

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

УДК 624.01/.04

А. А. ВАСИЛЬЕВ, кандидат технических наук, Д. Н. ШЕВЧЕНКО, кандидат технических наук, А. АЛЬНАЖРС, магистрант, Е. О. АДАРЧЕНКО, студентка гр. ПС-52, Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА ПО СЕЧЕНИЮ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЙ ТВЕРДЕНИЯ

Выполнено исследование степени гидратации цемента (α) по сечению образцов цементного камня (кубики сечением $100 \times 100 \times 100$ мм) для различных водоцементных отношений (В/Ц) и условий твердения. Показано, что α по сечению цементного камня не является величиной постоянной, ее изменение описывается двумя кусочно-заданными функциями. Получены экспериментальные зависимости изменения α для различных В/Ц по сечению образцов после твердения в нормальных условиях и после тепловлажностной обработки (ТВО) при хранении в условиях помещения и в атмосферных условиях. Выполнено сравнение показателей α для различных В/Ц и условий твердения в возрасте 28 суток по их среднему значению. Показано, что при одном сроке твердения наименьшая скорость гидратации наблюдается в условиях помещения, наибольшая – в атмосферных условиях.

Введение. Гидратация цемента является одним из основных факторов, определяющих прочностные свойства бетонов. В бетоноведении существует множество математических моделей, увязывающих марочную прочность бетонов с различными внешними факторами – марочностью цемента, характеристиками заполнителей, рецептурами бетонов и условиями их приготовления и вызревания и т. д. Но в каждой этой модели обязательно присутствует зависимость, описывающая прочность бетона от степени гидратации цемента. Если абстрагироваться от изменчивости внешних факторов, все эти математические модели в качестве регулируемых непосредственно изготовителем бетона параметров рассматривают, по сути, тоже всего только две переменные – степень гидратации цемента (α) и водоцементное отношение (В/Ц). Кроме того, показатель α в значительной степени определяет состояние защитных свойств бетона по отношению к стальной арматуре [1].

В настоящее время изучение α ведется на основе исследования образцов, полученных в условиях естественного твердения. Кроме того, пробы обычно получают путем измельчения образцов небольших размеров ($2 \times 2 \times 2$ см и т. п.), что не дает возможности определить наличие изменения α по сечению образцов и оценить его характер [2, 3].

Поскольку подавляющее большинство ЖБК изготавливают в заводских условиях с использованием тепловлажностной обработки (ТВО), значительный интерес представляет исследование α сразу после ТВО и его изменение как во времени, так и по сечению образцов.

Основная часть. Поскольку для условий нормального твердения α определяется в возрасте 28 суток, для возможности сравнения полученных результатов исследовали образцы сразу после ТВО и через 28 суток

после ТВО при хранении в условиях общественных помещений и в атмосферных условиях.

Методика эксперимента. Для определения α исследовали кубики сечением $100 \times 100 \times 100$ мм, изготовленные из цемента марки ПЦ 500 активностью 339 кг/см^2 , нормальной плотностью $27,0 \%$ с В/Ц = $0,3 \dots 0,4$.

Было изготовлено две серии образцов. Первая серия образцов хранилась в камере нормального твердения по ГОСТ 10180 в течение 28 суток. Образцы хранились при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и влажности 95% .

Вторую серию образцов изготавливали с применением ТВО. ТВО проводили по стандартному режиму: подъем температуры до $70 \text{ }^\circ\text{C}$ – 2 часа, выдержка – 6 часов, остывание – 1,5 часа.

Образцы хранились в условиях помещений (класс по условиям эксплуатации Х0 [4]) и в атмосферных условиях (класс по условиям эксплуатации Х4 [4]).

