проба) цементом. Такой подход к измерению Δt реализован в конструкции дифференциального микрокалориметра, принцип работы которого описан в работе [27].

Проверка влияния микрокремнезема на процессы гидратации проводилась путем смешивания цемента с 10% микрокремнезема. 1 г полученной смеси вводился в испытательную ячейку (смесь № 1), а в эталонную ячейку вводилось 1,5 г для обеспечения равенства масс обеих калориметрических ячеек (КЯ). Так как вода вводилась в испытательную ячейку в количестве 0,5 г, то водотвердое отношение равно 0,5. Температура цемента в эталонной ячейке во время эксперимента изменялась от 19 °С до 20 °С, но это изменение не оказывало влияния на Δt между КЯ, так как в измерительной ячейке (ИЯ) температура изменялась аналогично. Проверка влияния суперпластификатора на процессы гидратации проводилась путем введения в ИЯ 1% водного раствора суперпластификатора, в ячейке находилась смесь цемента с 10% микрокремнезема (смесь № 2).

При проведении исследований использовался цемент ЦЕМ1 42,5Б Топкинского цементного завода, микрокремнезем Новокузнецкого завода ферросилиция и поликарбоксилатный суперпластификатор Master Glenium ACE 430.

Технические характеристики суперпластификатора приведены в таблице.

Применяемая добавка удовлетворяет требованиям СТО 70386662-310-2014.

Микрокремнезем вводился в состав бетона в количестве 4-10% по массе. Пластификаторы вводились в количестве 0,1-1% по массе. Состав

композиций подобран экспериментально. Начальная температура материалов соответствовала $22 \pm 0,5$ °С.

Таблица

Технические данные MasterGlenium ACE 430
Table. Technical data of MasterGlenium ACE 430

| Технические данные | Величина |
|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Форма | Жидкость |
| Цвет | Светло-коричневый или коричневый |
| Плотность (при 20 °С) | $1,06 \pm 0,02$ г/см ³ |
| Сухой остаток | $29 \pm 2\%$ |
| Водородный показатель (при 20 °С), pH | $6 \pm 0,5$ |
| Содержание Cl-иона, в масс. % | $< 0,1\%$ |
| Гарантийный срок хранения | 1 год с даты изготовления |

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено графическое изменение разности температур с момента соприкосновения цемента с водой (теплота смачивания и гидратации).

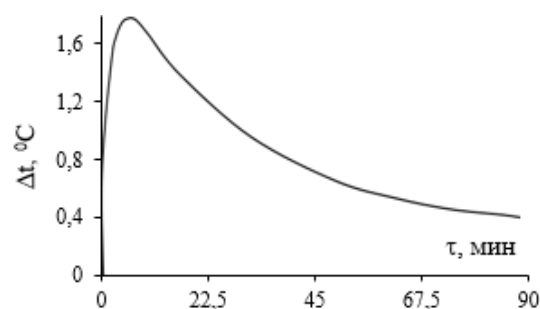


Рис. 1. Тепловыделение смеси № 1 при смачивании
Fig. 1. Heat release of mixture N 1 during wetting

Увеличение разности температур между КЯ продолжается в течение 6 мин и достигает в точке перегиба 1,75 °С, после чего наблюдается снижение температуры. Выделение тепла и повышение температуры проявляется сразу после соприкосновения смеси с водой, при котором резко снижается поверхностное натяжение твердой фазы, сопровождаемое выделением теплоты смачивания, инициирующей развитие реакций гидролиза трехкальциевого силиката (C_3S). Обменное разложение веществ водой приводит к смещению равновесия в ионном составе диссоциированных молекул воды за счет активного связывания гидроксидионов при образовании гидроксида кальция и увеличения концентрации ионов водорода (протонов). Реакции гидролиза являются своеобразным

энергетическим толчком для начала развития процессов гидратации смеси. В точке перегиба кривой тепловыделения энтальпийный фактор ΔH становится равным энтальпийному фактору $T\Delta S$, после чего энтропийный фактор становится преобладающим. Движущая сила реакций взаимодействия клинкерных минералов с водой предопределяется величиной суммарного теплового эффекта двух составляющих: теплового эффекта гидратации Q_r и теплового эффекта диспергирования кристаллической решётки минералов Q_d .

