

Р.Т. Бржанов^{1*}, Г.Х. Садуева², Г.И. Есполай³

^{1,2,3}НАО Каспийский университет технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова,
Актау, Казахстан

Информация об авторах:

Бржанов Рашит Темержанович – кандидат технических наук, профессор НАО Каспийский университет технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова, Актау, Казахстан

<https://orcid.org/0000-0001-8755-8207>, e-mail: brzhanov@mail.ru

Садуева Гульмира Худайбергеновна – кандидат технических наук, доцент НАО Каспийский университет технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова, Актау, Казахстан

<https://orcid.org/0000-0001-8916-2732>, e-mail: gulmira_sadueva@mail.ru

Есболай Гулбану Издибайкызы – магистр НАО Каспийский университет технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова, Актау, Казахстан

<https://orcid.org/0000-0001-5072-833X>, e-mail: es_gulbanu@mail.ru

ГИДРАТАЦИЯ И ТЕПЛОЫДЕЛЕНИЕ ЦЕМЕНТА, ТВЕРДЕЮЩЕГО НА МОРОЗЕ

Аннотация. В статье приведено комплексное освещение проблемы воздействия отрицательных температур на свойства и структуру бетона при раннем его замораживании. Исследованиями устанавливалась закономерность содержания жидкой фазы в цементном геле при отрицательных температурах, а также набор прочности цементом. Вода в обычных условиях замерзает при 0°C, и говорить о гидратации цемента, казалось бы, не имеет смысла, но свойства тонких пленок воды и изменение их физических свойств позволяют происходить гидратации цемента. Такая вода замерзает при более отрицательных температурах, а, находясь в жидком состоянии, может реагировать с минералами цемента.

Ключевые слова: бетон, структура бетона, гидратации цемента, зимний бетон, гидросиликаты.

Введение

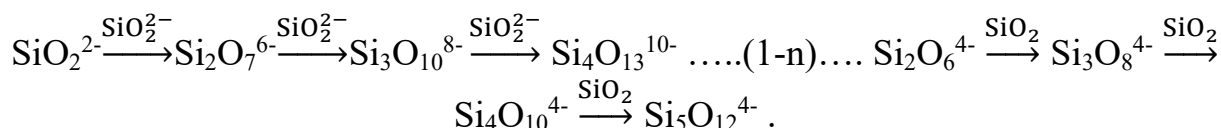
Гидратация и тепловыделение цемента, а также твердение бетона на морозе, различными исследователями трактуются по-разному. Так некоторые исследователи рассматривают электрические силы притяжения, которые действуют на очень близких расстояниях от поверхности частиц. В мономолекулярном слое воды силы поверхностного напряжения огромны. И вода рассматривается как твердое тело. В последующих слоях влияние электрических сил притяжения быстро падает до нуля, и свойства адсорбированной воды по мере удаления от поверхности частиц приближаются к свойствам обычной воды. В работе [1] предполагается, что **топохимическая теория считается наиболее приемлемой** для объяснения сложного процесса формирования структуры цементного камня.

Существует мнение ряда исследователей о том, что важную роль при твердении играет структурированная вода, находящаяся у поверхности новообразований. Вместе с тем, физико-химические свойства структурированной воды на поверхности гидросиликатов являются носителем прочности цемента. А так как поверхность продуктов гидратации все время увеличивается, полагают, что прочность цементного камня является результатом объединения физических

(адсорбционных) сил, обычно называемых силами Ван-дер-Ваальса и сил химических связей [2].

Материалы и методы

Размеры продуктов гидратации цемента в сотни раз больше микрокристаллов гидросиликатов кальция. На ранних стадиях твердения, когда количество гидросиликата еще мало, кристаллы гидроокиси, сульфоалюмината и гидроалюминатов кальция за счет контактирования с гелем цементного камня вызывают несколько зерен клинкера одновременно [3]. Этот вывод не противоречит химической теории твердения цемента. Так, рассчитанные по термодинамическому разделу термодинамики в работе [4], где проведен расчет энтальпии образования, энергия Гиббса, энтропии и теплоемкости полимерных силикатов по методу ионных инкрементов. Инкременты или условные составляющие термодинамического показателя удобны для расчета термодинамических свойств. При этом термодинамическое свойство вещества определяется суммой условных термодинамических констант составляющих его компонентов. Предложена модель полисиликатного соединения, сопровождающаяся увеличением SiO_3^{2-} - ионов и SiO_2 .



