

Ep. 6.7  
618

ISSN 0136-3549  
0203-9710

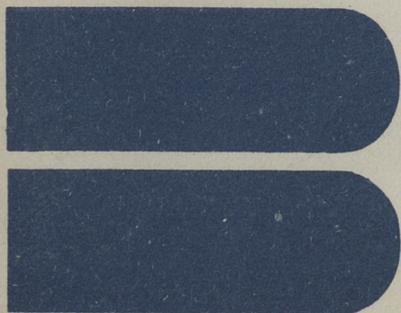
TALLINNA  
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI  
TOIMETISED

618

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО  
ИНСТИТУТА

**ТРИ**  
**'86**

ИЗУЧЕНИЕ  
СПЕЦИАЛЬНЫХ  
ЗОЛОПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ  
И БЕТОНОВ  
НА ИХ  
ОСНОВЕ





618

**TPI  
'86**

**TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED**

**ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА**

УДК 666.944.21



● ИЗУЧЕНИЕ  
СПЕЦИАЛЬНЫХ  
ЗОЛОПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ  
И БЕТОНОВ  
НА ИХ  
ОСНОВЕ

Изучение золы сланца-кукерсита ХУ

Под общей редакцией  
засл. деятеля науки и техники ЭССР,  
доктора техн. наук, профессора В. Х. Кикаса

Таллин 1986

ТПИ  
88

818

TALLINN POLYTECHNIC INSTITUTE  
TALLINNA POLITEHNILISE INSTITUUDI TOimetised  
TALLINNA POLITEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED



UDK 698.842.31

ИЗУЧЕНИЕ  
СПЕЦИАЛЬНЫХ  
ЗОЛОПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ  
И БЕТОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
Труды ТПИ № 618  
ИЗУЧЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЗОЛОПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ  
И БЕТОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Изучение золы сланца-кукерыта ХУ  
На русском языке  
Отв. редактор Т. Микли  
Техн. редактор А. Андриевская  
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 06.03.86.  
Подписано к печати 30.10.86  
МВ- 09626  
Формат 60X90/16  
Печ. л. 4,75 + 0,25  
Уч. изд. л. 4,0  
Тираж 400  
Зак. 488  
Цена 60 коп.

Таллинский политехнический институт,  
200108 Таллин, Эхитаяте tee, 5  
Ротапринт ТПИ, 200008 Таллин, ул. Коскла, 2/9 .

© Таллинский политехнический институт, 1986

Tallinn 1986

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛ И ШЛАКОВ ТЭС В ЦЕМЕНТНОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ РАЗНЫХ СТРАН

В условиях быстрого расходования запасов сырья и все продолжающегося загрязнения окружающей среды отходами производства проблемы разработки безотходных технологий и нахождения подходящих возможностей утилизации отходов с каждым годом становятся все более актуальными.

В связи с истощением запасов жидкого топлива, твердые топлива снова становятся преобладающими в топливном балансе энергетики многих стран мира. При сжигании твердых топлив в котлоагрегатах теплоэлектростанций (ТЭС) образуются, однако, значительные количества летучей золы и в зависимости от калорийности топлива и вида котла, топочной золы или шлака, требующие эффективной утилизации в разных отраслях народного хозяйства. Поскольку в золах и шлаках ТЭС уже вложены определенные затраты, их использование, как правило, связано с минимальными затратами и небольшим объемом технологических операций. Как показывает опыт разных стран, целесообразно использовать золы и шлаки ТЭС в более энергоемких отраслях экономики. Одной из них является цементная промышленность, для которой золы и шлаки могут служить ценным сырьем.

В данной статье приводится обзор состояния и перспектив утилизации зол и шлаков ТЭС в разных странах мира. При этом основное внимание уделяется рассмотрению объемов использования зол и шлаков ТЭС в цементной промышленности. Существует две возможности использования зол и шлаков ТЭС — в качестве сырьевого компонента и в качестве активной минеральной добавки. В первом случае зола или шлак вводится в состав сырьевой смеси, где в зависимости от вида золы замещается часть карбонатного или глинистого компонента. В результате оказывается возможным увеличить производительность

вращающихся печей и снизить расход топлива при обжиге клинкера (30-50 кг условного топлива на тонну клинкера [1]). Во втором случае зола вводится в качестве минеральной добавки в состав цемента при его помоле. В результате получается цемент, который обладает рядом специфических свойств - пластифицированностью, сульфатостойкостью, пониженной экзотермией и т.д.

Объемы выхода и использования зол и топливных шлаков ТЭС в мировом масштабе приводятся в табл. I. Как видно из таблицы, уровень использования отходов ТЭС в разных странах мира значительно различается. Более 10 млн. тонн зол и топливных шлаков ежегодно используется в США, СССР и ПНР. В то же время наивысший уровень их использования в ПНР - 54,6 % и во Франции - 41,5 %. Степень использования золы и топливного шлака ТЭС в цементной промышленности разных стран сильно различается - начиная от 0,8 % в ЧССР и кончая 80,5 % в Австралии. Разница обусловлена разным уровнем изъятости зол и шлаков с данной точки зрения, а также различными возможностями и потребностями в применении отходов для увеличения сырьевой базы в разных странах.

Ниже подробнее рассмотрим состояние и перспективы применения зол и шлаков твердых топлив в цементной промышленности разных стран мира.

В СССР в 1984 году выход золы и топливных шлаков ТЭС составил 111,0 млн. тонн. Из этого количества 8,2 млн. тонн было использовано при производстве строительных материалов, в том числе в цементной промышленности - 930 тыс. тонн, что составляет 8,3 % от общего количества использованных в народном хозяйстве золы и шлаков. При этом в качестве минеральной добавки ежегодно используется около 200 тыс. тонн золы. На ряде ТЭС взято направление на увеличение объемов емкостей для хранения сухой золы, а также мощности систем ее выгрузки в цистерны, что позволит увеличить объем золы, пригодной для применения в цементной промышленности. В последних постановлениях партии и правительства намечается значительное увеличение объемов использования зол и шлаков в цементной промышленности. К 2000-му году в качестве активной минеральной добавки на 16 цементных заводах будет использовано около 2 млн. тонн золы и шлаков, а в качестве сырьевого компонента - более 3,5 млн. тонн на 20 заводах.

В цементной промышленности США ежегодно применяется 950 тыс. тонн золы, что составляет 6,9 % от общего количества утилизированной в экономике золы, причем половина ее используется в качестве активной минеральной добавки [3]. Общий выход золы и топливных шлаков в США составляет 70,3 млн. тонн.

Во Франции использование в цементной промышленности золы твердых топлив достигло наиболее значительных объемов по сравнению с другими западноевропейскими странами. Из всей используемой золы и шлака в цементной промышленности применяется 46,2 %. Там выпускается 24 вида многокомпонентных и 2 вида двухкомпонентных цементов, в которых одним из компонентов является добавка каменноугольной золы до 20 % [5].

В Великобритании до 1977 года добавку золы разрешали вводить только в состав кладочного цемента. После того как работы по внедрению золы в портландцементное производство были поддержаны Департаментом энергетики и промышленности, стали выпускать портландцемент с добавкой золы [6]. В настоящее время в этих целях ежегодно применяется 150 тыс. тонн золы, что составляет 4,1 % от всей использованной золы.

В Японии в цементной промышленности ежегодно используется около 200 тыс. тонн золы, главным образом в составе сырьевой шихты вместо глинистого компонента, а также в качестве добавки к портландцементу (в среднем объеме 12,7 %).

Из стран СЭВ в Чехословакии, ГДР и Польше выход золы и шлаков составляет 14-18 млн. тонн, в ВНР, НРБ и СРР их выход в 2-3 раза меньше и находится в пределах 5-8 % [7]. Из этих стран в ЧССР использование золы и шлаков ТЭС в цементной промышленности наименьшее и составляет всего лишь 20 тыс. тонн в год (0,8 % от всей используемой золы). Такое положение возникло в связи с наличием большого количества высококачественного доменного шлака, который применяется в качестве минеральной добавки к портландцементу.

В ГДР на производство цемента идет 60 тыс. тонн золы и шлака, что составляет 1,3 % от всей используемой золы.

В цементной промышленности ВНР в настоящее время используется 170 тыс. тонн золы, причем намечается увеличе-

Таблица I

Объемы выхода и использования зол и топливных  
шлаков ТЭС

Страна, год источник	Образование зола и шлака, млн. т	Использование			
		Всего		в т.ч. при производ- стве цемента	
		млн. т	% от выхо- да зола	млн. т	% от исполь- зованной зола
I	2	3	4	5	6
СССР, [2] 1984	111,0	11,23	10,1	0,93	8,3
ПНР, [2] 1980	19,4	10,60	54,6	0,60	5,7
ГДР, [2] 1980	14,2	4,46	31,4	0,06	1,3
ЧССР, [2, 3] 1980	15,5	2,64	17,0	0,02	0,8
НРБ, [2, 3] 1980	8,0	0,16	2,0	0,03	18,8
ВНР, [2, 3] 1980	5,4	0,50	9,2	0,17	34,0
СРР, [2, 3] 1980	7,0	0,75	10,0	0,30	40,0
СФРЮ, [3] 1977	5,0	0,15	2,0	не применяется	
США, [2, 3] 1983	70,3	13,80	20,0	0,95	6,9
Франция, [3,4] 1978	4,8	1,99	41,5	0,92	46,2
Япония, [3] 1981	2,6	0,87	33,5	0,20	23,0
Велико- британия, [3] 1980	14,0	3,64	26,0	0,15	4,1
Австралия, [3] 1978	3,0	0,36	13,3	0,29	80,5
Финляндия, [3] 1977	0,4	0,08	20,0	0,01	12,5

ние этого количества до 250 тыс. тонн к концу 80-х годов. Зола применяется в качестве 10-20%-ной добавки к цементу марки 350 на четырех цементных заводах из семи действующих в настоящее время в стране [3].

В ПНР зола находит широкое применение в народном хозяйстве. Из общего количества образовавшейся золы используется 10,6 млн. тонн в год или 54,6 %, из них 5,7 % в цементной промышленности. В настоящее время зола применяется в основном в качестве активной минеральной добавки к средне- и низкомарочным цементам в количестве 15-20 % от массы цемента. Разработана также технология получения клинкера на основе смеси 80 % известняка и 20 % золы.

В НРБ зола 3-х электростанций добавляется к цементу в количестве 10-40 %.

Из 7,0 млн. собранной в СРР золы в цементной промышленности использовано 750 тыс. тонн.

### Заключение

Таким образом очевидно, что во многих странах серьезное внимание уделяется утилизации отходов энергетики в качестве сырья для цементной промышленности. Однако при несколько ином подходе к проблеме, при котором зола рассматривается не как дешевый остаток, который необходимо каким-то образом использовать, а как эффективное сырье для получения новых цементов со специфическими свойствами, можно просто и экономично повысить эффективность данной отрасли, а также всего народного хозяйства в целом. Для этого нужно, конечно, иметь определенный уровень знаний по свойствам и технологии применения различных зол.

### Л и т е р а т у р а

1. С п и р и н Ю.Л., А л е х и н Ю.А., Г л у ш н е в С.В., К о в а ч Р. Использование зол, шлаков ТЭС и отходов угледобычи и углепереработки в производстве строительных материалов. ВНИИЭСМ, М., 1985.

2. Направление использования золы и шлаков ТЭС в народном хозяйстве. - Проект заключительного отчета. Подтема ПТ-02.3. СССР (рукопись). Оргэнергострой, М., 1984.

3. Kovács R. Verwertung von Flugaschen in der Zementindustrie, Teil II: Gegenwärtige Situation und Erfahrungen. - Tonindustrie - Zeitung, 1982, N 11, S. 803-807.

4. Magel P. Flugasche - Chance und Herausforderung für die deutsche Zementindustrie. - Zement-Kalk-Gips, 1983, N 5, S. 249-253.

5. Poitevin P. Composite Portland cements: French experience and actual practice. - Chemistry and Industry, 1982, N 11.

6. Jackson P. Some observations on the manufacture and use of blended cements. - Chemistry and Industry, 1982, N 6, p. 835-838.

7. Kovács R., Talaber J. State of the utilization of fly-ash for cement production in Eastern-European and some other countries. - Silicates Industriel, 1984, v. 49, N 2, p. 31-34.

H. Joon

Upon the Utilization of Fly-Ashes and  
Slags of Power-Stations in Cement  
Industry of Various Countries

Abstract

The article deals with the data of the utilization of electric-power industry wastes in the production of cement in various countries. More detail observation of using the fly-ashes and slags as a component of raw material and as an additive into Portland cement has been given.

УДК 666.946.2

В.Х. Кикас, Ю.Г. Расс,  
Е.Ф. ХраловичВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА НА  
СВОЙСТВА СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО НАПРЯГАЮЩЕГО ЦЕМЕНТА

В настоящее время в промышленности возрос интерес к ряду цементов со специальными свойствами, в том числе к расширяющимся и напрягающим цементам. Одной из возможностей при производстве названных цементов является использование в качестве расширяющего компонента дешевого промышленного отхода - золы высококальциевого сланца-кукерсита.

В результате выполненных исследований установлено, что зола сланца-кукерсита служит перспективным расширяющим компонентом для производства напрягающих цементов.

