

## НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

УДК 624.01/04

*А. А. ВАСИЛЬЕВ, кандидат технических наук, Э. В. ШВАЙЛИКОВА, магистрант, А. Н. БУЛАВКО, магистрант; Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель*

### ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА ПО СЕЧЕНИЮ ОБРАЗЦОВ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Выполнено исследование степени гидратации цемента (показателя  $\alpha$ ) по сечению образцов цементного камня (кубики сечением 100×100×100 мм) для различных водоцементных соотношений (В/Ц). Показано, что показатель  $\alpha$  по сечению цементного камня не является величиной постоянной, его изменение описывается двумя кусочно-заданными функциями. Получены экспериментальные зависимости изменения показателя  $\alpha$  для различных В/Ц по сечению образцов после тепловлажностной обработки (ТВО). Выполнено сравнение полученных показателей  $\alpha$  в поверхностном слое цементного камня и среднего значения по сечению образцов для различных В/Ц с общепринятыми показателями.

**Введение.** Гидратация цемента является одним из основных факторов, определяющих физико-механические свойства бетонов.

В настоящее время изучение показателя  $\alpha$  ведется на основе исследования проб, полученных путем измельчения образцов небольших размеров (2×2×2 см и т.п.), что не дает возможности определить наличие изменения  $\alpha$  по сечению образцов и оценить его характер [1, 2].

Поскольку подавляющее большинство бетонных и железобетонных элементов (ЖБЭ) изготавливают в заводских условиях с использованием ТВО, значительный интерес представляет исследование показателя  $\alpha$  сразу после ТВО и его изменение по сечению образцов.

**Основная часть.** Для определения показателя  $\alpha$  исследовали образцы – кубики сеч. 100×100×100 мм, изготовленные из цемента марки ПЦ 500 активностью 52,5 МПа, нормальной густотой 27,0 % с В/Ц = 0,30... 0,60 с шагом 0,05.

Было изготовлено семь серий образцов по три штуки. После изготовления кубики подвергали тепловлажностной обработке (ТВО) по следующему режиму: выдержка – 4 ч, подъем температуры до 60 °С – 2 ч, изотермический прогрев (60 °С) – 6 ч, остывание образцов – 3 ч.

По сечению образцов отбирали высверливанием пробы цементного камня массой 3 ± 0,1 г до глубины 50 мм с двух противоположных (закрытых при формовании) сторон каждого образца с шагом 5 мм.

Степень гидратации цемента определяли по содержанию гидратной воды:

$$\alpha = \frac{n}{W}, \quad (1)$$

где  $W$  – количество, г, неиспаряющейся воды, присоединяемой 1 г цемента при его полной гидратации в условиях заданной температуры;  $n$  – количество, г/г, неиспаряющейся воды при 105 °С и присоединенной 1 г исходного цемента к тому или иному сроку твердения:

$$n = \frac{b - b_0}{b_0}, \quad (2)$$

где  $b$  – масса навески затвердевшего цемента, высушенного при 105 °С, г;  $b_0$  – то же, после прокаливании при 900 °С.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Результаты исследования показателя  $\alpha$  по сечению образцов (в виде усредненных кривых, полученных по шести значениям показателя  $\alpha$  для каждого значения показателя В/Ц), приведены на рисунке 1.

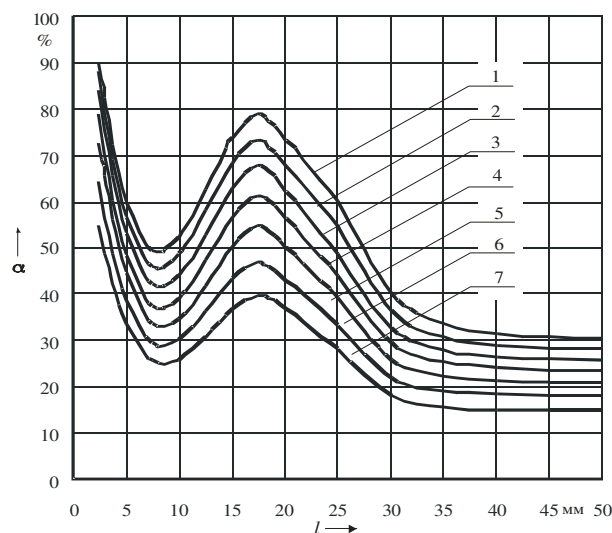


Рисунок 1 – Изменение степени гидратации цемента по сечению образцов сразу после ТВО:  
1 – 7 – средние значения из шести проб, соответственно, для В/Ц = 0,6; 0,55; 0,50; 0,45; 0,40; 0,35; 0,30

Приведенные данные показывают, что степень гидратации цемента по сечению цементного камня не является постоянной величиной и подчиняется сложной зависимости.

