

Изучение потери массы цементных систем при сжатии

Галкин Ю.Ю., Удодов С.А.

Кубанский государственный технологический университет

Аннотация: Задачей работы являлась количественная оценка потерей масс образцов на цементном вяжущем при двухстадийном термическом анализе, а также попытка качественного описания получаемых данных на основе имеющихся в литературе работ по данной тематике.

Ключевые слова: цементный камень, сжимающие напряжения, раннее нагружение, адсорбционно связанная вода, химически связанная вода, потеря массы, дифференциально-термический анализ, водоцементное отношение, размер образцов, глиноземистый цемент, портландцемент.

1. Введение

Вопросы механики жидкости в цементных системах освещаются в трудах многочисленных ученых (З.Н. Цилосани, П.А. Ребиндер, А.А. Гвоздев, С. В. Александровский, К.С. Карапетян, М.М. Лордкипанидзе и Балавадзе В.К., R.F. Feldman, Z.P. Bazant, T. C. Powers и мн. др.). Изменение содержания адсорбционно - связанной воды и идентификация ее фазовых переходов в условиях напряженного состояния структуры цементного камня представляет особый интерес. Разрыв и перестройка водородных связей (рис. 1, [1]), вызывающая диффузию поровой влаги и поверхностное натяжение совместно с расклинивающим действием, предопределяет химические процессы, ведущие к аутогенным изменениям и микронапряжениям [2].

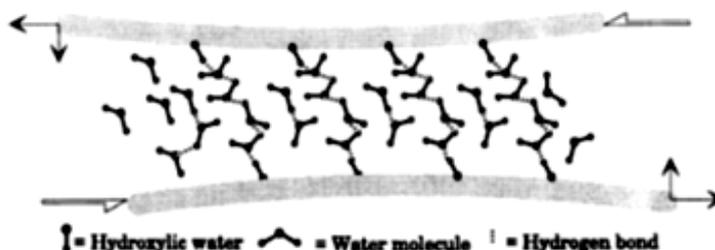


Рис. 1 Скольжение между пластинками С-S-H [1]

Количество адсорбционно связанной воды будет различным для цементного камня под нагрузкой и без нее. Так, Р. Аскер [3] говорит о движении воды геля С-S-H через капиллярные поры, и о том, что касательные напряжения в точках контакта геля приводят к отжатию воды. Ранее В. В. Норе [4] при исследовании образцов на чистом цементном тесте ($w/c=0.7$) отмечал увеличение плотности и веса при воздействии сжатия, что объяснял слиянием микропор, содержащих большие объемы воды, которые медленнее испаряются, приводя к росту влажности. При сближении кристаллов вода переходит в более упорядоченное состояние [5] и плотность может достигать 1.27 г/см^3 . В этом случае температура, при которой происходит потеря химически связанной воды, увеличивается. Изменение влажности цементного геля отмечали и отечественные ученые С.В. Александровский, А.А. Гвоздев, К.С. Карапетян, И.Е. Прокопович, З.Н. Цилосани. В работе [6] А.И. Рожков в подтверждение указывает на набухание нагруженных образцов, называя дополнительную объемную деформацию «напряженно-влажностной ползучестью».

Попытки связать величину нагрузки с приращением количества адсорбционной и химически связанной воды (рис.2) были сделаны в работе [7]. По мере роста усилия наблюдается снижение количества тепла,

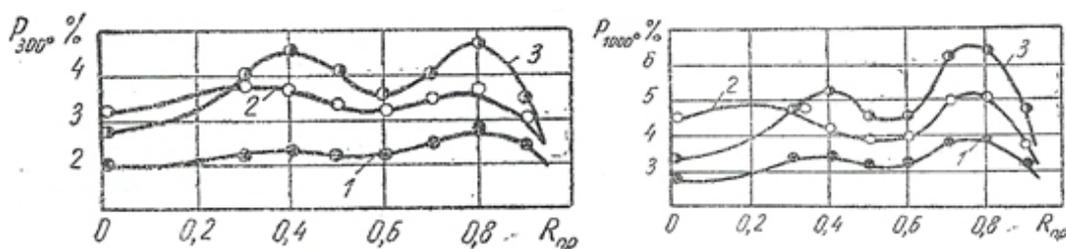


Рис. 2 Изменение количества адсорбционной и химически связанной воды растворной части бетона после различных условий обжатия: 1- на момент окончания гидротермальной обработки; 2,3 –по истечении семи суток в условиях естественного влагообмена и во влажных условиях соответственно [7]



выделяемого при гидратации цементного камня. Автор отмечает, что нарушение сплошности структуры цементного камня способно резко интенсифицировать процесс гидратации путем топохимических реакций между адсорбированной водой и вскрытыми поверхностями его новообразований.

