

7. Elesin M. A., Pavlov A. V., Berdov G. I., et al. Investigation of the mechanism of hydration of Portland cement in calcium polysulfide solution. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2002, vol. 75, is. 6, pp. 903–907 (in Russian).
8. Botvin'eva I. P., Nizamutdinov A. R., Umnova E. V., et al. Receiving aerated concrete with high operational properties. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov*, 2013, no. 2(37), pp. 141–146 (in Russian).
9. Mashkin N. A., Elesin M. A., Nizamutdinov A. R., et al. Hydrochemical modifying of low-grade concrete mixes. *Izv. vuzov. Stroitel'stvo*, 2013, no. 6, pp. 16–21 (in Russian).

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ ПИКНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

***Е. В. Гордеев, ООО «ПКФ», г. Ярославль; Н. А. Захарова, Е. А. Индейкин,  
Ярославский государственный технический университет***

**Ключевые слова:** цементный гель, бетон, пикнометрический метод, плотность геля, сингулярные точки, водоцементное отношение

**Key words:** cement gel, concrete, pycnometric method, density of gel, singular points, water-cement ratio

Цементный гель – структурообразующая составляющая бетона, определяющая его характеристики. Для расчета состава бетона необходимо знать параметры геля. В общем случае цементный гель представляет собой дисперсную систему, в которой свойства фаз определяются структурой, а та, в свою очередь, зависит от массового отношения ( $x$ ) дисперсионной среды (раствор затворения) к дисперсной фазе (цемент). Общие зависимости структуры дисперсной системы от  $x$  установлены Н. Б. Урьевым [1], особенности системы «цемент – вода» – И. Н. Ахвердовым [2] и Е. И. Шमितько с соавторами [3]. Согласно их исследованиям, структура геля самоопределяется избыточной энергией поверхностей раздела твердой, жидкой и газообразной фаз. Дисперсная система «цемент – раствор затворения» в диапазоне  $x \in [X_0; X_1]$  характеризуется кинетически устойчивой однородной структурой без седиментационных процессов. Значение  $x = X_0$  соответствует максимальной упаковке частиц дисперсной фазы с сольватными оболочками минимальной толщины на их поверхности. В области  $x < X_0$  объема дисперсионной среды не хватает для полного заполнения межчастичного пространства. Недостающий объем восполняется воздухом. Воздушная и жидкая фазы расслаиваются в силу разности плотностей. Значение  $x = X_1$  соответствует максимальной упаковке частиц дисперсной фазы с сольватными оболочками максимальной толщины на их поверхности. При  $x > X_1$  система кинетически неустойчива, расслаивается с осаждением твердой фазы. Однородный бетон с необходимостью должен быть основан на цементном геле, характеризуемом областью значений  $x \in [X_0; X_1]$ . Следуя Н. Б. Урьеву [4], такой гель назовем изотропным. Между  $X_0$  и  $X_1$  есть еще одно характерное значение  $X_N$ , при котором, согласно Е. И. Шमितько [3], исчезает газообразная фаза, и система становится двухфазной.

Значения  $X_0$ ,  $X_N$ ,  $X_1$  являются параметрами, определяющими структуру цементного геля. Применительно к заданному технологией режиму уплотнения их необходимо знать на этапе проектирования бетонной смеси. Для характеристики водопотребности цемента стандартами предусмотрено только определение  $X_N$  пенетрометрическим методом. Используемое до настоящего времени допущение И. Н. Ахвердова о связи остальных параметров через одинаковые для любого теста коэффициенты  $X_0 = 0,876X_N$ ;  $X_1 = 1,65X_N$  [2] в условиях применения химических и минеральных добавок оказывается некорректным.

Пикнометрический метод определения структуры геля по его плотности прост в применении и доступен в условиях производственной лаборатории. Наличие связи между плотностью геля и его структурой установлено Е. И. Шमितько; эта связь, по Е. И. Шमितько, объясняется энергетическими взаимодействиями фаз. На основании полученных экспериментальных данных им откорректировано допущение И. Н. Ахвердова в сторону увеличения верхней границы изотропии:  $X_0 = 0,876X_N$ ;  $X_1 = 0,45X_N$ ;  $X_0$  предложено определять по максимуму плотности геля, критерии определения  $X_1$  не сформулированы [3].

По нашему мнению, параметры  $X_0$ ,  $X_N$ ,  $X_1$  определяются свойствами цемента и раствора затворения (в основном свойствами сольватных оболочек), а также характером агломе-

рирования, и не могут быть связаны общими для всех цементных вяжущих коэффициентами. В настоящей работе обоснована методика пикнометрического определения параметров цементного геля.

