УДК 691.542:620.18

DOI: 10.31675/1607-1859-2018-20-2-171-185

А.И. ГНЫРЯ, Ю.А. АБЗАЕВ, С.В. КОРОБКОВ, К.С. ГАУСС, Томский государственный архитектурно-строительный университет

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ТВЕРДЕНИЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ^{*}

В статье представлены результаты исследования фаз в цементном камне методом Ритвельда на стадии твердения в интервале 0–67 ч при температуре 40, 50, 70 °С. Было установлено, что к основным фазам исследуемого цементного камня относятся Tobermorite, Deliate, $mCanH_2O_{10}Si_2$, где m = 5 или 3, а n = 3 или 1.

Содержание фаз было оценено по вкладу расчетных интенсивностей отдельных фаз в интегральную, которая, в свою очередь, сравнивалась с экспериментальной дифрактограммой. Были оценены также массовые доли решеток фаз. Время, а также температура изотермического твердения оказывают существенное влияние на структурирование цементного камня.

Ключевые слова: цементный камень; метод Ритвельда; параметры решетки; кристаллическое строение; количественный фазовый анализ.

Для цитирования: Гныря А.И., Абзаев Ю.А., Коробков С.В., Гаусс К.С. Влияние времени и температуры твердения на структурообразование цементного камня // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20. № 2. С. 171–185.

A.I. GNYRYA, YU.A. ABZAEV, S.V. KOROBKOV, K.S. GAUSS, Tomsk State University of Architecture and Building

CEMENT BRICK STRUCTURE FORMATION DEPENDING ON HARDENING TIME AND TEMPERATURE

Purpose: The aim of this paper is to explore the structural conditions of cement brick using the Rietveld refinement at various isothermal hardening. Investigations include the qualitative phase analysis, phase redistribution depending on hardening time and temperature, and identification of lattice parameters and phase composition of cement brick. Design/methodology/approach: Due to a multidemensional process of concrete hardening and individual operating capabilities, it is expedient to study the hydration process, structure and phase composition depending on isothermal hardening of cement brick. As a result, mechanisms of a quick achievement of strength properties, age-induced critical damages, and lifetime of concrete products are identified. It is found that at a hardening stage these factors are more intensive. The grade CEM I 42.5B Portalnd cement without mineral additives was investigated. Cement paste was heated up to the initial isothermal temperature of 40, 50 and 70 °C respectively for 6, 6 and 9 h. The X-ray diffraction analysis was carried out by DRON-4-07 diffractometer which was adapted to a digital signal processing. Measurements were conducted using copper radiation (K_{α}) and Bragg-Brentano X-ray optical scheme. Specifications for the DRON-4-07 included 0.020 scanning step; 16-81° range for angles to be scanned; 30 kV voltage; and 25 mA current. Phase composition was investigated in a hardening cement brick in accordance with the accepted mode of thermal specimen treatment. 40, 50 and 70 °C heating lasted for 0, 3, 6, 19, 30, 43, 54, 67; 0, 3, 6, 19, 30, 43 and 0, 3, 17, 27, 41, 51 hours, respectively. The

© Гныря А.И., Абзаев Ю.А., Коробков С.В., Гаусс К.С., 2018

^{*} Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках выполнения проекта № 18-08-01025.

quantitative phase analysis with the Rieteveld method identified the contribution of certain mineral lattices to the integral X-ray intensity. A non-linear least-square method was used to evaluate the difference between the integral and experimental X-ray intensities depending on various profile, structure and phase composition of lattices. The energy of major tobermorite and deliate phases was obtained using ab initio calculations. Research findings: The quantitative phase analysis for 40 °C hardening shows that tobermorite, deliate and O₂₀Si₄Ca₇ phases predominate in cement brick during 3 h hardening and further. Within 3-30 h hardening time, the amount of afwillite phase grows, and considerably decreases with time. After 67 h hardening, tobermorite, deliate, reinhardbraunsite and Ca5H2O10Si2 phases predominate, while afwillite phase is unstable. At 50 °C hardening, tobermorite, deliate, afwillite are major phases at the in initial stage. The amount of tobermorite, deliate, Ca5H2O10Si2 phases increases. The initial amount of $Ca_5H_2O_{10}Si_2$ phase decreases with time, and redistributes into $Ca_5H_2O_{10}Si_2$ phase. After 54 h hardening the amount of calcium hydroxide grows. Afwillite phase predominates at 70 °C hardening. Its amount is high prior to isothermal heating and non-uniform in cement paste. Further this amount decreases down to 26.76 %, while the amount of tobermorite, deliate, Ca₅H₂O₁₀Si₂ phases increases up to 20.33 %. The quantitative phase analysis with the Rieteveld method and experimental results indicate that the hardening time and temperature have a great effect on the content of hydrated silicates in the cement brick. It is shown that tobermorite, deliate and Ca5H2O10Si2 phases are major. Hydrated silicates, tobermorite and deliate appear at a saturation stage which is supported by results on the phase energies. Practical implications: Research results can be used for the improvement of existing technologies and the development of new ones concerning the time reduction of strength generation of different-type concretes applied in Siberia, the Extreme North, and the Arctic region. Originality/value: The obtained results will allow identifying a set of structural parameters and conditions for a quick achievement of the appropriate structural and mechanical properties of concretes. A multilevel investigation of different types of concrete with various Portland cement compositions is rather new. Theoretical rules on general laws of strength generation will underlie the scientific solutions on the production of products recommended for applications in Siberia, the Extreme North, and the Arctic region.