Для каждого В/Ц испытывали по пять кубиков. По сечению образцов отбирали высверливанием пробы цементной фракции массой $3 \pm 0,1 \text{ г}$ до глубины 50 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 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ и присоединенной 1 г исходного цемента к тому или иному сроку твердения,

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

b – масса навески затвердевшего цемента, высушенного при $105 \text{ }^\circ\text{C}$, г; b_0 – то же, после прокалывания при $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

Результаты исследования α по сечению образцов в условиях нормального твердения представлены на рисунке 1, сразу после ТВО – на рисунке 2.

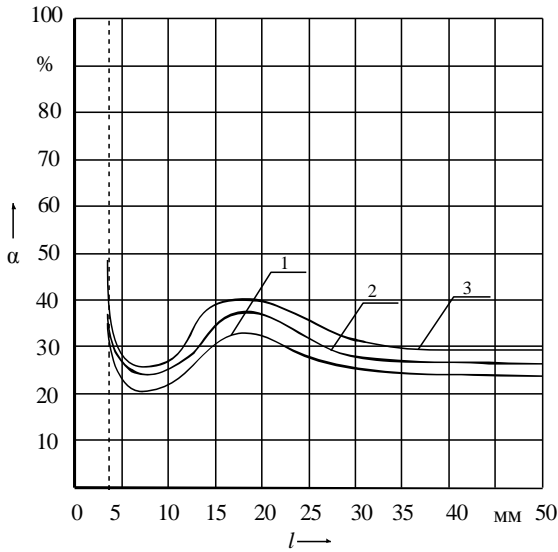


Рисунок 1 – Изменение степени гидратации цемента по сечению образцов через 28 суток в камере нормального твердения: 1–3 – средние значения из пяти образцов соответственно для В/Ц = 0,3; В/Ц = 0,35; В/Ц = 0,4

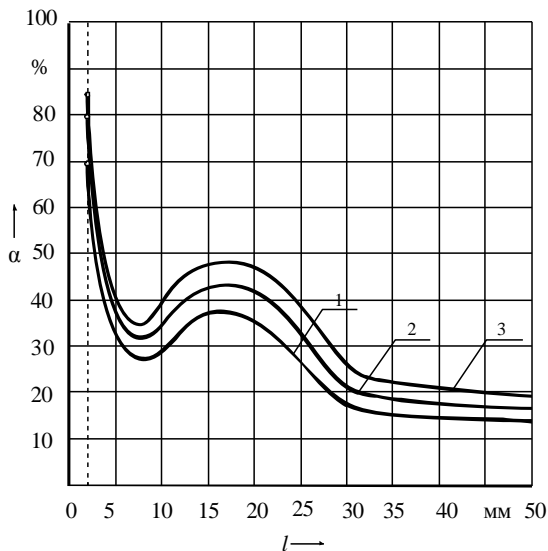


Рисунок 2 – Изменение степени гидратации цемента по сечению образцов сразу после ТВО: 1–3 – средние значения из пяти образцов соответственно для В/Ц = 0,3; В/Ц = 0,35; В/Ц = 0,4

Полученные данные можно рассматривать следующим образом: 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. Предлагаемая модель учитывает некоторые известные свойства гидратации, а именно: 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 гидратации максимальной скорости. Затем скорость гидратации превышает скорость диффузии, и количество активной воды убывает. При этом скорость гидратации ограничивается медленной диффузией в глубине бетона, вследствие чего ощущается недостаток активной воды, и α снижается независимо от возраста кубов на глубине бетона более 30 мм. Можно предположить, что увеличение глубины бетона ведет к ослаблению диффузии, что влечет ограничение реакции из-за малого количества активной воды и влияет на кинетику гидратации.

