

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЕЮЩЕГО БЕТОНА

Канд. техн. наук КРАСУЛИНА Л. В.

Белорусский национальный технический университет

Процессы твердения в бетонах продолжают длительное время, но особого внимания требует стадия активного структурообразования. Данный этап во многом предопределяет конечные свойства затвердевшего материала. Большое влияние на формирование поровой структуры, величину и характер пористости, от которой во многом зависит прочность цементного камня, оказывает интенсивность процессов тепло- и массообмена, активизирующихся при термообработке. Миграция влаги, вызывающая изменение капиллярного давления в твердеющих бетонах, становится одной из основных причин образования направленной пористости цементного камня, что приводит к снижению прочности готового изделия. Ускорения процесса термообработки бетонов без ухудшения его эксплуатационных свойств можно добиться совершенствованием методов подвода теплоты и управления процессами переноса теплоты и влаги. Характер и интенсивность этих процессов определяются тепло- и массообменными свойствами бетона.

Механизм твердения портландцемента. Твердеющий бетон является влажным капиллярно-пористым материалом с резко изменяющимися в зависимости от времени свойствами. После затворения цемента водой в течение нескольких минут образуется гидросульфат алюмината кальция, а примерно через два часа на поверхности негидратированных зерен цемента наблюдается скопление плохо закристаллизованных игольчатых частиц гидросиликатов кальция переменного состава. В пространстве между клинкерными зернами видны более крупные кристаллы гидроокиси кальция. Частички новообразований в начальной стадии

твердения имеют довольно высокую дисперсность, близкую к коллоидной. Атомы и ионы, слагающие кристаллы гидросиликатов кальция, находятся на поверхности, следовательно, они характеризуются наличием свободной энергии, обуславливающей связь частичек новообразований и твердение всей системы. Чем выше дисперсность и концентрация гидратных частиц в единице объема, тем больше точек срастания между ними, а следовательно, и прочность всей системы в целом. В этот период возникают коагуляционные связи между отдельными частицами твердеющей системы. Развивается жесткая и сначала рыхлая структура, в заполненной водой порах которой непрерывно образуются новые гидратные фазы. Объем пор и их размеры уменьшаются, прочность структуры увеличивается. Большое значение при этом имеют уменьшение объема пор и непрерывное увеличение количества точек контакта. В результате повышения количества гидратов новообразования все больший объем воды оказывается в сольватных оболочках. Каждая молекула воды попадает в поле сил не только взаимодействия с зерном исходного вяжущего, но и частиц новообразований. Чем тоньше водные прослойки между субмикрочастицами гидросиликатов кальция, тем прочнее молекулярное сцепление между ними.

После возникновения необратимых контактов процесс гидратации внутренней части зерна цемента продолжается, сопровождаясь отсосом с поверхности слоя гидрата пленочной воды. Происходит уплотнение структуры геля, вызванное в основном усиленным образованием мельчайших частиц гидросиликатов кальция. Подпитка капиллярной водой в зоне контак-

тов затруднена, поэтому пленка воды будет утоньшаться и контакт превратится в валентный. При этом молекулы воды одновременно насыщают ионные поля сближенных поверхностей и прочность контакта повышается. Контакты, имеющие валентную природу и возникающие под воздействием насыщенных валентных сил, являются кристаллизационными. Затем возникновение новых контактов прекращается и происходит только обрастание уже имеющегося каркаса, т. е. рост составляющих его кристаллов. После обрастания кристаллизационных контактов веществом новообразований и приобретения системой окончательной прочности процесс твердения заканчивается.

Механизм гидратации портландцемента при повышенных температурах такой же, как и при 293–298 К. Изменяются лишь кинетика процесса, а также последовательность и полнота фазовых превращений [1, 2].

При повышении температуры во время термообработки процессы твердения интенсифицируются, что приводит к общему упрочнению материала. Однако рост температуры вызывает также и значительные деструктивные явления, которые наносят существенный ущерб формирующейся структуре материала и являются основными причинами уменьшения прочности термообработанного бетона по сравнению с таким же бетоном нормального твердения. На изменение структурной пористости бетона при воздействии тепловлажностной обработки большое влияние оказывают характер и интенсивность тепло- и массообмена в твердеющем материале. Повышение качества термообрабатываемых изделий возможно при обеспечении регулируемой влажности среды, близкой к равновесному состоянию в момент подъема температуры. Для сведения к минимуму деструктивных явлений, вызванных температурным расширением компонентов бетонной смеси и заземленного воздуха, внутренними деформациями, капиллярным давлением и миграцией влаги, необходимо иметь представление о закономерностях переноса теплоты и влаги в такой системе.

