

DOI:
УДК 691.311

к.т.н., профессор **Керш В.Я.**,
vkersh@hotmail.com, ORCID: 0000-0001-6085-5260,
к.т.н., доцент **Колесников А.В.**,
kolesnikovandrey2791@gmail.com, ORCID: 0000-0001-8737-0933,
к.т.н., доцент **Хлыцов Н.В.**,
color-t@mail.ru, ORCID: 0000-0001-3486-6833,
к.т.н., доцент **Фощ А.В.**,
nikitkos@gmail.com, ORCID: 0000-0003-1299-1094,
Одесская государственная академия строительства и архитектуры

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ ТВЕРДЕЮЩЕГО ВЯЖУЩЕГО ПО НЕПРЕРЫВНЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ КРИВЫМ

Развитие строительной отрасли Украины требует постоянного совершенствования строительных технологий, материалов и изделий. Достаточно перспективными являются высоконаполненные теплозвукоизолирующие композиты на основе гипса. Для быстротвердеющих материалов на гипсовых вяжущих важной характеристикой являются сроки схватывания, знание которых чрезвычайно важно в практике использования формовочных и штукатурных смесей, а также в технологии наливных полов. Определение сроков схватывания композиций сложной структуры стандартным методом Вика становится невозможным – крупные частицы блокируют погружаемый индентор. В таких случаях для определения сроков схватывания может использоваться свойство, тесно связанное с твердением – пластическая прочность, электропроводность, температура. Наблюдаемые при их измерении зависимости носят плавный, непрерывный характер и по ним непосредственно определить сроки схватывания невозможно. В работе предложена методика извлечения скрытой информации из экспериментальных данных, основанная на процедуре преобразования координат. В качестве примера для реализации предлагаемой методики используются данные по пластической прочности. С помощью нормирования экспериментальных данных и перехода к повторно-логарифмическим координатам в работе осуществляется разбиение периода твердения на основные стадии, характеризующиеся постоянством условий структурообразования. Они отделены друг от друга переходными этапами, время наступления которых приближенно соответствует срока схватывания, измеренным нормативным методом. Предложенный алгоритм обработки экспериментальных данных,

имеет достаточно универсальный характер и позволяет выявлять стадии структурообразования и переходные этапы, соответствующие срокам схватывания, на основе данных и по другим свойствам, например, по электропроводности и скорости ультразвука. Это позволяет эффективно использовать данную методику для контроля процессов структурообразования высоконаполненных композиционных смесей.

Ключевые слова: гипс; композиции; пластическая прочность; обработка экспериментальных данных; структурообразование; твердение; сроки схватывания

Постановка проблемы. Одним из определяющих этапов жизненного цикла строительных композиционных смесей, является формирование их структуры – структурообразование. Период структурообразования делится на стадии (зародышеобразование, рост кристаллов, образование пространственного каркаса), в течение которых свойства композиционной смеси изменяются характерным образом. Моменты переходов между стадиями структурообразования (переходные этапы), приблизительно соответствуют так называемым срокам начала и конца схватывания.

Понимание механизмов процессов структурообразования строительных композитов, и знание соответствующих сроков схватывания, является принципиальным для технологически правильного их использования. Так, в начальный период консистенция композиционной смеси позволяет ей распределяться по поверхности под влиянием силы тяжести, что используется в технологии самонивелирующихся наливных полов.

Контроль процесса структурообразования стандартным методом Вика в случае композитов с высоким содержанием крупного заполнителя становится невозможным – крупные частицы заполнителя блокируют погружаемый индентор (рис.1).

В таких случаях приходится использовать ряд свойств, отражающих структурное состояние композиционной смеси – пластическую прочность, электропроводность, температуру. При этом наблюдаемые экспериментальные зависимости носят плавный, непрерывный характер и по ним непосредственно определить стадии и переходные этапы невозможно. Для их определения необходимо применить дополнительные процедуры обработки, одна из которых включает нормирование исходных данных и преобразование координат. Выбор такого преобразования относительно произволен. В данной работе предлагается физически аргументированный выбор преобразования координат, геометрическая процедура определения периодов и переходных этапов,

соответствующих началу и концу схватывания, и ее применение для обработки экспериментальных данных.