Отмеченные выше особенности свойств цементного камня вызывают необходимость в изучении содержания связанной воды при вариации как силовых параметров, так и технологических факторов. В статье анализируется влияние таких факторов, как водоцементное отношение, вид применяемого вяжущего и размер образцов. Результаты экспериментальных работ позволят совершенствовать разработку новых полимерных добавок для цементного камня и бетона [8].

2. Методика экспериментальных работ

Для того чтобы минимизировать влияние качества заполнителей и обеспечить гомогенность изучаемого материала формовались образцы из чистого цементного теста на различных вяжущих (табл.1). Анализ потери

Таблица 1 Состав применяемых цемента

Вид цемента	Химический состав, %								Содержание минералов, %			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	TiO ₂	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
«Новоросцемент» ПЦ500-Д0	21	4,37	4,16	64,8	0,78	2,8	0,51	-	61	17	7	15
«Верхнебаканский» ПЦ500-Д0	21	4,36	4,16	64,7	0,46	3	0,62	-	62,5	17	3,5	13,5
«Пашийский МЦЗ» ГЦ-50	8,3	43	7,5	39,7	0,8	0,4	0,51	0,7	-	-	-	-
«Пашийский МЦЗ» ВГЦП-35	1,5	70	1	28	1	2	0,12	0,05	-	-	-	-



массы портландцементного камня, где основной фазой являются преимущественно силикаты кальция С-S, и глиноземистого цемента с фазой алюминатов кальция С-A позволит оценить отличия в процессах удаления влаги в условиях нагружения при различной морфологии.

Применялись стальные формы кубы ребром 20мм и 70 мм, а также призмы 40×40×160мм. Давление осуществлялось при помощи гидравлических прессов, а передача усилия и его контроль – согласно ГОСТ 24452. Значение нагрузки – $0,3R_{пр}$. Продолжительность выдерживания 7 суток при относительной влажности 20%. Диапазон значения возраста к моменту загрузки составлял от 1 до 28 суток.

Полученные данные представлялись в виде горизонтальных гистограмм. Левая от оси ординат область – область прироста значений воды в результате нагружения цементного камня. Правая – эксперименты, где влажность образцов, твердеющих в идентичных температурно-влажностных условиях без нагрузки, была выше. При отсутствии изменений значение совпадало с вертикальной осью и равнялось нулю. Во избежание разницы влажности массивов образца для анализа отбирались только внутренние массивы, которые оголялись разрушающей нагрузкой при испытании на прочность. Глубина отобранного фрагмента для измельчения составляла не менее 1 см от наружной поверхности.

Было проведено 24 серии экспериментов. Результатом каждой серии являлось значение содержания свободной, физически и химически связанной воды, а также общая потеря массы при сушке ($105\pm 5^{\circ}\text{C}$) и прокаливании (900°C) порошка, отобранного при разрушении и просеянного через сито №008. Далее оценивалась разница этих показателей в нагруженных и ненагруженных образцах. Дополнительно проводились термогравиметрический и дифференциально-термический анализы на дериватографе системы «Luxx STA 409» фирмы Netsch.



3. Результаты и их обсуждение

В процессе исследования выявлено, что потеря массы образцов одной и той же партии, выдерживаемых в идентичных температурно-влажностных условиях, меняется при прикладывании к ним нагрузки. Для каждого опыта рассчитывался прирост (убыль) влажности сжимаемых образцов в сравнении с контрольными. При анализе полученных данных обнаружено, что содержание воды в нагруженных образцах увеличивается:

- по результатам измерения массы при сушке образцов при $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ в 75% опытов;

- по результатам измерения массы при прокаливании при 900°C в 87% опытов.