Для установления связей между свойствами материала и особенностями его поровой структуры необходимо количественно характеризовать структуру, и при этом важное значение

имеет количество содержащихся в материале пор различных размеров.

Цель настоящей работы – комплексное исследование теплофизических, структурных и прочностных характеристик твердеющего бетона.

Методы исследований. Для исследования теплофизических характеристик термообрабатываемых бетонов использовали нестационарный метод, основанный на нагревании постоянным тепловым потоком двухсоставной системы тел: исследуемого материала в форме пластины толщиной 20–40 мм и полуограниченного медного стержня, разделенных плоским источником постоянной мощности при граничных условиях второго рода [3, 4]. До начала нагревания температура всех составляющих систем одинакова и равна температуре среды. Максимальный перегрев исследуемого образца во время опыта составляет 2–3 градуса, что очень важно при испытании материалов, теплофизические характеристики которых зависят от температуры. Данный метод позволяет в течение короткого промежутка времени (5–6 мин) при небольших перепадах температур в образце получить теплофизические характеристики материала от жидкой смеси до затвердевшего тела, прогревая его точно также, как и термообрабатываемое изделие, не искажая режим термообработки.

В практике исследования поровой структуры материалов широко применяется метод вдавливания ртути [5], при помощи которого возможно произвести оценку размеров пор с эффективным радиусом от 25 до 35000 нм. В основе метода лежит предположение о цилиндрической форме пор и неизменности их структуры в процессе измерения. При расчетах в уравнения подставляются недостаточно надежно обоснованные значения поверхностного натяжения и угла смачивания ртутью адсорбентов. Вдавливание ртути в пористое тело может сопровождаться как остаточными, так и упругими деформациями стенок его пор, хотя сам метод предполагает неизменность их структуры в процессе измерения.

Существует большое количество различных методов исследования поровой структуры на основании адсорбционных измерений [6]. Величина адсорбции газа или пара зависит не

только от его природы, но и от условий протекания процесса сорбции, в первую очередь от давления, температуры и структуры адсорбента. При этом характер адсорбционной изотермы, отражающей внутреннюю структуру твердых тел, дает возможность определить степень развития пор того или другого вида, установить структурный тип адсорбента, величину и природу его удельной поверхности.

Теоретической основой этих методов является рассмотрение сорбционного процесса как сочетания адсорбции и капиллярной конденсации. Учет адсорбции необходим для введения поправок, так как капиллярная конденсация происходит в свободном объеме пор, ограниченном адсорбционными слоями. Вид изотермы сорбции при прочих равных условиях определяется типом пор и распределением их объема по радиусам. Между радиусом кривизны мениска жидкости в капиллярах адсорбента и давлением пара существует зависимость, которая позволяет определить радиусы пор. Нижний предел применимости сорбционных методов ограничен порами 1,5 нм, радиусы которых сравнимы с размерами молекул адсорбента и для которых понятие «мениск жидкости» теряет физический смысл.

Поровую структуру материала изучали методами ртутной порометрии и адсорбционными методами. Гидратация исследуемых образцов прерывалась абсолютизированным спиртом с последующим высушиванием при температуре 378–383 К.

Для поэтапного исследования структурных и прочностных свойств термообрабатываемого бетона экспериментальная установка была оборудована шлюзовыми камерами, позволяющими изучать свойства бетона на разных стадиях твердения, не нарушая процесс термообработки.

Результаты испытаний и их анализ. Экспериментальные исследования по изучению динамики теплофизических, структурных, прочностных характеристик термообрабатываемых бетонов проводились в лабораторной индукционной установке, которая позволяет термообрабатывать образцы как при атмосферном, так и при избыточном давлении среды в камере, варьируя скорость подъема температуры, температуру изотермической выдержки и величину давления среды в камере.

Объектом исследований служил мелкозернистый бетон с водоцементным отношением 0,45 и 0,53; 40 % цемента замещали тонкомолотым кварцевым песком.

