

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ МЕТОДОМ РИТВЕЛЬДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ТВЕРДЕНИЯ

*Гныря А.И., Абзаев Ю.А., Коробков С.В., Мокшин Д.И., Гаусс К.С.
ФГБОУ ВО Томский государственный архитектурно-строительный
университет, г. Томск*

Значительные объемы строительно-монтажных работ, особенно в быстроразвивающихся районах России, предъявляют повышенные требования к строительным материалам, ведущее место среди которых по-прежнему занимает бетон и железобетон. Однако производство его весьма длительно, трудоемко и дорого. Для того, чтобы в сложившейся обстановке обеспечить высокие темпы строительства, перед строителями и учеными стоят задачи по совершенствованию старых методов зимнего бетонирования, и требований к разработке новых, которые имеют более высокие экономические показатели. Основными показателями являются:

- снижение трудозатрат, чел.-час/м³;
- снижение стоимости работ, руб./м³;
- снижение энергозатрат, кВт·ч/м³.
- сокращение сроков производства бетонных работ.

На последнем показателе стоит подробно остановиться. При производстве сборных железобетонных конструкций на заводах, опалубка оборачивается в сутки один раз, т.е. коэффициент оборачиваемости ее равно единице. Бетон набирает прочность, как правило, 75–100 % от R_{28} . Это объясняется тем, что режимы тепловой обработки ведутся на предельно-допустимой температуре для каждого цемента.

Применительно к построечным условиям необходимо исследовать все технологические переделы и режимы тепловой обработки монолитных изделий и конструкций, особенно при монолитном домостроении.

Сокращение общего цикла производства бетонных работ в зимний период является неперенным условием для сокращения сроков строительства жилых зданий и промышленных сооружений и снижение их себестоимости.

Время тепловой обработки бетона в построечных условиях в зимний период составляет 80–85% от отведенного по проекту на единицу готовой продукции.

Становится очевидной важность проблемы сокращения времени на тепловлажностную обработку бетона.

Однако сокращение времени термообработки при получении заданных свойств таких бетонов должно определяться в первую очередь закономерностями внутреннего и внешнего тепло- и массообмена.

К сожалению экспериментальных работ, устанавливающих взаимосвязь тепло-массообменных процессов при термообработке цементных бетонов с их конечными структурно-механическими свойствами крайне мало.

Имеются работы [1,2,3], которые в основном посвящены исследованию влияния различных режимных параметров на качество бетона при тепловой обработке паром (заводская технология), при бетонировании с электроразогревом смеси, инфракрасный обогрев бетона и др.

Зачастую режимы были подобраны эмпирически, без учета теплофизических свойств материалов. Не были учтены закономерности внутреннего и внешнего тепло- и массообмена. Большинство из них были или растянутыми или сжатыми, а качество изделий желало быть лучше.

Публикации, в которых исследовался бы механизм тепло-и массопереноса внутри твердеющего бетона при его термической обработке по продольному и поперечному сечению практически отсутствуют.

Для изготовления бетонных конструкций требуемого уровня качества в зимних условиях применяют специальные методы бетонирования, основанные на внесении теплоты в бетон.

В бетонах основным связующим является цементный камень. Структурообразование цементного камня на начальных стадиях твердения – это сложный многостадийный процесс. На качественном уровне механизмы твердения бетонов установлены и в лабораторных условиях подтверждены. Выделяются следующие стадии: 1) гидролиза (15 мин); 2) индукционный период (до 4 часов); 3) период интенсивных химических реакций (4-8 часов); 4) период замедления (8-24 часа); 5) период твердения [4]. При высокой координации атомов Са в решетках силикатов портландцемента наблюдается нерегулярное строение координационных многогранников в цементном тесте, и в материале в большом количестве встречаются зоны с переменной концентрацией зарядов ионов, которые являются источниками топохимических реакций гидратации частиц на поверхности раздела. Продукты начальной реакции образуют защитную мембрану. Непрогидратированные цементные зерна покрываются оболочками гелеобразных новообразований. В период ускорения - замедления химических реакций гидратирования формируются решетки со стабильной фазой [5-7]. На химическую активность оказывает существенное влияние упорядоченность, дефектность фаз минералов, плотность удельной поверхности, пористость скелета твердой фазы, доля и содержание влаги, температура изотермического твердения. Механизмы твердения цементного камня в существенной степени оказываются индивидуальными на различных стадиях. К осложняющим факторам относится также то, что клинкерные минералы в цементах представлены в виде твердых растворов, а не чистых химических соединений. Для предсказания модельных эффективных прочностных характеристик, упругих модулей, теплопроводности, движения влаги, пористости и т.д. в бетонах необходимы данные о количественном фазовом составе цементного камня. Представляется актуальным исследование количественного состава фаз цементного камня в зависимости от времени и температуры тепловой обработки, и который не осложнен добавками различного типа.