Способ использования золы по фракциям [1] дает возможность выбрать необходимую фракцию для изготовления качественных сланцезольных напрягающих цементов (СзНЦ). При этом наилучшие показатели получаются не при использовании фракций, содержащих большие количества  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , а при применении мельчайших фракций летучей золы, содержащих сравнительно мало  $\text{CaO}_{\text{св}}$  [2]. В данной работе использовалась мельчайшая фракция золы сланца-кукерсита, содержащая  $\text{CaO}_{\text{св}}$  8,7 %,  $\text{SO}_3$  9,8 % с удельной поверхностью  $367 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Для изготовления цементов в исследовании применили совместный помол предварительно размолотого клинкера и добавки золы в течение 20 мин. Образцы изготавливали по методике ТУ 21-20-18-80 с использованием растворов состава 1:1 (цемент : нормальный песок) при равной подвижности (расплав конуса 155-165 мм). Определение свободного расширения осуществлялось с использованием образцов с реперами на торцах, а самонапряжения - с помощью кондукторов, изготовленных по ТУ 21-20-18-80. Образцы твердели в воде при температуре  $+20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

В начальные сроки твердения (в возрасте менее I сут.) зола не оказывает положительного действия на ход твердения и набор прочности цементов.

Эффект замедления гидратации связан со снижением концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в жидкой фазе цементно-зольных систем в первые часы твердения, что объясняется хемосорбцией  $\text{Ca}^{2+}$  и накоплением его на поверхности зольных частиц [3].

Этим обусловлены и удлиненные сроки схватывания теста из СзНЦ (рис. I). Вследствие того, что мельчайшая фракция летучей золы сланца-кукерыита содержит 14-17 % гипсового ангидрида в сланце-зольные цементы для регулирования сроков схватывания гипс не добавляют. Исключением являются лишь цементы,

со сравнительно малой добавкой золы (15 %, рис. I). Повышение содержания золы более 40-50 % ведет к сокращению сроков схватывания, что обуславливается увеличением содержания свободной извести и гипсового ангидрида, которые при гидратации связывают воду и уменьшают подвижность цементного теста [4].

Замедленное схватывание СзНЦ дает ему большое преимущество над остальными напрягающими цементами, так как существенным недостатком многих расширяющихся и напрягающих цементов, который затрудняет и ограничивает их применение в строительстве, является именно быстрое схватывание цементного теста. Так, например, водонепроницаемый безусадочный цемент (ВБЦ) имеет начало схватывания не менее I мин, а конец 2-10 мин, водонепроницаемый расширяющийся цемент (ВРЦ) - начало не менее 4 мин, конец не более 10 мин, напрягающий цемент (НЦ) начало 2-5 мин, конец 4-7 мин, гипсоглиноземистый расширяющийся цемент (ГТРЦ) - начало не менее 10-20 мин, конец не более 4 часов. Хотя расширяющиеся и на-

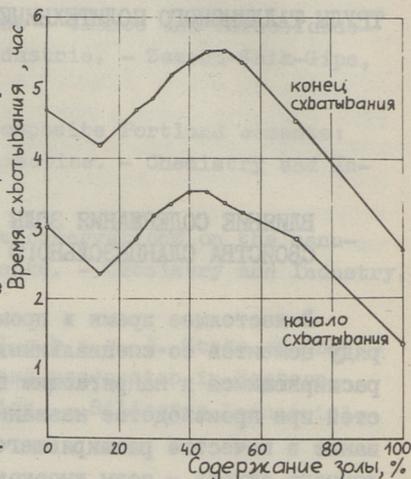


Рис. 1. Зависимость сроков схватывания теста от содержания фракции золы в цементе.

пругающие цементы на основе портландцемента твердеют медленнее, чем на основе глиноземистого цемента [5], тенденцию к быстрому схватыванию имеют все расширяющиеся цементы на основе сульфаломинатного расширения [6]. Объясняется это необходимостью большого количества кристаллизованной воды для образования этtringита [6].

Поскольку расширение цементов на базе сланцевой золы основано, главным образом, на оксидном типе, то необходимое количество воды для образования расширяющихся фаз гораздо меньше, чем при сульфаломинатном расширении. Это одно из положительных свойств всех оксидных расширяющихся цементов [7].

Из-за замедленной гидратации СзЩ, прочность образцов в возрасте 0,5 суток тем ниже, чем больше содержание золы в цементе (рис. 2). Однако уже в возрасте 1 сутки можно наблюдать положительное влияние золы на прочность цементов, а к возрасту 28 суток прочность СзЩ становится выше прочности портландцемента на 20–25 МПа. Максимальные значения прочности в более поздние сроки, вследствие пуццоланового твердения, сдвигаются к цементам с более высоким содержанием золы, что особенно важно при выборе составов СзЩ – увеличиваются возможные пределы оптимального содержания золы в цементах.

Так, максимальную прочность в возрасте 90 суток показывают цементы, содержащие золы 40–50 % (рис. 2).

Положительное влияние золы на прочность сланцевозольных цементов обусловлено, главным образом, снижением водопотребности цемента [1]. Это объясняется тем, что зола, в основном, состоит из частиц шарообразной формы с гладкой стеклян-ной поверхностью, которые увеличивают подвижность раствора.

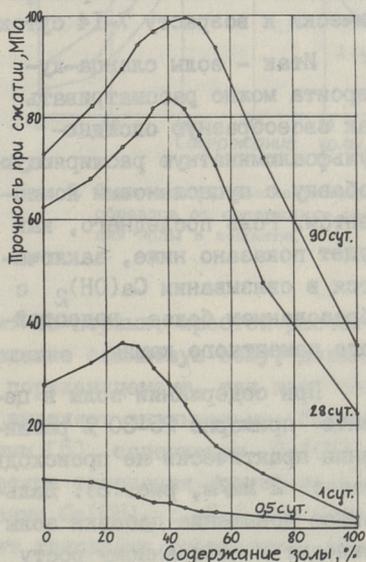


Рис. 2. Зависимость прочности при сжатии образцов от содержания фракции золы в цементе.

Вместе с тем, повышение прочности происходит и за счет благоприятного влияния зольного компонента на гидратацию как всего цемента, так и его клинкерной части [1].

Расширение цементного камня на основе СзПЦ происходит вследствие гашения  $\text{CaO}_{\text{св}}$  и образования этtringита. При этом расширение достигается как за счет влияния каждого из расширяющих агентов в отдельности, так и за счет их взаимодействия. Большое влияние оказывает содержание в золе  $\text{CaO}_{\text{св}}$  и  $\text{CaSO}_4$ , их активность и дисперсность. Из-за сравнительно медленного гашения  $\text{CaO}_{\text{св}}$  и растворения  $\text{CaSO}_4$ , образование расширяющихся фаз происходит постепенно с оптимальной скоростью до полного завершения расширения (заканчивается практически к возрасту 7-14 суток).

Итак - золы сланца-кункерсита можно рассматривать как своеобразную оксидно-сульфоалюминатную расширяющую добавку с пуццолановым компонентом. Роль последнего, как будет показано ниже, заключается в связывании  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с образованием более водостойкого цементного камня.

При содержании золы в цементе примерно 25-30 % расширения практически не происходит (менее 2 мм/м, рис. 3). Дальнейшее повышение добавки золы приводит к постоянному росту расширения цементного камня.

Интересно отметить, что образцы, изготовленные на базе 100 % золы в возрасте 28 суток имели на поверхности лишь сетчатые трещины толщиной 0,1 мм. При содержании золы в цементе 70 % и менее трещин на поверхности образцов обнаружено не было.

Хотя расширение обусловлено гидратацией  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , в твердеющем СзПЦ, как показывает рентгенофазовый анализ, содержится меньше  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , чем в портландцементе (рис. 4).

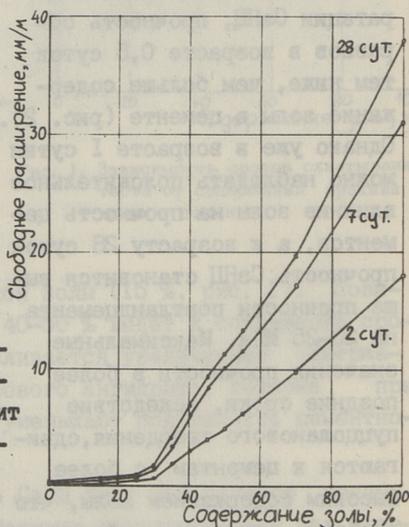


Рис. 3. Зависимость свободного расширения образцов от содержания фракции золы в цементе.

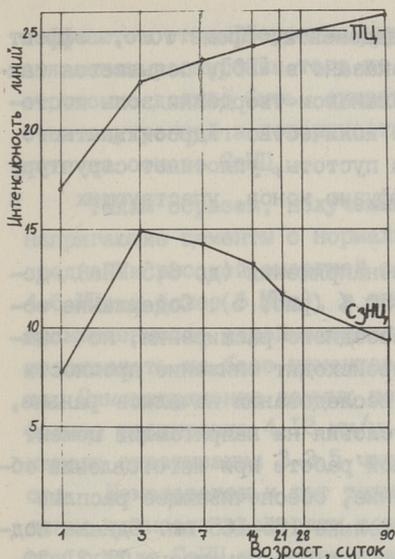


Рис. 4. Изменение интенсивности линий  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (0,123 нм) на рентгенограммах в ходе твердения портландцемента и СзЩЦ с содержанием золы 45 %.

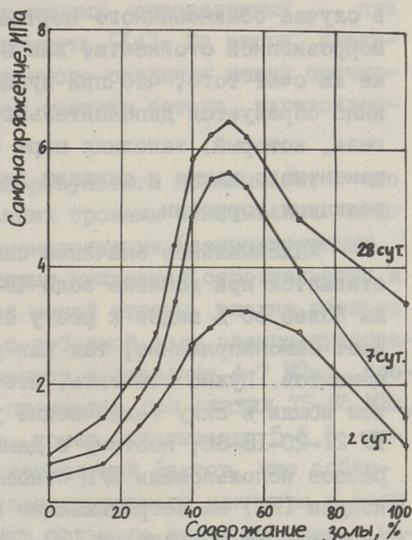


Рис. 5. Зависимость самонапряжения образцов от содержания фракций золы в цементе.

Это объясняется следующим: во-первых, простой расчет показывает, что цементы, содержащие сланцевую золу, должны содержать меньше  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , чем портландцемент, так как сам портландцемент при гидратации выделяет значительно больше  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , чем зола. Так по данным [5], содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в портландцементе через 1-3 месяца твердения достигает 13-20 %, а по данным [8] соотношение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  : С-С-Н в портландцементном камне через 7 лет твердения составляет (30-35) : (70-65); во-вторых, пуццолановое твердение, происходящее при взаимодействии стекловидной фазы золы и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  цемента, уменьшает количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  наибольшее лишь в период, когда происходит гидратация основной части  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , находящегося в золе (гидратация заканчивается в возрасте 10-14 суток гидратации [9]). Но даже в это время гидратированный сланцезольный цемент содержит значительно меньше  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , чем портландцемент.

Из вышесказанного следует, что у сланцезольных цементов опасность к выщелачиванию в несколько раз меньше, чем

в случае обыкновенного портландцемента. Кроме того, эффект коррозионной стойкости, как показано в [10], повышается также за счет того, что при пуццолановом твердении золы постоянно образуется дополнительное количество гидросиликатного геля, который, заполняя поры и пустоты, уплотняет структуру цементного камня и снижает диффузию ионов, участвующих в реакциях коррозии.

Максимальное значение самонапряжения (до 6,5 МПа) достигается при добавке золы 45–50 % (рис. 5). Содержание золы более 50 % ведет к росту свободного расширения, но снижает самонапряжение, так как происходит снижение прочности цементов. Нужно отметить, что исследования начались раньше, чем вошли в силу технические условия на напрягающий цемент ТУ 21–20–18–80, поэтому в данной работе при изготовлении образцов использовали В/Ц отношение, обеспечивающее расплыв конуса (РК) на встряхивающем столике 155–165 мм. Однако подерживая РК в пределах 120–145 (как предусмотрено ТУ 21–20–18–80), В/Ц уменьшается на 0,02–0,03, а величина самонапряжения увеличивается дополнительно на 0,5–1,0 МПа.

По данным В.В. Михайлова и др. [11] все положительные свойства бетонов на напрягающем цементе НЦ в полной мере относятся лишь к внутренней части конструкции, т.е. зоне, обжатой арматурой. Для поверхностного слоя преимущество НЦ выражено в значительно меньшей степени ввиду того, что здесь отсутствует ограничитель деформации расширения. По этой причине промышленность еще не наладила выпуск НЦ-40 (самонапряжение 4–6 МПа), так как при применении этого цемента может возникнуть опасность ослабления поверхностного слоя конструкции. Показано [12, 13], что прочность образцов на напрягающих цементах (НЦ) в условиях связанных деформаций на 20–30 % выше прочности, определенной по образцам, расширяющихся свободно.

Применяя в аналогичных опытах в качестве напрягающего цемента СзНЦ, разница в прочностях составляет лишь 1–3 % (1–6 МПа), причем образцы обладают высоким самонапряжением (рис. 5) и "свободной прочностью" (рис. 2). Это подтверждает изучение поровой структуры затвердевшего СзНЦ с помощью ртутной порометрии. Дифференциальные кривые распределения пористости в случае свободного расширения СзНЦ мало

отличаются от дифференциальных кривых, определенных при связанном расширении того же цемента [14]. Из этого следует, что не должно быть существенного различия между прочностью внутренней и поверхностной частями бетона, изготовленного на основе СзЩ.

