

УДК 625.142.42

**Е. К. Галанов, В. Я. Соловьёва****ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЦЕМЕНТА М400  
В ПРОЦЕССЕ ГИДРАТАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Дата поступления: 09.06.2015

Решение о публикации: 24.11.2015

**Цель:** Исследовать влияние концентрации и подвижности ионов и поляронов на процесс гидратации и кристаллизации цемента. **Методы:** Одним из эффективных методов контроля гидратации и кристаллизации цементов следует считать исследование электропроводности этих материалов в широком температурном диапазоне и в области частот  $10-10^6$  Гц. **Результаты:** Изучена электропроводность цементов М400 в процессе гидратации и кристаллизации при температурах  $-20...+20$  °С на частоте 20 Гц. Показано, что в процессе твердения цемента с водно-цементным отношением 0,4 изменяется тип проводимости от водно-ионной до геле-ионной и электронной прыжковой. Выяснено, что гидратация цемента является важной характеристикой, определяющей его твёрдость. Показано, что процесс гидратации можно контролировать путём измерения интегральной во времени электропроводности. Достижение наивысшей электропроводности твердеющего цемента в интервале времени от 6 до 20 ч с момента приготовления цементного раствора трактуется как результат электролиза молекул воды в наноразмерном кристаллическом поле цемента. Показано, что введение ряда присадок существенно увеличивает концентрацию ионов в цементном геле и ускоряет процесс гидратации, в частности, при низких температурах. **Практическая значимость:** Метод исследования интегральной во времени электропроводности твердеющего цемента можно использовать для отработки технологии изготовления цементов при низких температурах.

Гидратация цемента, удельная электропроводность, гель, ионная электропроводность, прыжковая электронная электропроводность.

\***Yevgeniy K. Galanov**, D. Eng., professor, galanov-evgenijj@rambler.ru; **Valentina Ya. Solovyeva**, D. Sci. (Chemistry), professor, (Petersburg State Transport University) A STUDY INTO ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF M400 CEMENT IN THE PROCESS OF HYDRATION AND CRYSTALLISATION

**Objective:** To study the influence of concentration and mobility of ions and polarons on the process of hydration and crystallisation of cement. **Methods:** One of the recognised efficient methods for control of cement hydration and crystallisation is a study into electrical conductivity of these materials in a wide range of temperatures and in the frequency range of between 10 and  $10^6$  Hz. **Results:** Electrical conductivity of M400 cements was studied in the process of hydration and crystallisation at the temperatures of  $-20$  to  $+20$  °C at the frequency of 20 Hz. It was demonstrated that in the process of hardening of cement with the water to cement ratio of 0.4 conductivity type changes from water-ionic to gel-ionic to electronic jump. It was established that cement hydration is an important characteristic which determines its hardness. It was shown that hydration process can be controlled by measuring electric conductivity integrated in time. Achievement of highest electrical conductivity value of hardening cement in the time frame of between six and 20 hrs from the moment cement mixture was produced is understood as the result of electrolysis of water molecules in the nano-sized crystal field of cement. It

was demonstrated that introducing a range of additives significantly increases the concentration of ions in cement gel and speeds up hydration process, including in low temperatures. **Practical importance:** Method of study of time-integrated electrical conductivity of hardening cement can be used for fine-tuning technologies of producing cements at low temperatures.

Cement hydration, specific conductivity, gel, ionic conductivity, jump electronic conductivity.

Цемент марки М400 относится к глинозёмным цементам, в состав которых входят оксиды  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и др. [5, 7]. При твердении цементного раствора можно выделить несколько фаз: водный раствор цемента, образование геля, кристаллизация. Образование геля сопровождается гидратацией оксидов; этот процесс определяется подвижностью ионов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}_2^+$ , ..., которую можно исследовать, в частности, определяя электропроводность.

Твердеющий цемент можно отнести к молекулярным кристаллам, удельная электропроводность которых определяется соотношением [4, 6]:

$$\sigma = \sum \mu_i n_i,$$

где  $i$  – тип носителя заряда;  $n_i$  и  $\mu_i$  – концентрация и подвижность носителей, соответственно. В водном растворе и геле носителями заряда являются ионы (в водном растворе эти ионы можно считать свободными носителями заряда).

При кристаллизации вклад в величину электропроводности вносит электронная проводимость – прыжковая проводимость.