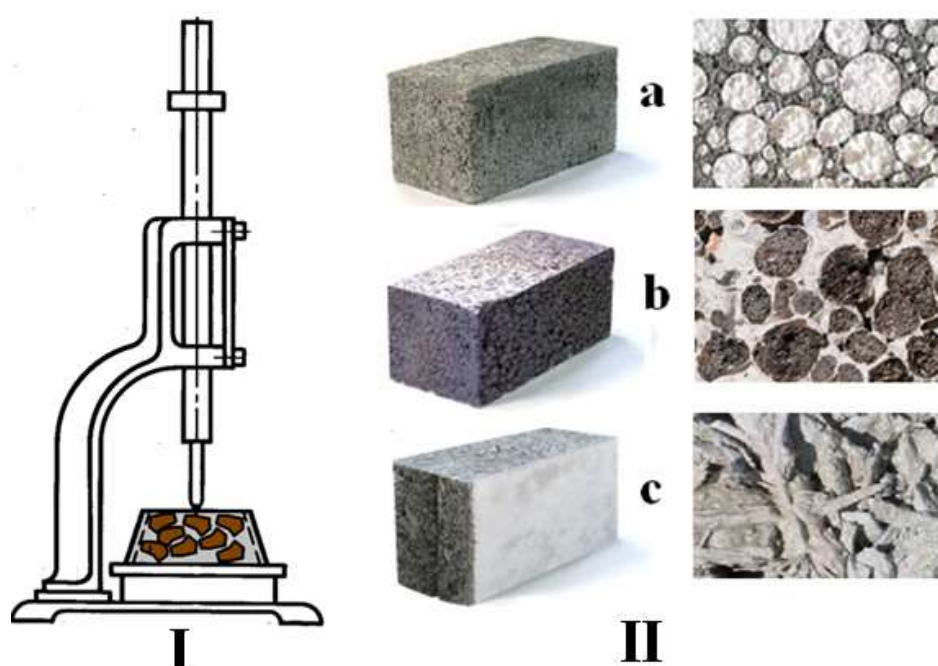


Рис. 1. Причины невозможности пенетрационного контроля материалов неоднородной структуры с крупным заполнителем. I – блокировка индентора крупными частицами заполнителя; II – примеры материалов неоднородной структуры (a – полистиролбетон, b – керамзитобетон, c – арболит)

Анализ последних исследований и публикаций. В процессе структурообразования изменяется совокупность физических свойств вяжущего теста, тесно связанных со структурой – прочность, вязкость, пластическая прочность [1]. Другие изменяющиеся в процессе твердения свойства связаны со структурой композита опосредовано – температура [2,3], скорость распространения звуковых и ультразвуковых колебаний, электрические характеристики [4]. Для определения сроков схватывания могут быть использованы обе категории свойств композиций. Выбор характеристик, используемых для определения сроков схватывания, осуществляется в основном из первой категории свойств. Исследование сроков схватывания вяжущих и композиций на их основе осуществляется пенетрационным методом с использованием прибора Вика, вошедшим в нормативные условия контроля твердения гипсовых и цементных [5,6] вяжущих. Известны попытки определения сроков схватывания вяжущих методом конического пластометра, однако они представляются недостаточно обоснованными [7,8]. Пенетрационный контроль этими методами высоконаполненных композитов с крупным заполнителем невозможен. В этом случае для определения сроков схватывания используют косвенные методы вискозиметрии, измерения

электрических характеристик и скорости прохождения ультразвуковых колебаний [9,10]. Реализация этих методов в инженерной практике требует решения проблемы надежной идентификации сроков схватывания по результатам, полученным различными методами контроля.