Воздействие нагрузки привело к росту общей влажности в 87% случаев. Данный факт согласуется с результатами работ [4,7,9].

Надежность оценивалась показателем точности ε , рассчитанным для каждой серии опытов по формуле 1.

$$\varepsilon = S_x / x_{\text{cp}} \times 100\%, \quad (1)$$

в которой

$$S_x = S_{\text{cp}} \times \text{tg}(k) / (\sqrt{n}), \quad \text{где}$$

S_x - средняя квадратическая ошибка; S_{cp} - дисперсия; n - число опытов; $\text{tg}(k)$ - коэффициент, зависящий от уровня надежности и степени свободы.

Полученные данные принимались достоверными, если соблюдалось условие $\varepsilon \leq 5\%$ [10].

В диапазоне водоцементного отношения от 0,24 до 0,3 (рис. 3) не отмечено изменения массы при термическом анализе. Рост первоначального влагосодержания (по данным А.Е. Шейкина [11]) интенсифицирует ползучесть, но на набухание образцов (прирост массы) и потери при сушке и прокаливании этот фактор заметного влияния не оказал. Так, количество опытов, в которых содержание воды, связанной физико-механически



(удаляемой сушкой), при приложении идентичной нагрузки возросло, изменялось при варьировании соотношения «вода-цемент». В диапазоне с 0,24 до 0,26 оно снижалось, с 0,26 до 0,28 –имелись опыты с большей влажностью контрольных образцов, а выше 0,28 – нагрузка снова приводила к приросту физически связанной воды. Содержание воды с физико-химической и химической связью (определялась прокаливанием) снижалось при переходе к большему в/ц (до 0,28), а затем вновь возросло. По всей видимости, имеется диапазон оптимальных значений водоцементного отношения, в котором при прикладывании нагрузки удастся получить максимальный прирост гидратной воды, а, следовательно, и степени гидратации. При этом характер новообразований, изменения в химическом составе получаемых

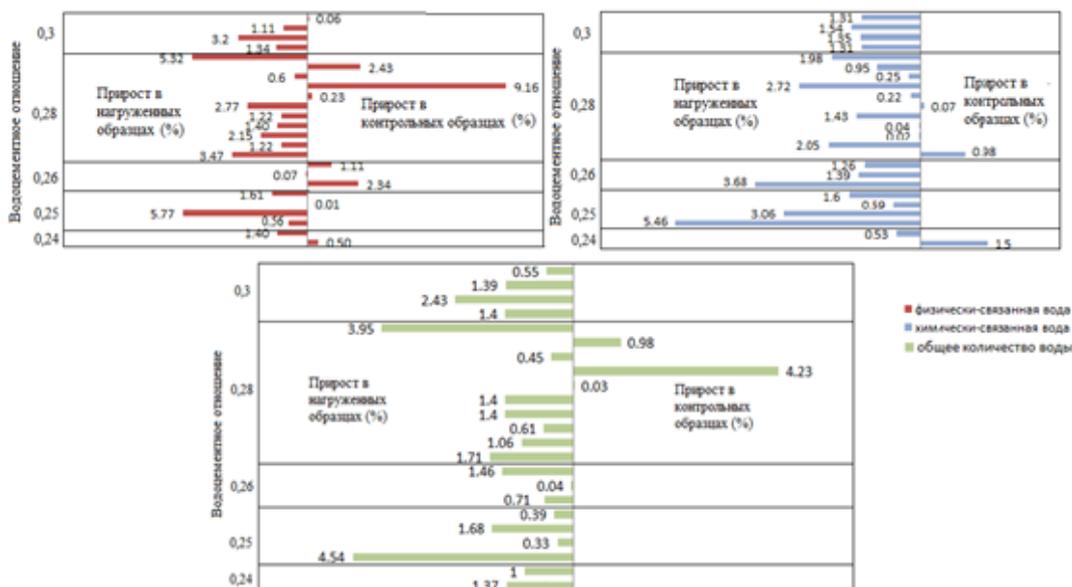


Рис. 3 Влияние водоцементного отношения на изменение содержания связанной воды

веществ должны быть предметом отдельных специальных исследований.