Таким образом, полученные результаты показывают, что напрягающие цементы с нормальными сроками схватывания и со средней и высокой энергией самонапряжения (самонапряжение 4–6 МПа и более 6 МПа), в которых нуждается строительство и промышленность стройматериалов нашей страны, вполне реально изготовлять на базе цементов с добавкой золы сланца-кукерсита. Самонапряжение данных цементов составляет 4–7 МПа; свободное расширение 4–12 мм/м, прочность при сжатии 75–85 МПа, начало схватывания 3–3,5 часа, конец схватывания 5–5,5 часов. Немаловажен и тот технологический фактор, что соблюдение точности дозировки портландцементного клинкера и золы при помоле СзЩ не имеет такого большого значения, как например, при дозировке составляющих компонентов трех- или четырехкомпонентных сульфаломинатных напрягающих цементов. Неточность при дозировке золы приводит лишь к некоторому снижению (или повышению) прочности или самонапряжения, но не ведет к полному разрушению цементного камня.

Расширяющего компонента – фракций летучей золы с требуемыми физико-механическими показателями образуется примерно 2,5 млн. тонн в год. Из этого количества в настоящее время в цементной промышленности, в сельском хозяйстве и др. областях используется 1,2 млн. тонн. Остальные 1,3 млн. тонн этого ценного сырья отправляют в золоотвалы.

#### Л и т е р а т у р а

1. К и к а с В.Х. Изучение и применение сланцезольных цементов. Дис... д-ра техн. наук. Таллин, 1973.

2. Р а с с Ю.Г., Т в м а н о к А.Н. Зависимость расширения и самонапряжения твердеющего напрягающего цемента от дисперсности золы. – Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1985, № 602.

3. F a j u n W., G r u t z e k M.W., R o y D.M. The retarding effects of fly ash upon the hydration of cement pastes the first 24 hours. – Cem. and Concr. Res., 1985, N 1, p. 174–184.

4. К и к а в В. Põlevkivituhk-ehitusmaterjalid. Tallinn, 1969.

5. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1979.

6. Мехта П.К., Поливка М. Расширяющиеся цементы. - В кн.: VI Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976.

7. Пащенко А.А., Алексеенко А.Е. Физико-химические основы получения напрягающих цементов на основе оксидов щелочных металлов с регулируемыми сроками схватывания и расширения. - Тр. ВНИИЦемент, 1983, № 77, с 90-95.

8. Grudemo A. Variation with solid-phase concentration of composition, structure and strength of cement pastes of high age. - Cem. and Concr. Res., 1984, 14, N 1, p.123-132.

9. Кикас В.Х., Пиксарв Э.Ю. О гидратации мельчайших фракций летучей золы сланца-кукерсита. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1968, № 272.

10. Frigione G., Sersale R. Gypsum in blastfurnace slag cements. - Amer. Ceram. Soc. Bull., 1983, 62, N 11, p. 1275-1279.

11. Михайлов В.В., Звездин О.А. Влияние дисперсного армирования минеральными волокнами на свойства напрягающего бетона. - В сб. научных трудов НИИЖБ, М.: Стройиздат, 1984.

12. Литвер С.Л., Будагянц Л.И. Напрягающий цемент для самоупрочнения железобетона без тепловой обработки. - Бетон и железобетон, 1968, № 4.

13. Литвер С.Л., Сабеева Н.В. Прочность бетонов на НЦ в условиях свободного проявления и упругого ограничения деформаций расширения. - В кн.: Технология напрягающего цемента и самоупрочненных железобетонных конструкций. М.: Стройиздат, 1975.

14. Расс Ю.Г. Изменения в поровой структуре и фазовом составе при свободном и связанном расширении сланцевольного цемента. См. наст. сб. с. 59.

V. Kikas, J. Rassa, E. Hralovich

The Influence of the Kukersite Oil-Shale Fly-Ash Additive on the Properties of Fly-Ash Self-Strain Cement

Abstract

The article deals with the possibilities of using Kukersite oil-shale fly-ash additive as the expanding component in self-strain cements at an amount up to 40.-50 %. Since the expansion of oil-shale fly-ash self-strain cement is based mainly upon the oxyde-mechanism, the new cement does not have the inferiorities characteristic of sulpho-aluminate self-strain cements (rapid setting and loss of workability, low strength due to big expansion etc.).

Некоторые исследования считают, что гидратация кристаллов вторичного силиката кальция, содержащих в своем составе сульфиды, приводит к образованию трещин. Однако, анализ опыта "Ташкентского" завода показывает, что наличие сульфидов в цементе приводит к более быстрой и с большей силой по сравнению с гипсом, схватыванию и образованию в цементе в результате химической реакции с гидратными ионами, гидратацией при твердении цемента, образуются более крупные зерна. При наличии вторичного сили-



Р.Х. Пунтсо, В.Х. Кикас

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ К ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ  
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА С-3

Эффективность применения суперпластификаторов (СП) зависит от величины пластифицирующего эффекта, влияния СП на гидратацию цемента и прочностные свойства бетона. Данные зависимости могут быть различными и определяются рядом факторов, среди которых одним из основных является вид применяемого цемента, т.е. его вещественный и минералогический состав [1].

В исследованиях показано [2], что адсорбция СП носит избирательный характер. Наибольшей адсорбционной способностью обладают алюминатные составляющие цементного клинкера. Повышение содержания  $C_3A$ , гипса и активной минеральной добавки приводит к увеличению адсорбции СП. Добавка, сорбируясь на  $C_3A$  и гипсе, приводит тем самым к образованию призматических кристаллов этtringита - вместо обычных игловатых кристаллов [3].

Некоторые исследователи считают именно модификацию кристаллов этtringита одной из главных причин, определяющей степень пластификации цементной пасты под влиянием СП [4, 5].

При рассмотрении модифицирующего действия СП на формирование кристаллов этtringита важное место занимают вид источника сульфатной фазы и кинетика образования этtringита. Цементный клинкер завода "Пунане Кунда" содержит повышенное количество щелочных сульфатов. Э.Ю. Пиксарв показал [6], что щелочные сульфаты растворяются в воде быстрее и в большей мере по сравнению с гипсом, поэтому с увеличением их содержания в цементе в результате обменной реакции с гидроксидом кальция, выделяющейся при твердении цемента, образуется больше вторичного гипса. Под влиянием вторичного гип-

са образование этtringита ускоряется, так как этот процесс уже не лимитируется медленным растворением гипса, что может оказаться решающим для водопотребности бетонной смеси, а также для эффективности действия СП, так как при образовании этtringита связывается большое количество воды, необходимой для увеличения подвижности смеси.

В данной работе для выяснения влияния разных минеральных добавок на эффективность действия СП было изготовлено 12 портландцементов (ПЦ) разного состава на основе мало- и высокощелочного клинкера завода "Пунане Кунда", которые имели близкий химико-минералогический состав. В качестве минеральных добавок для варьирования содержания свободной извести ( $\text{CaO}_{\text{св}}$ ), ангидрита и щелочных сульфатов в цементе использовали кроме мельчайшей фракции золы сланца-кукерсита с Прибалтийской ГРЭС буроугольную золу с Назаровской ГРЭС, каменноугольную золу со Шекинской ГРЭС и два доменных шлака из Серовска и Пашии. Химико-минералогический состав использованных клинкеров и минеральных добавок приведен в табл. 1 и 2.

Изготовление цементов проводилось совместным помолом предварительно измельченного клинкера и добавленных компонентов до удельной поверхности  $300 \pm 5 \text{ м}^2/\text{кг}$  при  $\text{SO}_3 = 3,5 \%$ .

В качестве добавки использовали суперпластификатор С-3 в количествах 0,4-1,2 % сухого вещества от массы цемента, который дозировали с водой затворения. Цементные пасты изготавливались по ГОСТу 310.3-76, мелкозернистые бетонные смеси состава 1:3 (цемент : песок карьера "Мяннику") - по ГОСТу 310.4-81.

В результате исследования выяснилось, что эффективность действия СП во многом зависит от содержания щелочных сульфатов в цементном клинкере. В связи с ускорением образования этtringита при повышенном количестве образующегося вторичного гипса водопотребность ПЦ на основе высокощелочного клинкера уменьшается под влиянием СП С-3 на 10 % меньше по сравнению с водопотребностью ПЦ на основе малощелочного клинкера (рис. 1).

Эффективность СП при использовании ПЦ с минеральными добавками главным образом зависит от содержания  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , в меньшей мере от содержания ангидрита и щелочей в минераль-

Т а б л и ц а I

## Химико-минералогический состав использованных клинкеров

Использованный клинкер	Химический состав клинкеров						Минералогический состав клинкеров						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO <sub>сб</sub>	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
К-1	21,60	5,10	3,60	62,50	4,60	0,13	0,37	0,06	0,42	51,00	24,00	7,50	11,00
К-2	21,00	5,20	3,60	61,90	4,70	1,30	1,20	0,10	0,45	52,00	21,00	7,70	11,00

Химический состав использованных минеральных добавок

Вид минеральной добавки	Обозначение	Химический состав - содержание, %								В.Т.Ч. КОКС		
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O		CaOсб	п.п.п.
Мельчайшая фракция летучей золы сланца-кукерсита	3-1	33,00	8,60	5,40	30,60	2,90	10,40	5,60	0,25	6,50	3,62	-
	3-2	33,50	9,31	5,22	32,86	3,92	7,92	4,79	0,27	10,00	2,50	-
	3-3	31,00	8,99	4,04	36,45	3,40	8,95	3,88	0,15	11,30	2,66	-
	3-6	32,06	9,74	4,76	33,71	3,49	9,24	5,10	0,19	8,20	2,84	-
Буругольная зола из электрофильтров Назаровской ГРЭС	3-4	25,40	10,40	18,40	32,20	4,50	6,30	1,00	0,04	3,00	1,87	0,60
	3-5	47,40	35,30	6,60	3,20	0,70	2,70	0,17	0,03	-	0,78	0,78
Каменноугольная зола Щекинской ГРЭС	Ш-1	33,00	14,70	0,50	45,00	4,70	-	-	-	-	-	-
	Ш-2	10,50	47,00	0,90	39,40	1,30	0,80	-	-	-	-	-

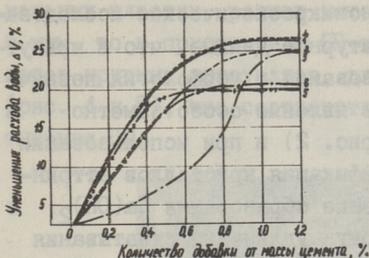
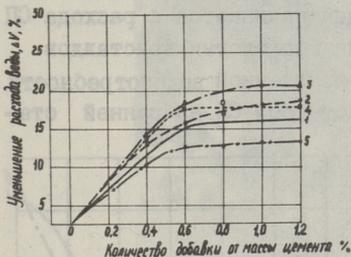


Рис. 1. Влияние добавки С-3 на водопотребность мелкозернистого бетона на основе ПЦ с разными минеральными добавками: К-1 - малощелочный клинкер, К-2 - высокощелочный клинкер.

- 1) Бездобавочный ПЦ, 2) ПЦ с добавкой 25 % сланцевой золы, 3) ПЦ с добавкой 25 % бурогоугольной золы, 4) ПЦ с добавкой 25 % каменноугольной золы, 5) ПЦ с добавкой 25 % серовоскового шлака, 6) ПЦ с добавкой 25 % пашийского шлака.



ной добавке. С увеличением содержания  $\text{CaO}_{\text{св}}$  и щелочей в цементе эффективность СП по уменьшению водопотребности смеси снижается. Этим объясняется увеличенный на 0,2-0,4 % расход СП при использовании цемента на основе малощелочного клинкера с добавкой сланцевой и бурогоугольной золы. В то же время при добавке каменноугольной золы, не содержащей данных соединений, характер изменения водопотребности при изменении содержания СП С-3 не отличается от характерного для ПЦ. Отрицательное влияние доменных шлаков можно объяснить увеличением содержания алюмосодержащих фаз в цементе.

При использовании высокощелочного клинкера, который является характерным для завода "Пунане Кунда", влияние  $\text{CaO}_{\text{св}}$  и щелочей в минеральной добавке нейтрализуется, поскольку в условиях повышенной концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в жидкой фазе цементной пасты соответственно снижается концентрация ионов  $\text{Ca}^{+2}$ . Кроме того, кварцевый песок, который слабо адсорбирует СП, приобретая катион  $\text{Ca}^+$ , становится адсорбционно-активным [7] и может вызвать дополнительный эффект разжижения.

Этим можно объяснить на 4 % большее снижение водопотребности смеси при добавке в цемент сланцевой и бурогоугольной золы (рис. 1).

Рентгенофазовое и электронномикроскопическое исследование показало, подтверждая литературные данные, что в присутствии СП меняется кинетика образования и морфология первичных фаз цементного камня. Данное явление особо заметно в случае малощелочного клинкера (рис. 2) и при использовании ПЦ без минеральных добавок. Модификация кристаллов этtringита, с одной стороны, и замедление образования  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , с другой стороны, приводят к резкому удлинению схватывания ПЦ пасты при расходе СП более 0,6 % (максимально на 3,5 часа, рис. 3). Ускорение схватывания начинается с расхода СП 0,4 % и происходит из-за изменения морфологии кристаллов образующегося  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в условиях пониженной водопотребности пасты. Если в случае цементной пасты без СП на ранней ста-

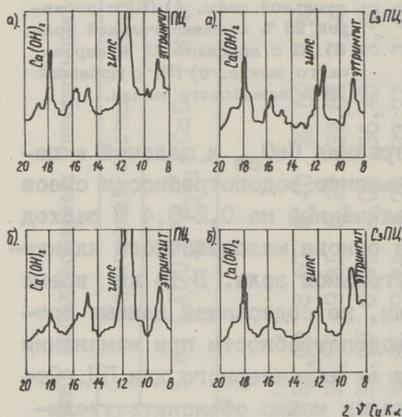


Рис. 2. Гидратация бездобавочного ПЦ (ПЦ) и ПЦ с добавкой 25 % сланцевой золы ( $\text{C}_3\text{ПЦ}$ ) на основе малощелочного клинкера (К-1) к возрасту 2,5 часа: а) без добавки, б) с добавкой С-3 0,4 %.