### Исследование потенциального рельефа

В качестве образцов использовали растворы цемента М400. Водно-цементное отношение образцов  $v/c = 0,4$ .

Электропроводность измеряли на частоте  $f = 20$  Гц (на этой низкой частоте влиянием ёмкости образцов на результаты измерений можно пренебречь, так как ёмкостное сопротивление на 4–5 порядков больше активного

сопротивления). Измерения проводили при температурах термостатирования образцов  $+20$  °С,  $0$ ,  $-10$  и  $-15$  °С. Для уточнения механизма проводимости (ионного, электронного) исследовали электропроводность при постоянном токе.

Образцы цементных растворов приготавливали и выдерживали в течение 15 мин при температуре  $+20$  °С, затем помещали в термостаты с соответствующими температурами ( $-15$  °С – образец 1а,  $-10$  °С – 1б,  $0$  °С – 1в,  $+20$  °С – 1г).

Исследование электропроводности образцов 1г при их реперном охлаждении до  $-15$  °С в разное время от момента приготовления образца позволило определить состав фаз: водно-цементный раствор, гель, кристалл.

При понижении температуры образцов 1г до  $-15$  °С через 15 мин с момента приготовления их электропроводность уменьшалась на 2–3 порядка (рис. 1), что обусловлено кристаллизацией воды (водно-ионного раствора цемента). При охлаждении образцов 1г до  $-15$  °С после 2–3 и более ч с момента приготовления их электропроводность, определяемая подвижностью ионов в геле, уменьшалась не более чем в 3–5 раз (рис. 1).

На рис. 1 представлена электропроводность образца 1г при температуре  $+20$  °С (здесь же даны реперные точки электропроводности в отдельные моменты твердения образца, измеренной при температуре  $-15$  °С), а также вклад в общую электропроводность различных механизмов проводимости: ионной проводимости раствора вода – цемент, ионной проводимости геля, электронной (прыжковой) проводимости кристаллической решётки.

Процесс гидратации характеризуется образованием геля, в котором ионы (прежде всего,

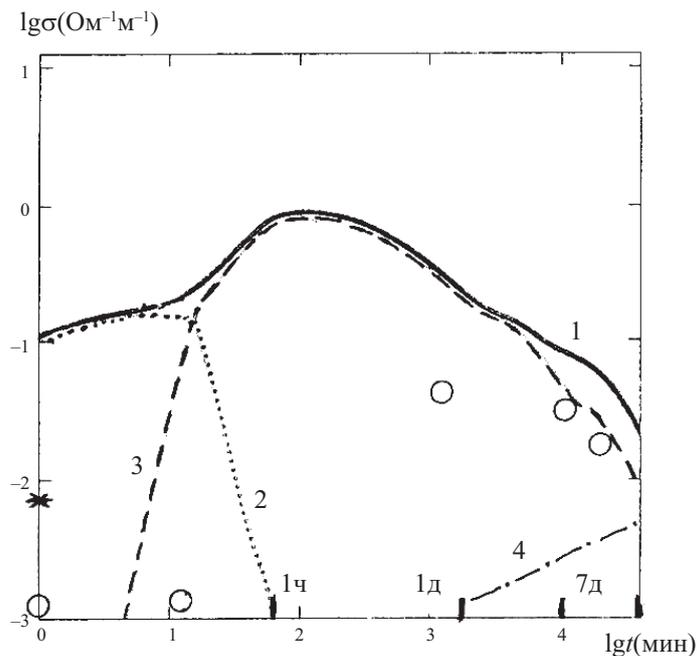


Рис. 1. Электропроводность:

1) удельная электропроводность  $\sigma$  цемента М400 ( $v/c = 0,4$ ) при температуре термостатирования  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ; 2) ионная электропроводность водно-ионного раствора; 3) ионная электропроводность цементного геля; 4) электронная электропроводность кристаллического цемента;  $t$  – время с момента приготовления цементного раствора;  $\circ$  – электропроводность цемента при температуре  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ; \* – электропроводность воды

$\text{OH}^-$  и  $\text{Ca}_2^+$ ) перемещаются в потенциальном рельефе гелевой решётки, преодолевая потенциальные барьеры решётки. Подвижность этих ионов определяется соотношением

$$\mu = c \cdot D = c \cdot \exp \times \times \{-2/h \cdot \sqrt{(2m(\Delta U - kT))} \cdot \Delta x\},$$

где  $c = \text{const}$ ;  $D$  – вероятность (средняя) перехода через потенциальный барьер;  $m$  – масса иона  $\text{OH}^-$ ;  $\Delta U$  – высота потенциального барьера (средняя);  $kT$  – энергия иона;  $\Delta x$  – ширина потенциального барьера (взята на уровне атомных расстояний  $\Delta x = 10^{-10}\text{ м}$ );  $h$  – постоянная Планка.

