

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

Попов Д.Ю., аспирант,
Лесовик В.С., д-р техн. наук, проф.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
Мещерин В.С., д-р техн. наук, проф.
Технический университет Дрездена, Германия

ХИМИЧЕСКАЯ УСАДКА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ НА РАННЕЙ СТАДИИ ТВЕРДЕНИЯ

popov.dmitry412@yandex.ru

В статье представлена информация о химической усадке цементного камня в ранние сроки твердения. Отмечены факторы возникновения химической усадки, причины ее развития, методы определения и теоретические подходы для расчета. Установлено, что химическая усадка определяется общим изменением объема цементного камня и складывается, частично, из внешнего изменения объема – аутогенной усадки, и внутреннего изменения – за счет образования пор. Химическая усадка является следствием реакций гидратации цемента. Приводятся сведения об основных используемых методах измерения химической усадки, их достоинствах и недостатках.

Ключевые слова: химическая усадка, контракция, гидратация цемента на ранней стадии.

Введение. С учетом наметившейся современной тенденции синтеза прочности и долговечности высококачественных строительных материалов – за счет более полного использования ресурса портландцемента и других гидравлических вяжущих, создания оптимальной микроструктуры цементного камня, уменьшения макропористости и повышения трещиностойкости, упрочнения контактных зон цементного камня [1], использования в современном строительстве высокоэффективных композиционных вяжущих [2] – формирование плотной структуры бетона в ранние сроки твердения [3] является важным фактором для набора прочности конечного композита. При этом химическая усадка является одним из основополагающих механизмов, которые необходимо учитывать.

Основная часть. Химическая усадка в цементных композитах процесс неизбежный. Взаимодействие цемента с водой сопровождается непрерывным уменьшением количества воды и увеличением объема твердой фазы. При этом происходит контракция или химическая усадка – уменьшение абсолютного объема системы цемент–вода по сравнению с объемом исходных реагирующих компонентов.

Химическая усадка – это естественный процесс, который известен уже более 100 лет [4–6], и является основной, но не единственной причиной аутогенной усадки и самоусыхания бетона. Ле Шателье [7] был первым, кто сообщил о измерениях химической усадки цемента. Химическая усадка – это общее уменьшение объема

цементной системы, произошедшей в ходе гидратации цемента [8], так как объем продуктов гидратации значительно меньше объема вступающих в реакцию компонентов [9]. Исследованиями [10] установлено, что при полной гидратации цемента усадка может составлять около 7 % от первоначального объема. Однако, сам бетон никогда не проявляет такую высокую деформацию, поскольку в основном изменения объема материала приводят к образованию мельчайших пор в цементном камне. К тому же, изменению объема цементного камня противодействуют крупный и мелкий заполнители, арматура, различные армирующие компоненты.

И.Н. Ахвердов [11] установил, что формирование коагуляционной структуры цементного геля сопровождается сжатием его объема, так называемой контракцией цементного геля. Это явление возникает через 10–15 мин после затворения цемента водой и достигает своего максимума в стадии завершения коагуляционного структурообразования, а затем экспоненциально убывает в процессе формирования и упрочнения кристаллогидратной структуры цементного камня.

И.Н. Ахвердов [11] описывает механизм контракции цементного геля следующими физико-химическими процессами:

- 1) достижением полного смачивания частиц и вытеснением с их поверхности адсорбированного воздуха;
- 2) сорбцией воды поверхностью и наружными порами смачиваемых частиц, сопровож-

дающей более плотной упаковкой ориентированных молекул пленочной воды;

3) образованием ионной среды вокруг частиц цемента (в результате поверхностного растворения составляющих минералов), ведущим к увеличению количества связанной воды;

4) изменением плотности частиц цемента и «воды»

Лука и др. [12] разделяют процесс гидратации и момент затвердевания цементного геля на несколько фаз (рис. 1):