Keywords: cement brick; Rietveld method; lattice parameters; crystal structure; quantitative phase analysis.

For citation: Gnyrya A.I., Abzaev Yu.A., Korobkov S.V., Gauss K.S. Vliyanie vremeni i temperatury tverdeniya na strukturoobrazovanie tsementnogo kamnya [Cement brick structure formation depending on hardening time and temperature]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2018. V. 20. No. 2. Pp. 171–185. (rus)

Введение

Значительные объемы строительно-монтажных работ, особенно в быстроразвивающихся районах России, предъявляют повышенные требования к строительным материалам, ведущее место среди которых по-прежнему занимают бетон и железобетон. Однако производство его весьма длительно, трудоемко и дорого. Для того чтобы в сложившейся обстановке обеспечить высокие темпы строительства, перед строителями и учеными стоят задачи по совершенствованию старых методов зимнего бетонирования, требований и разработке новых, которые имеют более высокие экономические показатели. Основными показателями являются:

- снижение трудозатрат, чел.-ч/м³;
- снижение стоимости работ, руб. /м³;
- снижение энергозатрат, кВт·ч/м³;
- сокращение сроков производства бетонных работ.

На последнем показателе стоит подробно остановиться. При производстве сборных железобетонных конструкций на заводах опалубка оборачивается в сутки один раз, т. е. коэффициент оборачиваемости ее равен единице. Бетон набирает прочность, как правило, 75–100 % от R_{28} . Это объясняется тем, что режимы тепловой обработки ведутся на предельно допустимой температуре для каждого цемента.

Применительно к построечным условиям необходимо исследовать все технологические переделы и режимы тепловой обработки монолитных изделий и конструкций, особенно при монолитном домостроении.

Сокращение общего цикла производства бетонных работ в зимний период является непременным условием для сокращения сроков строительства жилых зданий и промышленных сооружений и снижения их себестоимости.

Время тепловой обработки бетона в построечных условиях в зимний период составляет 80-85 % от отведенного по проекту на единицу готовой продукции.

Становится очевидной важность проблемы сокращения времени на тепловлажностную обработку бетона.

Однако сокращение времени термообработки при получении заданных свойств таких бетонов должно определяться в первую очередь закономерностями внутреннего и внешнего тепло- и массообмена.

К сожалению, экспериментальных работ, устанавливающих взаимосвязь тепломассообменных процессов при термообработке цементных бетонов с их конечными структурно-механическими свойствами, крайне мало.

Имеются работы [1–3], которые в основном посвящены исследованию влияния различных режимных параметров на качество бетона при тепловой обработке паром (заводская технология), при бетонировании с электроразогревом смеси, инфракрасном обогреве бетона и др.

Часто режимы были подобраны эмпирически, без учета теплофизических свойств материалов. Не были учтены закономерности внутреннего и внешнего тепло- и массообмена. Большинство из них были или растянутыми, или сжатыми, а качество изделий желало быть лучше.

Публикации, в которых исследовался бы механизм тепло- и массопереноса внутри твердеющего бетона при его термической обработке по продольному и поперечному сечению, практически отсутствуют.

Для изготовления бетонных конструкций требуемого уровня качества в зимних условиях применяют специальные методы бетонирования, основанные на внесении теплоты в бетон.

В бетонах основным связующим является цементный камень на основе портландцемента. В работе Ю.М. Баженова [4] отмечено, что «...Структурообразование цементного камня на начальных стадиях твердения – это сложный многостадийный процесс».

Цементный камень относится к многофазным материалам С–H–S переменного состава. В разнообразных условиях внешнего воздействия, в частности гидратирования при повышенных температурах, в цементном камне обнаруживаются вариации количественного состава цементного камня. В литературе, несмотря на сравнительно большое число работ, посвященных анализу структурных свойств разнообразных модификаций фаз C–H–S переменного состава, как правило, не приводится полная структурная информация [5–14]. Прежде всего, это отсутствие координат атомов в решетках, число атомов, размеры суперячеек, особенности и возможность пространственного перераспределения атомов в решетках исследуемых гидросиликатов. Практически не обращалось внимания на стабильность решеток разнообразных фаз C–H–S, наблюдаемых в цементном камне. Представляется актуальным детальное исследование количественного содержания фаз цементного камня в процессе изотермического твердения при повышенных температурах с учетом стабильности решеток фаз, а также возможности вариации числа атомов в C–H–S в условиях стабильности решеток при изотермическом твердении.

Целью настоящей работы является изучение структурного состояния цементного камня методом Ритвельда при различных условиях изотермического твердения, определение количественного состава фаз, их перераспределение в зависимости от времени и температуры твердения, идентификация особенностей структурных параметров кристаллических фаз: параметров решеток, определение структурной информации фаз цементного камня.