Размер испытываемых образцов оказывает влияние на влагу цементного камня, которая зависит от условий выдерживания, характера нагружения. Изменение модуля поверхности вызывает отличия в испарении влаги (а в

условиях сжатия – в напряженной усадке) в массивах образца, что ведет к разбросу в сравнении содержания физически связанной воды (рис. 4). Кубовидная форма приводит к минимальным градиентам влажности и обеспечивает более равномерное высыхание слоев. При испытании призм происходил наибольший разброс физически связанной воды между сопоставляемыми величинами, а число опытов с уменьшением влажности нагруженных образцов в сравнении с контрольными возросло. При этом, несмотря на более интенсивное высыхание внутренних слоев, практически во всех опытах нагрузка приводила к увеличению химически связанной воды. Прирост влаги в таком случае может объясняться закупориванием и слиянием пор, уменьшением скорости потери воды [12-13]. Эти процессы

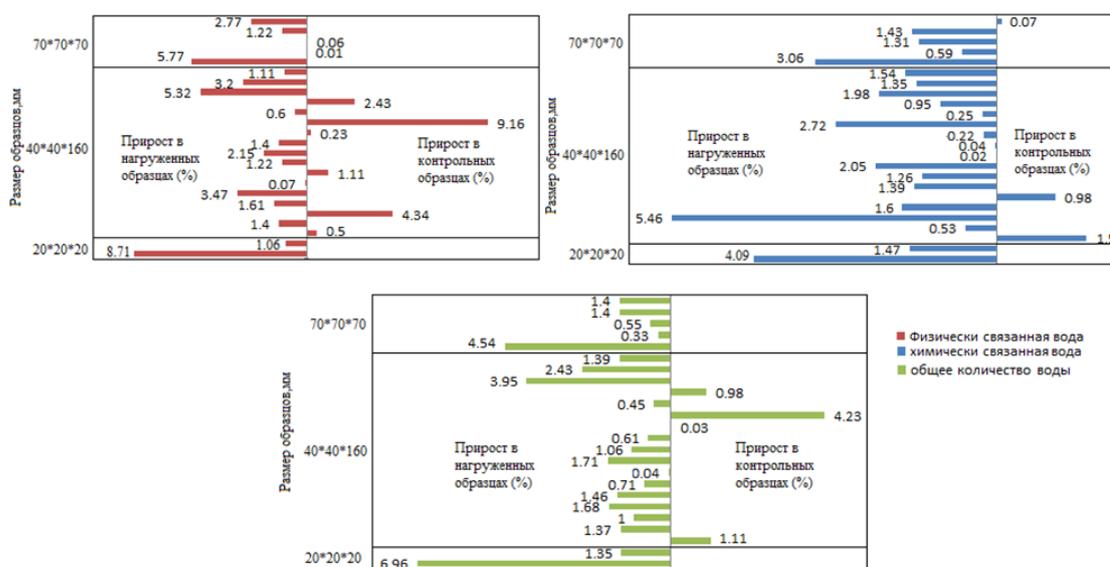


Рис. 4 Влияние размера образцов на изменение содержания связанной воды

оказывают влияние, как на свободную воду, так и на адсорбированную на поверхности цементных зерен. Увеличение гидратной воды необходимо рассматривать как следствие образования новых связей гидросиликатов [12], появления дополнительных кристаллов портландита [6,14].

Минералогический состав вяжущих (рис. 5) обуславливает различие в степени гидратации и изменяет соотношение содержания структурной воды

при переходе от портландцементов к глиноземистым цементам. Если в контрольных образцах на серых цементах имелись факты неизменности или даже уменьшения влажности при сжимающей нагрузке, то при исследовании образцов на глиноземистых цементах наблюдался прирост количества связанной воды на всех этапах сушки и прокаливания. Объяснение этому, по-видимому, следует искать в особенностях структуры таких цементах, в которых доля воды алюмосиликатов (так называемой «цеолитной воды» [15]) выше. Водные прослойки в кристаллических каркасах слабо связаны с жесткой кристаллической основой. Они также могут удаляться, а затем вновь поглощаться без изменения кристаллической структуры.