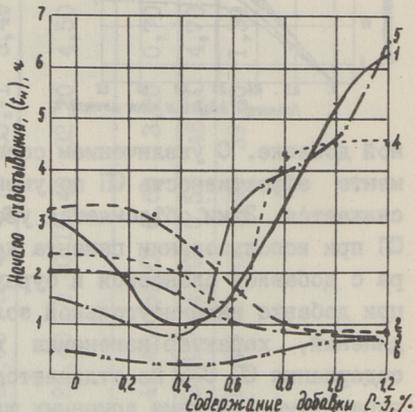


Рис. 3. Влияние добавки С-3 на начало схватывания цементной пасты в зависимости от используемой минеральной добавки в ПЦ-е (малощелочный клинкер К-1): 1) бездобавочный ПЦ, 2) с добавкой 25 % сланцевой золы, 3) с добавкой 25 % бурого угольной золы, 4) с добавкой 25 % каменноугольной золы, 5) с добавкой 25 % серовского шлака, 6) с добавкой 25 % пашийского шлака.

дии гидратации кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  имеют вид тонких гексагональных пластинок, размер которых колеблется в пределах 4 - 6 мкм, то в присутствии СП кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  имеют вид пакетов крупных кристаллов, длина которых превышает 40 мкм (рис. 4 и 5), что соответствует более поздним срокам схватывания ПЦ.



Рис. 4. Гидратация бездобавочного ПЦ на основе малощелочного клинкера к возрасту 2,8 часа, без добавки С-3, кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , СЭМ, 8000 х (клинкер К-1).

В случае высокощелочного ПЦ модифицирующее действие СП выражено слабее, вследствие чего удлинение схватывания ПЦ-пасты не так заметно (рис. 7) и не превышает 1 часа в сравнении с пастой без СП.

У ПЦ с добавками сланцевой и буроугольной золы, вследствие повышения содержания  $\text{CaO}_{\text{СВ}}$ , замедление образования  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в присутствии СП проявляется в меньшей мере (рис. 2, 6).

В связи с этим, а также в результате уменьшения водопотребности и меньшей толщины слоя СП на частицах цемента, схватывание малощелочного ПЦ с добавками сланцевой и буроугольной золы ускоряется в 1,5-2 раза в сравнении с пастой без СП (рис. 3). В случае высокощелочного клинкера, характерного для завода "Пунане Кунда",  $\text{CaO}_{\text{СВ}}$  оказывает мень-



Рис. 5. Гидратация бездобавочного ПЦ на основе малощелочного клинкера к возрасту 2,5 часа, с добавкой 0,4 % С-3, кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , СЭМ, 8000 x (клинкер К-1).

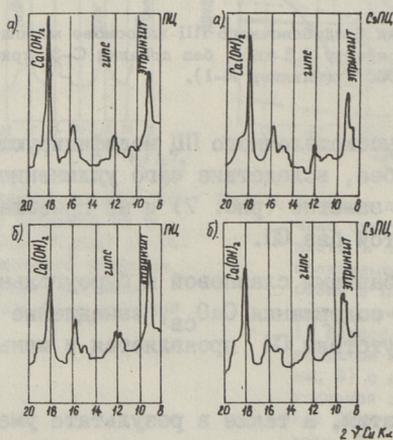


Рис. 6. Гидратация бездобавочного ПЦ (ПЦ) и ПЦ с добавкой 25 % сланцевой золы ( $\text{C}_3\text{ПЦ}$ ) на основе высокощелочного клинкера (К-2) к возрасту 2,5 часа: а) без добавки, б) с добавкой С-3 0,4 %.

шее влияние, но тем не менее схватывание пасты при постоянном расходе  $\text{CII}$  наступает раньше, чем при использовании высокощелочного ПЦ (рис. 7). При добавлении в цемент каменноугольной золы и шлаков, не содержащих  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , характер изменения кинетики схватывания под влиянием  $\text{CII}$  практически не отличается от характерного для ПЦ (рис. 3 и 7).

Разная степень модификации кристаллов этtringита в присутствии  $\text{CII}$  при использовании мало- и высокощелочного клинкера отражается и на прочностных свойствах равноподвижного мелкозернистого бетона.

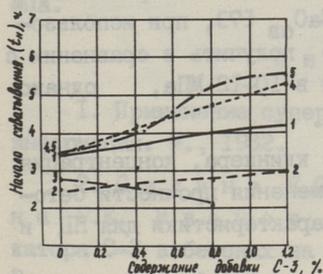


Рис. 7. Влияние добавки С-3 на начало схватывания цементной пасты в зависимости от используемой минеральной добавки в ПЦ (высокощелочный клинкер К-2): 1) бездобавочный ПЦ, 2) с добавкой 25 % сланцевой золы, 3) с добавкой 25 % буроугольной золы, 4) с добавкой 25 % каменноугольной золы, 5) с добавкой 25 % серовского шлака, 6) с добавкой 25 % пашийского шлака.

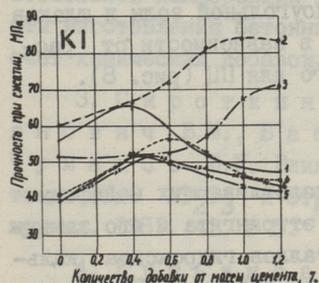
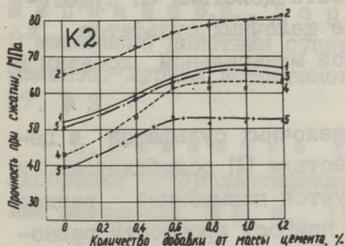


Рис. 8. Влияние добавки С-3 на 28-суточную прочность при сжатии равноподвижного мелкозернистого бетона, твердевшего в нормальных условиях: К-1 — малощелочный клинкер, К-2 — высокощелочный клинкер.



1) бездобавочный ПЦ, 2) ПЦ с добавкой 25 % сланцевой золы, 3) ПЦ с добавкой 25 % буроугольной золы, 4) ПЦ с добавкой 25 % каменноугольной золы, 5) ПЦ с добавкой 25 % серовского шлака, 6) ПЦ с добавкой 25 % пашийского шлака.

Так при использовании малощелочного ПЦ 28-суточная прочность бетона при сжатии нарастает до расхода  $\text{CII}$  0,4 %, после чего резко снижается (рис. 8). Дальнейшему приросту

прочности, очевидно, препятствует перекристаллизация образовавшегося в начале этtringита в более крупные кристаллы, чем нарушается начальный структурный каркас бетона. В случае высокощелочного ПЦ падения прочности до расхода СП 1,2 % не отмечалось. При использовании ПЦ с добавками сланцевой и буроугольной золы, когда модифицирующее действие СП выражено слабее и перекристаллизация кристаллов этtringита происходит, очевидно, в более позднем возрасте, нарушения структурного каркаса бетона не столь значительны.

По вышеуказанным причинам, а также из-за образования комплексных соединений между СП и  $\text{CaO}_{\text{св}}$  [7], при использовании малощелочного клинкера можно получить в сравнении с ПЦ дополнительный прирост прочности в 10–12 МПа, однако при увеличенном на 0,4 % расходе СП.

При применении высокощелочного клинкера, концентрация ионов  $\text{Ca}^{+2}$  понижается, характер изменения прочности бетона от расхода СП не отличается от характеристики для ПЦ и составляет в среднем 15 МПа.

При добавлении в цемент каменноугольной золы и шлаков характер изменения прочности бетона в зависимости от расхода СП не отличается от характерного для ПЦ (рис. 8).

## В ы в о д ы

1. При исследовании причин, обуславливающих модифицирующее действие СП С-3 на кристаллы этtringита и его замедляющее действие на образование кристаллов гидроксида кальция, установлено, что на эффективность действия СП существенное влияние оказывает содержание щелочных сульфатов в цементном клинкере и вид применяемой минеральной добавки в ПЦ.

2. При увеличении содержания щелочных сульфатов в цементном клинкере модифицирующее действие СП ослабляется и для получения равного эффекта требуется повышенный расход СП. Получаемый при этом повышенный прирост прочности равноподвижного бетона обеспечивается за счет меньших структурных повреждений при перекристаллизации образующегося этtringита.

3. Влияние на эффективность СП состава минеральных добавок к цементному клинкеру предопределяется главным образом содержанием в них  $\text{CaO}_{\text{св}}$  и щелочных сульфатов, которые существенно влияют на структурообразование цементной пасты, особенно при использовании малощелочного клинкера.

В связи с этим, при использовании малощелочных ПЦ с добавками сланцевой и буроугольной золы модифицирующее действие СП выражено слабее, замедление образования кристаллов гидроксида кальция не столь существенно и обеспечивается дополнительный прирост прочности в сравнении с ПЦ на 10–12 МПа.

### Л и т е р а т у р а

1. Применение суперпластификаторов в бетоне. Обзорная информация. М., 1982.

2. С и л и н а Е.С., Ф а л и к м а н В.Р., Г ю р и н а Г.Е., И в а н о в Ф.М. Эффективность суперпластификатора С-3 в бетонах на различных цементах. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по повышению качества и эффективности изготовления бетонных и железобетонных конструкций за счет химических добавок. Вильнюс, 1981; М., 1981.

3. С и р о т к и н а И.М., Д о р к и н В.В., Л у к ъ я н о в и ч В.М., Б а б а е в Ш.Т., Ш а п к а й ц В.И., Ч у м а к о в Ю.М. Влияние суперпластификаторов на гидратацию  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и структуру цементного камня.—Коллоидный журнал. 1981. 43. № 5.

4. Л у к ъ я н о в и ч В.Н., Н е с п о в и т а я Т.П., Ш а п к а й ц В.И., Д о р к и н В.В., Ч у м а к о в Ю.М. О механизме действия суперпластификаторов при гидратации цемента.—Журнал Всесоюзного хим. общ. им. Д.И. Менделеева 27. № 3.

5. М а з а з з а Ф., С о с т а У., В а г г и л а А. Адсорбция суперпластификаторов этрингитом. Р.Ж.Х. Силикатные материалы. № 6, М., 1983.

6. П и к с а р в Э.Ю., Н у р м В.Э. Влияние содержания щелочных соединений цемента на изменение pH теста и раствора.—Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 498.

7. К а л а ш н и к о в В.И, О преимущественной роли ионно-электростатического механизма и разжижения минеральных дисперсных композиций. Тезисы докладов 5 республиканской конференции. Долговечность конструкций из автоклавных бетонов. Таллин, 1984.

R. Puntso, V. Kikas

The Influence of the Mineral Additive Used in  
Portland Cement upon the Efficiency of the  
Superplasticizer S-3

Abstract

The efficiency of the influence of the superplasticizer S-3 additive upon the hydration as well as upon the workability and strength of the concrete depends upon the chemical-mineralogical composition of mineral additive used in the composition of cement. More significant influence of free lime, anhydrite and alkali-sulphates can be noted. With the increase of the amount of these compounds in cement the absorption of superplasticizer increases, the setting accelerates and the properties of the concrete improve.

## ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГНОЗА ПРОЧНОСТИ, ВОДОНЕПРОНИЦАЕМОСТИ И МОРОЗОСТОЙКОСТИ СЛАНЦЕЗОЛЬНО-ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Прочность, водонепроницаемость и морозостойкость являются основными нормируемыми показателями бетонов, по которым устанавливаются их марки и классы, и поэтому возможности прогноза этих показателей по характеристикам состава бетона имеют большое практическое значение.

Для выявления взаимосвязей между характеристиками состава и нормируемыми свойствами бетонов были дополнительно проанализированы результаты ранее выполненного исследования [1]. В этом исследовании были применены цементы завода "Пунане Кунда", по своим показателям соответствующие среднему уровню показателей цемента данного завода - сланцезольный портландцемент (СзПЦ) с содержанием  $SO_3$  3,52 %, удельной поверхностью  $348 \text{ м}^2/\text{кг}$  и активностью 50,5 МПа и для сравнения портландцемент с минеральными добавками (ПЦ) с содержанием  $SO_3$  2,41 %, удельной поверхностью  $318 \text{ м}^2/\text{кг}$  и активностью 42,4 МПа.

При изготовлении бетонов использовался известняковый щебень из карьера Падизе, по дробимости соответствующий марке 600, который характеризовался содержанием пластинчатых зерен 10,4 %, пылевидных и глинистых частиц 3,6 % и морозостойкостью 50 циклов. Щебень дозировался по фракциям 10-20 мм - 65 % и 5-10 мм - 35 %. В качестве мелкого заполнителя использовался песок из карьера Мянику с модулем крупности 2,0 и содержанием пылевидных и глинистых частиц 0,9 %.

На основе каждого цемента изготавливалось по II бетонных смесей при расходах цемента от 250 до  $470 \text{ кг/м}^3$  и трех уровнях удобоукладываемости - ОК = 5-6 и I-2 см и Ж =

= 10-17 с. Из бетонных смесей изготавливались кубы со стороной 10 см для определения прочности, призмы размером 7 x 7 x 28 см для определения морозостойкости и цилиндры диаметром и высотой 15 см для определения водонепроницаемости бетонов. Образцы твердели в нормальных условиях и при пропаривании по режиму 2 + 3 + 6 + 2 ч при 65 °С.