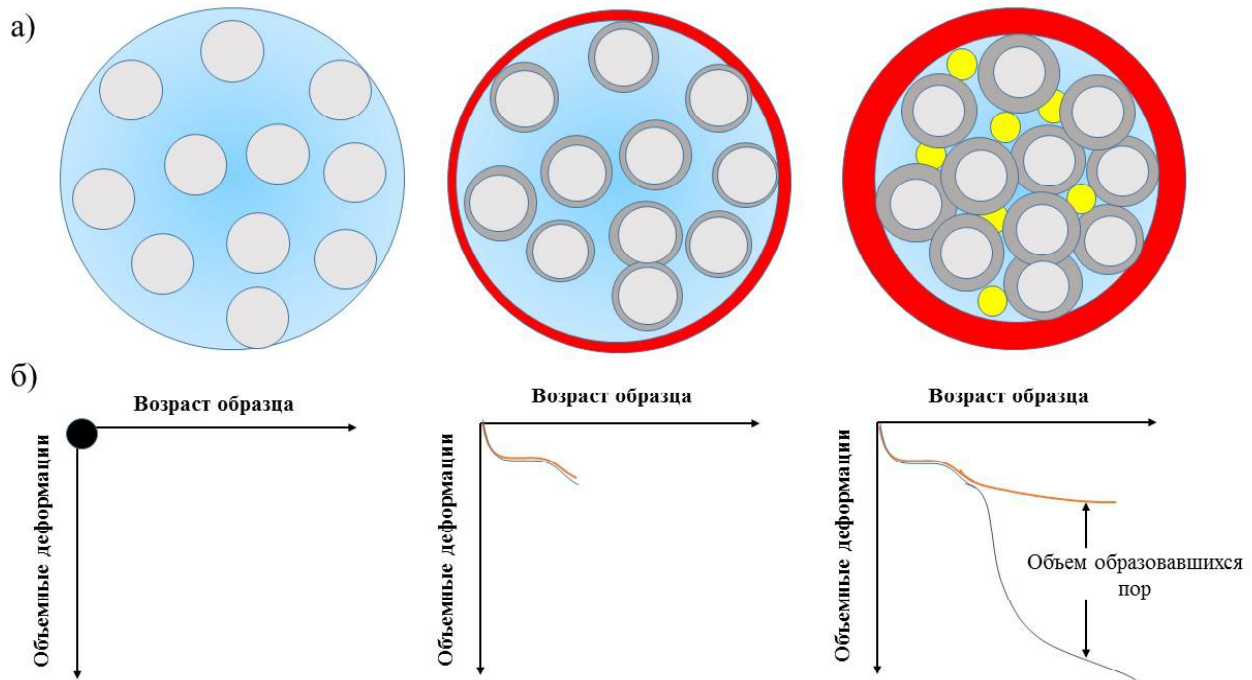


Рис. 1. Схематическое изображение цементного геля на различных стадиях гидратации (а) и одновременное развитие химической и аутогенной усадки (б)

На рисунках 1-а, вода представлена синим цветом, цементные зерна – светло-серым, продукты гидратации – темно-серым, пустые поры внутри цементной пасты – желтым и аутогенная (объемная) усадка – красным цветом. Величина аутогенной усадки увеличена для наглядности описания этого процесса. На графиках 1-б, синей линией представлена химическая усадка и красной линией аутогенная усадка [12]

1. При смешении цемента с водой, цементный гель можно рассматривать как суспензию частиц цемента в воде (рис. 1-а, слева). В этот момент отсутствуют какие-либо процессы во времени (рис. 1-б, слева), так как практически процесс гидратации еще не начался и химическая усадка еще не образуется.

2. В первые часы гидратации цементное тесто все еще пластичное и химическая усадка полностью переходит в объемную (аутогенную) усадку (рис. 1-а и 1-б, в центре). Цементное тесто под собственной массой заполняет пустоты, образовавшиеся в результате уменьшения объема продуктов гидратации.