Результаты исследований позволяют предположить, что в начальный период твердения смеси вяжущего с водой идет образование гидратов с той скоростью, которая зависит от свойств самого вяжущего, водовяжущего отношения и температурно-влажностных условий. Эти показатели приблизительно постоянны.

Скорость гидратации на ранней стадии не ограничивается скоростью химической реакции. Она возрастает с увеличением количества активной воды на поверхности контрольных образцов. Далее скорость диффузии снижается из-за увеличения количества химически связанной воды, образующей гелеобразные оболочки, и уменьшения количества пассивной воды. Равенство этих скоростей возникает при достижении процессов гидра-

тации максимальной скорости. Затем скорость гидратации превышает скорость диффузии, и количество активной воды убывает. При этом скорость гидратации ограничивается медленной диффузией в глубине цементного камня, вследствие чего ощущается недостаток активной воды, и показатель  $\alpha$  снижается независимо от В/Ц на глубине цементного камня более 30 мм. Можно предположить, что увеличение глубины сечения ведет к ослаблению диффузии, ограничивая реакцию из-за малого количества активной воды.

Экспериментальные значения  $\alpha(l)$  были аппроксимированы аналитическими функциями, наглядно показывающими зависимости и соответствующими физико-химическим представлениям о процессе гидратации цемента.

Для их описания использовали кусочно-заданные функции, для чего выделили два характерных участка сечения, первый из которых (до 23 мм) описали полиномом 3-й степени, второй (более 23 мм) – экспонентой, поскольку аппроксимация экспериментальных данных гидратации цемента по сечению образцов функциональной зависимостью осложняется характером взаимосвязи следующих явлений: наличия одного минимума и одного максимума; разрыва функции при  $l \rightarrow 0$ ; асимптотической сходимостью к константе при  $l \rightarrow \infty$ . Для определения параметров линий регрессии (на каждом из участков в отдельности) использовали метод наименьших квадратов.

Для описания приведенных зависимостей в общем виде получили четырехпараметрические уравнения вида

$$\alpha(l) = \begin{cases} -\beta_3 l^3 + \beta_2 l^2 - \beta_1 l^3 + \beta_0 l^3, & l < x \text{ мм}; \\ \alpha_0 - (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \exp(\alpha_3 (l - x)), & l \geq x \text{ мм}, \end{cases} \quad (3)$$

где  $\alpha_0 - \alpha_3$ ;  $\beta_0 - \beta_3$  – параметры, определяемые методом наименьших квадратов;  $x$  – граничное значение участка, мм.

Для каждого значения В/Ц были получены следующие зависимости:

$$\text{В/Ц} = 0,30$$

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,04l^3 + 1,572l^2 - 18,135l + 90, & l < 23 \text{ мм}; \\ 15 + 24 \exp(-0,3(l - 23)), & l \geq 23 \text{ мм}; \end{cases} \quad (4)$$

$$\text{В/Ц} = 0,35$$

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,049l^3 + 1,91l^2 - 21,8l + 106, & l < 23 \text{ мм}; \\ 18 + 27 \exp(-0,28(l - 23)), & l \geq 23 \text{ мм}; \end{cases} \quad (5)$$

$$\text{В/Ц} = 0,40$$

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,0579l^3 + 2,256l^2 - 25,715l + 124, & l < 23 \text{ мм}; \\ 21 + 31 \exp(-0,2635(l - 23)), & l \geq 23 \text{ мм}; \end{cases} \quad (6)$$

$$\text{В/Ц} = 0,45$$

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,062l^3 + 2,40l^2 - 27,0l + 131, & l < 23 \text{ мм}; \\ 23,5 + 34 \exp(-0,25(l - 23)), & l \geq 23 \text{ мм}; \end{cases} \quad (7)$$

$$\text{В/Ц} = 0,50$$

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,065l^3 + 2,51l^2 - 28,1l + 139, & l < 23 \text{ мм}; \\ 25,8 + 37 \exp(-0,24(l - 23)), & l \geq 23 \text{ мм}; \end{cases} \quad (8)$$

$$\text{В/Ц} = 0,55$$

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,067l^3 + 2,57l^2 - 28,45l + 143, & l < 23 \text{ мм}; \\ 28 + 42 \exp(-0,23(l - 23)), & l \geq 23 \text{ мм}; \end{cases} \quad (9)$$

$$\text{В/Ц} = 0,60$$

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,069l^3 + 2,64l^2 - 29,0l + 147,5, & l < 23 \text{ мм}; \\ 30,2 + 46,5 \exp(-0,22(l - 23)), & l \geq 23 \text{ мм}. \end{cases} \quad (10)$$

Для различных В/Ц приведенные (рисунок 1) графические зависимости носят схожий характер.