По данным измерений электропроводности образцов  $1\text{ г}$ , находящихся в гелевом состоянии, при температурах  $-15, 0$  и  $+20\text{ }^\circ\text{C}$  определена величина потенциального барьера  $\Delta U_{\text{cp}} = 0,04\text{ эВ}$ .

При температуре  $+20\text{ }^\circ\text{C}$  вероятность (средняя) перехода через потенциальный барьер

составляет  $D = 0,4 \cdot 10^{-5}$ . Эта малая вероятность определяет диффузию ионов в решётке геля, оказывает решающее влияние на величину электропроводности и вносит свой вклад в скорость кристаллизации цемента (которая происходит в пространственных пределах образца от нанометра до микрометра).

Гидратация активно происходит вплоть до достижения максимальной гелевой электропроводности. Достижение максимума гелевой электропроводности (рис. 1) означает, что скорость кристаллизации начинает превышать скорость гидратации. Последующая кристаллизация может иметь различные фазы, при которых меняются симметрия кристаллической решётки и электронная электропроводность.

В процессе затвердевания образца, когда он представляет собой гель, наблюдается максимальная ионная электропроводность  $\sigma_{\text{max}}$ . Этот параметр может служить качественной оценкой фазового состава образца (по про-

центному содержанию геля при кристаллизации образца)

$$K = \sigma / \sigma_{\max}$$

Как видно из рис. 1, после 28 дней гидратации и кристаллизации образцов 1г (термостатирование при +20 °С) содержание геля составляет  $K = 3\%$  от общей массы образца.

После 28 дней от момента изготовления образца 1 г его удельная электропроводность электронного типа равна  $\sigma_{\text{эл}} \approx 0,003 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ . Исследования электропроводности этого образца (в кристаллической фазе) при температуре  $-15$  и  $+20$  °С показали, что механизм электронной электропроводности определяется энергией активации  $\Delta E$  [2], равной  $\Delta E = 0,2$  эВ.

### Температурная зависимость электропроводности

Электропроводность образцов цемента М400 ( $v/c = 0,4$ ) в процессе затвердевания исследована также при температуре термостатирования  $0$  °С (образец 1в),  $-10$  °С (1б), и  $-15$  °С (1а) через 15 мин с момента приготовления (при температуре  $+20$  °С) цементного раствора (рис. 2).

Температура термостатирования влияет на процесс гидратации и содержание геля в образце. В образце 1а, термостатированном при  $-15$  °С, через 28 дней содержание геля составляет  $K = 80-70\%$ ; при  $-10$  °С –  $10\%$ ; при  $0$  °С –  $\approx 20\%$ .

При термостатировании при температуре  $-15$  °С образцы 1а через 28 дней содержат не только гель и кристаллический цемент, но и водно-цементный раствор. Электропроводность этих образцов при температурах  $-15$  и  $+20$  °С различается более чем на два порядка (см. рис. 1, 2), что указывает на наличие в них водно-цементного раствора. В образцах 1б, 1в и 1г, термостатированных при температурах  $-10$ ,  $0$  и  $+20$  °С, проводимость после 28 дней затвердевания изменяется только в 3–5 раз;

через 28 дней эти образцы представляют собой кристаллический цемент, содержащий гель.

Гидратация при низких температурах термостатирования в значительной мере зависит от начала (с момента приготовления раствора) термостатирования (на рис. 1 видно: если образец находится при температуре  $+20$  °С в течение первых 2–3 ч, то достигаются максимальная электропроводность и, следовательно, концентрация ионов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}_2^+$ ). С увеличением этого интервала с 15 мин до 2 ч электропроводность, характеризующая процесс гидратации, увеличивается в 4–5 раз. Повышение концентрации ионов до начала низкотемпературного термостатирования способствует ускорению процесса гидратации.

