БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ТА ВИРОБИ

УДК 666.97.035

РОЗРОБКА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ БЕТОНУ В УМОВАХ ТЕРМОСИЛОВИХ ВПЛИВІВ

І.Н. Дудар, В.Л. Дмитренко

Вступ

Дотепер майже не існує досить надійного методу вимірювання тисків у бетонній суміші (Р) від впливу зовнішніх зусиль, наприклад, у період ущільнення й укладання в форму чи опалубку. Знати абсолютне значення Р і характер його розподілу дуже важливо для розрахунку прес-форм, опалубки, крім того, міцність бетону, що твердіє, пропорційна тиску, що діє на нього.

Результати дослідження

У роботі [1] вперше був запропонований і експериментально випробуваний спосіб вимірювання тиску у бетоні й інших будівельних сумішах, що включає використання ультразвукових коливань. Його відмінністю від відомих було те, що з метою підвищення точності і надійності вимірювань, крім швидкості поширення ультразвукових хвиль (V), додатково визначали період переважного спектра хвилі (тривалість першого вступу ¼ Т) і час реверсерації сигналу t_p, за величинами яких, за допомогою тарувальної залежності, визначали розподіл тисків у бетоні при силовому впливі. Запропонований спосіб був захищений авторським свідоцтвом на винахід [2].

Особливістю даного способу вимірювань тисків у пластичних бетонних сумішах є комплексний облік усіх властивостей, що характерні для таких середовищ. Так, у період силового впливу тиском, ріст пружних властивостей бетону характеризується збільшенням швидкості ультразвуку V, а зміни в структурі гелю – зміною періоду переважного спектра хвиль (¼ Т), що з ростом Р істотно зменшується (рис. 1).

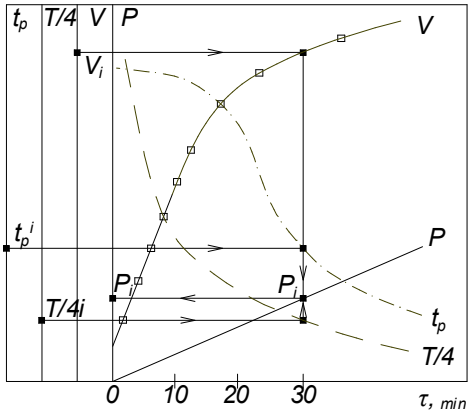

Рис. 1. Зміна параметрів акустичного поля (V, ¼ Т, t_p) в бетоні в залежності від величини зовнішнього тиску Р при $T_б$=21 °С

Контроль за процесом силового впливу тиском (СВТ) за часом реверберації сигналу (t_p) дозволяє визначати коефіцієнт загасання ультразвукових коливань α, що відображає зміну пружно-пластичних властивостей матеріалу й обчислюється за відомою залежністю:

$$\alpha = \frac{8{,}68 \cdot 10^{6}}{t_p \cdot V}. \qquad (1)$$

Запропонований спосіб реалізується таким чином. Для даного складу бетонної суміші, що

піддається СВТ, попередньо будується тарувальна кореляційна залежність типу ($P_{ТСВ}$=f(υ, ¼ T, α):

$$P_{ТСВ} = A_1 + A_2 \cdot V + A_3 \cdot \frac{T}{4} + A_4 \cdot \alpha, \qquad (2)$$

де V – швидкість ультразвуку;
¼ T – період переважного спектра хвиль;
α – коефіцієнт загасання ультразвуку.

Коефіцієнти A_1, A_2, A_3, A_4 визначаються, наприклад, за методом найменших квадратів за результатами попередніх експериментальних досліджень. Потім за вимірюваним значенням V, ¼ T, t_p (α) (як функцій Р) визначають у рівнянні (2) значення питомого тиску в будь-якій точці виробу.

Запропонований спосіб уперше був також застосований для досліджень вимірювання структурних, деформативних і міцнісних властивостей бетону, що твердіє при рівних режимах термосилових впливів з різними баро термічними (Р, Т) і часовими (τ) параметрами.