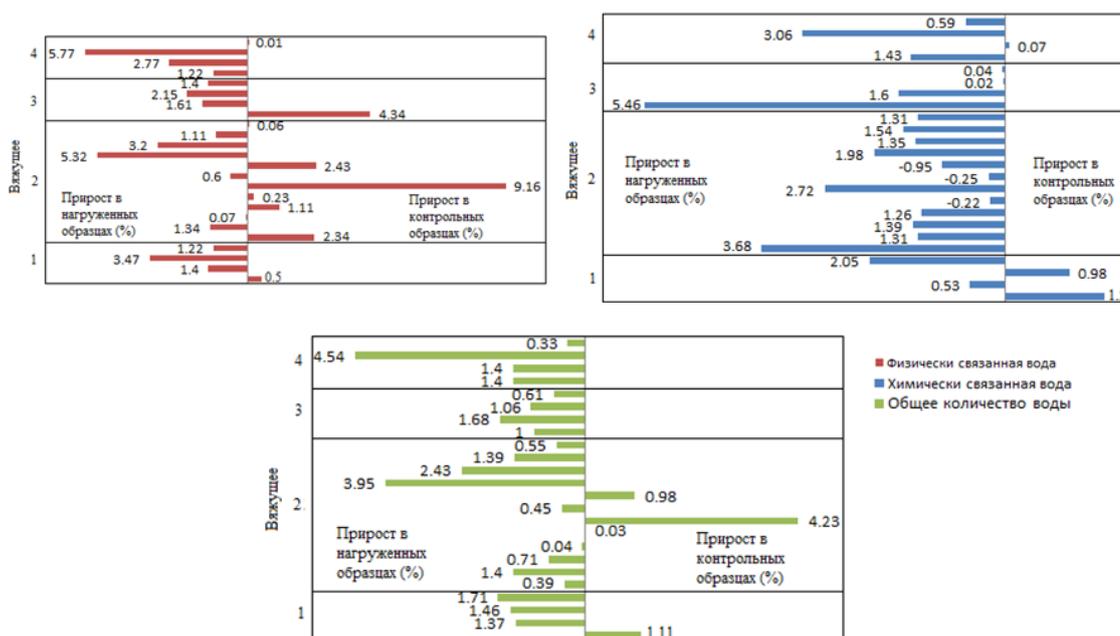


Рис. 5 Потеря массы в зависимости от применяемого вяжущего (цифрами обозначены: 1- ПЦ М500Д0 «Новоросцемент»; 2- ПЦ М500 Д0 «Верхнебаканский»; 3- ГЦ-50 «Пашийский»; 4- ВГЦП-35 «Пашийский»)

На дериватограммах контрольного и нагруженного цементного камня на Верхнебаканском портландцементе (рис. 6) видны эндоэффекты при 100-120⁰С. Они связаны с удалением слабо связанной адсорбционной воды.

