

УДК 674.8(075)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА В ДРЕВЕСНО-КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Пошарников Ф.В., Филичкина М.В.

ГОУ ВПО «Воронежская государственная лесотехническая академия», Воронеж
Воронеж, Россия, e-mail: rivelenasoul@mail.ru

Содержатся результаты исследований с использованием микроскопического оборудования условий протекания процессов гидратации в древесно-композиционных материалах, в которых в качестве связующего используется цемент. Проведен анализ материалов, характеризующих процесс твердения цемента и взаимное влияние цемента и древесины, который позволяет наметить подходы к выбору оптимального состава компонентов опилкоцементного материала.

Ключевые слова: опилкоцементный материал, гидратация, сахара, опилки, цемент, микроснимок, химические добавки.

INVESTIGATION OF THE HYDRATION OF CEMENT IN THE WOOD-COMPOSITE MATERIALS.

Posharnikov F.V., M.V. Filichkina

Voronezh Forestry Technology of Academy, Voronezh, e-mail: rivelenasoul@mail.ru

Contains the results of studies using microscopy equipment conditions of the processes of hydration in the wood-composite materials, which is used as a binder in cement. The analysis of the materials describing the process of hardening of cement and the mutual influence of cement and wood, which can outline the approaches to selecting the optimal composition of the components of sawdust cement material.

Keywords: material, hydration, sugar, sawdust, cement, micrograph, chemical additives.

Композиционными называют материалы, состоящие из двух или нескольких взаимнонерастворимых компонентов (фаз), имеющих между собой заметную границу раздела. Наличие границы раздела фаз – основная характеристика, присущая только композиционному материалу, придающая ему компактность, целостность и технологичность. Такая система носит название гетерогенной, в отличие от гомогенной системы, которая характеризуется тем, что внутри ее нет границ раздела, отделяющих друг от друга части системы, внутри которой имеются поверхности раздела. При этом считают, что фаза – это совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам, независимых от количества веществ, отделенных от других частей системы некоторой поверхностью раздела. По характеру расположения молекул относительно друг друга определяется агрегатное состояние вещества – твердое, жидкое или газообразное. Вблизи границы раздела фаз реализуется особое расположение молекул матрицы и наполнителя, определяющее межфазный слой между компонентами композита [1,4]. Что касается древесного композиционного материала, то в них роль матрицы выполняют связующие, и в эту матрицу заключен каркас из древесного материала. Такое наполнение матрицы придает древесному композиционному материалу сравнительно высокую прочность при относительно малой плотности.

Таким образом, в древесном композиционном материале матрица (связующие), заполняя пустоты, придает материалу стабильность формы, а древесный наполнитель, составляющий каркас, служит элементом, воспринимающим механические нагрузки. Нетрудно понять, что изменяя количество веществ в матрице или наполнителе, можно регулировать прочностные свойства материала в зависимости от его назначения. При этом следует подчеркнуть, что снижение прочности при уменьшении количества связующего не является только отрицательным моментом. Там, где не требуется высокая прочность от строительных материалов (малозэтажное строительство, перегородки и т.д.), можно уменьшить количество, обычно

сравнительно высокой стоимости, связующего (например, цемента), но при этом существенно повысить такое важное для зданий свойство, как теплозащитные – увеличение доли древесного наполнителя резко снижает теплопроводность материала.

На качество древесного композиционного материала при использовании минеральных вяжущих будет также влиять влажность наполнителя. Влажность также зависит от ряда факторов – породы и части ствола, времени года, условий хранения и т.д. Особенностью древесины как капиллярно пористого тела является способность к значительному влаго- и водопоглощению. Поглощение влаги происходит оболочками и сосудами полостями клеток, влага размещается также в межклеточном пространстве и может быть связанная (гигроскопическая), свободная (капиллярная) [1,4]. Максимальное поглощение влаги происходит в первые 1,5 часа, и это количество зависит от общего объема капилляров в древесине. Существенно на влагопоглощение влияет удельная поверхность, которая определяется размерами древесных частиц. У мелких частиц больше удельная поверхность и соответственно больше и влагопоглощение.