Про кінетику формування структури судили за швидкістю V поширення ультразвукових коливань (УЗК), тривалістю першого вступу (періоду переважного спектра хвилі) ¼ T, часом загасання сигналу t_p чи коефіцієнта загасання сигналу α, що обчислюється в залежності від величини t_p. Визначаючи швидкість УЗК V, можна розрахувати динамічний модуль пружності і за зміною комплексу з чотирьох параметрів (V, ¼ T, t_p чи α, $E_Д$) можливо більш вірогідно і надійно простежити кінетику структуроутворення бетонних зразків від рідкого пластичного стану на першій стадії твердіння до затверділого стану на IV стадії, рис. 2.

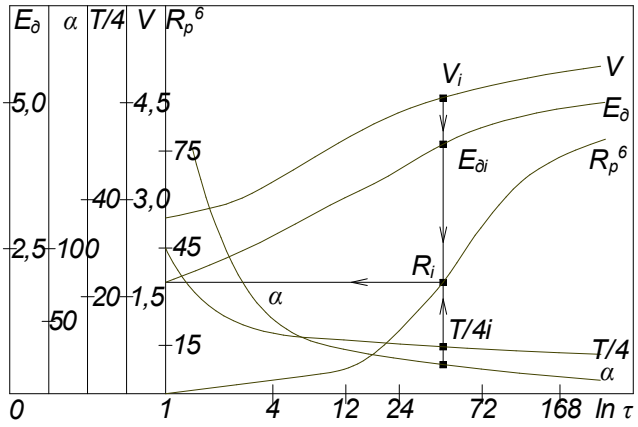

Рис. 2. Зміна динамічних властивостей бетону (V, ¼ T, α, $E_д$), що твердне під тиском Р=3,0 МПа і $T_б$=21 °С

Реалізація даного методу вимагала розробки спеціальних акустичних перетворювачів, які б надійно працювали в умовах підвищених температур і тисків. Такі перетворювачі були виготовлені в колишньому НДІБК Держбуду України. Установка і кріплення датчиків до прес-форми виконані з використанням методу омонолічування, що дозволяє здійснити безпосередній контакт поверхонь перетворювачів з бетоном, що твердіє, і тим самим виключити похибки у вимірюваннях, що виникають за рахунок змащення, неміцності контакту та ін. Розв'язання по акустичних коливаннях досягнуте шляхом встановлення гумових прокладок. Високі температури середовища в камері викликали необхідність застосування для підключення перетворювачів до вимірювальних приладів спеціальних термостійких кабелів у фторопластовій ізоляції [3].

Акустичні параметри вимірялися за допомогою комплексу приладів: УКБ-1М (¼ T і t_p), УК-10П (V) з відносними похибками не більше ±1%. Перед початком дослідів прилади піддавалися перевірці в лабораторіях Держстандарту.

Інформація про форму кривих, їх зміни в часі дала можливість визначати стан дисперсної

структури в залежності від характеру термосилових впливів на різних етапах структуроутворення бетону і знаходити оптимальний час їх прикладання.

Акустичний метод, однак, має деякі недоліки. Швидкість поширення ультразвукових коливань залежить не тільки від зміни міцнісних властивостей, але і від виду заповнювача, складу бетону, ступеня насичення арматурою зони дослідів та ін. Це знижує вірогідність контролю, збільшує погрішність вимірів. Крім того, акустичний метод відбиває тільки ріст пружних властивостей бетону (твердість, щільність) і не дає інформації про ступінь гідратації цементу.

Відомі електрофізичні та електрохімічні методи, зосновані на дослідженні явищ у дисперсних середовищах, що викликаються зміною хімічного складу, концентрації і структури речовини. Один з таких методів (кондуктометрія) заснований на вимірі електропровідності електролітів, яким є цементна паста. Сутність кондуктометрії зоснована на зміні концентрації іонів у міжелектродному просторі. Однак, у розчинах електролітів питома електропровідність $\lambda_{ел}$ залежить і від концентрації, тому не є однозначною характеристикою.