Цели и задачи. Целью рассматриваемой работы является разработка методики определения сроков схватывания на основе экспериментальных измерений пластической прочности твердеющих гипсовых композиций. Соответствующими задачами являются разработка методов объективизации периодов структурообразования с помощью эффективного преобразования координат и геометрической процедуры определения переходных этапов, соответствующих началу и концу схватывания вяжущего.

Актуальность и новизна. Контроль процессов схватывания структурированных теплозвукоизолирующих материалов как целостной системы – относительно новая и недостаточно разработанная область строительного материаловедения. Имеющиеся в таких материалах крупные частицы теплоизолирующего заполнителя делают невозможным использование стандартных пенетрационных методов контроля. Для привлечения данных по другим характеристикам схватывающегося материала необходима методика, позволяющая четко определять стадии структурообразования по результатам эксперимента. В нормативных документах методика такого рода отсутствует, и ее разработка представляется полезной в лабораторной и инженерной практике строительного материаловедения.

Объект исследования. Объектом исследования является твердеющее вяжущее на основе гипса Г10, моделирующее в рассматриваемых экспериментах матрицу гипсовой композиции.

Методы и результаты исследования. Результаты пластометрических измерений часто представляют собой зависимости непрерывного характера без особенностей, непосредственно по которым определить переходные этапы, соответствующие срокам схватывания, затруднительно. Для отработки методики проявления скрытой информации результатов этих экспериментов использовались данные по пластической прочности модельной смеси [6].

Для обоснованного выбора преобразования координат рассмотрим уравнение Ерофеева (1), которому подчиняется, в частности, кристаллизация из пересыщенного раствора, а также разнообразные характеристики твердеющего вяжущего теста [11,12].

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^{L+D}) \quad (1)$$

Здесь $\alpha(t)$ – степень превращения исходного вяжущего в продукт кристаллизации, k – константа, подбираемая эмпирически, t – время схватывания от момента затворения, L – число стадий кристаллообразования (в простейшем

случае одностадийного процесса $L=1$), D – размерность растущей кристаллической структуры ($D=3$ для трехмерных растущих зародышей, $D=2$ – для двумерных).

Перейдем к частному случаю уравнения Ерофеева (1) – уравнению Колмогорова (2), записываемого для доли маточного раствора $\gamma(t) = 1 - \alpha(t)$. Тогда

$$\gamma(t) = \exp(-k t^{L+D}) \quad (2)$$

При переходе к повторно логарифмическим координатам получим (3)

$$\ln(-\ln(\gamma(t))) = \ln(k) + (L + D) \ln(t) \quad (3)$$

Из (3) следует общий вид преобразования координат для искомого отображения экспериментальных данных (4)

$$\ln(-\ln(\gamma(t))) \longleftrightarrow \ln(t) \quad (4)$$

В работе [13] отмечается, что левая часть уравнений (2,3) может быть выражена исходя, как из доли закристаллизовавшегося объема, так и пластической прочности. При этом фактически предполагается, что выполняется

$$\gamma(t) = 1 - \frac{V_{cryst}(t)}{V_{cryst\ max}} \approx 1 - \frac{Pm(t)}{Pm_{\max}} \quad (5)$$

Здесь V_{cryst} – объем закристаллизовавшейся фазы, P_m – пластическая прочность, зависящие от времени, $V_{cryst\ max}$ и Pm_{\max} – их максимальные значения. Следует отметить, что выражение (5) – достаточно грубое приближение, выполняющееся при условиях структурообразования, близких к стационарным. Соотношения (4,5) указывают практическую схему расчета – выполняется пересчет к степени превращения на основе экспериментальных данных. Временной интервал и пластическая прочность нормируются к единице по формуле (6)

$$x_i^{norm} = \frac{x_i - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \quad (6)$$

Здесь x_i – текущее значение, x_{\min} – минимальное, а x_{\max} – максимальное значение. Далее производится переход к повторно-логарифмическим координатам (4), что приводит к выявлению стадий структурообразования.