Прежде, чем рассматривать процессы формирования смеси с древесным наполнителем, следует остановиться на характеристике выбранного в качестве вяжущего цемента. Процесс отвердевания цементной массы при воздействии воды, в первую очередь, и определит прочностные свойства композиционного материала.

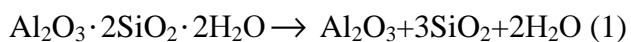
Древесина и портландцемент имеют комплексный состав, поэтому при смешивании с водой в процессе производства их взаимодействие вызывает большое число реакций. Органическое вещество (древесина) и неорганическое гидравлическое вяжущее (цемент) антагонистичны по своей природе. Под действием сильнощелочной жидкой фазы цемента (pH=12...14) определенные вещества древесины разлагаются и растворяются. Эти вещества уменьшают скорость схватывания, а при достаточной их концентрации в растворе препятствуют всякому образованию продуктов гидратации в цементе [4, 2, 6].

Механизм этих процессов сложен, а его изучение затруднено: во-первых, не до конца исследованы процессы схватывания и твердения цемента, во-вторых, неизвестна структура многих компонентов древесины. И особенно их влияние на схватывание и твердение цемента.

В большинстве древесных композиционных материалов с минеральными вяжущими в качестве вяжущего используют портландцемент, который относится к гидравлическим веществам, сохраняющим свою прочность, как на воздухе, так и в воде. Портландцемент представляет собой порошкообразное вещество, состоящее главным образом из силикатов кальция. Основой его является клинкер-продукт обжига искусственной смеси, состоящий из 75 % карбоната кальция (известняка) и 25 % глины. Химический состав клинкера по массе в %: CaO-63...66; SiO₂-21...24; Al₂O₃-4...8; F₂O₃-2...4; MgO- не более 5; SO₃-1,5...3,5 %. В клинкере в небольших количествах присутствуют и оксиды других металлов (титан и др.) [3,4].

В процессе обжига указанные оксиды вступают в химическое взаимодействие.

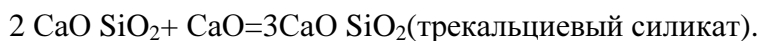
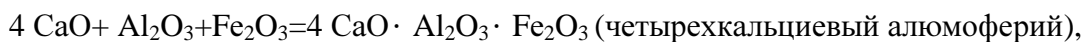
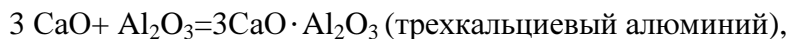
Вначале происходит распад каолинита



и термическая диссоциация CaCO₃ по реакции



Далее в процессе обжига происходит химическое связывание CaO в твердом состоянии:



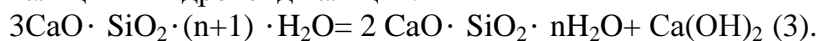
После обжига образованные минералы, представляемые в составе в %:

$2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - 15...53; $3\text{CaO} \text{Al}_2\text{O}_3$ -2...15; $4 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - 42...45. В клинкере также могут быть свободные оксиды кальция и магния CaO и MgO и щелочные оксиды Na_2O и K_2O [4].

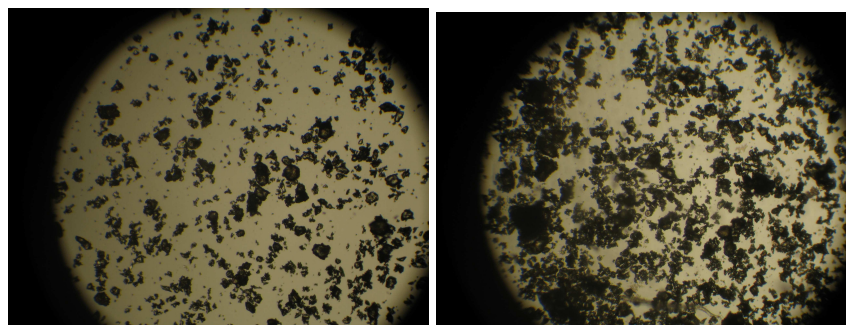
Как видно из представленной характеристики процесса образования портландцемента и его химического состава, в этом веществе содержатся минералы, которые при взаимодействии с водой могут выделять довольно активные вещества и которые способны взаимодействовать с компонентами древесины. Проведенный ниже анализ процесса твердения цемента подтверждает это.