Методика эксперимента

Объект исследования. Объектом исследования является портландцемент класса Цем I 42,5Б по ГОСТ 31108–2003 «Цементы общестроительные. Технические условия» (ПЦ 500-Д0 по ГОСТ 10178–85), не содержащий минеральных добавок, производитель – ООО «Топкинский цемент», г. Топки Кемеровской области. Цемент такого класса широко используется для изготовления тяжелых бетонов с высокими эксплуатационными свойствами. Минералогический и химический состав цемента, а также методика проведения эксперимента описаны в работе [15].

Режимы изотермического твердения цементного камня приведены на рис. 1.



Рис. 1. Режимы изотермического твердения цементного камня при температурах T = 40, 50, 70 °C

Исследование структуры портландцемента. Цементное тесто разогревалось до начальной изотермической температуры твердения 40, 50 и 70 °C в течение 6, 6, 9 ч соответственно (рис. 1). Рентгеноструктурные исследования образцов с плоской поверхностью проводились на рентгенофазовом дифрактометре ДРОН4-07. Съемки производились на медном излучении (K_{α}) по схеме Брегга – Брентано с шагом 0,02°, временем экспозиции в точке 1 с и в угловом диапазоне 16–81°. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 30 кВ, ток пучка – 25 мА. Исследование содержания фаз в твердеющем цементном камне производилось в соответствии с принятым режимом тепловой обработки образцов. При температуре изотермического прогрева 40 °C были выбраны следующие значения времени: 0, 3, 6, 19, 30, 43, 54, 67 ч. При температуре прогрева 50 °C – 0, 3, 6, 19, 30, 43 ч. При температуре прогрева 70 °C – 0, 3, 17, 27, 41, 51 ч [15, 21].

Обсуждение результатов исследований

«...В количественном фазовом анализе (КФА) методом Ритвельда [16, 17, 19] оценивается вклад интенсивностей отдельных решеток минералов в интегральную интенсивность нелинейным методом наименьших квадратов разности интегральных и экспериментальных интенсивностей рентгеновского излучения в зависимости от вариации профильных, структурных параметров решеток фаз [21]». На дифрактограммах (рис. 2–4) указаны экспериментальная, теоретическая интенсивности отраженного рентгеновского излучения, а также их разность в зависимости от угла отражения.

Теоретическая интенсивность рассчитывается на основе суперпозиции интенсивностей отдельных фаз после полнопрофильного уточнения параметров структур [17]. В табл. 1 приведены номера эталонных карточек базы СОD [18], которые использовались для КФА, химические формулы, имя, число атомов и пространственный класе [15, 21].

Таблица 1

№ п/п	Номер карты	Хим. формула	Хим. имя	Число атомов	Кристаллическая система и класс
1	96-900-2246	Ca ₃ HO ₉ Si ₃	Tobermorite	30	P1, Triclinic
2	96-901-3985	$Ca_3H_6O_{10}Si_2$	Afwillite	84	P1, Triclinic
3	96-900-9534	$Ca_6H_2O_{13}Si_3$	Deliate	44	P1, Triclinic
4	96-100-1769	H ₂ O ₂ Ca	Calcium hydroxide	12	P-3m1, trigonal
5	96-152-9965	$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	$Ca_5(SiO_4)_2(OH)_2$	40	2/m, monoclinic
6	96-900-1777	$Al_2Ca_3H_{12}O_{12}$	Katoit	263	m-3m, Cubic
7	O ₁₂ Al _{2,8} H ₁₀ Ca ₃	O ₉₆ Al _{2,8} H ₁₀ Ca ₃	Hydrogarnet	203	m-3m, Cubic
8	96-901-1877	$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	Reinhardbraunsite	40	2/m, monoclinic

КФА ЦСИСПІНИИ КАМПА В ИСЛОДНОМ СОСТОЛНИИ ПРИ У ТІВСРДСН	ΚΦΑ	го к	камня	В	исходном	состоянии	пр	риU	Ч	тверден
--	-----	------	-------	---	----------	-----------	----	-----	---	---------





a - 0 ч; $\delta - 3$ ч; e - 6 ч; 2 - 19 ч; $\partial - 30$ ч; e - 43 ч; $\mathcal{H} - 54$ ч; 3 - 67 ч. На рисунках указаны экспериментальная, теоретическая дифрактограммы и их разность



Рис. 3. Дифрактограммы цементного камня в зависимости от времени изотермического твердения при температуре 50 °C: a - 0 ч; $\delta - 3$ ч; e - 6 ч; e - 19 ч; $\partial - 30$ ч; e - 43 ч. На рисунках указаны экспери-

a - 0ч, o - 5ч; b - 0ч; c - 19ч; o - 50ч; e - 45ч. На рисунках указаны экспериментальная, теоретическая дифрактограммы и их разность