$$Q = Q_r + (-Q_d).$$

Теплота гидратации является положительной, т.к. образование связи между двумя ионами сопровождается уменьшением энтальпии (экзотермический процесс). Процесс разрушения и диспергирования кристаллической решетки, сопровождающийся разрывом связей в кристалле, всегда связан с поглощением тепла (эндотермический процесс), и величина Q_d будет отрицательной. Поэтому через 6 мин интенсивного роста температуры в системе «цемент-микрокремнезем-вода» начинают протекать процессы, связанные с поглощением тепла, превышающего тепло гидратации и смачивания. В точке перегиба кривой тепловыделения $Q_d = Q_r$, после чего кривая резко меняет свое направление, т. к. $Q_d > Q_r$. Необходимо отметить, что диспергирование частиц цемента происходит в основном за счет протонирования поверхностных слоев частиц [27]. Протоны, образующиеся при электролитическом разложении молекул воды при первичном контакте с частицами цемента и при реакции гидролиза, обладают высокой проникающей способностью, так как их размеры на несколько порядков меньше размеров кристаллической решетки клинкерных минералов. Например, кристаллическая ячейка минерала C_3S имеет размер $0,70 \times 2,51$ нм, гидроксидиона OH^- – 0,306 нм, протона H^+ – $1,75 \times 10^{-6}$ нм. Протоны, проникающие в кристаллическую решетку минералов, связываются прочной связью с электроотрицательными атомами кислорода и образуют гидроксидионы, размер которых сопоставим с размерами кристаллической решетки основных минералов, и за счет этого происходит расклинивающее разрушение поверхностного слоя частиц цемента с образованием нанодисперсных гидратированных частиц.

Графическое изменение разности температур между КЯ в течение 7 сут. представлено на рис. 2.

Расход тепла на диспергирование преобладает над теплом, выделенным при гидратации в течение 4-х ч, вплоть до достижения системой первого индукционного периода, в котором $\Delta t = 0,31$ °С.

Масштаб измерений предопределяется величиной первого максимума разности температур (тепловыделения при смачивании). Из рис. 2 следует, что через 2,5-3 ч гидратации кривая тепловыделения монотонно выполаживается. Такое изменение температуры характерно для индукционного периода, когда система «цемент – вода» находится в состоянии термодинамического равновесия ($\Delta G = 0$), а энтальпийный фактор (ΔH) в уравнении Гиббса равен энтропийному ($T\Delta S$), т. е. $\Delta H = T\Delta S$ и все тепло, которое выделяется при гидратации, расходуется на диспергирование частиц цемента и увеличение энтропии системы. Поэтому ошибочно утверждать, что в индукционном периоде процессы гидратации полностью прекращаются. Диспергирование цемента продолжается до полного заполнения продуктами гидратации свободного порового пространства, до достижения системой по М.М. Сычеву «стесненного состояния». Образовавшиеся продукты гидратации связывают практически всю свободную воду системы и образуют твердую фазу с плотностью 1,5-1,7 г/см³. Для дальнейшего самопроизвольного протекания процессов необходимо, чтобы в системе произошли физико-химические процессы перестройки образовавшейся коллоидной, коагуляционной структуры в кристаллизационную. Избыточное давление, возникающее при достижении системой стесненного состояния, провоцирует развитие процессов перехода коллоидных частиц в кристаллическое состояние с плотностью частиц твердой фазы 2,5-2,6 г/см³.

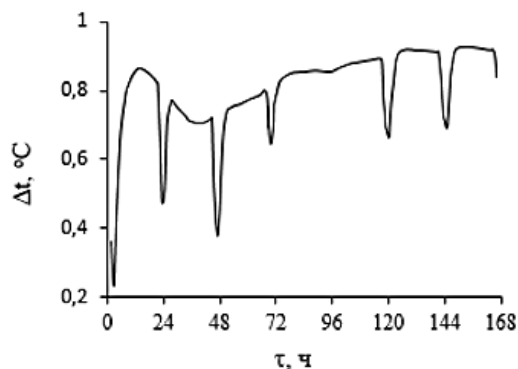


Рис. 2. Тепловыделение смеси № 1 в течение 7 сут
Fig. 2. Heat release of mixture N 1 for 7 days

Процесс кристаллизации сопровождается выделением тепла, температура между КЯ возрастает с 0,31 °С до 0,88 °С в течение 10 ч. В повышение температуры на 0,57 °С вносит свой вклад и тепло, выделяющееся при кристаллизации гидросиликатов кальция, дополнительно образовавшихся при протекании реакции пуццоланизации