Відомі методи потенціометрії, зосновані на вимірюванні окислювально-відновних потенціалів у розчинах (редоксметрія) і на визначенні концентрацій активностей іонів у різних фазах з використанням іоноселективних електродів (іонометрія). З цією метою використовуються спеціальні іоноселективні електроди в парі з електродом порівняння, наприклад, з насиченим каломельним чи хлоросрібним. Однак, ці електроди можна використовувати тільки в рідких фазах або середовищах, що утворюють осадки, легко змивані водою, за умови періодичного промивання електрода. Тому їх не можна використовувати в системі „цементна паста". Відомі іоноселективні скляні електроди, метало оксидні електроди – молібденові, вісмутові, сурм'яні, однак у них невисока відтворюваність результатів вимірювань, і вони вимагають трудомісткої підготовки і калібрування перед кожним окремим їх застосуванням.

У роботі [4] запропонований новий метод дослідження процесів гідрато- і структуроутворення цементного тіста, зоснований на вимірюванні електродних потенціалів (ЕП) металів у розчині чи бетоні, що твердіє, який захищений авторським свідоцтвом на винахід.

У процесі гідратації цементне тісто набуває властивості електроліту, що містить іони Na^+, K^+, SO_3^{2-}, з перевагою катіонів кальцію Ca^{2+} і аніонів. Механізм появи електродного потенціалу виникнення стрибка потенціалу на границі двох фаз „електрод – цементне тісто", обумовленого некомпенсованим обміном зарядженими частинками, адсорбцією іонів, а також орієнтованою адсорбцією полярних молекул води. Спостерігається також поляризація електродів за рахунок різної концентрації біля електродів потенціалоутворювальних іонів.

Електрохімічні процеси на поверхні електродів гетерогенні і складаються з кількох стадій, що протікають паралельно: доставка речовин, що беруть участь у реакціях, до поверхні електродів; віддача і приєднання електронів (електрохімічна стадія); відведення продуктів реакції від поверхні електродів.

Доставка іонів у приелектродну зону і відведення продуктів реакції відбуваються за рахунок виникнення градієнта концентрації, що викликає появу дифузії.

Сутність запропонованого методу полягає в тому, що потенціал електродів, розміщених у цементній пасті, залежить від концентрації іонів у розчині електроліту і, отже, характеризує кінетику фазових перетворень у період гідрато- і структуроутворення. Природно, що потенціал електродів залежить і від природи металу, що використовується для електродів.

Відомо, що на початковому етапі після замішування цементу водою спостерігається часткове розчинення мінералів, що входять до складу цементу, та перехід іонів у рідку фазу. Різні види цементу мають різний мінералогічний і хімічний склад, що і приводить до вмісту в цементному тісті різних наборів іонів. На цьому етапі при замиканні електричного кола, що складається з електродів, розміщених у бетоні, що твердіє, (джерело), провідників і вимірювальної апаратури, виникає незначна електрорушійна сила. При цьому в ланцюзі протікає струм і різниця потенціалів прагне вирівнятися. Однак, комутаційний ефект, як одна зі складових виникнення ЕРС, через деякий час стабілізується і складає малу величину.

На наступних етапах гідратації мінеральних складових цементу, його тісто набуває властивості електроліту, що складається зі значної кількості як позитивно, так і негативно заряджених іонів, концентрація яких зростає, а кількість вільної води зменшується. У результаті виникає поляризація електродів і різниця потенціалів.

Зі збільшенням температури при ТСВ прискорюється процес гідратації мінералів цементу,

у тісті інтенсивно накопичуються потенціаловизначальні іони і всі стадії електрохімічної реакції розвиваються прискорено. Значення різниці електродних потенціалів залежить від: температури на поверхні електродів і її різниці; матеріалу електродів і їх площі; складу і виду в'яжучого тощо.