На основании принципа аддитивности инкремент любого иона ряда определяется суммированием к инкременту первого члена ряда необходимое количество инкремента иона, постоянное для каждого ряда. Результаты расчета на основании ионных инкрементов представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Энтальпии образования, энергия Гиббса, энтропия, теплоемкость силикатов

Соединение	- $\Delta_f H_{298}^\circ$ кДж / моль		Отн. ошибка, %	- $\Delta_f G_{298}^\circ$ кДж / моль		Отн. ошибка, %
	по никрем.	по лит. данным		по инкрем.	по лит. данным	
K_2SiO_3	1588.73	1590.34	0.1	1504.22	1498.03	0.41
K_4SiO_4	2090.60			2233.96		
Na_2SiO_3	1565.17	1563.56	0.10	1463.40	1469.59	0.42
NiL_2SiO_4	2280.70	2280.70	0.1	2150.28	2150.28	0
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	2414.81	2474.00	2.39	2266.02		2.67
CaSiO_3	1628.50	1635.23	0.41	1544.72	1543.94	0.05
Ca_2SiO_4	2314.81	2316.68	0.08	2196.17	2200.02	0.17
$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	3943.30	3956.31	0.33	3732.21	3756.73	0.65
MgSiO_3	1556.65	1548.92	0.50	1445.85	1462.10	1.11
Mg_2SiO_4	2171.11	2171.91	0.04	2001.43	2052.93	2.50
	3113.30			2891.70		
SrSiO_3	1636.56	1630.92	0.35	1556.31	1545.76	0.68!
Sr_2SiO_4	2330.92	2299.95	1.35	2219.00	2184.64	1.55
BaSiO_3	1610.27	1616.91	0.41	1538.58	1533.65	0.32
Ba_2SiO_4	2278.36	2275.68	0.12	2184.07	2163.03	0.96

Результаты и обсуждение

Анализ этих данных показывает, что относительная ошибка расчета стандартных энтальпии образования силикатов не превышает 4,2%, а для энергии Гиббса от 0,05 до 2,5%, энтропии и теплоемкости не превышает 0.5%. Хорошая сходимость результатов с литературными данными позволяет использовать расчеты по методу ионных инкрементов для практических расчетов термодинамических функций силикатов [4, 5].

Однако эти расчеты могут быть применены при стандартных условиях, кроме этого необходим учет технологических работ при бетонировании, который заключается в том, чтобы добиться необходимой удобоукладываемости бетонной смеси, необходим избыток воды, превосходящий химическую потребность клинкеров цемента в 2-3 раза. Из-за того, что полного разделения адсорбированной и химической связанной воды, входящей в структуру гидросиликата достичь невозможно. В исследованиях отмечается, что высокая дисперсность образующегося при низких температурах CSH (II) заметно сказывается на количестве связываемой воды, определяемой методами химического анализа, табл. 2.

Таблица 2 – Содержание воды, связанной при гидратации C₂S в тесте

Температура гидратации, °C	Количество связанной воды в % через период (сутки)				
	1	3	7	14	28
20	2,13	2,82	2,93	3,82	6,07
5	2,68	2,79	5,30	-	
-10	0,57-	0,58	0,59	0,95	1,73

При температурах среды ниже 20°C алюминийсодержащие материалы гидратируются в цементном тесте до гексагонального гидроалюмината кальция (C₃A.aq), гелеобразных гидроокисей алюминия (в случае C₃A) и железа (в случае C₄AF) и кубического гидроалюмината кальция. Содержание C₃AH₆ уменьшается с понижением температуры твердения минералов. Считается, что образование гидроалюминатов кальция C₃AH₆ при пониженных температурах маловероятным. По мнению ряда исследователей это возможно из-за взаимодействия с водой минералов, вследствие экзотермичности реакции в локальных областях и перегрева смеси.

Скорость гидратации, как и всякой химической реакции, зависит от вышеперечисленных факторов и кроме этого зависит еще от ряда факторов – тонкости помола, составляющих цемент клинкеров, водоцементного отношения (В/Ц).

В/Ц практически не влияет на скорость гидратации в течение первых 3-4 суток, но в дальнейшем чем меньше В/Ц, тем быстрее уменьшается гидратация.

