УДК 691.54

© Ю. Ю. Галкин, аспирант

© С. А. Удодов, канд. техн. наук

(Кубанский государственный технологический университет)

© Л. В. Васильева, научный сотрудник

(Кубанский государственный университет)

E-mail: tcmii@mail.ru

DOI 10.23968/1999-5571-2017-14-3-131-138

© Yu. Yu. Galkin, post-graduate student

© S. A. Udodov, PhD in Sci. Tech.

(Kuban State Technological University)

© L. V. Vasil'eva, research worker

(Kuban State University)

E-mail: tcmii@mail.ru

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПРИ РАННЕМ НАГРУЖЕНИИ (ЧАСТЬ 1)

CHANGE IN THE PROPERTIES OF CEMENT STONE AT EARLY LOADING (PART 1)

Оценивается прочность при нагружении портландцементного камня в раннем возрасте (с первых суток твердения), включая поздний возраст (28 суток). Отмечен рост прочности при изгибе. Структура изучалась методами дифференциального термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. Рентгенофазовый анализ показал изменение характерных пиков портландита и увеличение интенсивности этtringита. Раннее сжатие способствовало повышению аморфности структуры. Результаты ДТА в целом хорошо коррелируют с РФА по изменению $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также этtringита. Сравнение ИК-спектров образцов с нагрузкой и без нее указывает на меньшую разрешенность линии портландита, а также лучшую закристаллизованность этtringита и тоберморита. Сделан вывод о приобретаемой материалом анизотропии свойств в зависимости от направления прикладываемого усилия.

Ключевые слова: раннее нагружение, цементный камень, прочность при сжатии, прочность при изгибе, дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия.

The article presents the results of evaluating the strength at loading of Portland cement stone from an early age (from the first day of hardening), including the late age (28 days). The growth of bending strength is noted. The structure is researched by the methods of differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction analysis (XRD) and infrared spectroscopy (IR). X-ray phase analysis showed a change in the characteristic peaks of Portlandite and an increase in the intensity of ettringite. Early compression contributed to an increase of the amorphous state of the structure. The results of DTA generally correlated well with XRF in the variation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, as well as ettringite. Comparison of the IR spectra of samples with and without load indicates a lower resolution of the Portlandite line, as well as a better crystallization of ettringite and tobermorite. A conclusion is made about the anisotropy of the properties acquired by the material depending on the direction of the applied force.

Keywords: early loading, cement stone, compressive strength, bending strength, DTA, XRD, IR spectroscopy.

Введение

Повышение прочностных свойств бетона при воздействии на него нагрузки в раннем возрасте известно в течение продолжительного времени [1–2]. Исследования в этом направлении продолжаются [3–5]. Показано, что раннее нагружение может привести к повышению прочности на сжатие и вместе с тем повысить модуль упругости [6], а также снизить конечные величины деформаций ползучести [7]. Капиллярная адсорбция в этом случае может быть в два раза выше [8], что

ведет к изменению (потере) масс нагруженных образцов [9–10]. Возможность ускорения работ при возведении монолитных железобетонных конструкций, в том числе в зимнее время [11], представляет особый интерес.

Однако применение описанного метода носит ограниченный характер ввиду отсутствия нормативной базы и трудоемкости при обеспечении заданной интенсивности нагружения в условиях строительной площадки в связи с необходимостью учета целого комплекса варьируемых фак-

торов. Остается дискуссионным вопрос и о причинах упрочнения цементного композита под нагрузкой. Исследованию прочности цементного камня и бетона после кратковременного и длительного сжатия посвящены работы О. Я. Берга, С. В. Александровского, Н. Х. Арутюняна, Л. П. Макаренко, Б. Г. Скрамтаева, А. В. Саталкина, И. И. Улицкого, И. Е. Прокоповича, Р. Л. Серых, А. В. Яшина, С. С. Каприелова, Р. А. Мельник, Т. Гансена, А. А. Гвоздева и многих др. В результате получены эмпирические зависимости (составляющие теорий старения, упругой наследственности, упруго-ползучего тела), при помощи которых можно прогнозировать изменение прочности с течением времени. Они содержат в себе сложный математический аппарат, учитывают влияние различных групп факторов и применимы для конструктивных бетонов различных классов.