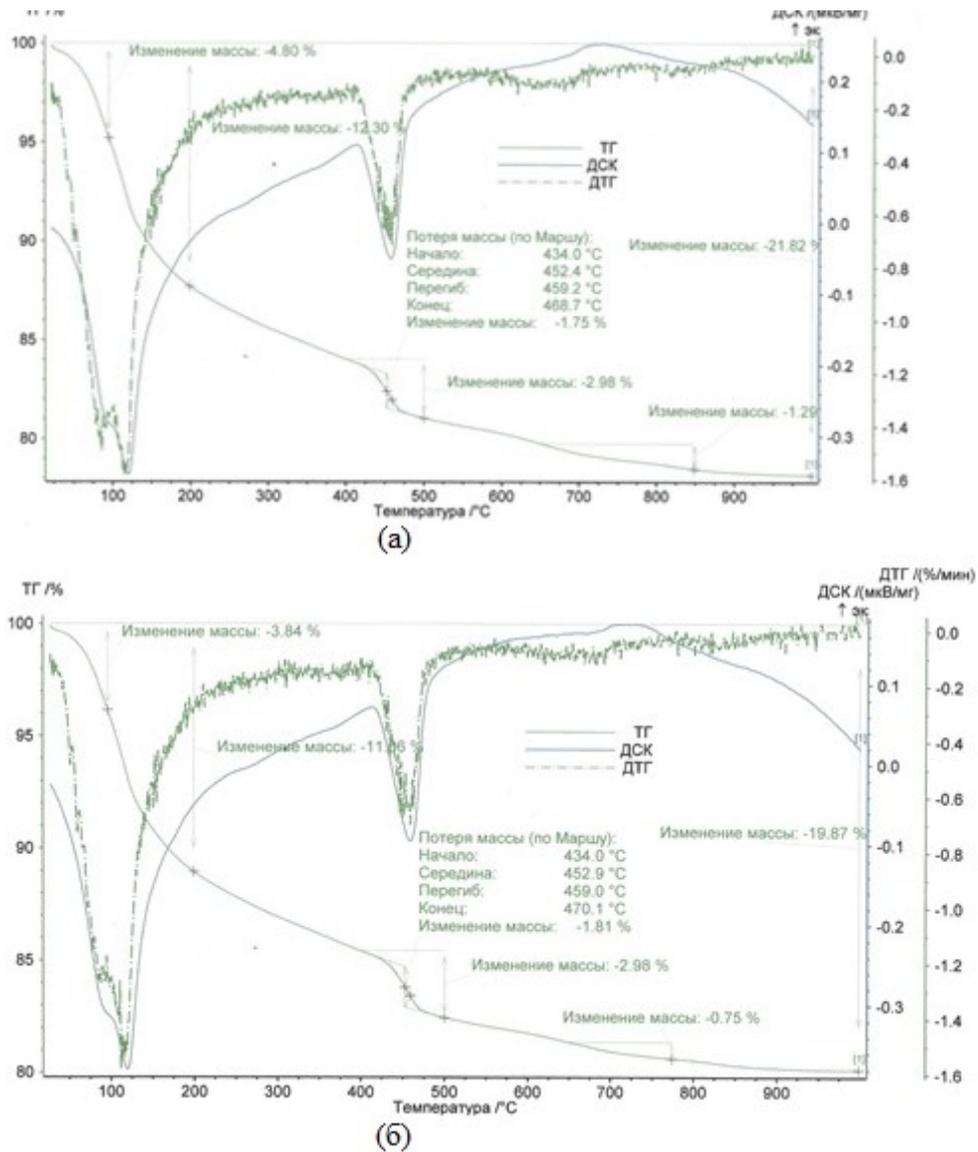


Рис. 6 Дериватограммы цементных образцов:
контрольного (а) и загруженного (б)

Потеря массы оказалась выше у контрольных образцов, что подтверждает данные, приводимые выше. Эндоэффект при 430-470⁰С относится к разложению портландита. Экзоэффект при 720-770⁰С – декарбонизация кальцита CaCO₃. Рассматривая диапазон температур от 100 до 200⁰С, установлена разница в изменении массы 1,24%, относимая к разложению гидросульфоалюмината кальция.



Дальнейшие исследования с применением к капиллярно-пористой структуре цементного камня методов физико-химического анализа позволят учитывать фазовые изменения, происходящие в условиях напряженного состояния, и установить корреляцию между ними и влияющими рецептурно-технологическими факторами совместно с прогнозируемыми эксплуатационными воздействиями. Указанный аспект является актуальным и для применения нанотехнологий в данной области [16].

Литература

1. Tamtsia B.T., Beaudoin J.J. Basic creep of hardened cement paste. A re-examination of the role of water. Cement and concrete research, 2000. vol. 30. pp. 1465-1475.
2. Bazant Z.P., Criteria for rational prediction of creep and shrinkage of concrete. Creep and shr. of concrete, ed. F.-J. Ulm, M. Prat, J.-A. Calgaro. Paris: Hormes Sc. Pub. 1999. pp. 61-89.
3. Acker P. Swelling, shrinkage and creep: a mechanical approach to cement hydration .Concrete science and engineering, 2004. vol. 37. pp. 237-243.
4. Hope В.В. A model for the creep of concrete .Cement and concrete research, 1975. vol. 5. pp. 577-586.
5. Brooks J.J. Concrete and masonry movements. Oxford: Elsevier. 2015. 599p.
6. Рожков А.И. О связи структурных изменений с деформациями в длительно нагруженном бетоне. Известия вузов. Строительство и архитектура, 1970. №5. С. 14-17.
7. Косолапов А.В. Формирование структуры цементного камня в бетоне при кратковременном обжати. Известия вузов. Строительство и архитектура, 1976. №3. С. 98-103.
8. Налимова А.В. Влияние комплексной полимерной добавки на прочность и усадочные деформации цементного камня //