между гидроксидом кальция (портландитом) и микрокремнеземом. В ходе перекристаллизации изменяется геометрическая форма частиц продуктов гидратации, повышается их плотность, появляются свободный объем и свободная вода, система за счет повышения температуры увеличивает запас тепловой энергии, необходимой для дальнейшего протекания процессов гидратации и твердения. При достижении системой разности температур $\Delta T = 0,88$ °C система вновь входит в состояние термодинамического равновесия и пребывает в таком состоянии в течение 7 ч, после чего запасенное тепло расходуется на процессы диспергирования еще не гидратированных частиц цемента. Эти процессы снижают вновь температуру между КЯ до $0,52$ °C, и через 24 ч она попадает во 2-й индукционный период, в котором развиваются физико-химические процессы, аналогичные 1-му индукционному периоду. Кристаллизация продуктов гидратации, образовавшихся к этому времени, повышает температуру материала в испытательной ячейке на $(0,8 - 0,52)$ °C = $0,28$ °C, затем, после небольшого снижения температуры, система вновь входит в состояние термодинамического равновесия ($\Delta H = T\Delta S$) на 12 ч, и запасенное тепло расходуется на диспергирование негидратированных частиц цемента, разность температур между КЯ вновь уменьшается на $(0,75 - 0,44)$ °C = $0,31$ °C. Это происходит в системе через 48 ч взаимодействия, во время пребывания ее в 3-м индукционном периоде. Накопившаяся в этом периоде новая порция продуктов гидратации кристаллизуется с выделением тепла, и разность температур между КЯ увеличивается на $(0,76 - 0,44)$ °C = $0,32$ °C, т.е. система за счет кристаллизации продуктов гидратации компенсирует тепло, затраченное перед этим на диспергирование. В 4-м индукционном периоде, совпадающем с 3-мя сут. гидратации, разность температур при диспергировании составляет $\Delta t = 0,26$ °C, при кристаллизации $\Delta t = 0,30$ °C.

Через 3,5 сут. гидратации система на высоком уровне разности температур $\Delta t = 0,88$ °C переходит в состояние термодинамического равновесия ($\Delta H = T\Delta S$), которое продолжается практически до 4,5 сут. гидратации, и после небольшого увеличения разности температур от $0,88$ °C до $0,94$ °C, через 5 сут. гидратации, в системе развиваются процессы 5-го индукционного периода: снижение разности температур при диспергировании негидратированной части зерен цемента на $\Delta t = (0,93 - 0,59)$ °C = $0,34$ °C, пребывание системы в состоянии равновесия при $\Delta t = 0,59$ °C и кристаллизация про-

дуктов диспергирования с выделением тепла и повышением до $\Delta t = 0,97$ °C, при которой система переходит в состояние равновесия ($\Delta G = 0$).

Далее следуют 6-й индукционный период, $\Delta t = 0,32$ °C (6 сут. твердения) и 7-й период, $\Delta t = 0,38$ °C (7 сут. твердения). При дальнейшем протекании процессов цикл «гидратация – диспергирование – накопление продуктов гидратации – перекристаллизация этих продуктов» повторяются многократно, с меньшей интенсивностью в течение длительного времени. Соотношение значений энтальпийного и энтропийного факторов в системе «цемент-вода» обеспечивают отрицательное значение энергии Гиббса в течение длительного времени процесса гидратации, а различные по знаку тепловые эффекты процессов объединения нанодисперсных частиц и поверхностного диспергирования зерен цемента стимулируют автоколебательное течение реакций взаимодействия клинкерных минералов с водой в последующие периоды гидратации цемента.

Реакция пуццоланизации в системе «цемент – микрокремнезем – вода» может протекать при условии, если кремнезем будет находиться в гидратированном состоянии, в виде $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Si}(\text{OH})_4$]. Процесс перехода микрокремнезема в гидратированное состояние наблюдали также с помощью метода дифференциальной микрокалориметрии. При контакте микрокремнезема с водой в течение 1 мин выделяется теплота смачивания, которая, также, как и у цемента, затрачивается на диспергирование частиц микрокремнезема (рис. 3), обладающих пористой, аморфной структурой.