В дополнение к вышесказанному отмечается, что практически отсутствуют данные о прочности на растяжение при изгибе образцов, подвергнутых раннему нагружению. Исследования в этом направлении представляют особую актуальность для изучения вопроса по улучшению работы бетона при изгибе.

1. Методика экспериментальных работ

Применялся портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н ГОСТ 31108 производства ОАО «Новоросцемент», химико-минералогический состав которого указан в табл. 1.

Термические исследования проводили на приборе STA-409 PC Luxx фирмы Netzsch, диапазон температур 25–1000 °С. Испытания проводились в атмосфере воздуха в платиновых тиглях при скорости нагрева 10 °С/мин.

Структурный и фазовый состав цемента устанавливали рентгенофазовым методом на приборе XRD-7000 («Shimadzu», Япония). Идентификацию пиков на дифрактограммах проводили с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match, интегрированных в программно-аппаратный комплекс прибора. Условия проведения съемки: анод медь,

длина волны медного излучения $K\alpha$ линии равна 1,54051 Å, напряжение 40 кВ, сила тока 30 мА, диапазон углов 5–80 град., скорость съемки 1 град/мин. Отбор проб для рентгенофазового анализа проводился из образцов, нагруженных на одни сутки после формования и выдержанных под нагрузкой в течение семи суток.

Призмы 40×40×160 мм, формируемые из цементного теста с в/ц = 0,3, нагружались сериями из трех штук нагрузкой, составляющей 0,3R, где R — предел прочности при сжатии в текущем возрасте твердения. Контрольные образцы находились в схожих условиях твердения ($t = +(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $w = (60 \pm 5) \%$).

Для получения достоверных результатов при каждом возрасте нагружения испытывалось пять серий образцов [12] при одновременной нагрузке трех образцов в каждой серии при помощи гидравлического пресса. Длительность выдерживания составляла семь суток. Прочность при сжатии и растяжении при изгибе контролировалась по ГОСТ 310.4. Полученные данные обрабатывались при помощи методов математической статистики с отбрасыванием значений, не вошедших в доверительный интервал.

Передача нагрузки производилась в разном возрасте, начиная с первых и заканчивая 28-ми сутками твердения (табл. 2).

ИК-спектры образцов, подвергнутых раннему нагружению, и контрольных снимались на инфракрасном Фурье-спектрометре Spectrum BX II по методу неполного внутреннего отражения с использованием в качестве внутреннего стандарта КВ. Спектрограммы снимались для анализа возможных изменений линий поглощения при влиянии нагрузки и без нее.

2. Результаты экспериментальных работ и их обсуждение

Значения прочности на сжатие цементного камня, полученные при гарантированной обеспеченности 95 % и фактическом коэффициенте вариации 3,1–3,8 % (в каждом из опытов), представлены на рис. 1.

Таблица 1

Химико-минералогический состав применяемого вяжущего

Химический состав, %							Содержание минералов, %			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
21	4,37	4,16	64,8	0,78	2,8	0,51	61	17	7	15

Таблица 2

Соответствие возраста нагружения номеру опыта

Возраст передачи нагрузки, сутки твердения	Номера экспериментов
1	1–5
3	6–10
5	11–15
6	16–20
7	21–25
14	26–30
28	31–35

В приведенных на рис. 1 графиках сжатие образцов при постоянной продолжительности, равной семи суткам, в 44 % случаев привело к росту прочности на сжатие. Максимальный прирост прочности составил 22,32 % (№ 3), а снижение — 15,18 %. Заметим, что приложение нагрузки в различном возрасте (начиная с одних суток) не вызвало резко деструктивных процессов и возникновения трещин при визуальном осмотре. Различие в пределе прочности при сжатии в 57 % проведенных экспериментов не превышает 5 %.

Особое внимание уделялось прочности на растяжение при изгибе после кратковременного сжатия (рис. 2).