Целью настоящей работы является изучение структурного состояния цементного камня методом Ритвелда при различных условиях изотермического твердения. Определение количественного состава фаз, их перераспределение в зависимости от времени и температуры твердения. Идентификация особенностей структурных параметров кристаллических фаз: параметров решеток, определение структурной информации фаз цементного камня.

Схема изотермического твердения цементного камня приведена на (рис. 1).

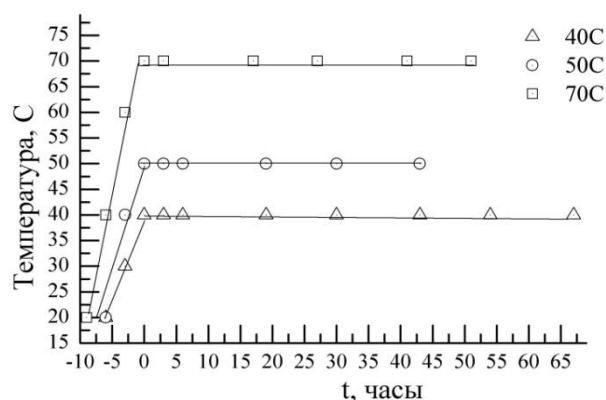


Рис. 1. Схема изотермического режима тепловой обработки цементного камня при температурах $T = 40^{\circ}\text{C}$, 50°C , 70°C

Цементное тесто разогревалось до начальной изотермической температуры твердения при 40, 50 и 70 °С в течение 6, 6, 9 часов соответственно. В данной схеме к началу изотермического твердения в портландцементе будут наблюдаться интенсивные процессы структурирования. Рентгеноструктурные исследования образцов с плоской поверхностью проводились на ДРОН4 – 07, который был модифицирован к цифровой обработке сигнала. Съемки производились на медном излучении (K_{α}) по схеме Брегга - Бретано с шагом $0,02^{\circ}$, временем экспозиции в точке 1 сек и в угловом диапазоне 16° – 81° . Напряжение на рентгеновской трубке составляло 30 кВ, ток пучка 25 мА. При температуре прогрева 40 °С были выбраны следующие значения времени: $t = 0, 3, 6, 19, 30, 43, 54, 67$ часов. При температуре прогрева 50 °С – $t = 0, 3, 6, 19, 30, 43$ часов. При температуре прогрева 70 °С – $t = 0, 3, 17, 27, 41, 51$ часов.

В количественном фазовом анализе (КФА) методом Ритвельда оценивается вклад интенсивностей отдельных решеток минералов в интегральную интенсивность нелинейным методом наименьших квадратов разности интегральных и экспериментальных интенсивностей рентгеновского излучения в зависимости от вариации профильных, структурных параметров решеток фаз.

В (табл. 1) приведены номера эталонных карточек базы COD [8], которые использовались для КФА, химические формулы, имя, число атомов и пространственный класс.