Анализ значений  $\alpha$  смежных В/Ц для отдельных сечений образцов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Средние значения  $\alpha$  для различных В/Ц

l, мм	В/Ц					
	0,35-0,30	0,40-0,35	0,45-0,40	0,50-0,45	0,55-0,50	0,60-0,55
	$\Delta\alpha, \%$					
2,50	9,5	8,0	6,5	5,0	4,0	2,0
3,00	7,8	9,1	4,3	5,6	3,4	3,4
3,75	6,5	7,7	4,0	5,3	3,4	3,3
5,00	5,0	6,0	3,7	4,9	3,5	3,3
7,50	3,7	4,3	3,7	4,7	3,9	3,5
10,0	4,2	4,5	4,5	5,0	4,5	4,0
12,5	5,4	5,7	5,4	5,6	5,1	4,7
15,0	6,7	7,1	6,3	6,1	5,5	5,3
17,5	7,1	7,8	6,6	6,4	5,5	5,6
20,0	5,9	6,9	6,1	6,0	5,0	5,5
25,0	5,3	5,9	4,8	4,6	5,8	5,6
30,0	3,9	4,1	3,5	3,3	3,7	3,8
35,0	3,3	3,4	2,9	2,7	2,8	2,9
40,0	3,1	3,1	2,6	2,4	2,4	2,5
45,0	3,0	3,0	2,5	2,3	2,3	2,3
50,0	3,0	3,0	2,5	2,3	2,2	2,2

Результаты анализа показывают, что для смежных значений В/Ц модели изменения степени гидратации по сечению в абсолютных значениях отличаются незначительно. Так, для различных В/Ц разница значений показателя  $\alpha$  составляет: на поверхности ( $l = 2,5$  мм) – до 10 %; для сечения со средней толщиной защитного слоя ( $l = 20$  мм) – до 7 %; в глубине цементного камня ( $l > 30$  мм) – до 3 %.

Полученные значения показателя  $\alpha$  сравнивали с результатами исследований гидратации цемента современными авторами.

Степень гидратации цемента в возрасте 28 суток твердения рассчитывали по формулам проф. В. В. Бабицкого в зависимости от относительного водосодержания цементного теста  $X$ :

при  $X \leq 1,65$

$$\alpha_{28}^{20} = 60X - 3\sqrt{(1,65X)^2} \cdot e^{-1,65X}, \quad (11)$$

при  $X > 1,65$

$$\alpha_{28}^{20} = 70 + 5(X - 1,65), \quad (12)$$

где  $X$  – величина относительного водосодержания цементного теста, рассчитанная в зависимости от нормальной плотности цемента (НГ),

$$X = \frac{0,98(\text{В/Ц})_6 - 0,0094}{\text{НГ}/100}. \quad (13)$$

Поскольку общепринятым считается постоянное значение степени гидратации в любом сечении цементного камня, а полученные значения показателя  $\alpha$  распределяются по сечению по сложной зависимости, для сравнения полученных значений показателей  $\alpha$  с расчетными использованы значения степени гидратации в сечении  $l = 2,5$  мм.

Такой выбор объясняется тем, что для оценки изначального содержания цемента в бетоне определяется величина карбонатной составляющей именно в данном сечении. Кроме того, определение показателя  $\alpha$  в вышеуказанном сечении наименее сложно и наиболее точно.

Результаты сравнения показателей  $\alpha$  (в поверхностном слое) и  $\alpha_{28}^{20}$  приведены на рисунке 2.

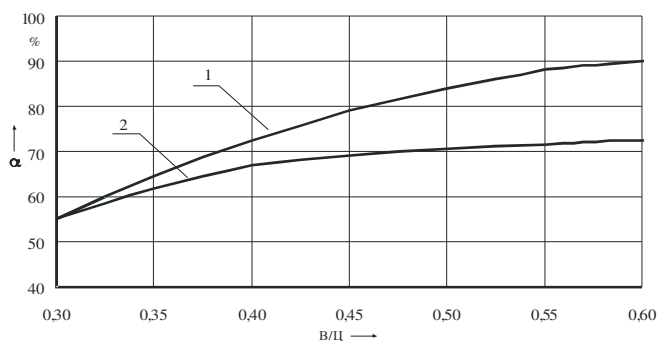


Рисунок 2 – Зависимости степени гидратации цемента ( $\alpha$ ) от В/Ц для поверхностного слоя:

- 1 – по экспериментальным результатам авторов;  
2 – по расчетам проф. В. В. Бабицкого

Кроме того, представляет интерес сравнение показателей  $\alpha_{28}^{20}$  и средних экспериментальных значений показателя  $\alpha$  ( $\alpha_{cp}$ ) для различных В/Ц.