Исследования изменения свойств бетона в процессе термообработки проводили при температуре изотермической выдержки или 403 К, или 448 К и избыточном давлении среды. Свежеотформованные образцы подвергали обжатию путем повышения давления среды в автоклаве до 0,2–0,4 МПа. Это позволило практически полностью ликвидировать стадию предварительной выдержки бетона и проводить интенсивный нагрев образцов со скоростью 70–85 град/ч без риска ухудшения качества изделий. Подъем и сброс давления в камере осуществлялся таким образом, чтобы температура воды в бетоне была на 5–10 °С ниже точки кипения.

Предварительные исследования поровой структуры бетона методом ртутной порометрии в интервале радиусов пор от 10 до 30000 нм показали, что для этих материалов из общего объема пор только 10–20 % приходится на долю капилляров с радиусом пор более 100 нм. Поэтому для составления достаточно полной картины характера пористости можно ограничиться данными, полученными на основании адсорбционных методов, позволяющих более полно исследовать область пор с радиусами менее 100 нм на основании экспериментальных изотерм.

Результаты исследований структурных характеристик показали, что формирование капиллярно-пористой структуры материала происходит в течение всего периода твердения. На стадии подъема температуры образуются поры различных радиусов, но с преобладанием пор с радиусами от 4 до 20 нм (90 % от общего объема пор). Продолжение обработки (стадия изотермической выдержки) вызывает увеличение объема пор с радиусами от 1,5 до 4 нм, по видимому, вследствие зарастания более крупных пор поликристаллическими сростками новообразований, что приводит к образованию дополнительных микропор. После окончания стадии изотермической выдержки микроструктура материала в основном уже сформирована. В период остывания происходит незначительное перераспределение пор с радиусами, большими 4 нм.

Таким образом, в процессе твердения существенно меняются структурные характеристики бетона, что предопределяет изменение его прочностных и теплофизических свойств.

Результаты выполненных исследований теплофизических свойств бетона показали, что значения коэффициентов тепло- и температуропроводности и периоды их изменения несколько отличаются при разных режимах термообработки, но характер их изменения остается одним и тем же (рис. 1–3). Наиболее интенсивно теплофизические характеристики изменяются в начальный период твердения: их значения резко уменьшаются до минимальной величины. При дальнейшей термообработке значения тепло- и температуропроводности незначительно увеличиваются до постоянной величины и остаются неизменными независимо от того, продолжаем изотермическую выдержку или начинаем снижать температуру.

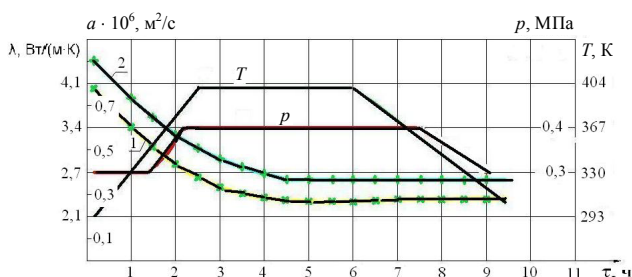


Рис. 1. Изменение коэффициентов теплопроводности (1) и температуропроводности (2) бетона (В/Ц = 0,45) в зависимости от времени термообработки при температуре изотермической выдержки 403 К

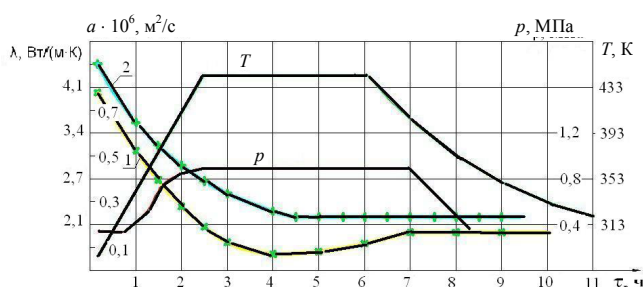


Рис. 2. Изменение коэффициентов теплопроводности (1) и температуропроводности (2) бетона (В/Ц = 0,53) в зависимости от времени термообработки при температуре изотермической выдержки 448 К

При температуре изотермической выдержки 403 К за 5 ч твердения значения коэффициентов тепло- и температуропроводности уменьшились приблизительно в два раза. Затем

наблюдается небольшое увеличение значений коэффициентов, и через 6,0–6,5 ч после начала термообработки стабилизируются величины тепловых коэффициентов (рис. 1).