Таблица 3 – Степень гидратации клинкерных минералов в портландцементе

Минерал	Степень гидратации в % через период времени				
	3 мин	14	1 сутки	28 суток	91 суток
c ₃ s	1-4	1-9	40-70	80-100	90-100
β-C ₂ S	0.5-1	1-2	4-15	20-35	75-80
C ₃ A	10-30	14-32	40-60	60-80	85-95
C ₄ AF	8-20	11-23	20-40	50-70	80-89

Из данных таблицы 3 можно сделать вывод, что степень гидратации различных клинкерных минералов различна, степень их гидратации будет зависеть от их соотношения в портландцементе, от взаимодействия продуктов гидратации между собой и можно предположить, что некоторое увеличение степени гидратации в длительные сроки с увеличением В/Ц связано с тем, что при больших В/Ц уменьшается толщина гидратных оболочек вокруг зерен клинкера [6]. Это явление облегчает проникновение воды к негидратированной части зерен клинкера. На приготовление бетонной смеси, требуемой удобоукладываемости, расходуется больше воды, чем требуется для гидратации цемента. Впоследствии эта излишняя вода, находящаяся в свободном или адсорбированном состоянии, поризует цементный камень при испарении. В зависимости от размеров, возраста, влажности цементного камня, температуры окружающей среды вода в этих порах и капиллярах может находиться в твердом (лед), жидком и газообразном состоянии [7].

Заклучение

Воды в таком состоянии в цементном камне возможно наличие 30-60% от исходного В/Ц. По мере уменьшения В/Ц уменьшается и объем воды, т.е. пористость цементного камня. Однако при В/Ц менее 0,4 нарушается удобоукладываемость бетонной смеси, при укладке такой бетонной смеси могут появиться крупные поры и каверны. Кроме этого вяжущие свойства цемента используются не полностью, из-за уменьшения степени его гидратации. На любой стадии гидратации характерны новообразования, которые можно разделить на гели, кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, негидратированные зерна цемента, объем пор. В процессе твердения система пор и капилляров непрерывно меняется.

Литература:

1. Невилль А.М. Свойства бетона: Пер. с англ. М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1972, 344.
2. Утепов Е.Б., Тулебекова А.С., Ахметов Д.А., Роот Е.Н., Жарасов Ш.Ж. Методика определения степени влияния температуры нагрева на набор прочности бетона на основе изотерм. Вестник КазГАСА. 2021, 1, 283-288.
3. Sedmidubský D., Leitner J. Calculation of the thermodynamic properties of AlIII nitrides. *Journal of crystal growth*. 2006, 286 (1), 66-70.
4. Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашинкин А.С. Термодинамические методы в химии и металлургии. Алматы: изд-во «Рауан», 1994, 256.
5. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. *Thermochemical properties of inorganic substances: supplement*. Springer Science & Business Media, 2013.
6. Sparrow B.S. Empirical equations for the thermodynamic properties of aqueous sodium chloride. *Desalination*, 2003, 159(2), 161-170.
7. Бржанов Р.Т., Толкынбаев Т.А. Технологические основы обеспечения заданных свойств бетона в зимних условиях. Монография, Астана, 2018, 170.

References:

1. Neville A. M. *Svojstva betona: Per. s ang [Properties of concrete: Trans. from English. M.: Izd-vo lit-ry po str-vu, 1972, 344, 327. (in Russ.)*
2. Uteпов EB, Tulebekova AS, Ahmetov DA, Root EN, Zharasov ShZh (2021) *Bulletin of Kazakh Leading Architecture Building Academy 1: p.283-288. (in Russ.)*
3. Sedmidubský D., Leitner J. *Calculation of the thermodynamic properties of AlIII nitrides. Journal of crystal growth. 2006, 286(1), 66-70. (in Eng.)*
4. Kasenov B.K., Aldabergenov M.K., Pashinkin A.S. *Termodinamicheskie metody v himii i metallurgii [Thermodynamic methods in chemistry and metallurgy] - Almaty: izd-vo «Rauan», 1994, 256. (in Russ.)*
5. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. *Thermochemical properties of inorganic substances: supplement. Springer Science & Business Media, 2013. (in Eng.)*
6. Sparrow B. S. *Empirical equations for the thermodynamic properties of aqueous sodium chloride. Desalination. 2003, 159(2), 161-170. (in Eng.)*
7. Brzhanov R.T., Tolkyimbaev T.A. *Tekhnologicheskie osnovy obespecheniya zadannyh svojstv betona v zimnih usloviyah [Technological bases for ensuring the specified properties of concrete in winter conditions] Monografiya - Astana, 2018, 170. (in Russ.)*