Рассмотрим реализацию приведенной последовательности расчета на примере данных по пластической прочности Pm (кг/см^2) гипсового вяжущего. Следует отметить, что результаты пенетрационных методов для композиции одного и того же состава (гипс – Г10, водогипсовое отношение – 0,5) не отличаются высокой стабильностью и зависят от многих побочных факторов – формы емкости, где твердеет вяжущее, интенсивности перемешивания при

замесе, расположения участков пенетрации, поэтому необходима полиномиальная аппроксимация полученных данных (рис.2). Кривые аппроксимации имеют плавный, непрерывный характер и на основе собственных их особенностей обнаружить переходные этапы структурообразования затруднительно.

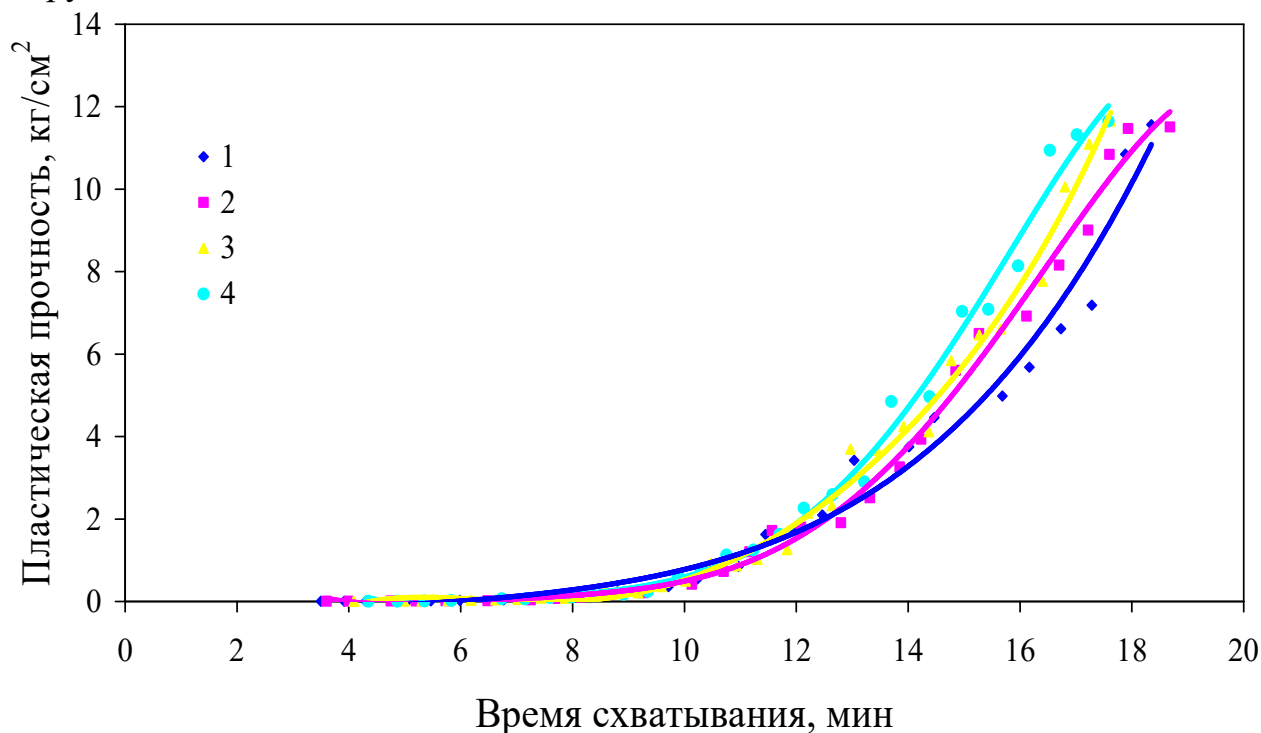


Рис.2. Пластическая прочность R_m четырех одинаковых составов вяжущего

Нормирование временного интервала и пластической прочности к единице (6), и переход к координатам (4) позволяют выполнить разбиение периода структурообразования на стадии более обосновано (рис.3).