Величина α по сечению образцов непостоянна и подчиняется сложной зависимости. Для различных условий твердения и В/Ц зависимости носят схожий характер. Для их описания использовали кусочно-заданные функции, для чего выделили два характерных участка сечения, первый из которых (до 22 мм) описали полиномом 3-й степени, второй (более 22 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

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

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

Применительно к условиям твердения получены следующие зависимости:

– твердение в естественных условиях:

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,025l^3 + 1,1l^2 - 13,1l + 70,4, & l < 22 \text{ мм}; \\ 24 + 6 \exp(-0,3(l - 22)), & l \geq 22 \text{ мм}; \end{cases} \quad (4)$$

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,023l^3 + 0,982l^2 - 11,7l + 67,0, & l < 22 \text{ мм}; \\ 26 + 9 \exp(-0,3(l - 22)), & l \geq 22 \text{ мм}; \end{cases} \quad (5)$$

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,04l^3 + 1,7l^2 - 21,6l + 110,5, & l < 23 \text{ мм}; \\ 29 + 8 \exp(-0,3(l - 23)), & l \geq 23 \text{ мм}; \end{cases} \quad (6)$$

– после ТВО:

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,037l^3 + 1,6l^2 - 19,3l + 97,7, & l < 23 \text{ мм}; \\ 14 + 16 \exp(-0,3(l - 23)), & l \geq 23 \text{ мм}; \end{cases} \quad (7)$$

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,04l^3 + 1,8l^2 - 21,9l + 112,2, & l < 23\text{мм}; \\ 17 + 20\exp(-0,3(l-23)), & l \geq 23\text{мм}; \end{cases} \quad (8)$$

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,022l^3 + 1,0l^2 - 12,8l + 81,8, & l < 23\text{мм}; \\ 19 + 21\exp(-0,3(l-23)), & l \geq 23\text{мм}. \end{cases} \quad (9)$$

Полученные зависимости показывают, что несмотря на различные условия твердения и различие в В/Ц, модели развития степени гидратации по сечению образцов идентичны. Однако существуют некоторые отличия в скорости гидратации: если на глубине 15–20 мм после ТВО степень гидратации для одинаковых В/Ц выше на 5–8 %, то на глубине более 30 мм – уже ниже в среднем на 10 %. Это можно объяснить тем, что более активное протекание диффузии в поверхностных слоях при ТВО тормозит протекание диффузии в глубине цементного камня.

Значительный интерес представляет сравнение показателя степени гидратации цемента (при естественных условиях твердения и ТВО) для одного срока твердения (28 суток) и анализ его изменения для различных условий твердения после ТВО.

На рисунках 3 и 4 представлены результаты исследования α по сечению образцов после ТВО, при

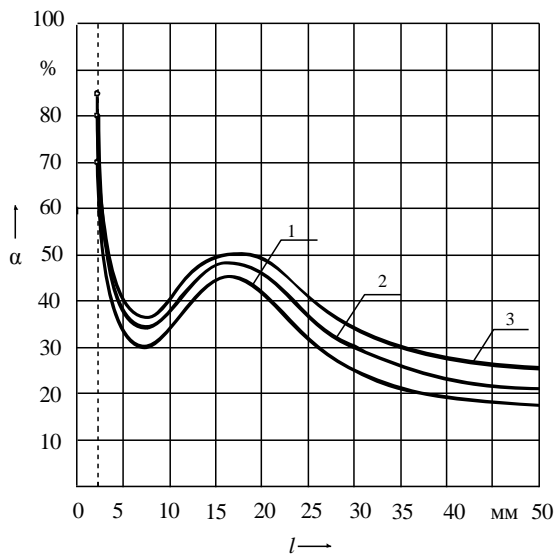


Рисунок 3 – Изменение степени гидратации цемента по сечению образцов после ТВО при хранении в течение 28 суток в условиях помещения:

1–3 – средние значения из пяти образцов соответственно для В/Ц = 0,3; В/Ц = 0,35; В/Ц = 0,4

– твердение в атмосферных условиях:

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,033l^3 + 1,2l^2 - 12,0l + 65,8, & l < 22\text{мм}; \\ 16 + 27\exp(-0,3(l-22)), & l \geq 22\text{мм}; \end{cases} \quad (13)$$

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,022l^3 + 0,88l^2 - 9,3l + 65,4, & l < 23\text{мм}; \\ 19 + 26\exp(-0,3(l-23)), & l \geq 23\text{мм}; \end{cases} \quad (14)$$