Результаты КФА методом Ритвельда, доля интенсивности рентгеновского излучения отдельных фаз, а также массовая доля в зависимости от времени твердения для разных температур прогрева приведены в табл. 2–4. При КФА методом Ритвельда была достигнута высокая сходимость расчетных интегральных интенсивностей к экспериментальным дифрактограммам. Критерии сходимости R_{wp} приведены в табл. 2–4. В таблицах приведена также суммарная доля интенсивности излучения, которая оценивает долю фазы в цементном камне. С хорошей степенью достоверности обнаруженное количественное содержание фаз оказывается доминирующим, т. к. суммарная интенсивность фаз близка к единице (100 %).





a - 0 ч; $\delta - 3$ ч; e - 17 ч; e - 27 ч; $\partial - 41$ ч; e - 51 ч. На рисунках указаны экспериментальная, теоретическая дифрактограммы и их разность

Химическое взаимодействие минералов с водой приводит к насыщению, пересыщению водного раствора ионами Ca, Ca (OH) и др. На поверхности клинкерного зерна образуется слой, который обогащен кремнеземом. В водном растворе сила связей в кремнекислородных тетраэдрах ослабляется. Как следствие, в результате реакций растворения частиц клинкерных минералов формируются новообразования, или гидраты (CaO)_x·(SiO)_y·(H2O)_z·Ca(OH)₂ и т. д. Продуктом взаимодействия является новая фаза C–S–H – гидросиликаты кальция.

В составе жидкой фазы могут находиться также ионы алюминия, железа и др., которые стимулируют формирование гидроалюминатов, гидроферритов кальция. Химическое взаимодействие внутри цементных зерен и на поверхности различается. В объеме цементных зерен формируются продукты гидратации C_3S , C_2S . Фазы C_3S , C_2S метастабильны на начальных стадиях твердения, а на более поздних превращаются в стабильные гидросиликаты сложного типа (CaO)(SiO)(H₂O). Одновременно происходит гидратация оксида кальция. На поверхности продукты гидратации из-за слабой закристаллизованности и большого количества воды называют цементным гелем. На поверхности формируется слоистая структура, схожая с пластинчатым тоберморитом.

Таблица 2

V·····	0	ч,	3	ч,	6	ч,	1	9ч,
АИМ.	$R_{wp} = r$	7,01 %	$R_{wp} = 1$	1,7 %	$R_{wp} =$	8,87 %	$R_{wp} =$	12,09 %
формула	<i>J</i> , %	М, %	<i>J</i> , %	М, %	<i>J</i> , %	<i>M</i> , %	<i>J</i> , %	М, %
Ca ₃ HO ₉ Si ₃	31,18	33,54	20,52	25,56	8,50	16,72	18,70	22,10
$Ca_3H_6O_{10}Si_2$	0	0	0	0	64,47	62,49	0	0
$Ca_6H_2O_{13}Si_3$	49,81	42,86	63,48	59,89	22,99	16,97	61,31	57,08
H ₂ O ₂ Ca	0	0	0	0	0	1,21	0	4,66
$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	0	0	0	0	0,01	0	8,22	6,19
$Al_2Ca_3H_{12}O_{12}\\$	0	0	0	0	0	0	0	0
$O_{12}Al_{2,8}H_{10}Ca_3$	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca ₅ H ₂ O ₁₀ Si ₂	17,33	23,60	14,42	14,55	3,35	2,61	10,37	9,97
Сумма	98,32	100	98,42	100	99,32	100	98,6	100

КФА цементного камня в зависимости от времени твердения при температуре 40 °С

Окончание табл. 2

Хим.	B -	0ч, 698%	43 R - 9	ч,	54 R - 1	ч, 0.75 %	67 R -	^и ч, 02%
формула	$K_{wp} = J, \%$	<i>M</i> , %	I, %	M, %	$\frac{K_{wp} - 1}{J, \%}$	<i>M</i> , %	I, %	<i>M</i> , %
Ca ₃ HO ₉ Si ₃	14,11	12,45	37,40	33,40	27,57	31,26	26,70	31,03
$Ca_3H_6O_{10}Si_2$	63,27	59,00	0	0	0	0	0	0
$Ca_6H_2O_{13}Si_3$	16,83	12,65	37,32	29,56	47,00	44,69	35,85	34,51
H ₂ O ₂ Ca	4,30	2,15	4,04	1,14	0	0	2,00	0,42
$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	0	0,12	0	2,26	10,80	11,35	17,06	16,58
$Al_2Ca_3H_{12}O_{12}\\$	0	0	0	0	0	0	0	0
$O_{12}Al_{2,8}H_{10}Ca_3$	0	0	0	0	0	0	0	0
$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	0,94	13,63	18,76	33,64	13,07	12,70	16,62	17,46
Сумма	99,45	100	97,52	100	98,44	100	98,23	100

Примечание. J – доля интенсивности отражения рентгеновского излучения отдельной фазы; *М* – массовая доля.