3. По мере гидратации, цементное тесто приобретает достаточную жесткость, чтобы сохранить первые зародившиеся пустоты. Насту-

пает период, когда видимые объемные изменения приостанавливаются и аутогенная усадка затухает. В этой фазе поры образуются все активнее не подвергаясь разрушению, вызванному подвижностью смеси. Эта фаза соответствует точке дивергенции между кривыми химической и аутогенной усадок (рис. 1-б, справа). Общий объем пор, создаваемый в этой фазе, соответствует разнице между общим изменением объема (химической усадкой) и внешним изменением объема (аутогенной усадкой).

Исходя из выше изложенного, следует вывод, что химическая усадка – это общее изменение объема вследствие гидратации цемента, проявляющаяся в виде видимых внешних изменений объема материала, в период начала гидратации цемента и до момента полного затвердевания, и внутренних изменений, в виде образовавшихся пор, пустот. Значительная величина химической усадки, из-за высокой скорости гидратации цемента в первые часы твердения, вызывает большую аутогенную усадку, и, следовательно, большую общую усадку, что приводит к высокому риску трещинообразования.

Химическая усадка измеряется в миллилитрах на 100 г цемента. Портландцементы, содер-

жащие разное количество клинкерных минералов, характеризуются разной скоростью твердения и разной величиной химической усадки.

А.В. Волженский и др. [13] установили зависимости уменьшения абсолютного объема основных фаз цементного клинкера при их взаимодействии с водой (рис. 2):

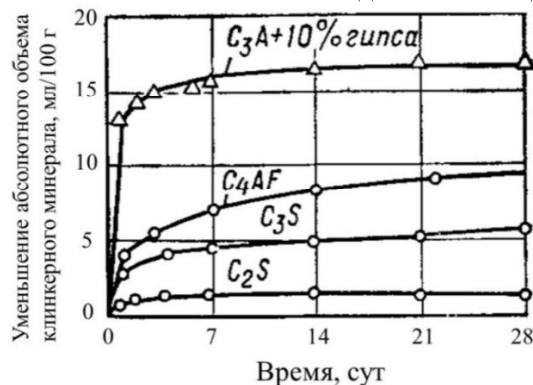


Рис. 2. Уменьшение абсолютного объема при взаимодействии различных клинкерных минералов с водой [13]

Приведенные данные свидетельствуют, что наибольшая химическая усадка характерна для цементных систем, включающих трехкальциевый алюминат (C_3A) и четырехкальциевый алюмоферрит (C_4AF). Наибольшим содержанием указанных клинкерных минералов обладают высокомарочные и быстротвердеющие цементы, соответственно, они больше всего подвержены химической усадке.

По данным В.В. Некрасова [14], предельные значения химической усадки для обычных цементов составляют 5–8 мл на 100 г или в среднем 6–7 л на 100 кг цемента. Также, Ю.М. Баженов [1] сообщает, что средний размер химической усадки цементного камня составляет 7–9 мл на 100 г цемента.

Вследствие химической усадки происходит увеличение пористости цементного камня, которая через 28 суток твердения составляет 4–7 % его объема [13]. Это зависит от свойств цемента, а также в значительной степени от исходного водоцементного отношения. При образовании пор в системе возникает вакуум, из-за которого

они заполняются водой или воздухом, в зависимости от условий твердения цементного камня.

Holt [15] установил, что величина химической и аутогенной усадок в течение 24 часов также зависит от вида цемента, количества содержащихся основных клинкерных минералов и тонкости помола (рис. 3). Так быстротвердеющий цемент (табл. 1), имеющий значительную удельную поверхность и высокое содержание C_3A , имеет большие величины химической и аутогенной усадок.