- Инженерный вестник Дона, 2012, №1 URL:
ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/737.
9. Brown N.H., Hope B.B. The creep of hydrated cement paste. Cement and concrete research, 1976. vol.6. pp. 475-486.
10. Методические рекомендации по исследованию усадки и ползучести бетона. М.: НИИЖБ, 1975. 117с.
11. Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. М.: Стройиздат, 1979. 344с.
12. Feldman R.F. Mechanism of creep of hydrated Portland cement paste. Cement and concrete research, 1972. vol.2. pp. 521-540.
13. Bentur A., Milestone N.B., Young J.F. Creep and drying shrinkage of calcium silicate pastes II. Induced microstructural and chemical changes. Cement and concrete research, 1978. vol.8. pp. 721-732.
14. Грушко И.М. Повышение прочности и выносливости бетонов. М. Стройиздат, 1986. 152с.
15. Александровский С.В. Расчет бетонных и железобетонных конструкций на температурные и влажностные воздействия. М.: Стройиздат, 1966. 443с.
16. Явруян Х.С., Филонов И.А., Фесенко Д.А. К вопросу о применении нанотехнологий в производстве строительных материалов // Инженерный вестник Дона, 2012, №3. URL:
ivdon.ru/magazine/archive/n3y2012/1021.

References

1. Tamtsia V.T., Beaudoin J.J. Basic creep of hardened cement paste. A re-examination of the role of water. Cement and concrete research, 2000. vol. 30. pp. 1465-1475.



2. Bazant Z.P., Criteria for rational prediction of creep and shrinkage of concrete. Creep and shr. of concrete, ed. F.-J. Ulm, M. Prat, J.-A. Calgaro. Paris: Hormes Sc. Pub. 1999. pp. 61-89.
 3. Acker P. Swelling, shrinkage and creep: a mechanical approach to cement hydration. Concrete science and engineering, 2004. vol. 37. pp. 237-243.
 4. Hope B.B. A model for the creep of concrete. Cement and concrete research, 1975. vol. 5. pp. 577-586.
 5. Brooks J.J. Concrete and masonry movements. Oxford: Elsevier. 2015. 599p.
 6. Rozhkov A.I. Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo i arkhitektura, 1970. №5. pp. 14-17.
 7. Kosolapov A.V. Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo i arkhitektura, 1976. №3. pp. 98-103.
 8. Nalimova A.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №3. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/737.
 9. Brown N.H., Hope B.B. The creep of hydrated cement paste. Cement and concrete research, 1976. vol. 6. pp. 475-486.
 10. Metodicheskiye rekomendatsii po issledovaniyu usadki i polzuchesti betona [Methodical recommendations for the study of shrinkage and creep of concrete]. M.: NIIZHB, 1975. 117p.
 11. Sheykin A.Ye., Chekhovskiy YU.V., Brusser M.I. Struktura i svoystva tsementnykh betonov [Structure and properties of cement concretes]. M.: Stroyizdat, 1979. 344p.
 12. Feldman R.F. Mechanism of creep of hydrated Portland cement paste. Cement and concrete research, 1972. vol. 2. pp. 521-540.
 13. Bentur A., Milestone N.B., Young J.F. Creep and drying shrinkage of calcium silicate pastes II. Induced microstructural and chemical changes. Cement and concrete research, 1978. vol. 8. pp. 721-732.
-



14. Grushko I.M. Povysheniye prochnosti i vynoslivosti betonov [Increasing strength and endurance of concretes]. M: Stroyizdat, 1986. 152p.
15. Aleksandrovskiy S.V. Raschet betonnykh i zhelezobetonnykh konstruktsiy na temperaturnyye i vlazhnostnyye vozdeystviya [Calculation of concrete and reinforced concrete structures for temperature and humidity effects]. M.: Stroyzdat, 1966, 443p.
16. Javrujan H.S., Filonov I.A., Fesenko D.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №3 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2012/1021.