Бетонные образцы испытывались на морозостойкость с возраста 28 суток, а на водонепроницаемость - с возраста 180 суток. Морозостойкость оценивалась по снижению динамического модуля упругости на 15 % в сравнении с образцами в эквивалентном возрасте, находящимися в нормальных условиях. Водонепроницаемость бетонов оценивалась по методу "мокрого пятна".

Для выявления взаимосвязей между показателями состава и изучаемыми свойствами бетонов был проведен корреляционный и факторный анализ полученных результатов. Факторные диаграммы позволяют наглядно представить взаимосвязи между рассматриваемыми показателями бетонов. Так, близость точек на факторной диаграмме свидетельствует о сильной положительной корреляционной связи между соответствующими параметрами, а расположение точек на противоположных концах диаграммы - о значительной отрицательной корреляции между параметрами.

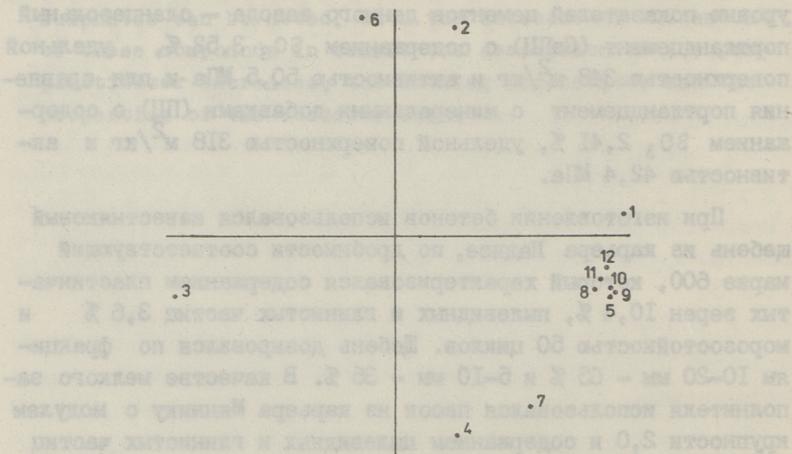


Рис. 1. Факторная диаграмма взаимосвязей состава и свойств СзПЦ-бетонов: 1,2,3,4 - расходы цемента, воды, песка и щебня в бетоне, 5 - Ц/В, 6,7 - удобоукладываемость и плотность бетонной смеси, 8,9,10 - прочности в возрасте 7/1/, 28 и 180 суток, 11,12 - водонепроницаемость и морозостойкость бетона.

Независимые параметры размещаются на взаимно перпендикулярных осях диаграммы.

На рис. 1 приведена факторная диаграмма взаимосвязей между показателями состава и свойств бетонных смесей и бетонов на основе СзПЦ. Она отражает 92 % информации о корреляционных связях между рассматриваемыми показателями. Ввиду значительной концентрации точек, характеризующих свойства бетона, на небольшом участке факторной диаграммы, было осуществлено объединение показателей, полученных на образцах нормального твердения и на пропаренных образцах. Это позволило существенно повысить наглядность факторной диаграммы. Такое объединение оказалось возможным благодаря сильной корреляции между соответствующими свойствами образцов, твердеющих в нормальных условиях и при пропаривании: коэффициент корреляции для прочностных показателей составил  $r = 0,99$ , для водонепроницаемости -  $r = 0,92$  и для морозостойкости -  $r = 0,80$ .

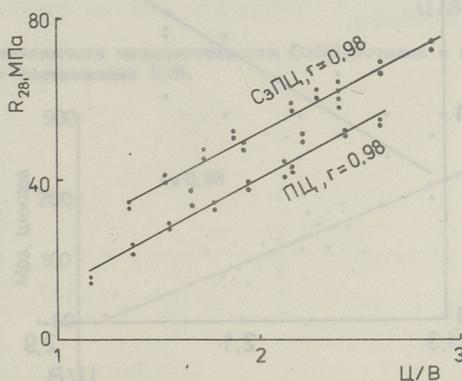


Рис. 2. Зависимости прочности при сжатии СзПЦ- и ПЦ-бетонов в возрасте 28 суток от соотношения Ц/В.

Из приведенной факторной диаграммы видно, что при подборе состава бетона по методу абсолютных объемов показатели состава располагаются вдоль двух независимых осей факторной диаграммы. Расходы цемента и песка имеют между собой сильную отрицательную корреляцию - с увеличением расхода цемента расход песка уменьшается. Расходы воды и щебня также характеризуются обратной зависимостью и располагаются вдоль другой оси факторной диаграммы.



- для водонепроницаемости  $W_{нп} = R_{ц} / 60 \cdot (Ц/В - 0,6)$  с погрешностью  $\pm 0,2$  МПа;

- для морозостойкости  $lg M_{рз} = R_{ц} / 100 \cdot (Ц/В + 2)$  с погрешностью для  $lg M_{рз}$  равной  $\pm 0,1$ .

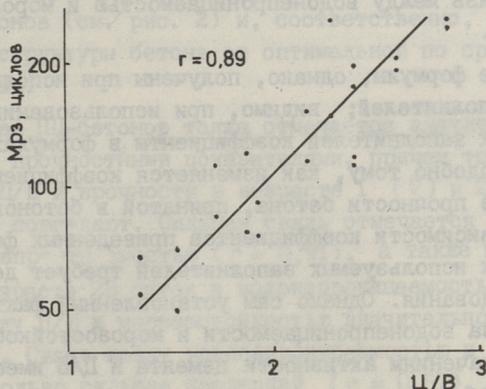


Рис. 4. Зависимость морозостойкости СзПЦ-бетонов в возрасте 28 суток от соотношения Ц/В.

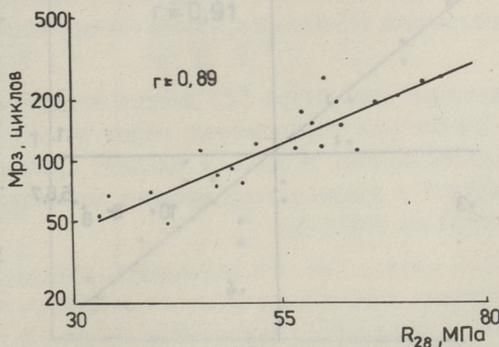


Рис. 5. Взаимосвязь между прочностью при сжатии и морозостойкостью СзПЦ-бетонов.

Ввиду использования логарифмической шкалы для морозостойкости, погрешность последней, выраженная в циклах замораживания и оттаивания, зависит от уровня морозостойкости бетона и составляет при 50 циклах от  $-10$  до  $+13$  циклов и при 200 циклах - от  $-42$  до  $+51$  цикла.

В приведенные формулы для водонепроницаемости и морозостойкости СзПЦ-бетона введена активность цемента  $R_{ц}$ , как

общепризнанный показатель, характеризующий качество используемого цемента. Это оправдывается также наличием сильных корреляционных связей между прочностью бетона в возрасте 28 суток и водонепроницаемостью ( $r = 0,87$ ) и прочностью и морозостойкостью ( $r = 0,89$ , см. рис. 5). Отмечается также сильная связь между водонепроницаемостью и морозостойкостью ( $r = 0,83$ ).

Данные формулы, однако, получены при использовании конкретных заполнителей; видимо, при использовании в СзПЦ-бетоне других заполнителей коэффициенты в формулах могут изменяться подобно тому, как изменяется коэффициент в расчетной формуле прочности бетона, принятой в бетоневедении. Выявление зависимости коэффициентов приведенных формул от характеристик используемых заполнителей требует дополнительного исследования. Однако сам установленный факт возможности прогноза водонепроницаемости и морозостойкости СзПЦ-бетонов по значениям активности цемента и Ц/В имеет большое практическое значение.

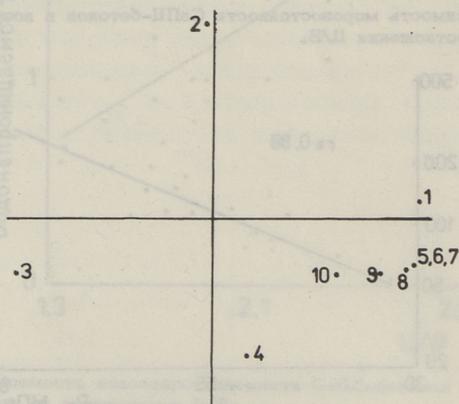


Рис. 6. Факторная диаграмма взаимосвязей состава и свойств ПЦ-бетонов: 1,2,3,4 - расходы цемента, воды, песка и щебня в бетоне, 5 - Ц/В, 6,7,8 - прочности в возрасте 7/1/, 28 и 180 суток, 9,10 - водонепроницаемость и морозостойкость бетона.

Для сравнения свойств бетонов на основе СзПЦ и ПЦ на рис. 6 приведена факторная диаграмма взаимосвязей состава и свойств ПЦ-бетонов. В этом случае, в общем, сила связи между рассматриваемыми показателями уменьшается, в связи с чем факторная диаграмма представляется лишь 83 % информа-

ции о корреляционных связях, несмотря на то, что из рассмотрения были исключены показатели свойств бетонной смеси.

Общее ухудшение взаимосвязи между нормируемыми свойствами при переходе от СзЩ- к Щ-бетонам, наблюдаемое на факторных диаграммах, может быть объяснено меньшей прочностью Щ-бетонов (см. рис. 2) и, соответственно, большими отклонениями структуры бетона от оптимальной по сравнению с СзЩ-бетонами.

В случае Щ-бетонов также отмечается значительная связь между Ц/В и прочностными показателями, причем точки, характеризующие Ц/В и прочности в возрасте I (7) и 28 суток, практически совпадают. Сильная связь отмечается также между Ц/В и водонепроницаемостью ( $r = 0,91$ ), а также между прочностью в возрасте 28 суток и водонепроницаемостью ( $r = 0,90$ ), а связь между Ц/В и морозостойкостью значительно слабее ( $r = 0,58$ ). Связь между водонепроницаемостью и морозостойкостью несколько сильнее последней ( $r = 0,67$ ).

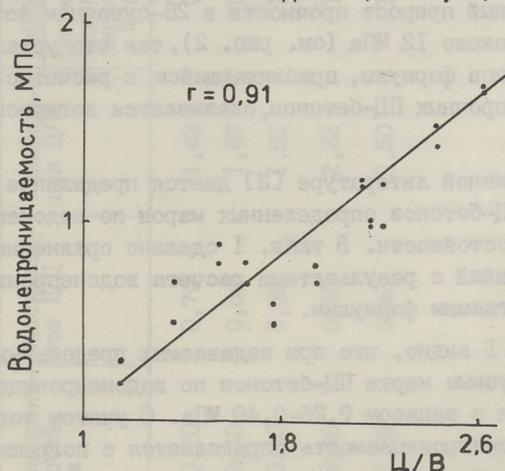


Рис. 7. Зависимость водонепроницаемости Щ-бетонов в возрасте 180 суток от соотношения Ц/В.

Корреляционные графики, характеризующие зависимости прочности и водонепроницаемости Щ-бетонов от показателя Ц/В приведены на рис. 2 и 7. Эти зависимости описываются следующими формулами: для прочности  $R_8 = 0,64 R_u$  (Ц/В - 0,5) с погрешностью  $\pm 2,5$  МПа и для водонепроницаемости  $В_{np} = R_u / 40 \cdot (Ц/В - 1)$  с погрешностью  $\pm 0,2$  МПа.

Прогноз морозостойкости ПЦ-бетона по значению Ц/В, ввиду невысокой корреляции между этими показателями, оказывается неэффективным — погрешность получаемого расчетным путем результата составляет до 75 % от искомого значения.

Обращает на себя внимание практическое совпадение полученной в данном исследовании формулы прочности для ПЦ-бетона с общеизвестной расчетной формулой, принятой в бетоноведении. Это свидетельствует о достаточной надежности и других формул, полученных в данной работе.

Интересен также тот факт, что полученная для СзПЦ-бетонов формула прочности по своим коэффициентам занимает промежуточное положение между найденной формулой для ПЦ-бетонов и общеизвестной формулой для высокопрочных ПЦ-бетонов  $R_{\delta} = (0,40 \pm 0,03) R_{ц} (Ц/В + 0,5)$ . Сложение коэффициентов в этих формулах дает формулу для СзПЦ-бетонов. И по существу, наличие в составе СзПЦ зольного компонента, понижая водопотребность цемента, обеспечивает при тех же значениях Ц/В существенный прирост прочности в 28-суточном возрасте, составляющий около 12 МПа (см. рис. 2), так что установление для СзПЦ-бетонов формулы, приближающейся к расчетной формуле для высокопрочных ПЦ-бетонов, оказывается логически обоснованным.

В нормативной литературе [2] даются предельные значения В/Ц для ПЦ-бетонов определенных марок по водонепроницаемости и морозостойкости. В табл. I сделано сравнение нормативных требований с результатами расчета водонепроницаемости по предлагаемым формулам.

Из табл. I видно, что при задаваемых предельных значениях В/Ц требуемые марки ПЦ-бетонов по водонепроницаемости обеспечиваются с запасом 0,26–0,49 МПа. С учетом того, что расчетная водонепроницаемость определяется с погрешностью  $\pm 0,2$  МПа, такой запас оказывается разумным, за исключением лишь марки по водонепроницаемости ВВ, для которой запас по водонепроницаемости в 0,49 МПа явно является завышенным.