Поскольку процесс твердения цементной массы является сложным химическим процессом, его можно представить как функцию от времени $P=F(T)$, а время протекания процесса T , состоящим из нескольких стадий. Кристаллизация цемента при воздействии воды протекает в присутствии древесного наполнителя, который на химическом уровне активно участвует в протекании химических реакций.

К первой фазе твердения цементной смеси можно отнести процесс насыщения раствора. Вначале при соприкосновении цементных зерен с водой гидратация и гидролиз протекают интенсивно. В результате взаимодействия поверхностных слоев клинкерных минералов с водой трехкальциевый силикат подвергается гидратации и гидролизу и образуется гидросиликат кальция и гидроксид кальция:



Эта первая фаза твердения характеризует так называемое схватывание цементного теста и протекание этого процесса твердения в основном и определяет возможности гидратации цементных зерен, т.е. его кристаллизацию, в результате которой и достигается определенная прочность материала. Эта фаза протекает примерно в течение часа и первоначальную прочность цемента определяет трехкальциевый силикат $3\text{CaO} \text{SiO}_2$, и он является главным звеном. Процесс гидратации цемента является изотермическим, т.е. химическая реакция сопровождается выделением тепла. Именно трехкальциевый силикат греет раствор цемента при затворении и прекращает греть в период с начала затворения до момента схватывания, и дальше происходит постепенное снижение температуры. В процессе гидролиза трехкальциевого силиката выделяется гидроксид кальция, образуя пересыщенный раствор. В этом растворе находятся ионы сульфата, гидроксида. А также небольшое количество кремнезема, глинозема и железа. Высокая концентрация ионов кальция и сульфат-ионов наблюдается непродолжительное время после затворения цемента, т.к. в течение нескольких минут из раствора начинают осаждаться первые новообразования – гидроксид кальция и эттрингит (рис. 1).



а

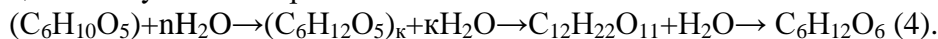
б

Рисунок 1. Микроснимок ($\times 100$) начального периода кристаллизации цемента (без древесного наполнителя): а) цементные зерна до начала процесса гидратации;

б) образование первых кристаллов в фазе затворения

Однако картина кристаллизации цементных зерен резко меняется, когда в цементную смесь вводится древесный наполнитель. Как видно из реакции (3), в первой фазе гидролиза цемента выделяются щелочи ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Древесина и цемент антагонистичны по своей природе. Наиболее агрессивной в отношении древесины является отмеченный гидроксид кальция. Было установлено, что влияние этой щелочи при длительном ее взаимодействии на древеси-

ну производит выщелачивание древесины и значительное ее разложение (потеря массы древесины может достигать 6 %). Под действием сильнощелочной жидкой фазы цемента в древесине разлагаются и растворяются некоторые вещества, в том числе составляющие гемицеллюлозу полисахара:



Полученные более простые сахара легко растворяются в воде. Большее количество редуцирующих сахаров находятся в деревьях лиственных пород, меньшее количество – в хвойных, поэтому для производства опилкоцементных материалов лучше использовать опилки хвойных пород.