Таблица З

КФА цементного камня в зависимости от времени твердения при температуре 50 °C

	0 प	ι,	3	ч,	6	ч,	19	Ч,
Хим. формула	$R_{wp} = 7$,75 %	$R_{wp} = 8$	8,89 %	$R_{wp} = 9$	9,17 %	$R_{wp} = 9$	9,45 %
	J, %	М, %	J, %	М, %	J, %	М, %	<i>J</i> , %	M, %
Ca ₃ HO ₉ Si ₃	16,08	16,04	18,27	14,85	29,89	36,33	30,120	32,55
$Ca_3H_6O_{10}Si_2$	61,91	61,91	56,2	50,38	0	0	0	0
$Ca_6H_2O_{13}Si_3$	17,41	14,02	14,41	9,82	40,36	38,33	35,44	32,42
H ₂ O ₂ Ca	1,77	1,62	0,01	17,49	2,30	0,14	0,75	0,04
$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	0,01	0,02	4,23	3,32	10,99	11,11	17,83	19,00
$Al_2Ca_3H_{12}O_{12}$	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0
$O_{12}Al_{2,8}H_{10}Ca_3$	0	0	0	0	0	0	0	0
$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	2,56	2,10	6,24	4,14	15,28	14,09	14,29	15,99
Сумма	99,75	≈ 100	99,36	100	98,82	100	98,43	100

Окончание табл. 3

Vuu honuu	30 ч, <i>R_{wp}</i> =	= 6,44 %	43 ч, <i>R_{wp}</i> =	10,29 %
лим. формула	J, %	М, %	<i>J</i> , %	М, %
Ca ₃ HO ₉ Si ₃	37,38	37,12	26,08	34,38
$Ca_3H_6O_{10}Si_2$	0	0	0	0
$Ca_6H_2O_{13}Si_3$	31,73	31,45	42,28	35,6
H ₂ O ₂ Ca	2,58	0,42	1,08	3,21
$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	19,83	22,41	13,60	11,64
$Al_2Ca_3H_{12}O_{12}$	0	0	0	0
$O_{12}Al_{2,8}H_{10}Ca_3$	0	0	0	0
$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	7,64	8,60	15,15	15,17
Сумма	99,16	100	98,19	100

Таблица 4

КФА цементного камня в зависимости от времени твердения при температуре 70 °C

	0	ч,	3	ч,	17	Ч,	27	′ч,
Хим. формула	$R_{wp} = 9$	9,65 %	$R_{wp} = 3$	8,85 %	$R_{wp} = 9$	9,33 %	$R_{wp} = 1$	2,94 %
	J, %	М, %	J, %	М, %	<i>J</i> , %	М, %	J, %	М, %
Ca ₃ HO ₉ Si ₃	6,59	6,589	29,92	32,38	1,66	1,83	19,71	19,38
$Ca_3H_6O_{10}Si_2$	63,93	70,33	0	0	66,31	66,05	54,00	60,88
Ca ₆ H ₂ O ₁₃ Si ₃	22,37	18,41	48,37	43,80	22,42	17,35	15,96	12,73
H ₂ O ₂ Ca	1,00	0,04	2,58	0,11	0,01	1,14	0,32	0,14
$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	2,19	2,00	5,81	9,32	3,26	2,62	3,12	3,16
$Al_2Ca_3H_{12}O_{12}$	0	0	0	0	0,002	0,002	0	0
$O_{12}Al_{2,8}H_{10}Ca_3$	0	0	0	0	0,002	0,002	0	0
$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	3,33	2,62	12,01	14,38	5,75	11,01	5,99	3,71
Сумма	99,41	≈ 100	98,69	≈ 100	99,41	≈ 100	99,1	100

Vuu honuu	41 ч, <i>R_{wp}</i>	= 13,33 %	51 ч, <i>R_{wp}</i> = 11,51 %			
лим. формула	<i>J</i> , %	<i>M</i> , %	<i>J</i> , %	M, %		
Ca ₃ HO ₉ Si ₃	6,50	6,64	15,06	15,24		
$Ca_3H_6O_{10}Si_2$	76,58	79,32	26,76	30,62		
$Ca_6H_2O_{13}Si_3$	13,32	10,94	42,27	33,77		
H ₂ O ₂ Ca	0	0	0,04	0,05		
$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	1,81	1,66	4,53	11,27		
$Al_2Ca_3H_{12}O_{12}$	0	0	0	0		
O ₁₂ Al _{2,8} H ₁₀ Ca ₃	0	0	0	0		
Ca ₅ H ₂ O ₁₀ Si ₂	1,092	1,44	10,33	9,05		
Сумма	≈ 99,31	100	≈ 98,83	100		

Окончание табл. 4

КФА при температуре твердения 40 °С (табл. 2) показал, что в цементном камне доминируют фазы Tobermorite, Deliate, $O_{20}Si_4Ca_7$ до 3 ч твердения и при дальнейшем твердении. В интервале времени твердения 3–30 ч существенно возрастает доля фазы Afwillite, и с дальнейшим увеличением времени ее доля существенно снижается. После 67 ч в камне доминируют фазы Tobermorite, Deliate, Reinhardbraunsite и Ca₅H₂O₁₀Si₂. Фаза Afwillite в существенной степени оказывается неустойчивой.