Плотность геля  $\rho$  определяется плотностями жидкой и твердой фаз и объемом воздушной фазы, которые, в свою очередь, являются функциями от  $x$ . При допущении аддитивности объемов фаз для единицы объема системы

$$\frac{C}{\rho_c} + \frac{W}{\rho_w} + V = 1, \quad (1)$$

где  $C$  – массовое содержание твердой фазы;  $\rho_c$  – плотность твердой фазы;  $W$  – массовое содержание жидкой фазы;  $\rho_w$  – плотность жидкой фазы;  $V$  – объем воздуха.

Плотность системы

$$\rho = C + W. \quad (2)$$

Подставив  $x = W/C$ , получим

$$\frac{1}{\rho_c} + \frac{x}{\rho_w} = \frac{1-V}{C}; \quad (3)$$

$$\rho = C(1+x). \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует, что

$$\rho = \frac{(1+x)(1-V)}{\rho_c^{-1} + \rho_w^{-1}x}. \quad (5)$$

Предположим возможность декомпозиции функции (5) конечным, общим для всех гелей числом отрезков по  $x$ , внутри которых параметры (5) можно считать линейными. Тогда значений функции и аргумента в сингулярных точках достаточно для полной характеристики структуры геля.

Если объемное содержание твердой фазы мало, влиянием на плотность взаимодействия частиц дисперсной фазы между собой и с дисперсионной средой можно пренебречь. Тогда значения плотностей фаз можно считать постоянными. Из условия гидродинамической связности всей дисперсионной среды с дисперсной фазой Г. С. Ходаков определил границы корректности этого допущения:  $\varphi < 0,4$ , где  $\varphi$  – объемное содержание твердой фазы [5]. Соответственно, при  $x < 1,5\rho_w\rho_c^{-1}$  зависимость  $\rho(W)$  должна быть линейной и проходить через точки  $(0, \rho_c)$  и  $(1, \rho_w)$ :

$$\rho = (\rho_w - \rho_c)W + \rho_c,$$

соответствуя гиперболу

$$\rho = \frac{x+1}{\rho_c^{-1} + \rho_w^{-1}x}. \quad (6)$$

При увеличении концентрации дисперсной фазы, начиная с  $x = 1,5\rho_w\rho_c^{-1}$  частицы сближаются, и силы притяжения превалируют над силами электростатического отталкивания одноименно заряженных сольватных оболочек. Образуются агломераты с включением воздуха. Это приводит к уменьшению плотности системы. Поскольку воздух заключен внутри агломератов, учтем его как увеличение объема дисперсной фазы. Допуская объем агломератов пропорциональным  $x$ , из (6) получим для  $x \in [X_1; 1,5\rho_w\rho_c^{-1}]$

$$\rho = \frac{1+x}{(\rho_c + k_s(x - 1,5\rho_w\rho_c^{-1})) + \rho_w^{-1}x}, \quad (7)$$

где  $k_s$  – константа агломерации, определяемая дисперсностью цемента и поверхностным натяжением на границе сольватных оболочек с воздушной фазой.

Известно, что плотность сольватных оболочек существенно выше плотности свободного раствора затворения [2]. Экспериментально установлено, что начиная с  $\varphi = 0,47$  ( $x = X_S$ ;  $X_S = 1,13\rho_w(\rho_c(X_S))^{-1}$ ) плотность жидкой фазы увеличивается, суммарный объем сольватных оболочек становится сравнимым с общим объемом дисперсионной среды. По мере дальнейшего сближения частиц, начиная с  $x = X_S$  заметно увеличиваются плотность дисперсионной среды и плотность геля. Из (7) плотность дисперсионной фазы при  $x \in [X_1; 1,5\rho_w\rho_c^{-1}]$

$$\rho_c(x) = \rho_c + k_s(x - 1,5\rho_w\rho_c^{-1}). \quad (8)$$

Правый локальный максимум кривой плотности соответствует  $x = X_1$  – верхней границе изотропии цементного геля. Он приблизительно соответствует  $\varphi = 0,52$  – отсутствию прослоек дисперсной фазы по Г. С. Ходакову [5]. Из (8) определим значения плотности дисперсной фазы для верхней границы изотропии:

$$\rho_c(X_1) = \rho_c + k_s(X_1 - 1,5\rho_w\rho_c^{-1}). \quad (9)$$

Экспериментально установив плотность геля  $\rho_{X_1}$  при  $x = X_1$ , вычислим плотность дисперсионной среды при  $x = X_1$  из (6) и (9):

$$\rho_w(X_1) = \frac{\rho_{X_1}X_1\rho_c(X_1)}{(X_1 + 1)\rho_c(X_1) - \rho_{X_1}}. \quad (10)$$