Графики величин $\gamma(t)$, рассчитанных из (5) на основании пластической прочности, при изображении в повторно-логарифмических координатах, позволяют четко выделить два участка для каждого образца. Первый участок соответствует стадии формирования пересыщения. Происходящие при этом процессы оказываются чувствительными к технологическим особенностям эксперимента. Вторая стадия структурообразования у всех образцов идентична, она соответствует второму линейному участку графика и поддержанию приближенно постоянного уровня пересыщения. Расчетное время перехода, определенное по рассмотренной методике, отвечает изменению условий твердения вяжущего. Временной интервал 7-8 мин, в течение которого происходит формирование первичной структуры в рассматриваемом вяжущем, соответствует началу схватывания, близкому к нормативному (8 мин).

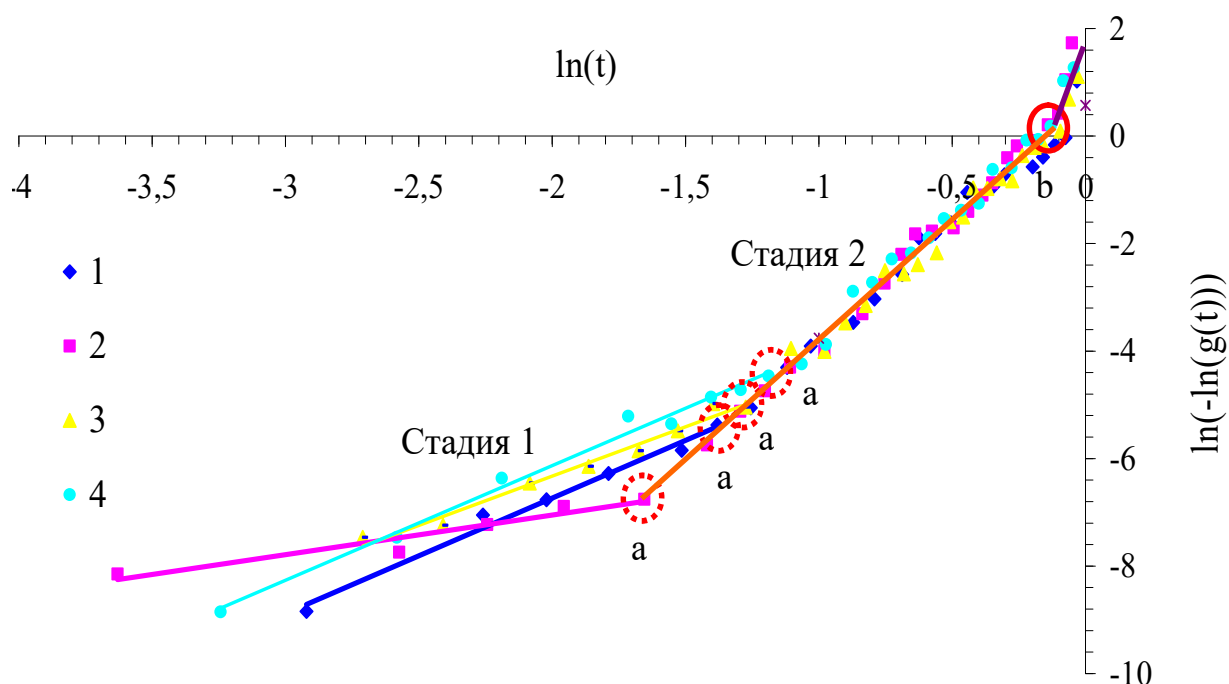


Рис. 3. Динамика процесса структурообразования для четырех одинаковых составов (гипс – Г10, водогипсовое отношение – 0,5): а – переходный этап, соответствующий началу схватывания, b – переходный этап, соответствующий концу схватывания

На графике (рис.3) в окрестности точки $\ln(t) = -0,15$ ($t \approx 17$ мин) наблюдается отклонение от общей линейной части зависимости, что косвенно свидетельствует о наступлении следующей стадии образования структуры изучаемого вяжущего, соответствующей концу схватывания. Таким образом, расчетное время переходов (точки а и b на рис.3), приблизительно соответствует времени начала и конца схватывания, измеренному стандартным методом.