При температуре твердения 50 °C (табл. 3) в цементном камне на начальном этапе доминируют фазы Tobermorite, Deliate, Afwillite. В процессе твердения доля фаз Tobermorite, Deliate, Ca₅H₂O₁₀Si₂ последовательно возрастает. Начальная высокая доля фазы Ca₃H₆O₁₀Si₂ с ростом времени твердения существенно снижается. Происходит ее перераспределение в фазу Ca₅H₂O₁₀Si₂. После 54 ч твердения возрастает доля Calcium hydroxide, Ca(OH)₂. Вклад остальных фаз в интегральную интенсивность оказывается небольшим.

При температуре твердения 70 °C (табл. 4) на начальных стадиях в цементном камне доминирует фаза Afwillite. Ее доля оказывается высокой до начала изотермического прогрева. В процессе изотермического выдерживания доля фазы Afwillite постепенно снижается до 26,76 %, и возрастает доля фаз Tobermorite, Deliate, $Ca_5H_2O_{10}Si_2$ до 20,33 % Необходимо отметить, что содержание фазы Afwillite в цементном тесте является неоднородным. Вклад остальных фаз в интегральную интенсивность оказывается небольшим на всех этапах твердения цементного камня.

Из анализа результатов КФА следует, что при взаимодействии алита с водой образуются гидросиликаты $Ca_3HO_9Si_3$ (Tobermorite), $O_{26}Si_6Ca_{12}$ ($Ca_6H_2O_{13}Si_3$), $Ca_3H_6O_{10}Si_2$ (Afwillite). Химическая формула Tobermorite равна 5(CaO)·6(SiO_2)·5(H_2O). Гидросиликат $Ca_3H_6O_{10}Si_2$ относится к первичному гидросиликату. С ростом времени тепловой обработки доля фазы $Ca_5H_2O_{10}Si_2$ возрастает. С повышением температуры прогрева в цементном камне доли основных фаз Tobermorite, Deliate, $Ca_5H_2O_{10}Si_2$ мало изменяются за время изотермического твердения, равного 54 ч. Повышение температуры стимулирует

накопление доли фазы Afwillite. Доля фазы Calcium hydroxide с повышением температуры прогрева уменьшается от 4,66 и до 0,4 %. Гидросиликат $Ca_3HO_9Si_3$ относится к промежуточному состоянию, которое образуется по схеме гидратации Tobermorite, ~3CaO·2SiO₂·2,5H₂O. Таким образом установлено, что время и температура изотермического твердения оказывают существенное влияние на количественное содержание гидросиликатов. В работе были рассчитаны энергия кристаллических решеток основных фаз Tobermorite, Deliate из первых принципов [20]. Результаты расчетов приведены в табл. 5.

Таблица 5

ратура, С			Энергия, эВ									
Темпеј °				Время и	зотермич	ческого і	трогрева					
		0ч	3ч	6 ч	19 ч	30 ч	43 ч	54 ч	67 ч			
40	Tobermorite	-14371,9	-14378,4	-14284,5	-13899,7	-14323,5	-14152,3	-14454,9	-14233,2			
	Deliate	-23904,7	-23813,0	-23592,6	-23586,8	-23676,0	-23680,7	-23821,9	-23658,1			
			Энергия, эВ									
		0ч	3ч	7ч	30 ч	42 ч	54 ч	—	—			
50	Tobermorite	-14229,3	-13839,3	-14332,4	-13046,4	-14427,9	-14330,9	_	-			
	Deliate	-23800,5	-23842,1	-23341,2	-	-23794,5	-23828,0	-	-			
					Энерг	ия, эВ						
		0ч	3ч	7ч	30 ч	42 ч	54 ч	_	—			
70	Tobermorite	-14357,5	-14393,5	-14443,9	-14308,3	-14447,4	-14453,3	_	-			
	Deliate	-23814,3	-23905,9	-23707,8	-23373,4	-23109,9	-23556,9	—	-			

Энергия кристаллических решеток Tobermorite, Deliate в зависимости от времени изотермического прогрева

В момент формирования цементного теста (0 ч твердения) энергия решеток Тоbermorite, Deliate оказывается отрицательной. Решетки находятся в метастабильном состоянии при всех температурах твердения. С ростом времени в процессе гидратации энергия решеток возрастает и затем существенно снижается. Температура твердения оказывает некоторое влияние на данный процесс. При температуре твердения 40 °C энергия решеток Тоbermorite, Deliate возрастает с ростом времени примерно до 19 ч, затем снижается. Решетки фаз в процессе гидратации стабилизируются. При температуре твердения 50 °C тенденция к стабилизации решеток фаз Tobermorite, Deliate наблюдается при 30 ч твердения. Энергия решеток сильно флуктуирует на начальных стадиях твердения (до 19 ч твердения). При температуре твердения 70 °C наблюдается более монотонный рост энергии решеток фаз Tobermorite примерно до 19 ч твердения, а затем наблюдается монотонное снижение энергии. Энергия решеток до 30 ч твердения, а затем снижается.