В области изотропии при  $x < X_1$  недостаток дисперсионной среды относительно дисперсной фазы восполняется соответствующим объемом воздуха, плотность геля уменьшается при постоянной плотности цемента. Согласно И. Н. Ахвердову [2], агломераты укрупняются до тех пор, пока при  $x = X_V$  их масса не превысит критическую для данной частоты внешней вибрации. Внешняя уплотняющая сила приводит к разрушению части агломератов с уменьшением пористости твердой фазы. Из (4), полагая, что жидкая фаза замещается воздухом, и уменьшение пористости линейно зависит от  $x$ , в диапазоне  $[X_V; X_1]$

$$\rho = \rho_c(X_1)(1 - m_1 + k_m(x - X_V))(1 + x), \quad (11)$$

где  $m_1$  – пористость дисперсионной среды при  $x = X_1$ ;  $k_m$  – коэффициент изменения пустотности. Объем захваченного воздуха в диапазоне  $[X_V; X_1]$

$$V(X_V) = k_m(X_1 - X_V). \quad (12)$$

При дальнейшем увеличении относительного объема дисперсной фазы, начиная с  $x = X_V$ , по мере роста массы агломератов их разрушение превалирует над образованием, плотность и относительный объем дисперсионной среды увеличиваются. Из (5), подставляя (11), и с учетом замещения воздуха жидкой фазой

$$\rho = \frac{(x + 1)(1 - V(X_V) - (x - X_V))}{\rho_c(X_1)^{-1} + \rho_w(X_1)^{-1}x}. \quad (13)$$

В зависимости от внешней силы и свойств геля цикл (11), (13) может повторяться. В сингулярной точке  $x = X_N$  достигается равновесие сил сжатия и отталкивания, и параметры стабилизируются. Из (13) следует, что по сравнению с  $X_1$  в  $X_N$  из фазовых параметров изменился только объем воздушной фазы.

Согласно Е. И. Шмитько [3], сингулярная точка  $x = X_N$  – граница существования двухфазной системы, когда весь вовлеченный воздух заключен в агломератах твердой фазы. По мере дальнейшего увеличения ее относительного объема дисперсионной среды не хватает для полного обводнения частиц. Образуются мениски жидкой фазы, все более выпуклые с уменьшением  $x$ . По Е. И. Шмитько, с появлением менисков возникают дополнительные стягивающие капиллярные силы, усиливающиеся по мере роста кривизны стенок менисков.

Полагая увеличение плотности геля пропорциональным  $x$ , из (5) получим для  $x \in [X_W; X_N]$

$$\rho = \frac{(x + 1)(1 - (V_N + k_L(x - X_N)))}{\rho_c(X_1)^{-1} + \rho_w(X_1)^{-1}x}, \quad (14)$$

где  $k_L$  – коэффициент капиллярных сил.

При дальнейшем сближении частиц до  $x = X_W$  капиллярные силы усиливаются близкими взаимодействиями Ван-дер-Ваальса, система уплотняется лавинообразно до  $x = X_0$  – граничной точки, при которой объема жидкой фазы хватает для равномерного обводнения всего объема твердой фазы; при  $x \in [X_0; X_W]$

$$\rho = \frac{\rho(X_W) - \rho_0}{X_W - X_0}x - \frac{X_0\rho(X_W) - \rho_0X_W}{X_W - X_0}. \quad (15)$$

При  $x < X_0$  система теряет однородность, плотность уменьшается.

Сделанные допущения проверены экспериментально. При проведении экспериментов использовали цементы ЦЕМ I 42,5Н производства завода «Осколцемент» и ЦЕМ II/A-Ш 32,5Н с содержанием 20% шлака производства Савинского цементного завода. Плотность цементной суспензии измеряли с шагом 0,01 по  $x$ . Установлено, что при объеме дисперсионной среды более 0,5 характеристика плотности с учетом содержания твердой фазы соот-

ветствует зависимости (6) с отклонениями, не превышающими погрешность средств измерений (1%). В этом диапазоне попытки уплотнения системы с помощью внешней вибрации не приводят к изменению плотности. Экспериментальные значения и их соответствие зависимости (6) показаны на рис. 1.