Geiker и Knudsen в своей работе [16] изучали влияние водоцементного отношения на величину химической усадки нормального портландцемента. Было установлено, что повышение водоцементного отношения вызывает ускорение темпов развития химической усадки. Была установлена зависимость между общей химической усадкой и водоцементным отношением ($0,4 < В/Ц < 0,8$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 300 \text{ ч}$). Это явление объясняется присутствием большего количества свободной воды, способной активировать заблокированные частички клинкерных минералов.

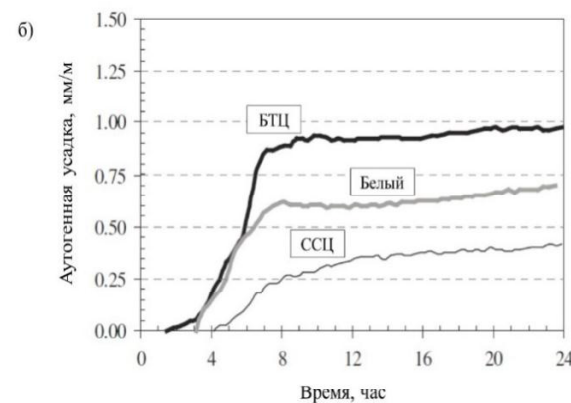
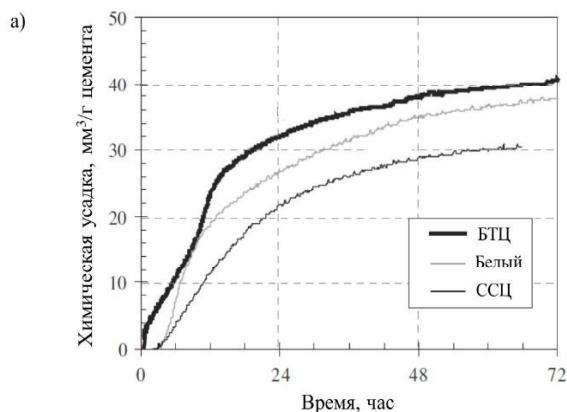


Рис. 3. Химическая (а) и аутогенная (б) усадки цементов различного химического состава и тонкости помола, см. табл. 1 [15]

Таблица 1

Химический состав и тонкость помола цемента, используемого в эксперименте Holt [15]

Состав, %	Быстротвердеющий цемент, БТЦ	Белый цемент, Белый	Сульфатостойкий цемент, ССЦ
C ₃ S	68	67	75
C ₂ S	10	23	5
C ₃ A	8	4	1
C ₄ AF	8	1	14
Тонкость помола, м ² /кг	440	400	300

В работе [17] установлено влияние температуры на химическую усадку в ранние сроки твердения. Испытания проводились на цементных пастах с водоцементным отношением В/Ц= 0,25; 0,30; 0,35 и 0,40 при различных тем-

пературах (10, 20, 30, 40 и 50 °С) в течение 24 часов (рис. 4). Анализ кривых свидетельствует, что повышение температуры приводит к увеличению скорости развития химической усадки, а также ее величины при достижении 24 часов.