Из всех веществ наиболее отрицательно влияние на твердение цементной массы оказывают легко растворимые в воде моносахара, которые легко проникают сквозь стенки клеток древесины. Вместе с дубильными веществами моносахара являются поверхностно-активными веществами по отношению к цементу. При введении их в цементные системы с водой в результате адсорбции и под влиянием молекулярных сил сцепления они ориентируются вокруг цементных зерен, образуя тончайшее покрытие – адсорбционный слой. Частицы цемента, покрытые такой защитной оболочкой, теряют способность сцепляться друг с другом под влиянием молекулярных сил. При этом образованная оболочка затрудняет доступ воды к зернам цемента и отвод продуктов гидратации от них, что приводит к торможению гидролиза и гидратации цемента, а при определенных концентрациях углеводов к прекращению процессов. Указанный процесс образования защитных оболочек вокруг цементных зерен при выделении из древесины в раствор указанных «вредных ядов» был зафиксирован при фотографировании этого процесса под микроскопом (рис. 2).

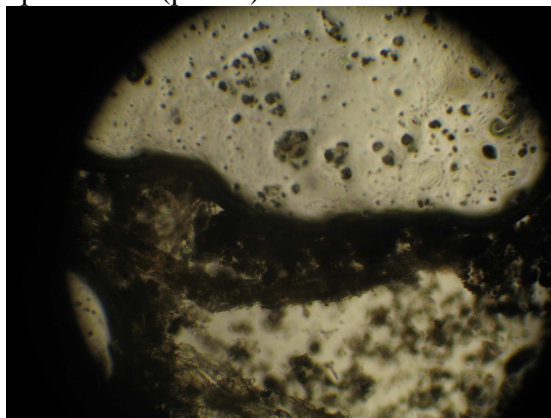


Рисунок 2. Микроснимок ($\times 100$) нарушения процесса гидратации цемента при наличии древесных частиц: 1) древесная частица; 2) раствор «вредных ядов»; 3) частица цемента с образовавшейся оболочкой.

Из фотографии рис. 2 видно наличие около древесных частиц выделенной жидкой фазы «вредных ядов», в которой оказавшиеся там частицы цемента покрыты защитной оболочкой, и далее они уже не могут участвовать в процессе гидратации. Наблюдения показали, что, даже через сутки, цементное тесто с древесным наполнителем остается мягким и в дальнейшем никакого твердения цемента не происходит.

Тем не менее, эти процессы, несмотря на выявленные нарушения гидратации цемента присутствием древесины, не столь просты и многие исследователи подтверждают сложность взаимодействия цементных зерен и древесины. Как указывалось ранее, к веществам, оказывающим вредное воздействие, относятся, в первую очередь, сахара, кислоты, дубильные вещества, камеди, фенолы и хиноны. Мономерные сахара (например, глюкоза, ксилоза, сахароза и дериваты глюкуроновой и аскорбиновой кислот) в небольших количествах в растворе (до 0,125 %) улучшают процессы схватывания, а при концентрациях 0,25 % исключают всякое схватывание цемента. Возникающий из глюкозы сорбит менее вреден, чем сахар, а многоатомные спирты, глицерин и пентаэритрит в малых концентрациях даже улучшают качество затвердевшего цементного камня [1,4].

Многие типы моносахаров и крахмалов замедляют гидратацию и схватывание цемента вместе с некоторыми водными средствами, содержащими разные лигносульфанаты. Эффективность действия сахаров на цемент различна. Добавление сахара существенно изменяет микроструктуру гидрата силиката кальция, изменяя процесс формирования поверхностной площади и возможно плотность этой сложной фазы.

Однако механизм взаимодействия между сахаром и цементом не совсем ясен. Существуют различные теории, объясняющие этот процесс.

По одной из теорий добавление сахара в цементные системы ведет к возникновению слабодиссоциированных сахаратов кальция, вследствие чего концентрация ионов кальция в растворе уменьшается, что и является причиной нарушения процесса схватывания. Сахар действует как защитный коллоид, который препятствует образованию геля и замедляет процессы схватывания и твердения цемента. Сахар в водной фазе цемента превращается в сахарат кальция, который мало диссоциирует и повышает растворимость алюминия в воде, поэтому вокруг частиц цемента образуется пленка из геля силиката алюминия, которая сильно замедляет гидратацию цемента. Другие исследователи полагают, что защитный слой образуется в результате топохимических реакций на поверхности щелочных цементных частиц. По сравнению с кристаллическими оболочками продуктов гидратации эта защитная пленка так тонка, что ее не видно в электронный микроскоп [6].