Обсуждение результатов. Представленная методика обработки экспериментальных данных может быть использована для исследования процессов структурообразования высоконаполненных композитов электрофизическими методами (по электропроводности и скорости ультразвука, теплообразованию и др.). Многие из этих методов чувствительны к структурным изменениям в вяжущем тесте как на начальной, так и на конечной стадиях схватывания, что позволяет осуществлять контроль основных этапов твердения композиционного вяжущего теста неоднородной структуры.

Выводы. Обработка результатов измерения пластической прочности с помощью нормирования экспериментальных данных и перехода к повторно-логарифмическим координатам позволяет разбить период структурообразования на основные стадии, характеризующиеся постоянством условий структурообразования и геометрических свойств растущей твердой фазы, а также переходные этапы, в которых условия твердения изменяются. Время наступления переходных этапов приблизительно соответствует срокам схватывания, определенным нормативными методами. Данная методика

применима для разработки методов контроля процессов структурообразования высоконаполненных композиционных смесей. Изучение степени ее универсальности как по типам материалов, так и по видам измеряемых физических характеристик составляет предмет будущих исследований в этом направлении.

Литература

1. Гранковский И.Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах / И.Г. Гранковский, Киев: Наукова думка, 1984. - 300 с.
2. Wang K. Developing a Simple and Rapid Test for Monitoring the Heat Evolution of Concrete Mixtures for Both Laboratory and Field. Federal Highway Administration. Iowa: Iowa State University, 2008. 46 p.
3. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона. Избранные труды. / А.В. Ушеров-Маршак, Харьков: Факт, 2002. 183 с.
4. Ахвердов И.Н. Теоретические основы электропроводности бетона. / И.Н. Ахвердов, Ф.Л. Ковалев. // ДАН БССР, 1964, № 7, т. VIII, с. 447-451.
5. ДСТУ Б В.2.7-82:2010 Вяжущие гипсовые. Технические условия - Киев, 2010.
6. Буров Ю.С. Лабораторный практикум по курсу Минеральные вяжущие вещества Учебное пособие / Ю.С. Буров, В.С. Колокольников / 2-е изд., перераб. и доп., Москва: Стройиздат, 1974. 251 с.
7. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики : учебное пособие для вузов / Н.Н. Круглицкий. - Киев: Вища шк., 1975.-346 с
8. Отчет о научно-исследовательской работе «Этапы твердения строительного гипса» (Руководитель – И.А. Волощенко), Одесса, изд. Одесского инженерно-строительного института, 1975. 244 с.
9. Керш В.Я., Ультразвуковой метод исследования твердения гипсовых вяжущих / В.Я. Керш., А.В. Колесников / Актуальні проблеми інженерної механіки: тези доп. VI Міжнар. наук.-практ. конф. / під заг. ред. М.Г. Сур'янінова – Одеса: ОДАБА, 2019, с.125-129
10. Kersh V. Ultrasonic Control of the Formation of Gypsum Binders /V. Kersh, A. Kolesnikov, N. Xlytsov and A. Foshch// Actual Problems of Engineering Mechanics 6th International Conference "Actual Problems of Engineering Mechanics" (APEM 2019) –Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 2019. – Vol. 968. – pp. 122-127
11. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. - М.: Химия, 1974. 224 с.
12. Беленький В.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход. - Москва: Наука, 1980. 88 с.