Таблица 1

КФА цементного камня в исходном состоянии, $t = 0$ часов твердения

№	Номер карты	Хим. формула	Хим. имя	Число атомов	Кристаллическая система и класс
1	96-900-2246	$\text{Ca}_3\text{HO}_9\text{Si}_3$	Tobermorite	30	P1, Triclinic
2	96-901-3985	$\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$	Afwillite	84	P1, Triclinic
3	96-900-9534	$\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$	Deliate	44	P1, Triclinic
4	96-100-1769	$\text{H}_2\text{O}_2\text{Ca}$	Calcium hydroxide	12	P-3m1, trigonal
5	96-152-9965	$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$	40	2/m, monoclinic
6	96-900-1777	$\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{H}_{12}\text{O}_{12}$	Katoit	263	m-3m, Cubic
7	$\text{O}_{12}\text{Al}_{2,8}\text{H}_{10}\text{Ca}_3$	$\text{O}_{96}\text{Al}_{2,8}\text{H}_{10}\text{Ca}_3$	Hydrogarnet	203	m-3m, Cubic
8	96-901-1877	$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	Reinhardbraunsite	40	2/m, monoclinic

КФА при $T = 40$ °С показали, что в цементном камне доминируют фазы Tobermorite, Deliate, $\text{O}_{20}\text{Si}_4\text{Ca}_7$ до 3 часов твердения, и при дальнейшем твердении. В интервале времени твердения $t = 3$ –30 часов существенно возрастает доля фазы Afwillite, и с дальнейшим увеличением времени ее доля существенно снижается. После 67 часов в камне доминируют фазы Tobermorite, Deliate, Reinhardbraunsite и $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$. Фаза Afwillite в существенно степени оказывается неустойчивой.

При температуре $T = 50$ °С в цементном камне на начальном этапе доминируют фазы Tobermorite, Deliate, Afwillite. В процессе твердения доля фаз Tobermorite, Deliate, $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$ последовательно возрастает. Начальная высокая доля фазы $\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$ с ростом времени твердения существенно снижается. Происходит ее перераспределение в фазу $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$. После 54 часов твердения возрастает доля Calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Вклад остальных фаз в интегральную интенсивность оказывается небольшим.

При температуре $T = 70$ °С на начальных стадиях в цементном камне доминирует Afwillite. Ее доля оказывается высокой до начала изотермического прогрева. В процессе изотермического выдерживания доля фазы Afwillite постепенно снижается до

26,76%, и возрастает доля фаз Tobermorite, Deliate, $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$ до 20,33%. Необходимо отметить, что содержание фазы Afwillite в цементном тесте является неоднородным. Вклад остальных фаз в интегральную интенсивность оказывается небольшим на всех этапах твердения цементного камня.

Из анализа результатов КФА следует, что при взаимодействии алита с водой образуются гидросиликаты $\text{Ca}_3\text{HO}_9\text{Si}_3$ (Tobermorite), $\text{O}_{26}\text{Si}_6\text{Ca}_{12}$ ($\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$), $\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$ (Afwillite). Время и температура изотермического твердения оказывает существенное влияние на количественное содержание гидросиликатов.

Таким образом, процесс твердения цементного камня оказывается сложным. Время и температура тепловой обработки оказывают существенное влияние на количественное содержание гидросиликатов цементного камня. Установлено, что к основным фазам относятся фазы Tobermorite, Deliate, $m\text{Ca}_n\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$, где $m = 5$ или 3 , а $n = 3$ или 1 . Гидросиликаты Tobermorite, Deliate находятся на стадии насыщения, об этом свидетельствуют данные по энергии решеток фаз.

Литература

1. Волосян Л.Я. Тепло-и массообмен при термообработке бетонных и железобетонных изделий (монография). – Минск: «Наука и техника», 1973. – 255 с.
2. Гныря А.И. Внешний тепло-и массообмен при бетонировании с электроразогревом смеси. – Томск: Издательство ТГУ, 1977. – 172 с.
3. Заседателев И.Б., Петров-Денисов В.Г. Тепло и массоперенос в бетоне специальных промышленных сооружений. – М.: Издательство литературы по строительству, 1973. – С. 14–34.
4. Баженов Ю.М. Технология бетона. – М.: «АСВ», 2003. – 500 с.
5. Вовк А.И. Гидратация C_3S и структура C-S-H-фазы: новые подходы, гипотезы и данные // Цемент и его применение. – 2012. – №3. – С. 89–92.
6. Тейлор Х. Химия цемента. – М.: «Мир», 1996. – 560 с.
7. Теория цемента / Под ред. А.А. Пашенко. – К.: Будивельник, 1991. – 168 с.
8. Crystallography Open Database. – Условия доступа : www.crystallography.net.