По данным рис. 2 раннее нагружение оказывает существенное влияние на сопротивление цементных образцов изгибу, повышая его в 74 % случаев. Максимальный прирост наблюдался при загрузке образцов в возрасте 5–7 суток (опыты 15–17), максимальное приращение прочности составило 34 % в сравнении с контрольными.

Отмеченные факты обусловили необходимость в сравнении фазового состава при помощи РФА и ДТА, методика которых для цементных систем подробно рассматривается в новейшем руководстве [13]. При идентификации соответствующих длин волн на линиях спектра использовались данные работы [14].

Рентгенограмма затворенного при $w/c = 0,3$ цементного камня, применяемого в качестве контрольного, приведена на рис. 3.

На рис. 4 приведены рентгенограммы образцов, нагруженных на одни сутки после формирования и выдержанных под нагрузкой в течение семи суток.

В диапазоне углов $4-17^\circ$ наблюдается аморфная фаза, смещение которой в сторону большей интенсивности имеет место в нагруженном цементном камне.

Анализ показывает, что сжатие вызывает уменьшение интенсивности пиков портландита. Одним из критериев степени гидратации алита выступает содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [15], что в дан-

Рис. 1. Прочность на сжатие образцов в различном возрасте приложения нагрузки (согласно табл. 2)

Рис. 2. Прочность на растяжение при изгибе образцов в различном возрасте приложения нагрузки (согласно табл. 2)

ном случае может указывать на меньшую степень гидратации силикатов кальция. Наблюдается увеличение интенсивности I/I_1 пиков этtringита (относится к значениям с $d = 9,774$ — на 30 %, с $d = 5,632$ — на 5 %, с $d = 4,708$ — на 1 %).

Результаты ДТА испытываемых образцов приведены на рис. 5.

Анализ показал различие термогравиметрических кривых потери массы (табл. 3).

Увеличение глубины пика (эндотермический эффект при 400–450 °C) подтверждает повышенное содержание портландита (в сравнении с нагруженным), что коррелирует с данными РФА. Углубление пика этtringита [12] ($t = 115$ °C) при

термическом анализе сжатого цементного камня дополняет отмеченный выше факт увеличения интенсивности дифракционных отражений гидросульфогидроалюмината кальция (ГСАК) и, как следствие, рост его содержания в цементной системе под нагрузкой. Уменьшение пиков $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при одновременном увеличении этtringита связывается в работе [16] с возможным взаимодействием извести с сульфатами. В дополнение к сказанному известно [17], что выщелачивание кальция из портландита ведет к развитию давления этtringита в структуре цементного камня. Уточнение полученных данных в настоящей работе является целью дальнейших исследований.

Рис. 3. Рентгенограмма ПЦ ЦЕМ I 42,5Н ОАО «Новоросцемент», затворенного при $v/c = 0,3$ (контрольный образец)

Рис. 4. Рентгенограммы при воздействии сжатия (отрезками показано изменение характерных пиков)

Рис. 5. Дериватограммы цементных образцов: а — контрольного; б — нагруженных на одни сутки

Спектрограмма контрольного образца (рис. 6) характеризуется наличием максимума полосы поглощения при 3640 см^{-1} , что свидетельствует о лучшей закристаллизованности портландита и согласуется с данными, приведенными выше. Максимум поглощения при $1410\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ соответствует субмикрорекристаллам гидросиликатов группы тоберморита, содержание которых увеличивается при сжатии.

Ярко выраженная узкая полоса при 880 см^{-1} соответствует лучшей кристаллизации этtringита. В подтверждение этому видна широкая полоса $1250\text{--}1170\text{ см}^{-1}$, связанная с SO_4^{2-} , и ярко выраженная полоса при $1620\text{--}1686\text{ см}^{-1}$.

Выводы

1. Кратковременное сжатие цементного камня (в течение семи суток) как в раннем, так и в позднем возрасте может приводить к увеличению прочности.

2. Эффект повышения прочности особенно проявляется при испытании призм на изгиб, т. е. в плоскости, перпендикулярной плоскости сжимающих напряжений, что может быть связано с улучшением свойств цементного камня в определенном направлении в зависимости от приложения нагрузки.