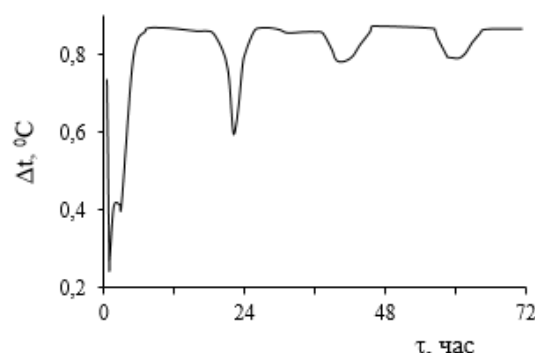


Рис. 3. Тепловыделение системы «микрокремнезем – вода» в течение 3-х сут (навеска микро-кремнезема - 0,5г, $V/T=0,5$)

Fig. 3. Heat release of the "microsilicon – water" system for 3 days (microsilicon suspension-0.5 g, $V/T=0.5$)

Вероятной причиной диспергирования является протонирование связей $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ и образование группировок $-\text{Si}-\text{O}-\text{H}$. После снижения разности температур с $0,71$ °C до $0,23$ °C ($\Delta t = 0,47$ °C)

система «микрокремнезем – вода» пребывает в индукционном периоде, где происходит накопление продуктов диспергирования, после чего разность температур увеличивается с $0,23\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $0,84\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta t = 0,61\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Увеличение температуры системы «микрокремнезем-вода» происходит за счет консолидации группировок $-\text{Si}-\text{O}-\text{H}$. При $\Delta t = 0,84\text{ }^{\circ}\text{C}$ система находится в состоянии термодинамического равновесия в течение почти 12 ч, и постоянство ее температуры ($\Delta t = 0,84\text{ }^{\circ}\text{C}$) можно объяснить протеканием процессов упорядочивания образовавшейся структуры. Через 24 ч с меньшей интенсивностью цикл диспергирование-консолидация повторяется. При дальнейшей гидратации микрокремнезема такой цикл повторяется через 36 и 60 ч при $\Delta t = 0,06\text{ }^{\circ}\text{C}$. Необходимо отметить, что в течение всего исследованного периода, кроме циклов «диспергирование-консолидация», гидратация навески с массой 0,5 г протекает при $\Delta t = 0,84\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выявленные особенности гидратации системы «микрокремнезем-вода» необходимо учитывать при проведении исследований систем с присутствием цемента и других добавок.

Результаты влияния суперпластификатора на процессы тепловыделения (смесь № 2) приведены на рис. 4.

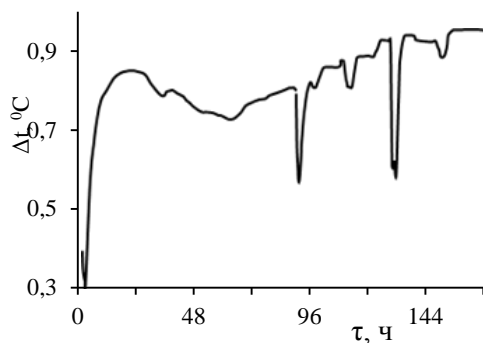


Рис. 4. Тепловыделение смеси № 2 в течение 7-ми сут.
Fig. 4. Heat release of mixture N 2 for 7 days

Сравнивая характер тепловыделения при взаимодействии смеси №1 (рис. 2) и смеси № 2 (рис. 4) с чистой водой, можно выявить существенные различия между ними, которые обусловлены следующими причинами. Суперпластификатор является поверхностно-активным веществом (ПАВ) и при добавлении в воду снижает ее поверхностное натяжение и уменьшает ее растворяющую (диспергирующую) способность. Это позволяет за счет теплоты гидратации поднять Δt в КЯ на $1,85\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего в системе в течение 3-х ч преобладают