Из сравнения данных по водонепроницаемости СзПЦ- и ПЦ-бетонов вытекает, что СзПЦ-бетоны обладают более высокой водонепроницаемостью и при том же значении В/Ц дают водонепроницаемость на I марку выше требуемой. Это свидетельствует об улучшении структуры бетона при использовании СзПЦ- взамен ПЦ-бетонов.

## Т а б л и ц а I

Сравнение нормативных требований с результатами расчета водонепроницаемости по предлагаемым формулам

Марки по водонепроницаемости	Водонепроницаемость, МПа	Максимальное В/Ц	Минимальное Ц/В	СзЩ-бетоны		Щ-бетоны	
				расчетная водонепроницаемость, МПа	запас по водонепроницаемости, МПа	расчетная водонепроницаемость, МПа	запас по водонепроницаемости, МПа
B2	0,20	0,70	1,43	0,72	0,52	0,46	0,26
B4	0,40	0,60	1,67	0,90	0,50	0,71	0,31
B6	0,60	0,55	1,82	1,03	0,43	0,87	0,27
B8	0,80	0,45	2,22	1,36	0,56	1,29	0,49
B12	1,20	0,40	2,50	1,60	0,40	1,59	0,39

В табл. 2 сделано сравнение нормативных требований с результатами расчета морозостойкости СзЩ-бетона по предлагаемой формуле.

Т а б л и ц а 2

Сравнение нормативных требований с результатами расчета морозостойкости СзЩ-бетонов по предлагаемой формуле

Марка по морозостойкости	Морозостойкость, циклов	Максимальное В/Ц	Минимальное Ц/В	Расчетная морозостойкость, циклов
Мрз 100	100	0,60	1,67	71
Мрз 200	200	0,55	1,82	85
Рпз 300	300	0,50	2,00	105
Мрз 400	400	0,45	2,22	135
Мрз 500	500	0,40	2,50	187

Из табл. 2 видно, что при задаваемых предельных значениях В/Ц требуемые марки СзЩ-бетонов по морозостойкости не обеспечиваются и для получения бетонов с маркой выше чем Мрз 200 необходимо не только снижение величины В/Ц, но и применение воздухововлекающих добавок, позволяющих существенно повысить морозостойкость бетонов. Это тем более необходимо в случае Щ-бетонов, у которых в рассматриваемом диапазоне изменения Ц/В с 1,67 до 2,50 значения морозостойкости были ниже - в пределах от I6 до II6 циклов.

#### Выводы

1. С учетом значительной корреляции между показателем Ц/В и основными нормируемыми свойствами сланцезольно-портландцементных бетонов ( $r = 0,88-0,99$ ), для прогноза этих свойств предлагаются следующие формулы:

- а) для прочности  $R_{\Gamma} = 0,52 R_{\text{ц}} \text{ Ц/В}$ ;
- б) для водонепроницаемости  $В_{\text{нп}} = R_{\text{ц}}/60 \cdot (\text{Ц/В} - 0,6)$ ;
- в) для морозостойкости  $\lg \text{Мрз} = R_{\text{ц}}/100 \cdot (\text{Ц/В} + 2)$ .

2. Для прогноза водонепроницаемости портландцементного бетона предлагается следующая формула:

$$В_{\text{нп}} = R_{\text{ц}}/40 \cdot (\text{Ц/В} - 1).$$

Прогноз морозостойкости портландцементного бетона по значению Ц/В оказался неэффективным.

3. Данные формулы получены при использовании в бетоне местных заполнителей. Для других заполнителей в коэффициенты формул, по-видимому, необходимо введение поправок.

## Л и т е р а т у р а

1. К и к а с В.Х., Х а й н А.А., Г р а б к о С.И. Исследование взаимосвязи между прочностью и водонепроницаемостью бетонов на местных материалах при выборе оптимальных добавок. Отчет НИР Таллинского политехнического института (рукопись), 1977.

2. Руководство по подбору составов тяжелого бетона. М.: Стройиздат, 1979.

S. Grabko, A. Hain

The Opportunities for Prediction of the Compression Strength, Watertightness and Frost Resistance of Oil-shale Fly-ash Portland Cement Concretes

Abstract

The article examines the correlations between composition and properties of concretes made on the basis of Portland cement and oil-shale fly-ash Portland cement.

Taking into consideration the strong correlation between cement/water ratio and the main properties of oil-shale fly-ash Portland cement concrete, the following formulae are offered for predicting

- compression strength  $R = 0.52 R_c \frac{C}{W}$ ;

- watertightness  $wt = \frac{R_c}{60} \left( \frac{C}{W_R} - 0.6 \right)$ ;

- frost resistance  $lg fr = \frac{R_c}{100} \left( \frac{C}{W} + 2 \right)$ .

Watertightness of Portland cement concrete can be predicted by the formula

$$wt = \frac{R_c}{40} \left( \frac{C}{W} - 1 \right).$$

АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРОВОЙ  
СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТИ СЛАНЦЕЗОЛЬНО-  
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Ввиду существенного различия в свойствах бетонов на основе сланцезольного портландцемента (СзПЦ) и портландцемента (ПЦ), в настоящем исследовании была поставлена задача выявить различия в поровой структуре таких бетонов и оценить влияние технологических факторов на ее формирование.

В исследовании были применены СзПЦ марки 500 и ПЦ марки 400 цементного завода "Пунане Кунда". В качестве заполнителей в бетонных смесях использовались гранитный щебень фракции 5-20 мм и песок из карьера Мяннику с модулем крупности 2,0.

При изготовлении бетонных смесей расход цемента принимался равным 250 и 400 кг/м<sup>3</sup>, а расход воды - 180 и 205 л/м<sup>3</sup> при использовании ПЦ и 155 и 180 л/м<sup>3</sup> при использовании СзПЦ, что связано с пониженной водопотребностью последнего. Удобоукладываемость бетонных смесей составляла Ж = 10-17 с и ОК = 5-7 см. Таким образом, имелась возможность сравнения пористой структуры и прочности СзПЦ- и ПЦ-бетонов как при равном Ц/В, так и при равной удобоукладываемости смесей.

Для оценки параметров поровой структуры бетонов изготавливались образцы - кубы со стороной 7 см, а для определения прочности при сжатии - кубы со стороной 10 см. Часть образцов твердела при нормальных условиях, а часть пропаривалась по режиму 2+3+6+2 ч при 85 °С. Прочность образцов и параметры структуры у образцов нормального твердения определялись в возрасте 7 и 28 суток, а у пропаренных образцов - в возрасте 1 и 28 суток. Оценка параметров поровой структуры бетонов производилась по ГОСТ 12730.4-78.

Полученные в исследовании результаты определения параметров структуры и свойств СзПЦ- и ПЦ-бетонов приводятся в табл. 1 и 2.

Для оценки взаимосвязей между параметрами поровой структуры и свойствами СзПЦ-бетонов при совместном рассмотрении данных, полученных при разных температурах твердения и в разном возрасте, был проведен корреляционный и факторный анализ результатов. Результаты факторного анализа представлены на факторной диаграмме (рис. 1) Диаграмма отражает 81,1 % информации о корреляционных связях между рассматриваемыми параметрами.

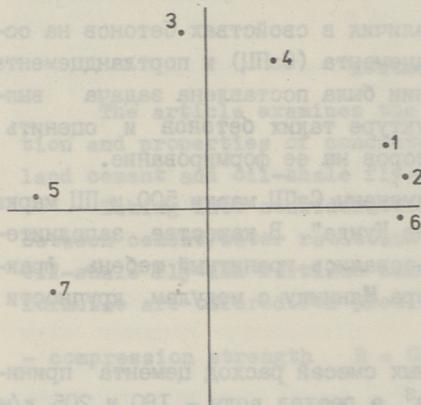


Рис. 1.

Факторная диаграмма взаимосвязей показателей пористой структуры и свойств СзПЦ-бетонов: 1,2 - общая и открытая пористость, 3,4 - показатели среднего размера и однородности открытых пор, 5 - условно-замкнутая пористость, 6,7 - влажность и прочность бетона.

По приведенной факторной диаграмме можно отметить, что показатели однородности и среднего размера открытых пор практически независимы от других параметров пористой структуры и в определенной мере связаны между собой ( $r = 0,56$ ). С увеличением среднего размера открытых пор имеется тенденция к повышению однородности их размеров. В то же время между показателями общей и открытой пористости как СзПЦ-бетонов, так и ПЦ-бетонов наблюдается сильная положительная взаимосвязь (см. рис. 2), а между содержанием открытых и условно замкнутых пор - сильная отрицательная взаимосвязь (см. рис. 3).

Влажность бетона в значительной степени определяется содержанием открытых пор в бетоне - с увеличением их содержания влажность возрастает. Прочность бетона находится в обратной зависимости от пористости бетона ( $r = -0,90$ ), поэтому в оп-

Т а б л и ц а I

Результаты определения показателя структуры и свойств СзЩ-бетонов

№ смеси	Ц кг/м <sup>3</sup>	В л/м <sup>3</sup>	Удобноукладываемость	Температура твердения, °С	Возраст, суток	Общая пористость, %	Открытые поры, %	Показат. среднего размера пор, λ	Показат. однородности пор, α	Условно замкнутые поры	Влажность, %	Прочность, МПа
1	400	180	7 см	85	1	12,7	11,5	1,78	0,48	1,1	3,85	35,5
					28	12,2	10,6	0,91	0,47	1,6	3,70	51,6
					7	13,1	12,7	1,65	0,49	0,4	4,93	37,0
2	250	180	5 см	85	28	12,5	11,1	0,78	0,60	1,4	4,17	49,2
					1	14,4	12,2	2,09	0,48	2,2	4,11	16,2
					28	13,8	11,3	1,05	0,46	2,5	3,40	26,2
3	400	155	15 с	85	7	13,8	12,6	3,98	0,62	1,2	4,46	15,6
					28	12,6	11,3	3,28	0,51	1,3	3,11	22,8
					1	11,1	8,0	1,77	0,50	3,1	2,63	50,6
4	250	155	17 с	85	28	10,0	5,4	1,91	0,51	4,6	1,86	48,6
					7	11,3	9,1	1,88	0,47	2,2	3,30	43,4
					28	9,7	6,2	1,93	0,39	3,5	2,13	61,2
4	250	155	17 с	85	1	13,0	10,0	1,83	0,49	3,0	3,18	22,2
					28	11,3	8,5	1,65	0,47	5,0	2,60	28,8
					7	13,1	10,7	4,02	0,60	2,4	3,29	21,0
4	250	155	17 с	20	28	12,6	9,6	3,92	0,57	3,1	2,72	31,9

Т а б л и ц а 2

Результаты определения показателей структуры и свойств ПЦ-бетонов

№ смеси	Ц кг/м <sup>3</sup>	В Уклоды- взаємность л/м <sup>3</sup>	Темпера- тура тверде- ния °С	Возраст, суток	Общая пори- стость, %	Открытые поры, %	Показат. среднего размера пор, λ	Показат. однородн. пор, α	Условно замкну- тые поры	Влажность, %	Прочность МПа
5	400	180	10 с	1	11,9	7,7	1,82	0,39	4,2	2,42	32,2
				28	12,9	9,8	1,12	0,52	3,1	1,98	48,1
				7	14,2	11,8	1,61	0,63	2,4	4,17	37,4
6	250	180	15 с	28	12,9	9,9	2,62	0,61	3,0	2,98	48,9
				1	13,7	10,9	3,62	0,60	2,8	4,03	16,2
				28	14,1	11,8	3,29	0,56	2,4	1,63	25,3
7	400	205	7 см	7	13,9	12,0	15,72	0,39	1,7	2,45	14,2
				28	14,5	12,5	15,32	0,40	2,0	2,26	21,4
				1	14,6	13,7	2,20	0,60	0,8	5,59	21,1
8	250	205	6 см	28	14,8	14,0	1,40	0,59	0,8	3,29	31,2
				7	16,0	15,3	2,99	0,63	0,7	5,86	24,0
				28	17,0	16,8	1,90	0,65	0,2	5,44	27,4
8	250	205	6 см	1	15,9	14,1	4,64	0,70	1,8	6,07	9,3
				28	16,4	15,1	3,58	0,63	1,3	2,66	17,8
				7	17,5	15,5	7,92	0,52	2,0	5,48	11,9
				28	17,8	16,2	4,19	0,59	1,6	4,18	15,9

ределенной мере положительно связана с содержанием условно-замкнутых пор в бетоне.

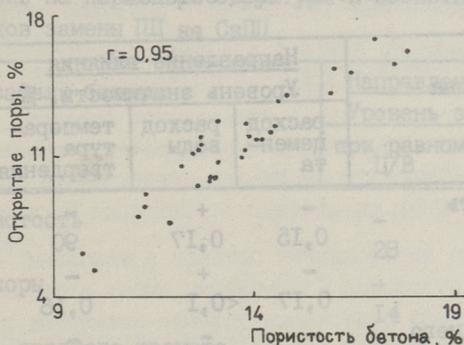


Рис. 2. Взаимосвязь между общей и открытой пористостью ПЦ- и СзПЦ-бетонов.