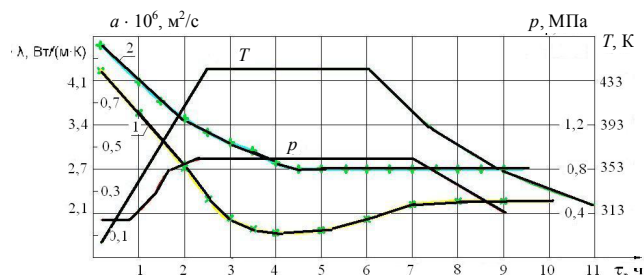


Рис. 3. Изменение коэффициентов теплопроводности (1) и температуропроводности (2) бетона (В/Ц = 0,45) в зависимости от времени термообработки при температуре изотермической выдержки 448 К

Термообработка при температуре изотермической выдержки твердеющего бетона 448 К приводит к более значительным изменениям теплофизических характеристик (рис. 2, 3). За 4,5 ч термообработки значения коэффициентов тепло- и температуропроводности уменьшились приблизительно в три раза, рост этих коэффициентов наблюдается в течение 1,5–2,0 ч, а затем их величины остаются постоянными.

Предпосылки для изменения теплофизических характеристик в твердеющих системах при наличии фазовых и химических превращений создаются изменениями твердой фазы, а также качественными и количественными изменениями жидкой фазы таких систем.

Полученные закономерности могут определяться следующими процессами: в начальный период твердения, до момента начала схватывания, исследуемая система рассматривается как коллоидная. Затем происходит переход рыхлой коллоидной структуры цементного теста в структуру твердого тела. Цементное тесто претерпевает значительные качественные изменения, вызванные появлением кристаллического каркаса. Возникающая структура является уже структурой коллоидного капиллярно-пористого тела. И, наконец, происходит упорядочение возникающей коллоидной структуры с преобладанием кристаллических новообразований. Стабилизация значений коэффициентов тепло- и температуропроводности наступает, когда заканчивается процесс активного форми-

рования поровой структуры материала. Дальнейшее продолжение стадии изотермической выдержки не приводит к значительным изменениям поровой структуры. В период остывания происходит незначительное перераспределение объемов мелких пор, значения коэффициентов тепло- и температуропроводности не изменяются.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что характер изменения теплофизических свойств твердеющего бетона в зависимости от температуры и избыточного давления остается одним и тем же, что подтверждает неизменность основного механизма реакции гидратации цемента. Но значения тепловых характеристик и периоды их изменения отличаются друг от друга при изменении режима термообработки. С повышением температуры изотермической выдержки значения тепловых характеристик снижаются, это, вероятно, объясняется тем, что рост температуры и давления вызывает все более интенсивное и полное взаимодействие вяжущего с тонкомолотой кремнеземистой добавкой. В этом случае достигается оптимум в образовании хорошо закристаллизованных новообразований.

Увеличение количества воды затворения от 0,45 до 0,53 приводит к изменению значений коэффициентов тепло- и температуропроводности при разных режимах термообработки, но характер их изменения остается неизменным.

Экспериментальные исследования параметров теплопереноса твердеющего бетона показали, что коэффициенты тепло- и температуропроводности являются чувствительными характеристиками термообрабатываемого материала и претерпевают в процессе структурообразования значительные изменения. Стабилизация значений теплофизических характеристик указывает на возможность перехода от стадии изотермической выдержки к стадии снижения температуры.

Для того чтобы проверить обоснованность этого утверждения, были проведены исследования прочностных свойств твердеющих образцов. Весь цикл обработки разбивали на 10 этапов. После каждого этапа из специальных шлюзовых камер установки извлекали образцы и определяли предел прочности на сжатие.

Испытания на прочность проводили через каждые 40 мин.

Результаты проведенных исследований показали, что в течение первых трех-четырёх часов термообработки происходит монотонное нарастание прочности. Возникающие в цементном камне внутренние напряжения релаксируются вследствие слабой закристаллизованности сростка новообразований и большой его пластичности. Прочность бетона составляет 75 % своего распалубочного значения. К этому времени значения коэффициентов тепло- и температуропроводности достигают минимума. К концу изотермической выдержки (после шести часов термообработки) наступает стабилизация значений коэффициентов тепло- и температуропроводности. К этому времени предел прочности на сжатие термообрабатываемых образцов составляет приблизительно 85 % прочности термообработанного бетона, а поровая структура бетона в основном уже сформирована и дальнейшее увеличение времени изотермической выдержки не вызывает значительных структурных и прочностных изменений. Наблюдаемые сбросы прочности вызываются собственными напряжениями, возникающими в твердеющем цементном камне.