13. Ратинов В.Б. К вопросу о теории твердения минеральных вяжущих веществ / В.Б Ратинов, Л.Я. Забежинский, Т.И. Розенберг // Сб. трудов НИИЖБ. Москва: Промстройиздат, 1957. вып. 1. С. 3-34.

к.т.н., професор Керш В.Я., к.т.н., доцент Колесников А.В.,
к.т.н., доцент Хлицов Н.В., к.т.н., доцент Фощ А.В.,
Одеська державна академія будівництва і архітектури

АНАЛІЗ СТРУКТУРНИХ СТАНІВ ТВЕРДНОГО В'ЯЖУЧОГО ПО БЕЗПЕРЕРВНИМ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИМ КРИВИМ

Розвиток будівельної галузі України вимагає постійного вдосконалення будівельних технологій, матеріалів і виробів. Досить перспективними є високонаповнені теплозвукоізолюючі композити на основі гіпсу. Для швидкотверднучих матеріалів на гіпсових в'язучих важливою характеристикою є терміни схоплювання, знання яких надзвичайно важливо в практиці використання формувальних і штукатурних сумішей, а також в технології наливних підлог. Визначення термінів схоплювання композицій складної структури з стандартним методом Віка стає неможливим - великі частки блокують індентор, що занурюється. У таких випадках для визначення термінів схоплення може використовуватися властивість, тісно пов'язане з твердінням - пластична міцність, електропровідність, температура. Спостережувані при їх вимірі залежності носять плавний, безперервний характер і по ним безпосередньо визначити терміни схоплювання неможливо. В роботі запропонована методика вилучення прихованої інформації з експериментальних даних, заснована на процедурі перетворення координат. Як приклад для реалізації запропонованої методики використовуються дані з пластичної міцності. За допомогою нормування експериментальних даних і переходу до повторно-логарифмічних координат в роботі здійснюється розбиття періоду твердіння на основні стадії, які характеризуються постійністю умов структуроутворення. Вони відокремлені один від одного перехідними етапами, час настання яких приблизно відповідає терміну схоплювання, виміряним нормативним методом. Запропонований алгоритм обробки експериментальних даних, має досить універсальний характер і дозволяє виявляти стадії структуроутворення і перехідні етапи, відповідні термінів схоплювання, на основі даних і за іншими властивостями, наприклад, по електропровідності і швидкості ультразвуку. Це дозволяє ефективно використовувати дану методику для контролю процесів структуроутворення високонаповнених композиційних сумішей.

Ключові слова: гіпс; композиції; пластична міцність; обробка експериментальних даних; структуроутворення; твердіння; терміни схоплювання

Ph.D., Professor Kersh Vladimir,
Ph.D., Associate professor Kolesnikov Andrey,
Ph.D., Associate professor Khlytsov Nikolay,
Ph.D., Associate professor Foshch Alena,
Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

ANALYSIS OF STRUCTURAL STATES HARDENING BINDER BY CONTINUITY OF THE EXPERIMENTAL CURVE

The development of the building industry in Ukraine requires continuous improvement of building technologies, materials and products. Highly filled gypsum-based heat and sound insulating composites are quite promising. For fast hardening materials on gypsum binders, an important characteristic is the setting time, the knowledge of which is extremely important in the practice of using molding and plaster mixtures, as well as in the technology of bulk floors. Determining the timing of setting compositions of complex structure with the standard Vikat method becomes impossible - large particles block the immersed indenter. In such cases, a property closely related to hardening – plastic strength, electrical conductivity, temperature can be used to determine the setting time. The dependences observed during their measurement are smooth, continuous, and it is impossible to directly determine the setting time from them. The paper proposes a technique for extracting hidden information from experimental data, based on the coordinate transformation procedure. As an example, to implement the proposed methodology, data on plastic strength are used. Using the normalization of experimental data and the transition to re-logarithmic coordinates, the hardening period is divided into the main phases, characterized by the constancy of the conditions of structure formation. They are separated from each other by transitional stages, the onset of which approximately corresponds to the setting time measured by the normative method. The proposed experimental data processing algorithm is quite universal and makes it possible to identify structural formation phases and transitional stages corresponding to setting time also based on data on other properties, for example, electrical conductivity and ultrasound speed. This allows you to effectively use this technique to control the processes of structure formation of highly filled composite mixtures.