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,019l^3 + 0,767l^2 - 8,3l + 67,58, & l < 23\text{мм}; \\ 21 + 26\exp(-0,3(l-23)), & l \geq 23\text{мм}. \end{cases} \quad (15)$$

хранении в течение 28 суток, соответственно в условиях помещения и атмосферных условиях. Результаты исследования показывают, что характер экспериментальных зависимостей в целом не изменился, однако различные условия хранения образцов после ТВО отразились на абсолютных значениях α . Более высокая влажность и температурные градации при хранении в атмосферных условиях обеспечили на глубине 15–20 мм увеличение значения степени гидратации в среднем на 5–8 % и значительно более резкое его снижение по сечению образцов с глубины 20 мм. Однако с глубины ≈ 40 мм значения α выравниваются и становятся практически постоянными для любых В/Ц.

Полученные зависимости описываются следующими выражениями:

– твердение в условиях помещения:

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,027l^3 + 1,1l^2 - 11,6l + 69,2, & l < 22\text{мм}; \\ 17 + 21\exp(-0,3(l-22)), & l \geq 22\text{мм}; \end{cases} \quad (10)$$

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,027l^3 + 1,1l^2 - 11,6l + 69,2, & l < 22\text{мм}; \\ 21 + 22\exp(-0,3(l-22)), & l \geq 22\text{мм}; \end{cases} \quad (11)$$

$$\alpha(l) = \begin{cases} -0,03l^3 + 1,2l^2 - 12,6l + 79,0, & l < 22\text{мм}; \\ 26 + 19\exp(-0,3(l-22)), & l \geq 22\text{мм}. \end{cases} \quad (12)$$

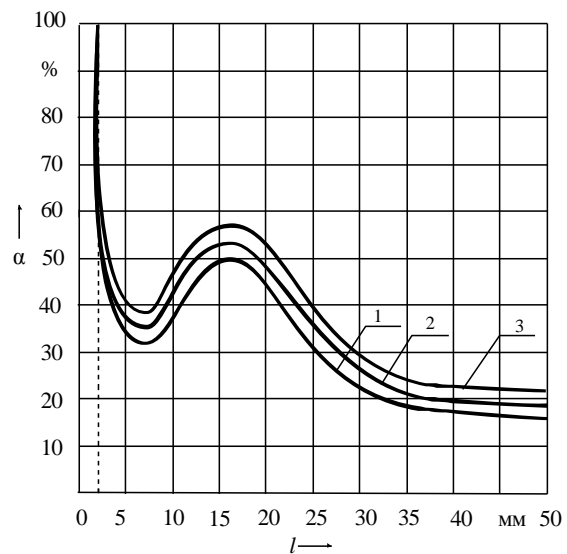


Рисунок 4 – Изменение степени гидратации цемента по сечению образцов после ТВО при хранении в течение 28 суток в атмосферных условиях:

Для оценки абсолютных значений α по сечению образцов и характера их изменения в зависимости от В/Ц и условий твердения выполнено сравнение средних значений степени гидратации цемента $\alpha_{\text{ср}}$ (таблица 1). Полученные значения $\alpha_{\text{ср}}$ показывают, что усредненная степень гидратации цемента сразу после изготовления с применением ТВО выше, чем в камере нормального твердения, и в атмосферных условиях гидратация продолжается быстрее, чем в условиях помещения.