Результаты проведенных исследований показали, что основной набор прочности бетона заканчивается через 6 ч термообработки и к этому времени прочность составляет 80–90 % от своего распалубочного значения. Продолжение стадии изотермической выдержки является нецелесообразным, так как не приводит к увеличению конечной прочности материала. Эти данные подтверждают, что стабилизация значений теплофизических характеристик твердеющего бетона указывает на целесообразность перехода от стадии изотермической выдержки к стадии снижения температуры.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены современные представления о процессах твердения бетонов.
2. Установлено, что характер изменения коэффициентов тепло- и температуропроводности бетонов в процессе термообработки не изменяется при разных режимах термообработки.

3. Стабилизация значений коэффициентов теплопереноса соответствует завершению процесса интенсивного формирования капиллярно-пористой структуры материала, прочность которого составляет 80–90 % от распалубочного значения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Волженский, А. В.** Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
 2. **Рыбьев, И. А.** Строительное материаловедение / И. А. Рыбьев. – М.: Высш. шк., 2004. – 701 с.

3. **Вержинская, А. Б.** Исследование теплофизических характеристик материалов в форме пластин и покрытий методом источника постоянной мощности / А. Б. Вержинская // ИФЖ. – 1964. – Т. 7, № 4. – С. 58–66.

4. **Красулина, Л. В.** Теплофизические характеристики твердеющих бетонных смесей и методы их исследования / Л. В. Красулина // Сборник трудов 15-го Междунар. науч.-метод. семинара. – Новополоцк: ПГУ, 2008. – С. 60–63.

5. **Плаченов, Т. Г.** Ртутная порометрия и ее применение для описания пористых структур адсорбентов / Т. Г. Плаченов // Адсорбция и пористость – М.: Наука, 1976. – С. 191–198.

6. **Комаров, В. С.** Адсорбенты и их свойства / В. С. Комаров. – Минск: Наука и техника, 1977. – 278 с.

Поступила 30.06.2011

УДК 624.21.01.07

ВОЗДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДОВ НА ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫЕ КОНСТРУКЦИИ: МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ В БЕТОН

Докт. техн. наук, проф. ЛЕОНОВИЧ С. Н.¹⁾, инж. ПРАСОЛ А. В.²⁾

¹⁾ Белорусский национальный технический университет,
²⁾ Белорусский государственный университет транспорта

Состояние окружающей среды вдоль автомобильных дорог в значительной мере зависит от воздействия солей-антиобледенителей. Кроме того, в ряду загрязнителей – выхлопные газы транспортных средств, содержащие углекислый газ, изменяющие рН воды на поверхности дороги [1] и увеличивающие скорость насыщения бетона углекислотой, особенно в тоннелях.

В ходе исследования выявлена зависимость между воздействием антиобледенителей и увеличением концентрации хлоридов в свободной воде на поверхности дороги и поверхностной концентрации хлора в бетоне (рис. 1).

Перенос и распространение антиобледенителей. Антиобледенительные соли распространяются от дорожной поверхности четырьмя основными транспортными процессами [1, 2]: дренажом, расчисткой, брызгами, аэрозолями.

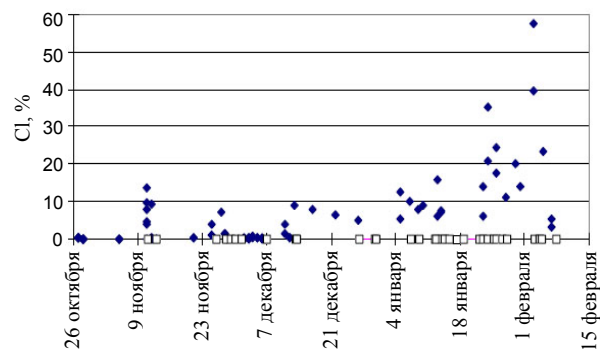


Рис. 1. Содержание хлора в свободной воде на горизонтальной бетонной поверхности: ♦ – время применения антиобледенителей [1]

В [3, 4] изучалось распространение антиобледенительных солей в стороны от дороги как функция скорости и расстояния до дороги. На рис. 2 показано их распространение при различных скоростях (50, 60, 70, 80, 100 км/ч).