На початкових етапах термосилових впливів на бетон процеси гідратації цементу розвиваються бурхливо, у цей час електродні потенціали металів безупинно зростають. Після проходження певного часу, що залежить від температурного рівня процесу, виду в'яжучого, його водотвердого відношення та ін., спостерігається спад значень ЕП. Це обумовлено тим, що виникають гелі, які утворюють гелеподібні плівки навколо непрогідратованих зерен цементу. У результаті нагромадження внутрішньої енергії і дії осмотичного тиску, гелеві оболонки руйнуються, „оголюються" негідратовані поверхні зерен цементу, що приводить до зростання значень ЕП, доти, поки частинки знову не обволікаються шаром гелю.

Після певного часу настає період стабілізації спадів значення ЕП. Це підтверджує те, що значна частина мінералів в'яжучого вже гідратувалась з утворенням селевих продуктів і зменшилася кількість потенціалоутворюючих іонів. Настає наступний етап формування структури, пов'язаний з утворенням просторового каркаса конденсаційно-кристалізаційної структури. Швидкість гідратації зменшена. Наростання міцності бетону відбувається за рахунок утворення структури гідросилікатів, яка розвивається.

У дослідах вивчався вплив на електродні потенціали матеріалу вимірювальних електродів, відстані між ними, площі контакту з бетоном, В/Ц, термінів схоплювання цементного тіста, температури і тривалості ТСВ.

Як відомо, при вимірювані електродних потенціалів застосовують каломельний чи хлорсрібний електроди порівняння. Однак, пряме занурення таких електродів у бетон чи цементне тісто приводить до закупорки капілярів, що порушує їхню нормальну роботу. Як показав аналіз, як електод порівняння щонайкраще використовувати свинцевий електрод, що має відносно стабільний потенціал.

Вплив властивостей, поверхні і матеріалу електродів виявлено експериментально. З цементного тіста нормальної густоти ($К_{н.м.}$=0,28), приготовленого з використанням портландцементу марки 500 Амвросіївського заводу, зробили призми 100×100×300 мм у тригніздовій формі. У тісто занурювали електроди, виконані з різних матеріалів: міді, латуні, графіту й алюмінію. Форму встановлювали в пропарювальну камеру і піддавали ТВО за режимом 2+4+6+1 години при максимальній температурі ізотермічного нагрівання 90 ºС. ЕРС вимірювали через кожні 5 хв. Від початку замішування цементу водою за допомогою мілівольтамперметра В7-21. У початковий період нагрівання цементного тіста (до 60 ºС) максимальне значення ЕРС було зафіксовано на мідних електродах, а мінімальне – на латунних. Температура 60 ºС є як би критичною точкою в зміні ЕРС, контрольованої за допомогою графітових і латунних електродів. ЕРС на них при нагріванні цементного тіста до 90 ºС протягом 2,5 год. збільшувалася більше ніж у три рази, досягши максимуму 550 мВ. На мідних електродах з підвищенням температури ЕРС змінюється незначно портягом всього нагрівання має значення, менше в 2...2,5 раза, ніж на графітових і латунних.

Перший спад ЕРС відбувається протягом 2 год. ізотермічного нагрівання при температурі 90 ºС. Однак у цей період абсолютне значення ЕРС не знизилося менше 350 мВ і протягом наступного терміну зросло до 450 мВ. Стабільні спади ЕРС до низьких її значень (50...150 мВ) почалися після 4...5 год. ізотермічного нагрівання цементного тіста чи через 11 год. від початку термообробки.

На кривій зміни електродних потенціалів у період між 10 і 13 год. нагрівання зафіксовані піки і спади абсолютних значень. Причиною їхньої появи може бути деяке зниження температури середовища в камері і цементному тісті та перенесення вологи по перерізі зразка, а також зміни в інтенсивності реакцій гідратації в приелектродній зоні.