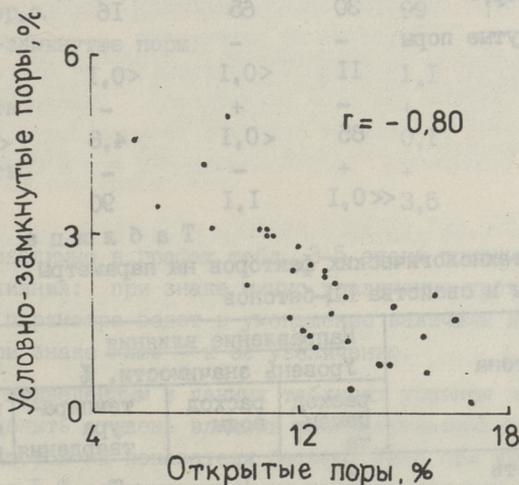


Рис. 3. Взаимосвязь между содержанием открытых и условно-замкнутых пор в ПЦ- и СзПЦ-бетонах.

Выявление влияния технологических факторов на параметры поровой структуры и свойств СзПЦ- и ПЦ-бетонов осуществлялось статистическим методом сравнения средних в коррелированных выборках [1]. Результаты соответствующего анализа для СзПЦ-бетонов приведены в табл. 3, а для ПЦ-бетонов - в табл. 4.

Оценка влияния вида использованного цемента на показатели поровой структуры и свойства бетонов при равном Ц/В и равной подвижности смесей приводится в табл. 5.

Т а б л и ц а 3

Влияние технологических факторов на параметры структуры и свойства СзЩ-бетонов

Показатели бетона	Направление влияния			
	Уровень значимости, %			
	расход цемен- та	расход воды	темпера- тура твердения	время тверде- ния
Общая пористость	-	+	-	-
	0,15	0,17	90	0,10
Открытые поры	-	+	-	-
	0,17	<0,1	0,16	<0,1
Показатель среднего размера откр. пор, $\lambda$	-	-	-	-
	2,2	4,7	3,5	3,0
Показатель однород- ности откр. пор, $\alpha$	-	+	-	-
	30	65	16	42
Условно-замкнутые поры	-	-	+	+
	11	<0,1	<0,1	0,52
Влажность	-	+	-	-
	85	<0,1	4,8	<0,1
Прочность	+	-	-	+
	<<0,1	1,1	90	0,28

Т а б л и ц а 4

Влияние технологических факторов на параметры структуры и свойства Щ-бетонов

Показатели бетона	Направление влияния			
	Уровень значимости, %			
	расход цемен- та	расход воды	темпера- тура твердения	время тверде- ния
Общая пористость	-	+	-	+
	0,46	<0,1	0,7	24
Открытые поры	-	+	-	+
	5,0	<0,1	0,91	16
Показатель среднего размера откр. пор, $\lambda$	-	-	-	-
	2,0	28	7,0	10
Показатель однородно- сти откр. пор, $\alpha$	+	+	+	+
	60	0,53	70	65
Условно-замкнутые поры	-	-	+	-
	90	0,95	11	22
Влажность	+	+	-	-
	30	<0,1	19	0,9
Прочность	+	-	+	+
	<0,1	0,21	99	<0,1

Т а б л и ц а 5

Влияние на параметры структуры и свойства  
бетонов замены ПЦ на СзЩ

Показатели бетона	Направление влияния	
	Уровень значимости, %	
	при равном Ц/В	при равной подвижности
Общая пористость	-	-
	28	< 0,1
Открытые поры	+	-
	14	< 0,1
Показатель среднего размера откр. пор, λ	-	-
	7	I,8
Показатель однородности откр. пор, α	+	-
	99	II
Условно-замкнутые поры	-	+
	1,1	5,3
Влажность	+	-
	0,1	7,0
Прочность	+	+
	3,5	< 0,1

Приводимые в графах табл. 3-5 знаки показывают направление влияния: при знаке минус увеличение уровня технологического параметра ведет к уменьшению величины показателя бетона, при знаке плюс - к ее увеличению.

По приведенным в данных таблицах уровням значимости можно оценить степень влияния рассматриваемых технологических факторов на показатели бетона. Так, при уровне значимости более 5 % влияние четко не проявляется или вообще отсутствует, при уровне значимости 1-5 % влияние проявляется достаточно четко, при уровне значимости 0,1-1 % влияние сильное и при уровне значимости 0,1 % - очень сильное.

На основе анализа приведенных в табл. 3-5 результатов можно заключить следующее.

При увеличении расхода цемента как общая, так и открытая пористость бетонов понижается и уменьшается средний размер открытых пор. При увеличении же расхода воды общая и открытая пористость бетонов возрастает, а содержание условно-

замкнутых пор понижается. Одновременно у СзПЦ-бетона отмечается уменьшение среднего размера открытых пор, а в случае ПЦ-бетонов - увеличение однородности размеров открытых пор.

При изготовлении бетонов в условиях равной подвижности смесей СзПЦ-бетоны отличаются от ПЦ-бетонов пониженной общей и открытой пористостью и уменьшенным средним размером открытых пор. Эти изменения в структуре и определяют повышенные прочностные и стойкостные показатели СзПЦ-бетонов в сравнении с ПЦ-бетонами.

В случае же изготовления бетонов в условиях равного цементоводного отношения СзПЦ-бетоны имеют в сравнении с ПЦ-бетонами пониженное содержание условно-замкнутых пор. В других структурных параметрах существенной разницы не обнаруживается.

При переходе от нормального твердения к пропариванию общая пористость СзПЦ-бетона не изменяется, в то время как пористость ПЦ-бетона уменьшается. Содержание же открытых пор в обоих видах бетона при этом уменьшается. Одновременно четко проявляется уменьшение среднего размера открытых пор и увеличение содержания условно-замкнутых пор в СзПЦ-бетоне.

При увеличении длительности твердения в исследованный период обнаруживается четкое снижение общей и открытой пористости СзПЦ-бетонов. В случае ПЦ-бетонов такая четкая зависимость не прослеживается. С увеличением длительности твердения у СзПЦ-бетонов отмечается также уменьшение среднего размера открытых пор.

Влажность как СзПЦ-, так и ПЦ-бетона в значительной степени зависит от принятого расхода воды в бетонной смеси, а также от длительности твердения. С увеличением времени твердения влажность бетонов в результате протекающих процессов гидратации цемента понижается.

В случае СзПЦ-бетонов достаточно четко выявляется также зависимость влажности бетона от условий твердения - пропаренные бетоны имеют более низкую влажность в сравнении с бетонами нормального твердения. Влажность бетонов при переходе от использования ПЦ на СзПЦ без изменения соотношения Ц/В возрастает, что легко объяснимо пониженной водопотребностью СзПЦ и увеличением содержания "лишней" воды в бетоне.

Прочность бетона, как это и следует из известных в бетоноведении закономерностей, сильно зависит от расходов цемента и воды в бетоне, а также от времени твердения. В то же время переход от нормального твердения к пропариванию не оказывает заметного влияния на достигаемый уровень прочности.

Бетоны на основе СзЩ обладают в сравнении с Щ-бетонами повышенной прочностью при их изготовлении не только в условиях равной подвижности смесей, но и при одинаковых значениях Ц/В.

#### Выводы

1. При изготовлении бетонов в условиях равной подвижности смесей сланцезольно-портландцементные бетоны отличаются от портландцементных бетонов пониженной общей и открытой пористостью и уменьшенным средним размером открытых пор.

2. При переходе от нормального твердения к пропариванию общая пористость сланцезольно-портландцементных бетонов практически не изменяется, однако содержание открытых пор и их средний размер уменьшаются, а содержание условно-замкнутых пор возрастает.

3. При увеличении расхода цемента как общая, так и открытая пористость бетонов понижаются и уменьшается средний размер открытых пор. С увеличением расхода воды содержание открытых пор в сланцезольно-портландцементных бетонах возрастает, однако средний размер открытых пор при этом уменьшается.

4. Бетоны на основе сланцезольного портландцемента обладают в сравнении с портландцементными бетонами повышенной прочностью как в условиях равной подвижности смесей, так и при одинаковых значениях Ц/В, когда увеличивается содержание "лишней" воды в бетоне на сланцезольном портландцементе. Переход от нормального твердения к пропариванию не оказывает существенного влияния на достигнутый уровень прочности.

#### Л и т е р а т у р а

1. Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Методы обработки данных. М.: Мир, 1980.

S. Grabko

Analysis of the Particularities in the Forming of  
Porosity and Compression Strength of Oil-shale  
Fly-ash Portland Cement Concretes

Abstract

The article deals with the influence of technological factors, such as cement and water content in concrete, hardening conditions, concrete's age and the kind of cement on the pore's parameters, humidity and strength of concretes.

It is showed that when concretes are made with the same level of workability, oil-shale fly-ash Portland cement concretes as compared with Portland cement concretes have lower total and open porosity and smaller mean size of the open pores. Hydrothermally cured oil-shale fly-ash Portland cement concrete as compared with concrete hardened in normal conditions has the same total porosity, but the open pores content and their main size become smaller.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ БЕТОНОВ НА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ  
СЛАНЦЕЗОЛЬНЫХ ЦЕМЕНТАХ

В цементной промышленности наиболее трудоемким и дорогостоящим процессом является производство клинкера, в связи с чем одним из эффективных путей увеличения производства цемента является снижение содержания клинкера в цементе за счет использования зол сланца-кукерсита, обладающих вяжущими свойствами. Однако излишнее увеличение содержания золы в цементе приводит к чрезмерному расширению. С другой стороны, известно, что крупные зерна клинкера размером более 50-60 мкм гидратируются очень медленно и являются, по существу, нежелательной составляющей цемента. Исходя из вышеизложенного, значительную часть крупных частичек клинкера можно заменить без большого ущерба для его качества примерно такими же по размерам зернами малоактивного, но прочного вещества. Введение инертного материала должно несколько замедлить твердение цемента и снизить его прочность, но вместе с тем частицы микронаполнителя принимают определенное участие в формировании структуры цементного камня. Они раздвигают зерна гидратирующегося цемента, содействуя этим ускорению процессов гидратации, создают поверхность, на которой могут располагаться гидратные новообразования, и способствуют росту кристаллов гидратных соединений и их уплотнению.

В проблемной лаборатории строительных материалов Таллинского политехнического института разработан ряд составов трехкомпонентных сланцезольных цементов с микронаполнителями [1, 2]. При низком содержании клинкера оптимальным является следующий состав цемента: 25-35 % портландцементного клинкера, 30-40 % фракций летучей золы сланца-кукерсита и 30-40 % кварцевого песка. При высоком содержании клинкера - 45-55 % оптимальной является добавка летучей золы сланца-кукерсита в количестве 25-35 % и кварцевого песка

- 15-25 %. Эффективность указанных сланцевозольных цементов обусловлена рядом специфических свойств фракции летучей золы. Добавка сланцевой золы уменьшает водопотребность цемента, придает цементу способность быстро набрать прочность при тепловлажностном твердении, повышает прочность и плотность бетона, что при одновременном уменьшении содержания  $C_3A$  в цементе создает благоприятные возможности для повышения сульфатостойкости бетона.

В настоящей статье приводятся результаты изучения сульфатостойкости трехкомпонентных цементов вышеуказанных составов и сульфатостойкого портландцемента (СПЦ) завода "Большевик" при твердении бетонов на их основе в нормальных условиях и условиях пропаривания при температуре 80 и 95 °С.

Для изготовления цементов использовался рядовой клинкер завода "Пунане Кунда" с содержанием  $C_3A = 8,0\%$  и  $SO_3 = 1,29\%$ . В качестве зольной добавки использовались две фракции летучих зол сланца-кукерсита из электрофильтров котлоагрегатов первой очереди Прибалтийской ГРЭС, имеющие удельную поверхность А - 403 и В - 400  $m^2/kg$  и содержание свободной извести и  $SO_3$  соответственно А - 6,5 и 10,44 % и В - 9,2 и 9,52 %.

Цементы изготавливались совместным помолом компонентов при одинаковой длительности помола. Данные по составу, обозначения и некоторые показатели исследуемых цементов приведены в табл. I.

Т а б л и ц а I

Обозначения, состав и важнейшие показатели качества цементов

Обозначение цемента	Состав цемента, %				Показатели качества цемента		
	клинкер	зола		кв. песок	уд. по- верхн. $m^2/kg$	$CaO_{св}$ , %	$SO_3$ %
А		В					
СзЦ-50А	50	30	-	20	286	2,2	3,8
СзЦ-50В	50	-	30	20	274	3,1	3,5
СзЦ-30А	30	40	-	30	286	2,7	4,6
СзЦ-30В	30	-	40	30	280	3,8	4,2
СПЦ	-	-	-	-	359	0,4	2,8

Стойкость цементов против сульфатной коррозии изучалась на мелкозернистых бетонах, изготовленных по ГОСТ 310.4-81 при равном распыле конуса И13-И15 мм. Образцы

твердели в нормальных условиях и пропаривались при температуре 80 и 95 °С по режиму 2 + 3 + 6 + 2 часа. После извлечения из форм образцы твердели 27 суток в воде и затем погружались в агрессивный раствор 5%-го  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Подвергнувшись коррозии считались образцы, у которых расширение под действием агрессивного раствора превышало 2 мм/м.