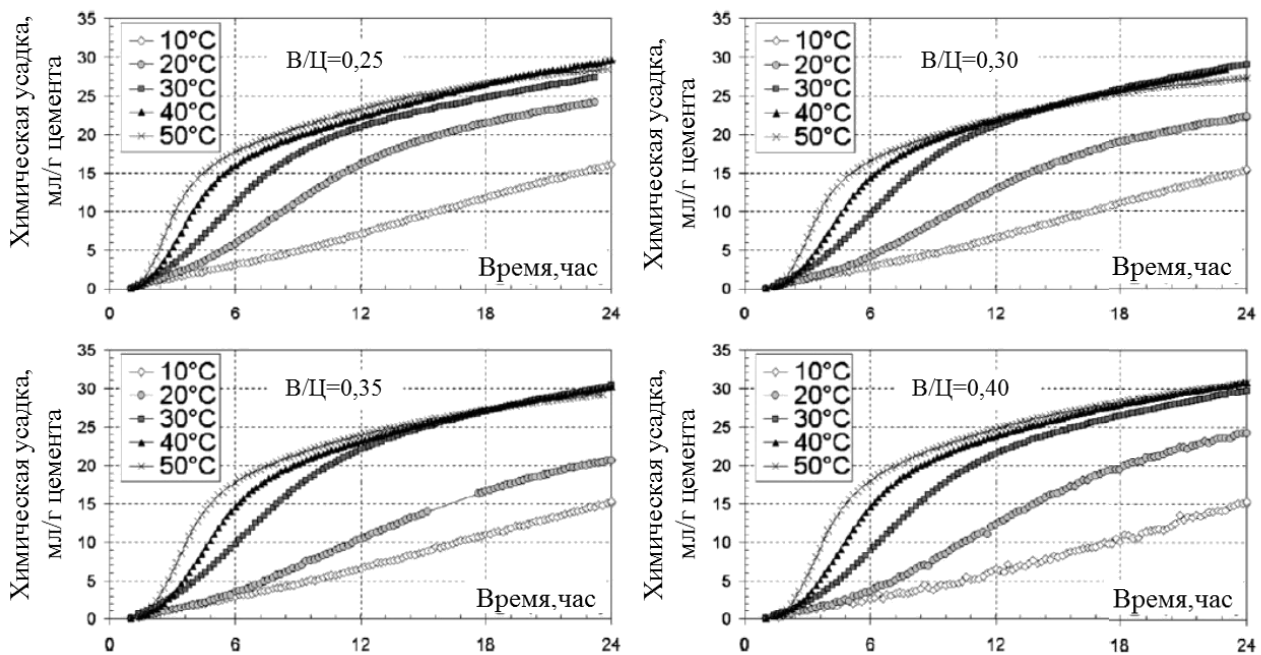


Рис. 4. Влияние температуры на развитие химической усадки в течение 24 часов при различных В/Ц отношениях [17]

Как сообщается в работе [9], химическая усадка измеряется в постоянно обеспеченном водонасыщенном состоянии материала. С учетом этого условия, проведены многочисленные экспериментальные исследования и предложены некоторые аналитические и численные модели процессов усадки. Химическая усадка может быть определена непосредственно путем измерения объема образца цементного камня во время гидратации или косвенно, т.е. путем определения химической усадки, как изменение удельного объема воды, которое можно вычислить из

$$V_{Cs} = 0,0775 \cdot C_3S + 0,0742 \cdot C_2S + 0,171 \cdot C_3A + 0,117 \cdot C_4AF \quad (1)$$

где, C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF являются процентной массой индивидуальной фазы портландцемента, соответственно.

удельного объема цемента насыщенного плотного образца и общего количества воды в образце.

Основные реакции цементного клинкера, как правило, определяются четырьмя основными клинкерными минералами C₃S, C₂S, C₃A и C₄AF. Величина химической усадки может быть оценена с помощью молекулярного веса и плотности соединений, измерения основных продуктов реакции. Химическую усадку цементного геля можно оценить с помощью уравнения Паулини [18]:

В источнике [16] представлена математическая модель химической усадки как функции от времени:

$$V = V_{\infty} \frac{t-t_0}{t-t_0+t_{50}} \quad (2)$$

где V – химическая усадка, измеряемая в момент времени T ; V_{∞} – химическая усадка при "бесконечном времени"; t_0 – продолжительность периода покоя и t_{50} – время реакции ($t - t_0$), необхо-

димое чтобы достичь 50 % V_{∞} . Эта модель подходит для отношения, когда $V/V_{\infty} > 0,10$.

Justnes и др. [19] установили три основных метода измерения химической усадки: дилатометрия, пикнометрия и гравиметрия (рис. 5).