Заключение

Количественный фазовый анализ методом Ритвельда и модельное описание решеток фаз позволили установить ряд новых результатов. Установлено, что процесс твердения цементного камня оказывается сложным. Время и температура тепловой обработки оказывают существенное влияние на количественное содержание гидросиликатов цементного камня. Установлено, что к основным фазам относятся фазы Tobermorite, Deliate, $mCanH_2O_{10}Si_2$, где m = 5 или 3, а n = 3 или 1. Гидросиликаты Tobermorite, Deliate находятся на стадии насыщения, об этом свидетельствуют данные по энергии решеток фаз.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Волосян Л.Я. Тепло- и массообмен при термообработке бетонных и железобетонных изделий. Минск: Наука и техника, 1973. 255 с.
- 2. Гныря А.И. Внешний тепло- и массообмен при бетонировании с электроразогревом смеси. Томск: Изд-во ТГУ, 1977. 172 с.
- 3. Заседателев И.Б., Петров-Денисов В.Г. Тепло- и массоперенос в бетоне специальных промышленных сооружений. М.: Изд-во литературы по строительству, 1973. С. 14–34.
- 4. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: Изд-во АСВ, 2007. 528 с.
- 5. Вовк А.И. Гидратация С₃S и структура С-S-H-фазы: новые подходы, гипотезы и данные // Цемент и его применение. 2012. № 3. С. 89–92.
- 6. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир, 1996. 560 с.
- 7. Теория цемента / под ред. А.А. Пашенко. Киев: Будивельник, 1991. 168 с.
- Richardson J.G. Model structures for C−(A)−S−H (I) // Acta Crystallograpica. 2014. № B70. P. 903–923.
- 9. Shasavari R., Buehler M.J., Pelling R.J.-M., Ulm F.-J. First-Principles Study of Elastic Constants and Interlayer Interactions of Complex Hydrated Oxides: Case Study of Tobermorite and Jennite // The American Ceramic Society. 2009. № 92 (10). Pp. 2323–2330.
- 10. Skiner L.B., Chae S.R., Benmore C.J., Wenk H.R., Monteiro P.J.M. Nanostructure of Calcium Silicate Hydrates in Cements // Physical Review Letters. 2010. № 104 (19). P. 195502-1–195502-4.
- 11. Myers R., Bernal S.L, Provis J.L. Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model // Langmuir. 2013. № 29. P. 5294–5306.
- 12. Renaudin G., Russias J., Leroux F., Frizon F., Cau-Dit-Coumes C. Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples-Part I: Long-range order investigated by Rietveld analyses // Solid state chemistry. 2009. № 182 (12). P. 3312–3319.
- 13. Renaudin G., Russias J., Leroux F., Frizon F., Cau-Dit-Coumes C. Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples-Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses // Solid state chemistry. 2009. № 182 (12). P. 3320–3329.
- 14. *Taylor R., Richardson I.G., Brydson R.M.D.* Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100 % slag // Cement and Concrete Research. 2010. № 40 (7). P. 971–983.
- 15. Гныря А.И., Абзаев Ю.А., Коробков С.В., Мокшин Д.И., Гаусс К.С., Бояринцев А.П. Влияние длительности низкотемпературного твердения на структуру цементного камня // Известия вузов. Строительство. 2017. № 5. С. 49–58.
- 16. Saout G.L., Kocada V., Scrivener K.L. Aplication of the Rietveld method of the analysis of anhydrous cement // Cement and Concrete Research. 2011. № 41. P. 133–148.
- Абзаев Ю.А., Копаница Н.О., Клименов В.А., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Демьяненко О.В., Завьялов А.П. Моделирование структурного состояния аморфного таркосила // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. № 3. С. 121–133.
- 18. Crystallography Open Database. URL: http://www.crystallography.net (дата обращения: 17.01.2017 г.).

- 19. Blatov V.A., Shevchenko A.P. Serezhkin V.N. TOPOS 3.2: a new version of the program package for multipurpose crystal-chemical analysis // Applied Crystallography. 2000. № 33. P. 1193.
- 20. Клопотов А.А., Абзаев Ю.А., Потекаев А.И., Волокитин О.Г. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении. Томск: Изд-во ТГАСУ, 2012. 275 с.
- 21. Гаусс К.С. Количественный фазовый анализ цементного камня методом Ритвельда на стадии твердения // Перспективы развития фундаментальных наук: труды XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2017. Т. 6. С. 20–22.