Р.Т. Бржанов^{1*}, Г.Х. Садуева², Г.И. Есполай³

^{1,2,3} КЕАҚ Ш. Есенов атындағы Каспий технологиялар және инжиниринг университеті, Ақтау, Қазақстан

Авторлар жайлы ақпарат:

Бржанов Рашид Темержанович – техника ғылымдарының кандидаты, КЕАҚ Ш. Есенов атындағы Каспий технологиялар және инжиниринг университетінің профессоры

<https://orcid.org/0000-0001-8755-8207>, e-mail: brzhanov@mail.ru

Садуева Гүлмира Худайбергенқызы – техника ғылымдарының кандидаты, КЕАҚ Ш. Есенов атындағы Каспий технологиялар және инжиниринг университеті доценті

<https://orcid.org/0000-0001-8916-2732>, e-mail: gulmira_sadueva@mail.ru

Есболай Гүлбану Издібайқызы – КЕАҚ Ш. Есенов атындағы Каспий технологиялар және инжиниринг университеті магистрі

<https://orcid.org/0000-0001-5072-833X>, e-mail: es_gulbanu@mail.ru

СУЫҚТА ҚАТАТЫН ЦЕМЕНТТІҢ ГИДРАТАЦИЯЛАУЫ ЖӘНЕ ЖЫЛУ БӨЛУІ

Андатпа. Мақалада бетонның ерте қатып қалуы кезінде оның қасиеттері мен құрылымына теріс температураның әсері мәселесі жан-жақты қарастырылған. Зерттеулер төмен температурада цемент геліндегі сұйық фазаның құрамының, сондай-ақ цементтің беріктігінің жоғарылығының заңдылығын анықтады. Кәдімгі жағдайда су 0 °С температурада қатып қалады, және цемент гидратациясы туралы айтудың мағынасы жоқ сияқты, бірақ судың жұқа қабаттарының қасиеттері және олардың физикалық қасиеттерінің өзгеруі цемент гидратациясының пайда болуына мүмкіндік береді. Мұндай су теріс температурада қатып қалады, ал сұйық жағдайда цемент минералдарымен реакция жасай алады.

Түйін сөздер: бетон, бетон құрылымы, цемент гидратациясы, қысқы бетон, гидросиликаттар.

R.T. Brzhanov^{1*}, G.Kh. Sadueva², G.I. Espolai³

^{1,2,3} Non-commercial joint stock company Caspian University of Technology and Engineering named after Sh. Yesenov

Information about authors:

Brzhanov Rashit Temerzhanovich – candidate of technical sciences, professor of Non-commercial joint stock company Caspian University of Technology and Engineering named after Sh. Yessenov, Aktau city, Kazakhstan

<https://orcid.org/0000-0001-8755-8207>, e-mail: brzhanov@mail.ru

Saduyeva Gulmira Khudaibergenovna – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Non-commercial joint stock company Caspian University of Technology and Engineering named after Sh. Yesenov, Aktau city, Kazakhstan

<https://orcid.org/0000-0001-8916-2732>, e-mail: gulmira_sadueva@mail.ru

Esbolai Gulbanu Izdibaykyzy – master of Non-commercial joint stock company Caspian University of Technology and Engineering named after Sh. Yesenov, Aktau city, Kazakhstan

<https://orcid.org/0000-0001-5072-833X>, e-mail: es_gulbanu@mail.ru

**HYDRATION AND HEAT RELEASE
OF CEMENT HARDENING IN THE COLD**

Abstract. *The article provides a comprehensive coverage of the problem of the influence of negative temperatures on the properties and structure of concrete during its early freezing. Studies have established the regularity of the content of the liquid phase in the cement gel at low temperatures, as well as the strength gain of cement. Water under ordinary conditions freezes at 0 ° C, and it would seem to make no sense to talk about cement hydration, but the properties of thin films of water and the change in their physical properties allow cement hydration to occur. Such water freezes at more negative temperatures, and being in a liquid state can react with cement minerals*

Keywords: *concrete, concrete structure, cement hydration, winter concrete, hydrosilicates.*