Для подтверждения этой зависимости в качестве водного раствора использовался раствор медного купороса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ). Исходная концентрация водного раствора медного купороса должна быть оптимальной. При его концентрации  $n \geq 0,4\%$  максимальная электропроводность цементного раствора (в процессе твердения) превышает электропроводность исходного водного раствора цемента не более чем в 1,5 раза, что указывает на малую концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{Ca}_2^+$ . Эти образцы быстро кристаллизуются в течение 1–2 дней (за это время электропроводность образцов уменьшается на два порядка). Малая концентрация ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{Ca}_2^+$  в геле, а также быстрая кристаллизация цементного раствора означают малую степень гидратации цементного камня. При концентрациях водного раствора медного купороса  $n \leq 0,25\%$  влияние ионов  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  на гидратацию и кристаллизацию цементного раствора незначительно по сравнению с образцами, изготовленными на основе водного раствора.

Наиболее эффективными для процесса гидратации и ускорения кристаллизации цемента следует считать узкий диапазон концентраций  $n = 0,3 \pm 0,02\%$  водного раствора медного купороса (рис. 3, 4). При использовании этого раствора электропроводность геля повышается в 4–6 раз по сравнению с образцом 1г

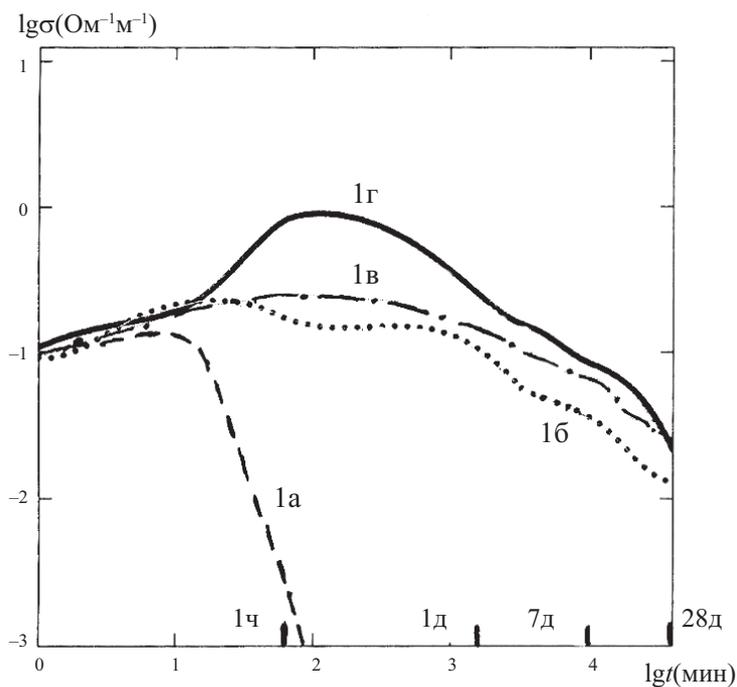


Рис. 2. Удельная электропроводность  $\sigma$  цемента М400 ( $w/c = 0,4$ ) при температурах термостатирования, °С:  
1Г – +20; 1В – 0; 1Б – –10; 1А – –15