3. Наблюдается снижение содержания портландита в нагруженных образцах.

Таблица 3

Потери массы в различных диапазонах температур

Вещество	Потери массы при различных t , %				
	0~100 °C	100~180 °C	180~300 °C	400~450 °C	700~900 °C
Свободная H_2O	5,71 (к) 3,77 (н)	—	—	—	—
Этtringит	—	5,35 (к) 6,58 (н)	—	—	—
Фаза CSH	—	—	3,34 (к) 3,52 (н)	—	—
Портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$	—	—	—	2,32 (к) 2,11 (н)	—
Кальцит CaCO_3	—	—	—	—	0,44 (к) 0,59 (н)

Примечание. индексами «н» и «к» обозначены соответственно нагруженные и контрольные пробы цементного камня.

Рис. 6. ИК-спектрограмма цементного камня, подвергнутого сжатию в раннем возрасте, и контрольного

4. При сжатии увеличивается интенсивность характерных для этtringита пиков по данным РФА, ДТА и ИКС.

Библиографический список

1. Саталкин А. В. Изменение структуры и свойств цементного камня и бетона при твердении их под нагрузкой // Труды совещания по химии цемента. М.: Госстройиздат, 1956. С. 154–172.
2. Васильев А. П., Мурашкин Г. В. Колонны из бетона, твердеющего под давлением // Бетон и железобетон. 1983. № 11. С. 11–12.
3. Мамонтов Ю. А., Мамыркулов М. И. Совершенствование технологии предварительно напряженного железобетона // Технологии бетонов. 2008. № 7. С. 56–57.
4. Claisse P., Dean C. Compressive strength of concrete after early loading // Construction materials. 2013. Vol. 166. Pp. 152–157.
5. Несветаев Г. В., Корянова Ю. И. Влияние условий твердения бетона с двухстадийным расширением на деформативно-прочностные показатели // Наукоедение. 2015. Т. 7. № 5 (30). С. 148.
6. Nehdi M., Soliman A. M. Early-age properties of concrete: overview of fundamental concepts and state-of-the-art research // Construction materials: Procc. of the Inst. of civ. eng. 2011. Vol. 164. Pp. 1–21.
7. Лермит Р. Проблемы технологии бетона. М.: ЛКИ, 2010. 296 с.
8. Wang L., Li S. Capillary adsorption of concrete after mechanical loading // Magazine of concrete research. 2014. Vol. 66. Pp. 420–431.
9. Wyrzykowski M., Lura P. The effect of external load on internal relative humidity in concrete // Cement and concrete research. 2014. Vol. 65. Pp. 58–63.
10. Галкин Ю. Ю., Удодов С. А. Изучение потери массы цементных систем при сжатии // Инженерный вестник Дона. 2017. № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2017/4064
11. Байбурун А. Х. Технология ускоренного возведения монолитных конструкций в зимних условиях // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2009. № 2. С. 72–73.
12. Методические рекомендации по исследованию усадки и ползучести бетона. М.: НИИЖБ, 1975. 117 с.
13. Scrivener K., Snellings R., Lothenbach B. A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials. NY: T&F Group. 2016. 540 p.
14. Ylmén R., Ulf J., Steenari B.-M., Panas I. Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques // Cement and concrete research. 2009. Vol. 39. Pp. 433–439.

15. Кузнецова Т. В., Кудряшов И. В., Тимашев В. В. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.

16. Ибрагимов Р. А. Тяжелые бетоны с комплексной добавкой на основе эфиров поликарбонатов: дис. ... канд. техн. наук. Казань. 2011. 184 с.

17. Kunther W., Lothenbach B., Skibsted J. Influence of the Ca/Si ratio of the C-S-H phase on the interaction with sulfate ions and its impact on the ettringite crystallization pressure // Cement and concrete research. 2015. Vol. 69. Pp. 37–49.