процессы диспергирования. После индукционного периода, при кристаллизации первичных продуктов гидратации, выделенное тепло повышает разность температур между КЯ на $\Delta t = (0,87 - 0,32)\text{ }^{\circ}\text{C} = 0,55\text{ }^{\circ}\text{C}$. При достижении максимальной величины Δt , система переходит на 1 сут. в состояние равновесия, которое продолжается приблизительно до 3-х сут. при небольшом понижении значений Δt . Отсутствие в течение этого периода циклов «диспергирование – кристаллизация» можно объяснить адсорбционным модифицированием высокодисперсных частиц продуктов гидратации, препятствующим объединению и кристаллизации этих частиц. Только к 3-м сут. гидратации концентрация гидратированной твердой фазы в единице объема системы достигает критической величины (стесненное состояние) и начинают протекать сначала процессы диспергирования, не продолжительного пребывания системы в состоянии равновесия при $\Delta t = 0,67\text{ }^{\circ}\text{C}$, и затем процессы кристаллизации накопленных к этому времени продуктов гидратации. Дальнейшее развитие процессов гидратации протекает через пребывание системы в состоянии равновесия при $\Delta t = (0,84 - 0,89)\text{ }^{\circ}\text{C}$ и через 4 сут. в системе протекают слабые процессы диспергирования $\Delta t \approx 0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$ и кристаллизации $\Delta t \approx 0,06\text{ }^{\circ}\text{C}$. После завершения кристаллизации система пребывает в состоянии равновесия и через 5 сут. снова проходят процессы диспергирования $\Delta t = 0,24\text{ }^{\circ}\text{C}$, переход в состояние равновесия при $\Delta t = (0,68 - 0,70)\text{ }^{\circ}\text{C}$. После этого система входит на 1сут. в состояние равновесия, а через 6 сут. процессы гидратации протекают в равновесном состоянии системы при периодической смене ($\Delta t \approx 0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$) процессов выделения и поглощения тепла, то есть наблюдается чередование процессов диспергирования и гидратации в системе «цемент – вода» [27]. Таким образом, процессы гидратации и твердения цементного камня протекают от одного состояния равновесия к другому, от одного метастабильного состояния к другому, вплоть до обретения стабильной пространственной структуры.

На основе изложенного можно представить алгоритм процессов, протекающих в системе «цемент – микрокремнезем – вода», следующим образом: при первичном контакте смеси с водой, обладающей большим запасом свободной поверхностной энергии, избыток этой энергии выделяется в виде теплоты смачивания (рис. 1), которая вместе с теплом реакции гидролиза C_3S повышает температуру системы и увеличивает концентрацию протонов. Резкая смена направления кривой тепловыде-

ления свидетельствует о начале интенсивного протекания процессов протонирования и диспергирования частиц смеси и образования первичных высокодисперсных продуктов гидратации. Этот процесс протекает интенсивно и в индукционном периоде вплоть до наступления стесненного состояния, т. е. повышения концентрации твердой фазы в единице объема до максимального значения и появления в системе избыточного давления, провоцирующего развитие процесса кристаллизации и консолидации первичных продуктов гидратации. После завершения этих процессов, в системе возникает состояние термодинамического равновесия, при котором формируются свободный объем системы за счет увеличения плотности продуктов гидратации при кристаллизации и появление свободной воды, являющейся также продуктом кристаллизации. В таком состоянии система готова к дальнейшему развитию процессов гидратации с участием негидратированных поверхностей частиц цемента. Новые циклы процессов гидратации протекают с определенной периодичностью и содержат участки диспергирования, равновесного состояния при минимальном значении Δt , кристаллизации и равновесного состояния при максимальном значении Δt .

ВЫВОДЫ

Микрокремнезем имеет большой запас свободной поверхностной энергии, обладает высокой реакционной способностью, повышает энергетический запас системы «цемент – вода», приводит к

увеличению количества высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция при протекании реакции пуццоланизации, существенно снижает количество портландита в составе продуктов гидратации.

Особенностью влияния 1%-го раствора ПАВ (суперпластификатора) на процессы гидратации и твердения смеси цемента с микрокремнеземом является снижение поверхностного натяжения жидкой фазы, адсорбционное модифицирование первичных продуктов гидратации, протекание процессов гидратации в условиях длительного пребывания системы практически в состоянии термодинамического равновесия.

Добавление в смесь цемента с микрокремнеземом 1%-го водного раствора суперпластификатора (ПАВ) ускоряет процессы гидратации, но, вследствие адсорбционного модифицирования продуктов гидратации, замедляет протекание процессов кристаллизации продуктов гидратации после первого индукционного периода. Увеличение длительности процесса гидратации и времени протекания реакций пуццоланизации создают условия для образования в преобладающем количестве низкоосновных гидросиликатов кальция, которые обеспечивают формирование высокопрочной структуры цементного камня.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chen Y., Al-Neshawy F., Punkki J.** Investigation on the effect of entrained air on pore structure in hardened concrete using MIP. *Construct. Build. Mat.* 2021. P. 29219. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123441.
2. **Lin X., Liao B., Li J., Lu M., Pang H.** Interaction of individual meta clays with polycarboxylate (PCE) superplasticizers in cement investigated via dispersion, zeta potential and sorption measurements *J. Appl. Polymer Sci.* 2021. V. 138. N 11. P. 50012. DOI: 10.1016/j.clay.2021.106092.
3. **Al Wahedi Y., Awayes J., Bassioni G.** Influence of classical and modern superplasticisers on the chemical and rheological behaviour of oil well cement: a comparative study. *Adv. Cement.* 2012. V. 23. N 4. P. 175-184. DOI: 10.1680/adcr.2011.23.4.175.
4. **Gao R.J., Sheng Hua Lv S.H.** Effects of polycarboxylate superplasticizers on hydration and microstructure of hardened cement paste. *Adv. Mat. Res.* 2012. V. 487. P. 692-696. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.487.692.
5. **Kheir J., Hilloulin B., Loukili A., De Belie N.** Chemical shrinkage of low water to cement (W/c) ratio cem i and cem