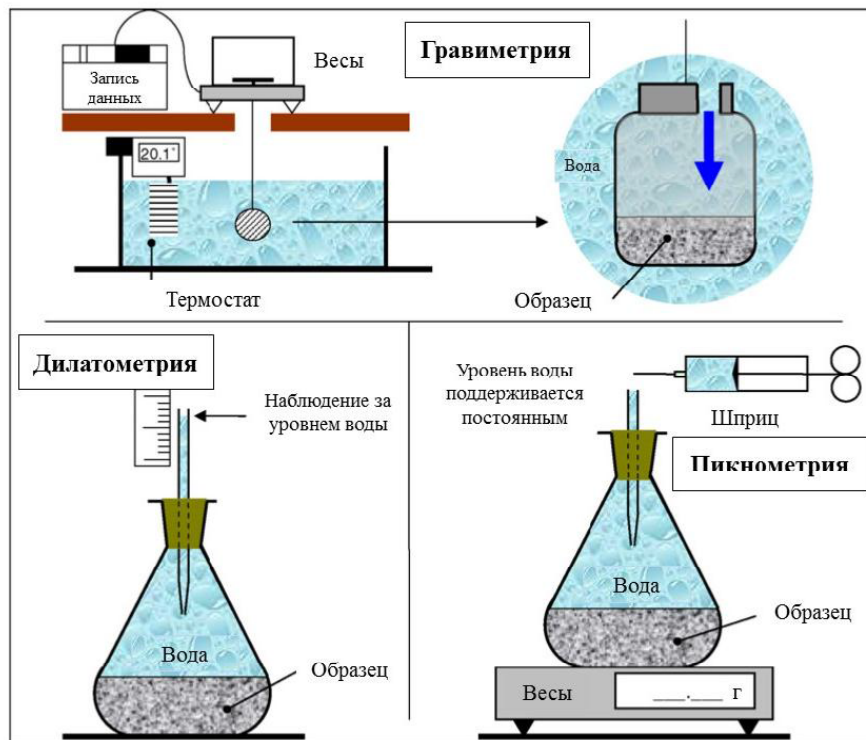


Рис. 5. Основные методы измерения химической усадки [19]

Методом дилатометрии измеряется падение уровня воды в гидратируемой системе цементного теста с помощью пипетки или подходящей трубки, а объем химической усадки цементного теста рассматривается как изменение объема воды в пипетке [20].

Методом пикнометрии измеряется увеличение массы увлажненной цементной пасты. Так как объем пасты уменьшается при увлажнении цемента, то объем общей системы поддерживается путем постоянного добавления воды, поэтому химическая усадка увлажненного цементного теста может быть рассчитана согласно увеличению массы системы [9].

Метод гравиметрии следует из метода пикнометрии, в котором результаты могут быть записаны автоматически [16].

Методы дилатометрии и пикнометрии были приняты Американским обществом по испытанию материалов (American Society for Testing and Materials) [21] в качестве стандарта – ASTM C1608 [23] и используются различными исследователями в качестве надежных методов испытаний для определения химической усадки цементных материалов.

Zhang и др. разработали [22] **усовершенствованный дилатометрический метод** (рис.

6). Отличительной особенностью усовершенствованного метода является постоянное перемешивание пробы, благодаря чему достигается полная гидратация цемента.

По сравнению с ASTM C 1608, усовершенствованный метод дает почти аналогичную химическую усадку в течение первых 12 ч, но гораздо более высокую точность он показал после 24 ч. По истечению 28 дней химическая усадка портландцемента, полученного методом ASTM C 1608, составила 5,80 мл/100г, в то время, как химическая усадка измеренная усовершенствованным методом достигла 7,41 мл/100г. Химическая усадка, измеренная усовершенствованным методом имела хорошую корреляцию с уравнением Паулини (1), показывающей эту величину при полной гидратации цемента по истечению 28 суток.