Значения  $\alpha_{cp}$  с учетом симметричного характера изменения кривой  $\alpha(l)$  определяли из выражения

$$\alpha_{cp} = \frac{\int_0^{100} \alpha(l) dl}{100} = \frac{\int_0^{50} \alpha(l) dl}{50}, \quad (14)$$

где  $\alpha(l)$  – степень гидратации цемента, %, на глубине  $l$ , мм; 100 – размер исследуемой грани куба, мм.

Результаты сравнения показателей  $\alpha_{cp}$  и  $\alpha_{28}^{20}$  приведены на рисунке 3.

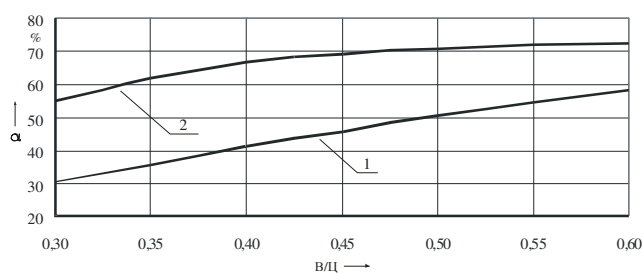


Рисунок 3 – Зависимости степени гидратации цемента ( $\alpha$ ) от В/Ц для средних значений показателя  $\alpha$  по сечению образцов:

- 1 – по экспериментальным результатам авторов;  
2 – по расчетам проф. В. В. Бабицкого

Получено 14.05.2018

**A. A. Vasilyev, E. V. Shvaylikova, A. N. Bulavko.** Research of change of degree of hydration of cement on the section of cement stone standards.

Research of degree of hydration of cement (index  $\alpha$ ) has been executed on the section of standards of cement stone (blocks by a section a 100×100×100 mm) for different water-to-cement ratios (W/C). It is shown that an index  $\alpha$  on the section of cement stone is not a size permanent, his change is described by two piece-set functions. Experimental dependences of change of index  $\alpha$  have been got for different W/C on a section standards after heat humidity treatment (HHT). Comparison of the indexes  $\alpha$  has been executed in the superficial layer of cement stone and mean value on the section of standards for different W/C with the generally accepted indexes.

Результаты анализа показывают, что разница показателей значений  $\alpha_{жс}$  и  $\alpha_{28}^{20}$  в поверхностном слое цементного камня до значения В/Ц = 0,45 незначительна, однако с ростом В/Ц увеличивается и достигает 17,5 % для В/Ц = 0,60. Это, по мнению авторов, объясняется тем, что при ТВО в поверхностном слое цементного камня процессы гидратации ускоряются по сравнению с твердением в нормальных условиях.

Разница показателей значений  $\alpha_{cp}$  и  $\alpha_{28}^{20}$  с ростом В/Ц уменьшается, однако она значительна и достигает 26,0 % для В/Ц = 0,35. Это, в первую очередь, объясняется тем, что выражения (11) и (12) получены на исследовании кубов цементного камня с размерами граней 20×20×20 мм, в которых при таких небольших размерах присутствует значительное влияние боковых поверхностей, а в проведенных экспериментах для кубов с гранями 100×100×100 мм влияние гидратации перпендикулярных боковых поверхностей куба практически исключено.

**Выводы.** 1 Степень гидратации цемента не является величиной постоянной по сечению цементного камня. Ее распределение подчиняется сложной зависимости, описываемой двумя кусочно-заданными функциями (полиномом 3-й степени и экспонентой).

2 Величина степени гидратации цемента зависит от В/Ц. Сразу после изготовления образцов значения показателя  $\alpha$  для различных В/Ц в поверхностных слоях достигают 55–90 % и уменьшаются вглубь сечения.

**Заключение.** Исследование изменения степени гидратации цемента по сечению образцов с размерами, аналогичными размерам реальных бетонных либо железобетонных элементов, позволит более полно изучить физико-химические процессы, происходящие в цементном камне и их влияние на физико-механические характеристики бетона и его защитные свойства по отношению к стальной арматуре [3].

#### Список литературы

- 1 **Бабицкий, В. В.** Структура и коррозионная стойкость бетона и железобетона : дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / В. В. Бабицкий. – Минск, 2004. – 370 с.
- 2 **Ковшар, С. Н.** Оценка и прогнозирование морозо- и солеустойчивости тяжелого бетона с учетом изменения конструктивных и деструктивных факторов : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / С. Н. Ковшар. – Минск, 2010. – 207 с.
- 3 Исследование степени гидратации цемента по сечению образцов после тепловлажностной обработки / А. А. Васильев, Э. В. Швайликова // Инновационные научные исследования: теория, методология, практика : сб. статей X междунар. науч.-практ. конф. – Пенза : МЦНС «Наука и просвещение». – 2017. – С. 286–289.