REFERENCES

1. **Chen Y., Al-Neshawy F., Punkki J.** Investigation on the effect of entrained air on pore structure in hardened concrete using MIP. *Construct. Build. Mat.* 2021. P. 29219. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123441.
2. **Lin X., Liao B., Li J., Lu M., Pang H.** Interaction of individual meta clays with polycarboxylate (PCE) superplasticizers in cement investigated via dispersion, zeta potential and sorption measurements *J. Appl. Polymer Sci.* 2021. V. 138. N 11. P. 50012. DOI: 10.1016/j.clay.2021.106092.
3. **Al Wahedi Y., Awayes J., Bassioni G.** Influence of classical and modern superplasticisers on the chemical and rheological behaviour of oil well cement: a comparative study. *Adv. Cement.* 2012. V. 23. N 4. P. 175-184. DOI: 10.1680/adcr.2011.23.4.175.
4. **Gao R.J., Sheng Hua Lv S.H.** Effects of polycarboxylate superplasticizers on hydration and microstructure of hardened cement paste. *Adv. Mat. Res.* 2012. V. 487. P. 692-696. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.487.692.
5. **Kheir J., Hilloulin B., Loukili A., De Belie N.** Chemical shrinkage of low water to cement (W/c) ratio cem i and cem

- iii cement pastes incorporating silica fume and filler. *Materials*. 2021. V. 14. N 5. P. 1-13 DOI: 10.3390/ma14051164.
6. **Тkach E.V., Temirkanov R.I., Tkach S.A.** Comprehensive study of modified concrete based on activated microsilicon together with micro-reinforcing fiber to improve performance. *Bull. Tomsk Polytech. Univ. Geo Assets Eng.* 2021. V. 332. N 5. P. 215-226. DOI: 10.18799/24131830/2021/03/3115.
 7. **Флориан-Вивиан И., Прадото Р., Моини М., Кожухова М.И., Потапов В.В., Соболев К.Г.** Влияние наночастиц SiO₂ на свойства цементных материалов. *Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2018. Т. 11. С. 6-16. DOI: 10.12737/article_5bf7e352d68e96.02791207.
 8. **Каприелов С.С., Штейнфельд А.В., Кривобородов Ю.Р.** Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона. *Бетон и железобетон*. 1992. № 7. С. 4-5.
 9. **Huo J.H., Yu B.S., Peng Z.G., Wu Z.S., Zhang L.H.** Thermal control effects and mechanism of slag and fly ash on heat development of cement slurry used in hydrate formation. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2021. V. 91. P. 103967. DOI: 10.1016/j.jngse.2021.103967.
 10. **Li G., Fang Y., Shao Y., Guo Y., Ma X.** Study on the effect of mineral powder and fly ash on cement hydration heat. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2021. V. 692. N 4. P. 042067. DOI: 10.1088/1755-1315/692/4/042067.
 11. **Li W., Ma S., Hu Y., Yu J.** The properties and hydration of portland cement containing calcium sulfoaluminate cement. *Ceramics Silikaty*. 2018. V. 62. N 4. P. 1-10. DOI: 10.13168/cs.2018.0032.
 12. **Stark J.** Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. *Cement Concrete Res.* 2011. V. 41. P. 666-678. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.03.028.
 13. **Thomas J.J.** A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. *J. Am. Ceramic Soc.* 2007. V. 90. N 10. P. 3282-3288. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01858.x.
 14. **Филимонова О.Н., Енютина М.В., Хвостов А.А., Рязских В.И.** Моделирование процесса деструкции частиц цемента в начальной стадии гидратации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 138-142. DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5986.
 15. **Juilland P., Galussi E., Flatt R., Scrivener K.** Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. *Cement Concrete Res.* 2010. V. 40. P. 831-844. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.01.012.