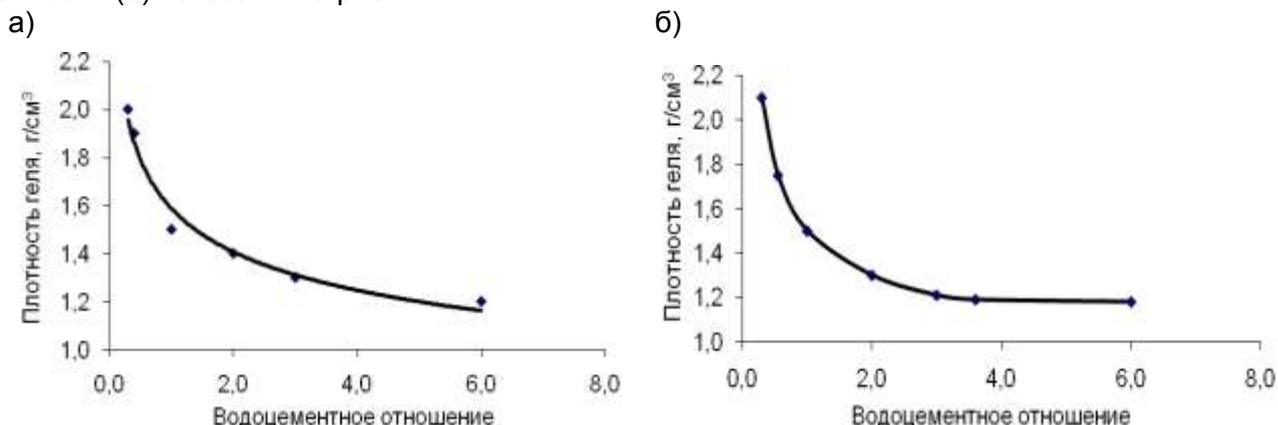


Рис. 1. Зависимость плотности геля от водоцементного отношения:  
а – оскольский цемент; б – савинский цемент

В экспериментах при  $x < 0,5$  (рис. 2) смесь уплотняли с помощью лабораторной виброплощадки (ГОСТ 10181-2000) с пригрузом, масса которого соответствовала давлению 0,1 МПа. Такой способ уплотнения предусмотрен в распространенных технологиях приготовления смесей для литевых железобетонных изделий.