Таблица 1 – Средние значения α для различных В/Ц и условий твердения

В процентах

В/Ц	Средняя степень гидратации цемента после изготовления в камере нормального твердения через 28 суток $\alpha_{ср}^{н\tau}$	Средняя степень гидратации цемента сразу после ТВО $\alpha_{ср}^{т\tau}$	Средняя степень гидратации цемента после ТВО и хранения в условиях помещения $\alpha_{ср}^{т\tau+28\text{ пом}}$	Средняя степень гидратации цемента после ТВО и хранения в атмосферных условиях $\alpha_{ср}^{т\tau+28\text{ атм}}$
0,3	28,1	29,9	35,1	37,9
0,35	31,8	33,8	38,9	41,2
0,4	34,3	37,2	41,3	44,3

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

$$\alpha_{ср} = \frac{\int_0^{100} \alpha(l) dl}{100} = \frac{\int_0^{50} \alpha(l) dl}{50}, \quad (16)$$

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

Степень гидратации цемента в возрасте 28 суток твердения может быть рассчитана по формулам В. В. Бабицкого в зависимости от относительного водосодержания цементного теста X :

при $X < 1,65$

$$\alpha_{28}^{20} = 60X - \sqrt[3]{(1,65X)^2} \cdot e^{1,65X}, \quad (17)$$

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

$$X = \frac{0,98 \cdot (В/Ц)_г - 0,0094}{НГ/100}. \quad (18)$$

Рассчитанные по формуле (17) значения $\alpha_{ср}$ составляют: для В/Ц = 0,3 $\alpha_{28}^{20} = 56,4$ %; В/Ц = 0,35 $\alpha_{28}^{20} = 65,2$ %; В/Ц = 0,4 $\alpha_{28}^{20} = 78,8$ %.

Полученные расчетные значения α_{28}^{20} превышают экспериментальные на 50–80 %, однако необходимо отметить, что они основаны 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 граней с размерами 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 слож-

ной зависимости, описываемой двумя кусочно-заданными функциями (полиномом 3-й степени и экспонентой). Сразу после изготовления α для различных В/Ц в поверхностных слоях достигает 20–50 % и уменьшается вглубь сечения.

2 Величина степени гидратации цемента зависит от В/Ц и способа твердения образцов. При применении ТВО на глубине 15–20 мм степень гидратации для одинаковых В/Ц выше на 5–8 %, а на глубине более 30 мм – уже ниже в среднем на 10 % по сравнению с условиями естественного твердения.

3 Гидратация цемента продолжается после изготовления конструкций. Ее скорость зависит от условий эксплуатации. В атмосферных условиях она по средним значениям для различных В/Ц выше на 6–8 % по сравнению с условиями помещений.

Заключение. Исследование изменения степени гидратации цемента после ТВО 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 арматуре [5].

Список литературы

- 1 **Баженов, Ю. М.** Технология бетона / Ю. М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2002. – 500 с.
- 2 **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.
- 3 **Ковшар, С. Н.** Оценка и прогнозирование морозо- и солеустойкости тяжелого бетона с учетом изменения конструктивных и деструктивных факторов: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / С. Н. Ковшар. – Минск, 2010. – 207 с.
- 4 Бетонные и железобетонные конструкции: СНБ 5.03.01-02. – Введ. 01.07.2003. – Минск, 2003. – 139 с.
- 5 Исследование карбонизации бетона после тепловлажностной обработки с учетом степени гидратации цемента / А. А. Васильев [и др.] // Вестник Белорусского государственного университета транспорта: Наука и транспорт. – 2010. – № 2 (21). – С. 78–82.

Получено 12.04.2011

A. A. Vasilyev, D. N. Shevchenko, A. Alnazhrs, E. O. Adarchenko. Investigation of cement hydration degree change at samples cross section for different hardening conditions.

It was made the investigation of cement hydration degree (α) at cross sections of cement stone samples (cubes of 100×100×100 mm) for different water – cement ratio (W/C) and hardening conditions. It is shown that α at cross section is not a constant and its change is described by two piecewise represented functions. There were obtained experimental dependencies of a change for different W/C at samples cross section after hardening under normal conditions and after heat humidity treatment (HHT) at storage in indoor and outdoor conditions. It was carried out comparison of a meanings for different W/C and hardening conditions at the age of 28 days according their mean values. It was shown that under the same term of hardening the lowest hydration speed was observed in indoor conditions and the highest one – in atmospheric conditions.