 16. **Поляков И.В., Степанова Е.А., Баранников М.В.** Добавки для тяжелого бетона на основе техногенных отходов химических производств. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 104-109. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6330.
 17. **Вовк А.И.** Гидратация C₃S и структура C-S-H-фазы: новые подходы, гипотезы и данные. *Цемент и его применение*. 2012. № 3. С. 89-92.
 18. **Lotov V.A., Gorlenko N.P., Sarkisov S.Yu., Shepelenko T.S.** Hydration and Curing Cycles. *Internat. Conf. Industrial and Civil Construction. LNCE*. 2021. V. 147. P. 28-35. DOI: 10.1007/978-3-030-68984-1.
 - iii cement pastes incorporating silica fume and filler. *Materials*. 2021. V. 14. N 5. P. 1-13 DOI: 10.3390/ma14051164.
 6. **Тkach E.V., Temirkanov R.I., Tkach S.A.** Comprehensive study of modified concrete based on activated microsilicon together with micro-reinforcing fiber to improve performance. *Bull. Tomsk Polytech. Univ. Geo Assets Eng.* 2021. V. 332. N 5. P. 215-226. DOI: 10.18799/24131830/2021/03/3115.
 7. **Flores-Vivian I., Pradoto R., Moini M., Kozhukhova M.I., Potapov V.V., Sobolev K.G.** The effect of SiO₂ nanoparticles on performance of cement-based materials. *Vestn. BGTU im. V.G. Shukhov*. 2018. V. 11. P. 6-16 (in Russian). DOI: 10.12737/article_5bf7e352d68e96.027912079.
 8. **Kapriyelov S.S., Shteynfel'd A.V., Krivoborodov Yu.R.** Influence of the structure of cement stone with microsilica and superplasticizer additives on the properties of concrete. *Beton Zhelezobeton*. 1992. N 7. P. 4-5 (in Russian).
 9. **Huo J.H., Yu B.S., Peng Z.G., Wu Z.S., Zhang L.H.** Thermal control effects and mechanism of slag and fly ash on heat development of cement slurry used in hydrate formation. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2021. V. 91. P. 103967. DOI: 10.1016/j.jngse.2021.103967.
 10. **Li G., Fang Y., Shao Y., Guo Y., Ma X.** Study on the effect of mineral powder and fly ash on cement hydration heat. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2021. V. 692. N 4. P. 042067. DOI: 10.1088/1755-1315/692/4/042067.
 11. **Li W., Ma S., Hu Y., Yu J.** The properties and hydration of portland cement containing calcium sulfoaluminate cement. *Ceramics Silikaty*. 2018. V. 62. N 4. P. 1-10. DOI: 10.13168/cs.2018.0032.
 12. **Stark J.** Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. *Cement Concrete Res.* 2011. V. 41. P. 666-678. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.03.028.
 13. **Thomas J.J.** A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. *J. Am. Ceramic Soc.* 2007. V. 90. N 10. P. 3282-3288. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01858.x.
 14. **Filimonova O.N., Enyutina M.V., Hvosstov A.A., Ryazhskikh V.I.** Modeling of the process of destruction of cement particles in the initial stage of hydration. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 11. P. 138-142 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.59866.
 15. **Juilland P., Galussi E., Flatt R., Scrivener K.** Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. *Cement Concrete Res.* 2010. V. 40. P. 831-844. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.01.012.
 16. **Polyakov I.V., Stepanova E.A., Barannikov M.V.** Additives for heavy concrete based on man-made waste from chemical industries. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 4. P. 104-109 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6330.
 17. **Vovk A.I.** C₃S hydration and C-S-H-phase structure: new approaches, hypotheses and data. *Tsement Ego Prim.* 2012. N 3. P. 89-92 (in Russian).
 18. **Lotov V.A., Gorlenko N.P., Sarkisov S.Yu., Shepelenko T.S.** Hydration and Curing Cycles. *Internat. Conf. Industrial and Civil Construction. LNCE*. 2021. V. 147. P. 28-35. DOI: 10.1007/978-3-030-68984-1.