Після закінчення ТВО (через 16 год.) проводилися вимірювання ЕРС у зразку з мідними електродами. Зафіксовано через 14 діб – 8,5 мВ, через 28 діб – 7,6 мВ.

У дослідженнях застосовувались електроди, що дозволяють фіксувати узагальнені значення потенціалів. Для практичного застосування найкращими є графітові електроди, тому що при ТСВ більш важливий якісний характер зміни електрорушійної сили.

За допомогою запропонованого методу вивчена кінетика твердіння бетонів різного складу, приготовлених на цементі марок 400 і 500 Кам'янець-Подільського й Амвросіївського заводів, що

використовуються для виробництва залізобетонних виробів на Гніваньському заводі. У дослідженнях застосовувалися різні схеми установки графітових електродів: бетон гарячий + бетон холодний; бетон гарячий + суха гаряча суміш без цементу; бетон + бетон з меншою в 4 рази площею електрода та ін.

Деякі результати досліджень наведені на рис. 2, з яких видно, що, незважаючи на різну схему встановлення електродів, початок спаду ЕРС фіксується в один і той самий період ізотермічної витримки (через 3 год. прогрівання бетону шпал $t_{із}$=85 ºС).

Для підвищення надійності і точності електрохімічного способу контролю пропонується характеризувати інтенсивність гідратації цементу за збільшенням значення ЕРС (чи її потужності), а закінчення ізотермічного прогріву визначити в момент, коли ці збільшення менші заданої величини.

Як електрод порівняння можна застосовувати, як було зазначено раніше, свинцевий електрод Pb, що використовується в парі з металевим з міді (Cu), графіту (C), сталі (Fe), алюмінію (Al), срібла (Ag). Для вимірювання електродних потенціалів краще застосовувати мілівольтметри з автоматичним записом вимірювань, а також вольтметри типу В7-22а з вхідним опором 1000 Ом. У дослідах площу контакту електродів з цементним тістом змінювали в широких межах від 100 до 500 мм^2, відстань між ними – від 30 до 100 мм. Результати експериментальних досліджень показали, що величина електродних потенціалів не залежала від відстані між свинцевим і вимірювальним електродами, а також і від площі їхнього контакту з цементним тістом.

При нормальних умовах тверднення ($T_б$=21 ºС) величина електродних потенціалів з міді і графіту слабко залежить від часу впливу: встановлена незначна зміна ЕП протягом 1 год. після за творення цементу водою і монотонний ріст значень ЕП при подальшому витримуванні бетону.

Висновки

- За допомогою запропонованого методу, використовуючи визначені електроди з металів разом з електродом порівняння, можна досліджувати не тільки процес гідратації і структуро-утворення в період ТСВ, але і визначати терміни початку і кінця тужавлення, нормальну густоту цементного тіста та інші характеристики матеріалів.

Використана література

1. Дудар І.Н. Термосилова технологія бетону: [монографія] / Дудар Ігор Никифорович – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2001. – 146 с.
2. А. с. 815534 СССР. МКИ G 01 L 11/00. Способ изменения давления прессования в пластических строительных смесях / И. Н. Дударь (СССР). – №2732131/18-33; заявлено 01.03.79; опубл. 23.03.81, Бюл. № 11.
3. Дударь И. Н. Снижение энергозатрат при термообработке железобетонных труб: [монографія] / Дударь И. Н. – К.: Вища школа, 1985. – 124 с.
4. А. с. 881086 СССР. МКИ С 04 В 41/30. Способ управления процессом тепловой обработки строительных изделий / М. Ф. Друкованый, И. Н. Дударь, В. П. Загреба, И. А. Цисарь (СССР). – №2887506/29-33; заявлено 26.02.80; опубл. 15.11.81, Бюл. № 42.

Дудар Ігор Никифорович – д.т.н., професор, завідувач кафедри містобудування та архітектури Вінницького національного технічного університету.

Дмитренко Вікторія Леонідівна – аспірант кафедри містобудування та архітектури Вінницького національного технічного університету.