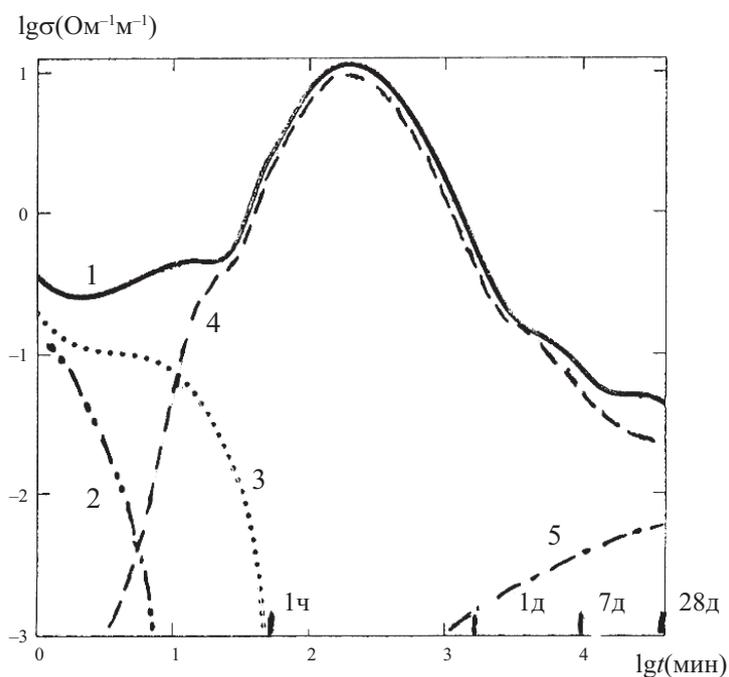


Рис. 3. Электропроводность:  
1) удельная электропроводность  $\sigma$  цемента М400 ( $w/c = 0,4$ ) при температуре термостатирования +20 °С; водный раствор ( $H_2O + 0,3\% CuSO_4 \cdot 5H_2O$ );  
2) электропроводность водно-ионного раствора ( $H_2O + 0,3\% (CuSO_4 \cdot 5H_2O)$ ) цемента;  
3) электропроводность водно-ионного раствора ( $H_2O + OH^-, Ca_2^+$ ) цемента;  
4) ионная электропроводность цементного геля; 5) электронная электропроводность кристаллического цемента

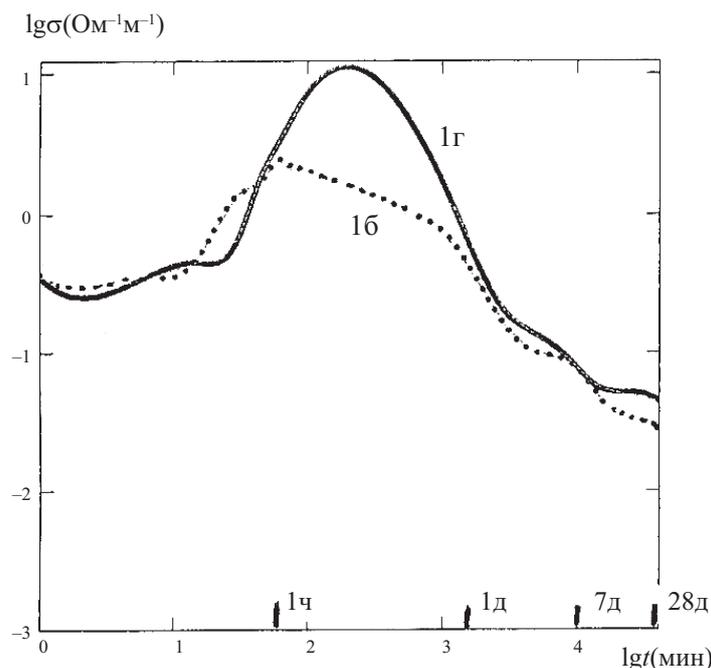


Рис. 4. Удельная электропроводность  $\sigma$  цемента М400 ( $v/c = 0,4$ ; водный раствор ( $H_2O + 0,3\%$  ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ))) при температурах термостатирования,  $^{\circ}C$ : 1Г –  $t = +20$ ; 1Б –  $t = -10$

(см. рис. 1, 3), следовательно, во столько же раз повышается концентрация ионов  $OH^-$  и  $Ca_2^+$ , участвующих в процессе гидратации. После 7 дней затвердевания процентное содержание геля в цементном камне не превышает  $K = 2\%$ .

Процесс гидратации определяется концентрацией и подвижностью ионов в цементном растворе (и геле), поэтому можно считать, что для видов цемента одинакового состава количество гидратированных молекул определяется интегралом

$$N = c \cdot \int_0^t \sigma \cdot dt, \quad (1)$$

где  $c$  – константа, определяемая составом цемента;  $\sigma$  – удельная электропроводность;  $t$  – время затвердевания. Формулу (1) можно использовать для определения влияния присадок на степень гидратации цементного камня.

Сравнивая интегральную во времени электропроводность (1) цементного камня, полученного с помощью раствора, содержащего 0,3% медного купороса (см. рис. 3), и водного раствора (см. рис. 1) при одинаковой температуре термостатирования  $+20^{\circ}C$ , можно заключить, что количество гидратированных моле-

кул, образовавшихся за 4 дня в первом случае, равно количеству гидратированных молекул, образовавшихся за 28 дней во втором случае.