19. **Лотов В.А.** Периодичность процессов гидратации и твердения цемента. *Строит. материалы*. 2018. № 7. С. 55-59. DOI: 10.31659/0585-430X-2018-761-7-55-59.
20. **Huo J.H., Yu B.S., Peng Z.G., Wu Z.S., Zhang L.H.** Thermal control effects and mechanism of slag and fly ash on heat development of cement slurry used in hydrate formation. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2021. V. 91. P. 103967. DOI: 10.1016/j.jngse.2021.103967.
21. **Wang D.H., Yao X., Yang T., Feng Y.T., Chen Y.** Controlling the early-age hydration heat release of cement paste for deep-water oil well cementing: A new composite designing approach. *Construct. Build. Mat.* 2021. V. 285. P. 122949. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122949.
22. **Yan Y., Wang R., Liu J., Tang J., Scrivener K.L.** Effect of a liquid-type temperature rise inhibitor on cement hydration. *Cement Concrete Res.* 2021. V. 140. P. 106286. DOI: 10.1007/s10706-015-9892-6.
23. **Nocuń-Wczelik W., Stolarska K.** Calorimetry in the studies of by-pass cement kiln dust as an additive to the calcium aluminate cement. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. V. 138. P. 4561-4569. DOI: 10.1007/s10973-019-08913-2.13.
24. **Nocuń-Wczelik W.** Differential calorimetry as a tool in the studies of cement hydration kinetics with sulphate and nitrate solutions. *J. Therm. Anal. Calor.* 2017. V. 130. P. 249-259. DOI: 10.1007/s10973-017-6378-1.
25. **Ушеров-Маршак А.В., Сопов В.П.** Изотермическая калориметрия: стандартный метод изучения кинетики гидратации цемента. *Цемент и его применение*. 2009. № 5. С. 106-107.
26. **Сердюкова А.А., Рахимбаев И.Ш.** Влияние водоцементного отношения на кинетику тепловыделения цементов. *Цемент и его применение*. 2012. № 3. С. 123-130.
27. **Лотов В.А., Сударев Е.А., Иванов Ю.А.** Тепловыделение в системе цемент–вода при гидратации и твердении. *Строит. материалы*. 2011. Т. 683. № 11. С. 35-37.
19. **Lotov V.A.** The frequency of the processes of hydration and hardening of cement. *Stroitel. Mater.* 2018. N 7. P. 55-59 (in Russian). DOI: 10.31659/0585-430X-2018-761-7-55-59.
20. **Huo J.H., Yu B.S., Peng Z.G., Wu Z.S., Zhang L.H.** Thermal control effects and mechanism of slag and fly ash on heat development of cement slurry used in hydrate formation. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2021. V. 91. P. 103967. DOI: 10.1016/j.jngse.2021.103967.
21. **Wang D.H., Yao X., Yang T., Feng Y.T., Chen Y.** Controlling the early-age hydration heat release of cement paste for deep-water oil well cementing: A new composite designing approach. *Construct. Build. Mat.* 2021. V. 285. P. 122949. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122949.
22. **Yan Y., Wang R., Liu J., Tang J., Scrivener K.L.** Effect of a liquid-type temperature rise inhibitor on cement hydration. *Cement Concrete Res.* 2021. V. 140. P. 106286. DOI: 10.1007/s10706-015-9892-6.
23. **Nocuń-Wczelik W., Stolarska K.** Calorimetry in the studies of by-pass cement kiln dust as an additive to the calcium aluminate cement. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. V. 138. P. 4561-4569. DOI: 10.1007/s10973-019-08913-2.13.
24. **Nocuń-Wczelik W.** Differential calorimetry as a tool in the studies of cement hydration kinetics with sulphate and nitrate solutions. *J. Therm. Anal. Calor.* 2017. V. 130. P. 249-259. DOI: 10.1007/s10973-017-6378-1.
25. **Usherov-Marshak A.V., Sopov V.P.** Isothermal calorimetry: a standard method for studying the kinetics of cement hydration. *Tsement Ego Primen.* 2009. N 5. P. 106-107 (in Russian).
26. **Serdyukova A.A., Rakhimbaev I.Sh.** The influence of the water-cement ratio on the kinetics of heat release of cements. *Tsement Ego Primen.* 2012. N 3. P. 123-130 (in Russian).
27. **Lotov V.A., Sudarev E.A., Ivanov Yu.A.** Heat release in the cement–water system during hydration and hardening. *Stroitel. Mater.* 2011. V. 683. N 11. P. 35-37 (in Russian).

Поступила в редакцию 23.08.2021
Принята к опубликованию 15.12.2021

Received 23.08.2021
Accepted 15.12.2021