Американским обществом по испытанию материалов (American Society for Testing and Materials), разрабатывающим и издающим стандарты для материалов, продуктов, систем и услуг, созданы специальные нормативные требования для проведения нормированных исследований по установлению усадочных характеристик цементных материалов [23–26].

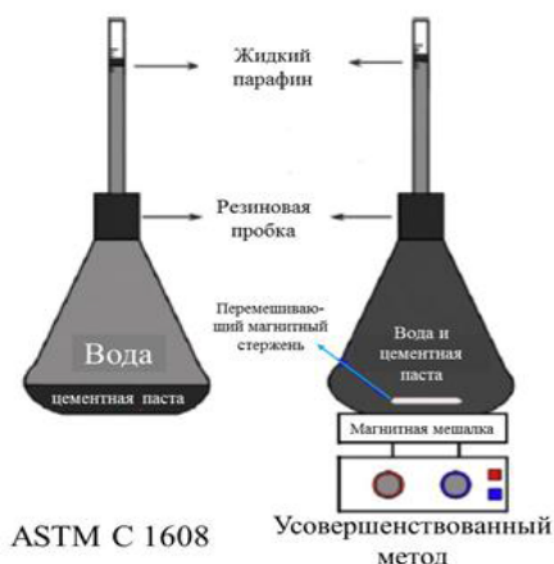


Рис. 6. Усовершенствованный метод дилатометрии [22]

Выводы. В результате проведения теоретического обзора выявлены основные факторы, влияющие на величину химической усадки. Установлено, что алюминатная фаза в портландцементе менее желательна по сравнению с алитом или белитом, так как она придаёт цементному камню, а следовательно, и бетону повышенную пористость и деформативность. Цементы должны обладать таким минералогическим составом, который обеспечивал бы наряду с другими требуемыми свойствами, также, и оптимальные показатели химической усадки, что достигается регулированием соотношения между содержанием силикатов и алюминатов кальция в клинкере.

Установлено влияние химической усадки цементного камня в ранние сроки твердения, определен механизм ее образования, выявлены закономерности развития скорости химической усадки. Рассмотрены экспериментальные методы определения и теоретические модели описания. Точное измерение химической усадки имеет важное значение для установления ранних и последующих изменений объема цементного теста, что приведёт к лучшему пониманию факторов, влияющих на химическую усадку и позволит рассчитать риски, срок службы и избежать серьезных дефектов оказывающих влияние на несущую способность конечного материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Баженов Ю.М. Технология бетона. Учебник. 3-е издание. М.: Изд-во АСВ, 2003. 500 с. ил.
2. Алфимова Н.И., Лесовик В.С., Савин А.В., Шадский Е.Е. Перспективы применения

композиционных вяжущих при производстве железобетонных изделий // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2014. № 5 (88). С. 95–99.

3. Лесовик В.С., Чулкова И.Л. Влияние составов материалов на формирование структуры строительных композитов // Вестник Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии. 2015. № 4. С. 69–79.

4. L'Hermitte R.G. Volume changes of concrete. In: 4th International symposium on the chemistry of cement. Washington. DC. 1960.

5. La Chatelier H. Sur les changements de volume qui accompagnent le durcissement des ciments. In: Bulletin Société de l'encouragement pour l'industrienne. Paris. 1900.

6. Powers T. Absorption of water by Portland cement paste during the hardening process // Ind. eng Chem. 1935. №27(7). P. 790–794.

7. Le Chatelier. Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale. 1900.

8. Sant G., Lura P., Weiss W. Measurement of volume change in cementitious materials at early ages: review of testing protocols and interpretation of results // Transport Res Rec. 2006. P. 1979.

9. Bouasker M., Mounanga P., Turcry P., Loukili A., Khelidj A. Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: Effect of limestone filler and granular inclusions // Cement and Concrete Composites. 2008. №30. P. 13–22.

10. Bentz D.P. A review of early-age properties of cement-based materials // Cement and Concrete Research. 2008. № 38. P. 196–204.

11. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. – М.: Стройиздат, 1981. 464 с. ил.

12. Lura P., Couch J., Jensen O.M., Weiss J. Early-age acoustic emission measurements in hydrating cement paste: Evidence for cavitation during solidification due to self-desiccation // Cement and Concrete Research. 2009. № 39. P. 861–867.

13. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства). Учебник для вузов – 3-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1979. 476 с. ил.

14. Некрасов В.В. Кинетика гидратации цементов различных типов // Журнал прикладной химии. 1948. т. XXI. № 3. С. 204–211.

15. Holt E., Leivo M. Cracking risks associated with early age shrinkage // Cement and Concrete Composites. 2004. № 26. P. 521–530.

16. Geiker M., Knudsen T. Chemical shrinkage of Portland cement pastes // Cement and Concrete Research. 1982. № 12(5). P. 603–10.

17. Mounanga P., Khelidj A., Loukili A., Baroghel-Bouny V. Predicting $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes us-

ing analytical approach // Cement and Concrete Research. 2004. № 34(2). P. 255–65.

18. Zhang T., Gao P., Luo R., Guo Yi., Wei Ji., Yu Q. Measurement of chemical shrinkage of cement paste: Comparison study of ASTM C 1608 and an improved method // Construction and building materials. 2013. № 48. P. 662–669.

19. Justnes H., Clemmens F., Depuydt P., Van Gemert D., Sellevold E.J. Correlating the deviation point between external and total chemical shrinkage with the setting time and other characteristics of hydrating cement paste. In: Baroghel-Bouny V editors. Proceedings rilem symposium on shrinkage of concrete (Shrinkage 2000). Paris. 2000. P. 57–73.

20. Lura P. Autogenous deformation and internal curing of concrete. PhD thesis, The Netherlands: Delft University of Technology. 2003.

21. Официальный сайт Американской международной добровольной организацией. Режим доступа: <http://www.astm.org>.

22. Zhang T., Gao P., Luo R., Guo Yi., Wei Ji., Yu Q. Measurement of chemical shrinkage of cement paste: Comparison study of ASTM C 1608 and an improved method // Construction and building materials. 2013. № 48. P. 662–669.

23. Standard test method for chemical shrinkage of hydraulic cement paste. Designation: C1608 – 07.

24. Standard test method for density (unit weight), yield, and air content (gravimetric) of concrete. Designation: C138/C138M – 14.

25. Standard test method for drying shrinkage of mortar containing hydraulic cement. Designation: C596–07.

26. Standard Test Method for Length Change of Hardened Hydraulic-Cement Mortar and Concrete. Designation: C 157/C 157M – 08.

Popov D.Ju., Lesovik V.S., Mechtcherine V.S.

CHEMICAL SHRINKAGE OF CEMENT STONE IN EARLY HARDENING PHASE

The article at hand provides an insight into the processes behind the chemical shrinkage of cement-stone. Different factors influencing the mechanism of the chemical shrinkage, its origin and development as well as methods and theoretical approaches for its quantification are discussed. It was established that the chemical shrinkage can be determined based on the volumetric changes of the cement-stone by partial summation of the volumetric changes occurring due to autogenous shrinkage and pore formation. Chemical shrinkage is a consequence of the hydration reactions of cement. The discussed methods for the chemical shrinkage quantification are compared regarding the advantages and disadvantages of each.

Key words: chemical shrinkage, contraction, hydration of cement in early phase

Попов Дмитрий Юрьевич, аспирант кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: popov.dmitry412@yandex.ru

Лесовик Валерий Станиславович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой строительного материаловедения, изделий и конструкций.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: naukavs@mail.ru

Мешерин Виктор Сергеевич, доктор технических наук, профессор, директор института строительных материалов.

Технический университет Дрездена.

Адрес: Германия, 01187, Дрезден, Georg-Schuman-Str.7.

E-mail: mechtcherine@tu-dresden.de