References

1. Satalkin A. V. *Izmenenie struktury i svoystv tsementnogo kamnya i betona pri tverdenii ikh pod nagruzkoy* [Change in the structure and properties of cement stone and concrete when hardening under loading]. *Trudy soveshchaniya po khimii tsementa* [Proc. of the meeting on cement chemistry]. Moscow, Gosstroyizdat Publ., 1956, pp. 154–172.
2. Vasil'ev A. P., Murashkin G. V. *Kolonny iz betona, tverdeyushchego pod davleniem* [Columns made of concrete hardening under pressure]. *Beton i zhelezobeton – Concrete and reinforced concrete*, 1983, no. 11, pp. 11–12.
3. Mamontov Yu. A., Mamyrykulov M. I. *Sovershenstvovanie tekhnologii predvaritel'no napryazhennogo zhelezobetona* [Perfection of the technology of pre-stressed reinforced concrete]. *Tekhnologii betonov – Technologies of concrete*, 2008, no. 7, pp. 56–57.
4. Claisse P., Dean C. Compressive strength of concrete after early loading. *Construction materials*, 2013, vol. 166, pp. 152–157.
5. Nesvetaev G. V., Koryanova Yu. I. *Vliyanie usloviy tverdeniya betona s dvukhstadiynym rasshireniem na deformativno-prochnostnye pokazateli* [Influence of concrete hardening conditions with two-stage expansion on deformation-strength indicators]. *Naukovedenie – Science Studies*, 2015, vol. 7, no. 5 (30), p. 148.
6. Nehdi M., Soliman A. M. Early-age properties of concrete: overview of fundamental concepts and state-of-the-art research. *Construction materials*, 2011, vol. 164, pp. 1–21.
7. Lermitt R. *Problemy tekhnologii betona* [Problems of concrete technology]. Moscow, LKI Publ., 2010, 296 p.
8. Wang L., Li S. Capillary adsorption of concrete after mechanical loading. *Journal of concrete research*, 2014, vol. 66, pp. 420–431.
9. Wyrzykowski M., Lura P. The effect of external load on internal relative humidity in concrete. *Cement and Concrete Research*, 2014, vol. 65, pp. 58–63.
10. Galkin Yu. Yu., Udodov S. A. *Izuchenie poteri massy tsementnykh sistem pri szhatii* [Study of the cement systems mass loss under compression]. *Inzhenernyy vest-*

nik Dona – *Engineering Bulletin of the Don*, 2017, no. 1. Available at: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2017/4064

11. Bayburin A. Kh. *Tekhnologiya uskorennoy vozvedeniya monolitnykh konstruktsiy v zimnikh usloviyakh* [Technology of accelerated construction of monolithic structures in winter conditions]. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka – Building materials, equipment, technologies in the XXI century*, 2009, no. 2, pp. 72–73.

12. *Metodicheskie rekomendatsii po issledovaniyu usadki i polzuchesti betona* [Methodical recommendations for the study of shrinkage and creep of concrete]. Moscow, NIIZhB Publ., 1975, 117 p.

13. Scrivener K., Snellings R., Lothenbach B. *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*. NY, T&F Group, 2016, 540 p.

14. Ylmén R., Ulf J., Steenari B.-M., Panas I. Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR,

SEM and Vicat techniques. *Cement and Concrete Research*, 2009, vol. 39, pp. 433–439.

15. Kuznetsova T. V., Kudryashov I. V., Timashev V. V. *Fizicheskaya khimiya vyazhushchikh materialov* [Physical chemistry of binding materials]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1989, 384 p.

16. Ibragimov R. A. *Tyazhelye betony s kompleksnoy dobavkoy na osnove ehfirov polikarboksilatov. Diss. kand. tekhn. nauk* [Heavy concrete with complex additive based on esters of polycarboxylates. PhD in Sci. Tech. diss.]. Kazan, 2011, 184 p.

17. Kunther W., Lothenbach B., Skibsted J. Influence of the Ca/Si ratio of the C-S-H phase on the interaction with sulfate ions and its impact on the ettringite crystallization pressure. *Cement and Concrete Research*, 2015, vol. 69, pp. 37–49.