Высказывается также мнение, что эффект замедления, создаваемый крахмалом, продуктами целлюлозы, сахарами, оксикислотами и моносульфоуксусными солями возникает в результате воздействия альдегидной группы СОН этих соединений, которая адсорбируется на частицах $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и тем самым вызывает замедление процессов гидратации и твердения [4].

Общепринято, что замедление происходит потому, что сахар адсорбируется поверхностью цементных частиц или поверхностью продуктов его гидратации. Адсорбция может иметь место через процесс, называемый желатинообразованием, где органические молекулы формируют комплекс с ионами металла в фазах цемента, молекулы кислорода в сахарах могут приближаться друг к другу, и это является необходимым условием желатинообразования. Однако, одни сахара замедляют гидратацию цемента, хотя содержат в своем составе желатинообразующую группу, а другие, не имеющие такие группы, тоже замедляют гидратацию. Многие составляющие гидролиза с высоким значением рН цементного теста формируют сахариную кислоту, содержащую группу $\text{OH}-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$. Эта информация в какой-то степени проливает свет на механизм адсорбции сахара, но недостаточна, поскольку она не освещает вопрос, на какой стадии сахар адсорбируется на составляющие цемента при его гидратации [4, 5].

Предлагается такая теория, объясняющая гидратацию цемента. Вначале сахар присоединяется к фазам, содержащим алюминий комплексобразования в период желатинообразования, как было описано предварительно. Это активирует растворение ионов и изолирует их от фаз гидратирования силиката кальция, что образует более высокую концентрацию ионов в тесте. Когда происходит осаждение продуктов гидратации, их увеличение тормозится адсорбцией сахара. В конечном счете, сахар объединяется с продукцией гидратации и дальнейшими отходами гидратации. Таким образом, эта теория объединяет идеи адсорбции сахара на гидратирование частиц и продуктов гидратации цемента. Для цемента с высоким количеством алюмината кальция необходимо больше сахара, чтобы достичь того же самого замедления гидратации [6]. Сильное влияние на комплексобразование сахара в фазе оказывает кальций, который является ответственным за замедление процесса. Изучалось влияние концентрации соединений кальция, кремния, алюминия, железа и ионов гидроксидов в растворе. В чистых цементных тестах концентрация кремния, алюминия и железа была очень низка, и отношение Ca/Si было равно 1000. В тестах, содержащих 50 мг сахарозы, количество кальция и концентрация ионов гидроксидов были выше, а концентрация кремния, алюминия и железа была в 500 раз больше. После двух часов гидратации отношение Ca/Si в растворе уменьшилось до 6. Предположили, что сахар «отравил» поверхности продуктов гидратации, позволяя ионам

сосуществовать в растворе при намного более высоких концентрациях без их осаждения. Чем сильнее замедляется процесс адсорбции, тем лучше идет кристаллизация цемента. Сахар не формирует комплекс с кремнием, но это происходит с кальцием. Гидратацию цемента замедляет сахар в результате увеличения растворимости цемента, и затем адсорбируется на гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидрат силиката кальция, что таким образом исключает их рост [4, 5].

Анализ результатов исследований позволил сформировать гипотезу о том, что древесный сахар активизирует поверхность гидрофильных материалов. Введенные в раствор цемента вместе с водой сахара под влиянием адсорбции и молекулярной когезионной силы формируют тонкий адсорбционный слой на поверхности зерен цемента. Маленькие части цемента, охваченные слоем моносахаридов, не могут соединиться с ними. Таким образом, вода не может соединиться с зёрнами цемента и перемещение продукции гидратации невозможно. Это замедляет гидратацию цемента. Подобное явление было выявлено и нами (см. рис. 2).