Key words: gypsum; compositions; plastic strength; experimental data processing; structure formation; hardening; setting time

REFERENCES

1. Grankovskiy I.G. Strukturnoobrazovaniye v mineral'nykh vyazhushchikh sistemakh / I.G. Grankovskiy, Kiyev: Naukova dumka, 1984. - 300 s. (in Russian)
2. Wang K. Developing a Simple and Rapid Test for Monitoring the Heat Evolution of Concrete Mixtures for Both Laboratory and Field. Federal Highway Administration. Iowa: Iowa State University, 2008. 46 p.
3. Ushero-Mmarshak A. V. Kalorimetriya tsementa i betona. Izbrannyye trudy. / A. V. Ushero-Mmarshak, Khar'kov: Fakt, 2002. 183 s. (in Russian)
4. Akhverdov I.N. Teoreticheskiye osnovy elektroprovodnosti betona. / I.N. Akhverdov, F.L. Kovalev. // DAN BSSR, 1964, № 7, t. VIII, s. 447-451. (in Russian)
5. DSTU B V.2.7-82:2010 Vyazhushchiye gipsovye. Tekhnicheskiye usloviya - Kiyev, 2010. (in Ukrainian)
6. Burov Y.S., Laboratornyy praktikum po kursu Mineral'nyye vyazhushchiye veshchestva Uchebnoye posobiye / Y.S. Burov, V.S. Kolokol'nikov / 2-ye izd., pererab. i dop., Moskva: Stroyizdat, 1974. 251 s. (in Russian)
7. Kruglitskiy N.N. Osnovy fiziko-khimicheskoy mekhaniki : uchebnoye posobiye dlya vuzov / N.N. Kruglitskiy. - Kiyev: Vishcha shk., 1975.-346 s (in Russian)
8. Otchet o nauchno-issledovatel'skoy rabote «Etapy tverdeniya stroitel'nogo gipsa» (Rukovoditel' – I.A. Voloshchenko), Odessa, izd. Odesskogo inzhenerno-stroitel'nogo instituta, 1975. 244 s. (in Russian)
9. Kersh V.Y. Ul'trazvukovoy metod issledovaniya tverdeniya gipsovykh vyazhushchikh / V. Kersh, A. Kolesnikov / Aktual'ni problemi inzhenernoy mekhaniki: tezi dop. VI Mizhnar. nauk.-prakt. konf. / pid zag. red. M.G. Sur'yaninova – Odesa: ODABA, 2019, s.125-129 (in Russian)
10. Kersh V. Ultrasonic Control of the Formation of Gypsum Binders /V. Kersh, A. Kolesnikov, N. Xlytsov and A. Foshch // Actual Problems of Engineering Mechanics 6th International Conference "Actual Problems of Engineering Mechanics" (APEM 2019) –Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 2019. – Vol. 968. – pp. 122-127
11. Rozovskiy A.Y. Kinetika topokhimicheskikh reaktsiy / M.: Khimiya, 1974. 224 s. (in Russian)
12. Belen'kiy V.Z. Geometriko-veroyatnostnyye modeli kristallizatsii. Fenomenologicheskyy podkhod. - Moskva: Nauka, 1980. 88 s. (in Russian)
13. Ratinov V.B. K voprosu o teorii tverdeniya mineral'nykh vyazhushchikh veshchestv / V.B. Ratinov, L.Y. Zabezhinskiy, T.I. Rozenberg // Sb. trudov NII ZHB. Moskva: Promstroyizdat, 1957. vyp. 1. S. 3-34. (in Russian)