Как правило, гидратация цемента в процессе его затвердевания связывается с наличием ионов  $Ca_2^+$  и  $OH^-$  [5, 7]. Однако наличием только этих ионов нельзя объяснить максимальную электропроводность цемента, которая наблюдается в течение 2–10 ч (с момента приготовления цементного раствора), т. е. когда раствор превращается в цементный камень. Измерения электропроводности перенасыщенного водного раствора ( $H_2O + CaO + Ca_2^+ + OH^-$ ) показывают, что его удельная электропроводность не превышает  $\sigma = 0,15 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$  ( $t = 20^{\circ}C$ ), что на порядок меньше удельной электропроводности цементного раствора (см. рис. 2 1Г, рис. 3 1Г) в течение двух дней. Высокую электропроводность цементного геля следует объяснить следующим механизмом. Попадая в кристаллические структуры твердеющего цемента, структурные кластеры свободной воды ( $H_2O$ ) $_n$  распадаются на отдельные молекулы [1, 3]. Высокую электропроводность цементного раствора и цементного геля следует объяснить наличием в твердеющем

цементе ионов  $H^+$  и  $H_3^+O$ , образующихся в результате электролиза молекул воды в кристаллическом поле глинозёмных зёрен цемента и далее – в кристаллическом поле твердеющего цемента.

## Выводы

Таким образом, исследования электропроводности образцов цемента при переменном и постоянном токе в температурном диапазоне  $-15 \dots +20$  °С позволяют определить фазовый состав образцов (водно-цементный раствор, гель, кристалл) и скорость гидратации цемента.

## Библиографический список

1. Лаврова Г.В. Нанокompозитные протонные проводники с мезопористыми оксидными добавками как перспективные мембраны для топливных элементов / Г.В. Лаврова, В.Г. Пономарёва, И.В. Пономаренко и др. // *Электрохимия*. – 2014. – Т. 50, № 7. – С. 676–686.
2. Марч Н. Коллективные эффекты в твёрдых телах и жидкостях / Н. Марч, М. Паринелло. – М. : Мир, 1986. – 320 с.
3. Новаковская Ю.В. Природа водородной связи и сопряжение в водородно-связанных системах // *Журнал физ. химии*. – 2012. – Т. 86, № 9. – С. 1493–1508.
4. Поуп М. Электронные процессы в органических кристаллах. В 2 т. / М. Поуп, Ч. Свенберг ; пер. с англ. – М. : Мир, 1985.

5. Ратинов В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М. : Стройиздат, 1989. – 188 с.

6. Чеботин В.Н. Электрохимия твёрдых электролитов / В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев ; под ред. В.Н. Чеботина. – М. : Химия, 1978. – 312 с.

7. Шейкин А.Е. Цементный бетон высокой морозостойкости / А.Е. Шейкин, Л.М. Добшиц. – Л. : Стройиздат, 1989. – 128 с.

## References

1. Lavrova G. V., Ponomareva V. G., Ponomarenko I. V., Kirik N. F. & Uvarov S. D. *Elektrokhimiya – Electrochemistry*, 2014, vol. 50, no. 7, p. 676-686.
2. March N. & Parinello M. *Kollektivnyye efekty v tverdykh telakh i zhidkostyakh* [Collective Effects in Solid Bodies and Liquids]. Moscow, Mir, 1986. 320 p.
3. Novakovskaya Yu. V. *Zhurnal fizicheskoy khimii – Physical Chemistry J.*, 2012, vol. 86, no. 9, pp. 1493-1508.
4. Poup M. & Svenberg Ch. *Elektronnyye protsessy v organicheskikh kristallakh* [Electronic Processes in Organic Crystals]. Two vols. Moscow, Mir, 1985.
5. Ratinov V. B. & Rozenberg T. I. *Dobavki v beton* [Concrete Additives]. Moscow, Stroyizdat, 1989. 188 p.
6. Chebotin V. N. & Perfilyev M. V. *Elektrokhimiya tverdykh elektrolitov* [Solid-State Electrochemistry], ed. V. N. Chebotin. Moscow, Khimiya, 1978. 312 p.
7. Sheykin A. Ye. & Dobshits L. M. *Tsementnyy beton vysokoy morozostoykosti* [Highly Frost-Resistant Cement Concrete]. Leningrad, Stroyizdat, 1989. 128 p.

\*ГАЛАНОВ Евгений Константинович – доктор техн. наук, профессор, galanov-evgenijj@rambler.ru; СОЛОВЬЁВА Валентина Яковлевна – доктор хим. наук, профессор (Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I).