Тем не менее, механизм замедления гидратации цемента сахаром в достаточной степени не выявлен. Различное количество растворимых материалов в воде в различных породах древесины имеет различное влияние на время схватывания теста цемента, а увеличение количества экстрактивных веществ увеличивает степень замедления гидратации.

Таким образом, исследования процессов взаимодействия водорастворимых веществ древесины, как с цементом, так и с его отдельными клинкерными минералами, показали, что данные вещества отрицательно влияют на процессы гидратации и твердения цемента, на процессы кристаллизации и структурообразования в цементном камне. В результате этого резко снижается прочность цементного камня и, в конечном счете, древесно-цементного композита.

Проведенный анализ материалов, характеризующих с различных позиций процесс твердения цемента и взаимное влияние таких антагонических веществ, как цемент и древесина, позволяет наметить подходы к выбору оптимального состава компонентов опилкоцементного материала.

Прежде всего, было выявлено, что главными веществами, отрицательно влияющими на твердение цементного теста, являются простые сахара (моносахара), которые на первой фазе протекания химических реакций образуются при воздействии щелочей на древесину и могут образовывать вокруг цементных зерен оболочки, препятствующие проникновению к ним воды (см. рис. 2).

Далее, моносахара, а также другие «вредные вещества», образующиеся при разложении древесины, препятствуют на последующих фазах протекания химических реакций коллоидализации (образованию геля, действуя как защитный коллоид), а также образованию кристаллов, не только тех, которые образуют твердую фазу цементного теста, но и тех, которые срачиваются с клеткой древесины. Отсюда следует, что при простом механическом смешивании цемента и опилок невозможно получить опилкоцементный материал, если не создать сырьевой смеси условия, при которых будет обеспечиваться надежное протекание процесса твердения цемента.

Одним из самых простых и действенных способов уменьшения вредных для цемента водорастворимых сахаров является выдерживание древесного наполнителя в течение длительного времени на открытой площади (до 6 месяцев). Однако только этого приема оказывается не достаточно. Без специальных добавок здесь не обойтись. Применением специальных химических добавок должно решить две задачи: препятствовать образованию пленки вокруг цементных зерен; образовать защитную пленку вокруг древесных частиц, чтобы препятствовать выделению «вредных» для твердения цемента веществ. Решение этих задач должно быть выполнено при определении рецептуры опилкоцементной смеси.

Библиографический список

1. Ашкенази, Е. К. Анизотропия древесины и древесных материалов [Текст] / Е. К. Ашкенази. – М. : Лесная промышленность, 1978. – 224 с.

2. Грузанс, А. Я. Исследование опилочных бетонов [Текст]: автореф. дис. ...канд. техн. наук: 05.23.05 /А. Я. Грузанс. – Рига, 1958. – 68 с.
3. Коротаяев, Э. И. Использование древесных опилок [Текст]: учебн. / Э. И. Коротаяев, М. И. Клименко. – М.: Лесная промышленность, 1974. – 144 с.
4. Мурзин, В.С. Технология композиционных материалов и изделий [Текст]: учеб. пособ. / В.С. Мурзин. – Воронеж: Воронеж. гос. лесотех. акад., 1999. – 106 с.
5. Ходжаев, Ш. А. Композиционный строительный материал на основе отходов [Текст] / Ш.А. Ходжаев // Эффективность использования ресурсов при совершенствовании управления производством, технологическими процессами и оборудованием. – Ташкент,1988. – 113 с.
6. Щербаков, А. С. Технология композиционных древесных материалов [Текст]: учеб. пособ. / А. С. Щербаков, И.А. Гамова, Л.В. Мельникова. – М.: Экология, 1992. – 192 с.

Рецензенты:

Устинов Ю.Ф., д.т.н., профессор, зав. кафедрой транспортных машин ГОУ ВПО «Воронежский архитектурно-строительный университет», г. Воронеж.

Никулин С.С., д.т.н., профессор кафедры ИЭ и ТБ, ГОУ «Воронежская государственная технологическая академия», г. Воронеж.

Работа получена 11.07.2011.