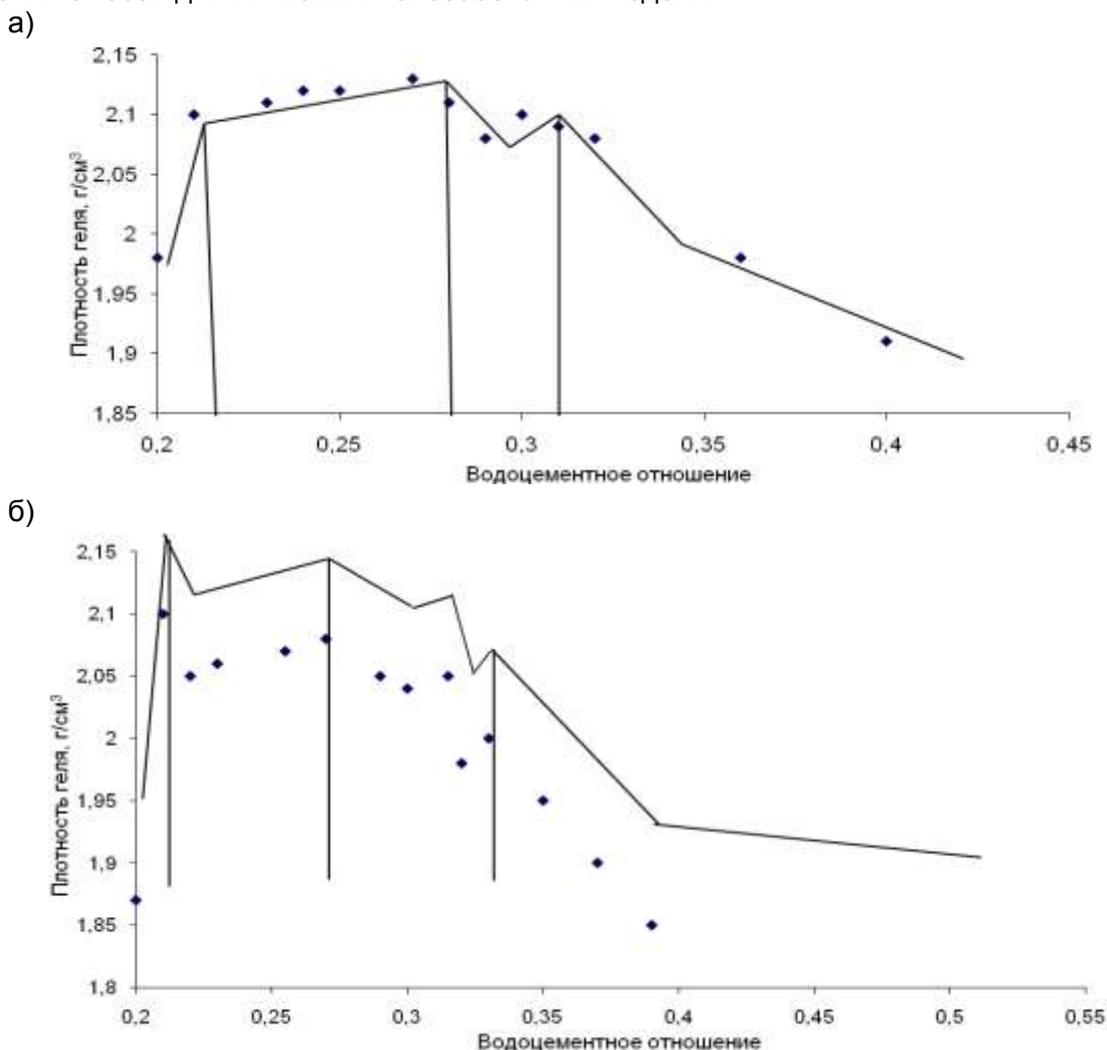


Рис. 2. Плотность геля от нижней границы расслоения до  $x = 0,5$ :  
а – оскольский цемент; б – савинский цемент

Визуально отслоение воды заметно начиная с В/Ц 0,31 для оскольского цемента и 0,34 для савинского. В случае савинского цемента цикл (11), (13) повторяется дважды. Возможно, это связано с бимодальным составом твердой фазы. У оскольского цемента значение  $X_0$  совпадает с  $X_w$ . Это свидетельствует о том, что даже при максимальном уплотнении расстояние между частицами превышает радиус действия сил ближних взаимодействий. Результаты измерений и вычислений сведены в таблицу.

Показатели	Цемент	
	оскольский	савинский
$\rho_w$	0,99	0,99
$\rho_c$	3,06	2,88
$1,5 \rho_w \rho_c^{-1}$	0,485	0,515
$X_1$	0,306	0,33
$\rho_{X_1}$	2,114	1,997
$k_s$	0,5	0,9
$X_s$	0,37	0,39
$\rho_c(X_1)$	2,97	2,71
$\rho_w(X_1)$	1,09	1,11
$m_1$	0,455	0,446
$k_m$	0,2	0,1
$X_N$	0,275	0,27
$X_0$	0,21	0,21
$X_w$	0,21	0,22
$\rho_0$	2,100	2,097
$\rho(X_w)$	2,100	2,051
$k_L$	0,98	0,92

Таким образом, установлена возможность определения границ расслоения и нормальной плотности цементного теста как сингулярных точек пикнометрической характеристики.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
2. Ахвердов И. Н. Основы физики бетона. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
3. Шмитко Е. И., Крылова А. В., Шаталова В. В. Химия цемента и вяжущих веществ. – СПб.: Проспект науки, 2006. – 206 с.
4. Урьев Н. Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 1. – С. 39–62.
5. Ходаков Г. С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 2003. – Т. XLVII, № 2. – С. 33–44.

## REFERENCES

1. Ur'ev N. B. *Vysokokontsentrirrovannyye dispersnyye sistemy* [High-concentrated disperse systems]. Moscow: Khimiya, 1980, 320 p (in Russian).
2. Akhverdov I. N. *Osnovy fiziki betona* [Basic physics of concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1981, 464 p (in Russian).
3. Shmit'ko E. I., Krylova A. V., Shatalova V. V. *Khimiya tsementa i vyazhushchikh veshchestv* [Chemistry of cement and binders]. St. Petersburg: Prospekt nauki, 2006, 206 p (in Russian).
4. Ur'ev N. B. Physical-chemical dynamics of disperse systems. *Uspekhi khimii*, 2004, vol. 73, no. 1, pp. 39–62 (in Russian).
5. Khodakov G. S. Rheology of suspensions. Theory of phase currents and its experimental study. *Zhurnal Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleeva*, 2003, vol. XLVII, no. 2, pp. 33–44 (in Russian).