REFERENCES

- 1. Volosyan L.Ya. Teplo- i massoobmen pri termoobrabotke betonnykh i zhelezobetonnykh izdelii: monografiya [Heat and mass transfer during heat treatment of concrete and reinforced concrete products]. Minsk: Nauka i tekhnika Publ., 1973. 255 p. (rus)
- Gnyrya A.I. Vneshnii teplo- i massoobmen pri betonirovanii s elektrorazogrevom smesi [External heat and mass transfer during concreting with electric mixture heating]. Tomsk: TSU Publ., 1977. 172 p. (rus)
- Zasedatelev I.B., Petrov-Denisov V.G. Teplo i massoperenos v betone spetsial'nykh promyshlennykh sooruzhenii [Heat and mass transfer in concrete for special industrial buildings]. Moscow: Stroyizdat Publ., 1973. Pp. 14–34 (rus)
- 4. *Bazhenov Yu.M.* Tekhnologiya betona [Concrete technology]. Moscow: ASV Publ., 2007. 528 p. (rus)
- 5. *Vovk A.I.* Gidratatsiya C₃Si struktura C–S–H-fazy: novye podkhody, gipotezy i dannye [C3S hydration and C–S–H-phase structure: new approaches and data hypotheses]. *Tsement i ego primenenie.* 2012. No. 3. Pp. 89–92. (rus)
- 6. *Taylor H.F.W.* Khimiya tsementa [Cement chemistry]. Moscow: Mir Publ., 1996. 560 p. (transl. from Engl.)
- 7. Pashenko A.A. Teoriya tsementa [Cement theory]. Kiev: Budivel'nik Publ., 1991. 166 p. (rus)
- Richardson J.G. Model structures for C–(A)–S–H(I). Journal of Acta Crystallographica. 2014. B70. No. 6. Pp. 903–923.
- Shasavari R., Buehler M.J., Pelling R.J.-M., Ulm F.-J. First-principles study of elastic constants and interlayer interactions of complex hydrated oxides: case study of tobermorite and jennite. Journal of American Ceramic Society. 2009. V. 92 (10). Pp. 2323–2330.
- Skiner L.B., Chae S.R., Benmore C.J., Wenk H.R., Monteiro P.J.M. Nanostructure of calcium silicate hydrates in cements. *Physical Review Letters*. 2010. No. 104 (19). Pp. 195502-1–195502-4.
- Myers R., Bernal S.L., Provis J.L. Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: The cross-linked substituted tobermorite model. Langmuir. 2013. No. 29. Pp. 5294–5306.
- Renaudin G., Russias J., Leroux F., Frizon F., Cau-Dit-Coumes C. Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples-Part I: Long-range order investigated by Rietveld analyses. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009. No. 182 (12). Pp. 3312–3319.
- Renaudin G., Russias J., Leroux F., Frizon F., Cau-Dit-Coumes C. Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples-Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses. Journal of Solid state chemistry. 2009. No. 182 (12). Pp. 3320–3329.
- Taylor R., Richardson, I.G., Brydson R.M.D. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100 % slag. Journal of Cement and Concrete Research. 2010. No. 40 (7). Pp. 971–983.
- Gnyrya A.I., Abzaev Yu.A., Korobkov S.V., Mokshin D.I., Gauss K.S., Boyarintsev A.P. Vliyanie dlitel'nosti nizkotemperaturnogo tverdeniya na strukturu tsementnogo kamnya [Longtemperature hardening effect on cement stone structure]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo.* 2017. No. 5. Pp. 49–58. (rus)
- Saout G.Le., Kocada V., Scrivener K.L. Application of the Rietveld method of the analysis of anhydrous cement. Journal of Cement and Concrete Research. 2011. No. 41. Pp. 133–148. (rus)
- 17. Abzaev Yu.A., Kopanitsa N.O., Klimenov V.A., Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P., Dem'yanenko O.V., Zav'yalov A.P. Modelirovanie strukturnogo sostoyaniya amorfnogo tarkosila [Struc-

tural state modeling of amorphous tarkosil]. Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building. 2015. No. 3. Pp. 121–133. (rus)

- 18. *Crystallography Open Database*. Available: www.crystallography.net (accessed: January 17, 2017).
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. TOPOS 3.2: a new version of the program package for multipurpose crystal-chemical analysis. *Journal of Applied Crystallography*. 2000. V. 33. No. 4. P. 1193.
- Klopotov A.A., Abzaev Yu.A., Potekaev A.I., Volokitin O.G. Osnovy rentgenostrukturnogo analiza v materialovedenii [X-ray diffraction analysis in materials science]. Tomsk: TSUAB Publ., 2012. 275 p. (rus)
- Gauss K.S. Kolichestvennyi fazovyi analiz tsementnogo kamnya metodom Ritvel'da na stadii tverdeniya [Cement stone quantitative phase analysis at hardening stage using the Rietveld method]. Trudy XIV Mezhdunarodnoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh 'Perspektivy razvitiya fundamental'nykh nauk' (Proc. 14th Int. Conf. of Students and Young Scientists 'Prospects of Fundamental Sciences Development') Tomsk: TPU Publ., 2017. V.6. Pp. 20–22. (rus)

Сведения об авторах

Гныря Алексей Игнатьевич, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, tsp_tgasu@mail.ru

Абзаев Юрий Афанасьевич, докт. физ.-мат. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, abzaev@tsuab.ru

Коробков Сергей Викторович, канд. техн. наук, доцент, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, korobkov@hotmail.ru

Гаусс Ксения Сергеевна, аспирант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, gauss.ksyu@mail.ru

Authors Details

Aleksey I. Gnyrya, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, tsp_tgasu@mail.ru

Yuri A. Abzaev, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, abzaev@tsuab.ru

Sergey V. Korobkov, PhD, A/Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, korobkov@hotmail.ru

Kseniya S. Gauss, Research Assistant, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, gauss.ksyu@mail.ru