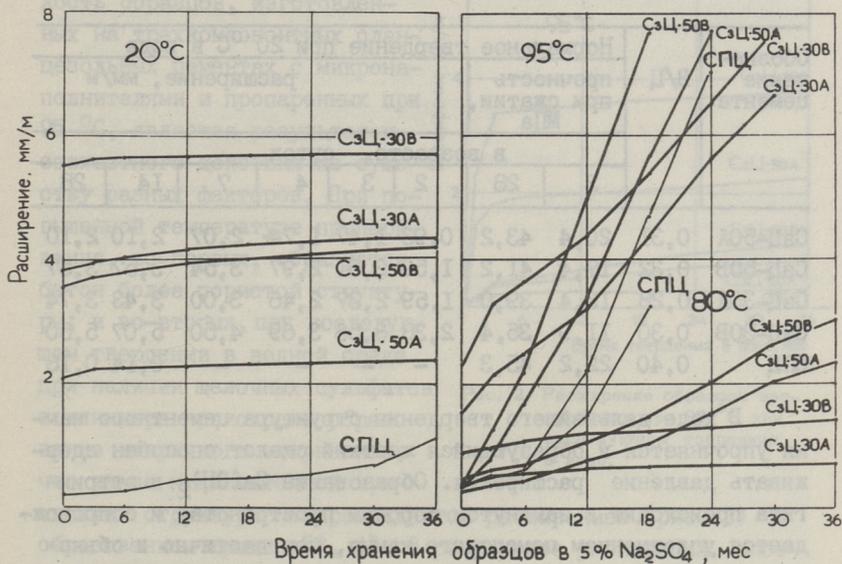


Рис. 1. Расширение образцов нормального твердения (20 °С) и пропаренных при 80 и 95 °С в 5%-ном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Кривые расширения, характеризующие процесс коррозии образцов нормального твердения и пропаренных при 80 и 95 °С в растворе 5%-го  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  изображены на рис. 1. Под влиянием агрессивного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в течение 3-х лет существенного расширения образцов нормального твердения не наблюдалось. Таким образом исследуемые трехкомпонентные сланцезольные цементы с микронаполнителями имеют при нормальном твердении высокую сульфатостойкость, с другой стороны, данные цементы дают значительное начальное расширение в период предварительного хранения в течение 27 суток в воде, которое обусловлено, как известно, гашением содержащейся в золе свободной извести и образованием этtringита. Однако, как свидетельствуют данные табл. 2, в зависимости от состава цемента 60-70 % начального расширения в воде достигается за первые 3 суток

и расширение практически завершается к 7-14 суткам, когда структура цементного камня еще не жесткая и способна к деформациям.

Т а б л и ц а 2  
Физико-механические и деформативные показатели  
цементов

Обозначение цемента	В/Ц	Нормальное твердение при 20 °С в воде							
		прочность при сжатии, МПа		расширение, мм/м					
		в возрасте, суток							
		3	28	2	3	4	7	14	28
СзЦ-50А	0,31	20,4	43,2	0,93	1,47	1,74	2,07	2,10	2,10
СзЦ-50В	0,32	17,4	41,2	1,59	2,51	2,97	3,54	3,57	3,57
СзЦ-30А	0,28	13,4	39,0	1,59	2,37	2,46	3,00	3,43	3,74
СзЦ-30В	0,30	11,9	35,4	2,38	3,56	3,69	4,50	5,07	5,50
СПЦ	0,40	22,2	45,3	-	-	-	-	0,14	0,18

В ходе дальнейшего твердения структура цементного камня упрочняется и образующийся жесткий скелет способен сдерживать давление расширения. Образование  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и этtringита происходит в замкнутом поровом пространстве и сопровождается уплотнением цементного камня, чем частично и объясняется высокая стойкость исследуемых цементов к сульфатной коррозии. С другой стороны, высокую стойкость данных цементов можно объяснить также пониженным содержанием  $\text{C}_3\text{A}$ , являющимся одним из факторов развития сульфатной коррозии.

Начальное расширение пропаренных образцов при предварительном твердении в воде существенно уменьшается, так как свободная известь во время пропаривания гасится. Коррозия пропаренных при 80 °С образцов на трехкомпонентных сланцевольных цементах с микронаполнителями с 50%-ным содержанием клинкера начинается в зависимости от качества золы после 24-30 месячного хранения в 5%-ном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . В то же время цементы с 30%-ным содержанием клинкера признаков коррозии не имеют, что, вероятно, обусловлено их повышенной плотностью за счет высокого (40 %) содержания сланцевой золы. Расширение образцов на сульфатостойком портландцементе (СПЦ) превышает 2 мм/м уже после 14-месячного хранения в 5%-ном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

С повышением температуры пропаривания существенно уменьшается стойкость исследуемых цементов против гипсовой коррозии. Образцы на сульфатостойком портландцементе, пропаренные при 95 °С, имеют признаки коррозии уже после 12-месячного хранения в 5%-ном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Низкая стойкость образцов, изготовленных на трехкомпонентных сланцезольных цементах с микронаполнителями и пропаренных при 95 °С, является результатом совместного действия по существу разных факторов. При повышенной температуре пропаривания, во-первых, образуется бетон более пористой структуры; и во-вторых, при последующем твердении в водной среде при наличии щелочных сульфатов в клинкере происходит образование вторичного этрингита, что из-за недостаточной прочности структуры сопровождается расширением (рис. 2) и образованием трещин [3, 4]. В результате уменьшения плотности бетона по вышеуказанным причинам облегчается доступ агрессивного раствора вглубь бетона и ускоряются разрушительные процессы.

### Выводы

Трехкомпонентные сланцезольные цементы с микронаполнителями состава 50 % клинкера + 30 % золы + 20 % кварцевого песка и 30 % клинкера + 40 % золы + 30 % кварцевого песка имеют пониженную водопотребность, среднюю марку по прочности и высокую сульфатостойкость при нормальном твердении. В случае пропаривания при повышенных температурах коррозионная стойкость данных цементов, как и сульфатостойкого портландцемента, существенно уменьшается.

### Л и т е р а т у р а

И. Лаул И.А., Кикас В.Х., Хайн А.А. Среднемарочный сланцезольный портландцемент с микронаполнителями. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 388.

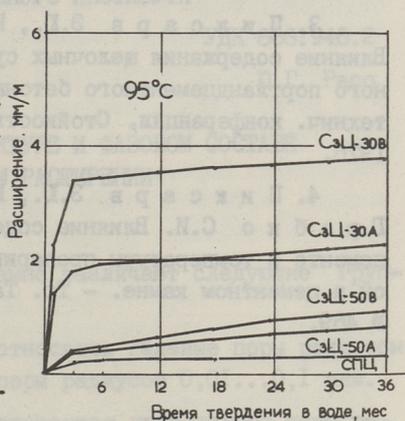


Рис. 2. Расширение образцов пропаренных при 95 °С при последующем твердении в воде.

2. Лаул И.А., Кикас В.Х., Розенберг М.Г. Свойства сланцезольных цементов с микронаполнителями при повышенном содержании клинкера. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1979, № 469.

3. Пиксарв Э.Ю., Нурм В.Э., Хайн А.А. Влияние содержания щелочных сульфатов на свойства пропаренного порландцементного бетона. - Тезисы докладов научно-технич. конференции. Стойкость зольных цементов. Таллин, 1976.

4. Пиксарв Э.Ю., Кикас В.Х., Нурм В.Э., Грабко С.И. Влияние содержания щелочных сульфатов в цементе и температуры пропаривания на деструктивные процессы в цементном камне. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1979, № 469.

M. Rosenberg

The Corrosion Durability of Concretes, Made on the  
Three-Component Oil-Shale Fly-Ash Portland Cements

Abstract

The article examines the sulphate-resistance of steam-cured (at 80 and 95 °C) concretes and these, hardened in normal conditions. The concretes were made on three-component fly-ash cements containing clinker, the finest fraction of oil-shale fly-ash and quartz sand. The sulphate-resistance of fly-ash cements with microfillers depends upon the amount of clinker and fly-ash in cement as well as upon the hardening temperature of the concretes. The concretes, cured at normal conditions show higher sulphate-resistance.

ИЗМЕНЕНИЯ В ПОРОВОЙ СТРУКТУРЕ И ФАЗОВОМ СОСТАВЕ  
ПРИ СВОБОДНОМ И СВЯЗАННОМ РАСШИРЕНИИ  
СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО ЦЕМЕНТА

В твердеющем цементном камне различают следующие группы пор [1, 2].

1. Микропоры, к которым относятся гелевые поры радиусом менее  $0,01$  мкм, и переходные поры радиусом  $0,01 \dots 0,1$  мкм.

2. Макропоры, к которым относятся капиллярные поры радиусом  $0,1 \dots 1$  мкм, и большие поры радиусом более  $1$  мкм.

Макропоры возникают в период затворения теста водой, объем их в процессе гидратации постоянно уменьшается. Микропоры в исходном цементе и тесте отсутствуют, объем их по мере гидратационного твердения увеличивается за счет заполнения макропор продуктами гидратации. Общая пористость теста уменьшается.

В расходящихся цементных составах эта закономерность несколько нарушена. Во-первых, как следует из геометрии собственных деформаций многокомпонентных пористых тел, объем их практически целиком растет за счет увеличения их пористости [3]. Во-вторых, экспериментально подтверждено, что расширение цементного камня сопровождается образованием микротрещин и разрывами контактов между частицами первичной структуры цементного камня, т.е. увеличением пористости отвердевшего теста [3, 4, 5]. При этом показано, что общая пористость теста расширяющихся цементов возрастает именно в период интенсивного расширения, а затем, после завершения расширения, снижается. Следовательно, при гидратации расширяющихся и напрягающих цементов происходит два противоположных процесса. С одной стороны, заполнение макропор продуктами гидратации с образованием более мелких пор, а с другой стороны, увеличение объема и количества пор по мере протекания расширения.

Поровая структура твердеющих сланцезольных цементов изучена основательно в работах [6, 7, 8], однако в названных исследованиях переформирование поровой структуры в ходе твердения цементов не связывалось с процессами расширения, протекающими в твердеющих сланцезольных цементах.

Для оценки структурных изменений при твердении цементов, расширяющихся свободно или связано, использовали ртутную порометрию, электронно-микроскопический и рентгенофазовый анализ. Поровая структура твердеющих цементов определялась на ртутном порометре высокого давления фирмы "Карло Эрба", позволяющим определять пористость с радиусом пор от 0,01 до 20 мкм. Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактомере ДРОН-1 с применением  $\text{CuK}\alpha$ -излучения, электронно-микроскопический анализ - на сканирующем микроскопе "Тесла BS-300".

В исследованиях использовали два сланцезольных цемента, полученных совместным помолом предварительно измельченного порландцементного клинкера и фракции летучей золы сланца-кукерсита в течение 20 минут. Содержание золы в цементах составляло 45 %. При изготовлении цемента СзЦ-1 применили мельчайшую фракцию золы, содержащую  $\text{CaO}_{\text{св}}$  8,7 %,  $\text{SO}_3$  9,8 % с удельной поверхностью 367  $\text{м}^2/\text{кг}$ , а для цемента СзЦ-2 - крупную фракцию золы, содержащую  $\text{CaO}_{\text{св}}$  21,5 %,  $\text{SO}_3$  7,8 % с удельной поверхностью 121  $\text{м}^2/\text{кг}$ .

Определение свободного и связанного расширения, а также прочности производилось на образцах, размерами 4x4x16 см, изготовленных по методике ТУ 21-20-18-80 с использованием растворов состава 1:1 (цемент : нормальный песок) при равной подвижности (расплав конуса 155-165 мм). Для изучения поровой структуры изготавливали образцы размерами 2x2x2 см из того же раствора. Образцы, подвергаемые электронно-микроскопическому и рентгенофазовому анализу, изготавливали из цементного теста нормальной густоты в специальных трубках из нержавеющей стали с внутренним диаметром 0,9 см. Образцы твердели в воде в условиях свободного и связанного расширения при температуре +20 °С. Опыты с образцами осуществлялись в возрасте 1, 7 и 90 суток, т.е. перед началом интенсивного расширения после его практического завершения и после периода последующей гидратации цементов, в течение которого про-

исходило самозалечивание цементного камня. Показатели свободного и связанного расширения, самонапряжения и прочности при сжатии исследуемых цементов приведены в таблице I, из которой видно, что хотя в возрасте 90 суток образцы обладали почти сходными величинами связанного расширения, показатели их свободного расширения и прочности сильно различались.

Т а б л и ц а I

Обозначение цемента	Свободное расширение, мм/м			Связанное расширение, мм/м			Прочность при сжатии, МПа		
	Самонапряжение, МПа								
	с у т к и								
	I	7	90	I	7	90	I	7	90
СзЦ-1	1,06	10,79	12,37	<u>0,49</u> 1,3	<u>1,92</u> 5,0	<u>2,38</u> 6,2	21,1	45,2	84,5
СзЦ-2	8,23	63,03	64,22	<u>1,08</u> 2,8	<u>2,35</u> 6,1	<u>2,44</u> 6,3	12,5	6,9	18,1

По дифференциальным кривым распределения пористости, полученным с помощью ртутного порометра, следует, что перед началом интенсивного расширения (в возрасте 1 суток) твердеющая структура цемента СзЦ-1 содержит, в основном, поры радиусом менее 1 мкм (рис. 1).

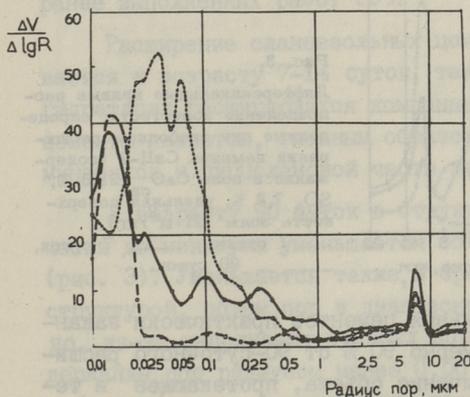


Рис. 1.  
Дифференциальные кривые распределения пористости, определенные при свободном расширении цемента СзЦ-1 (содержание в золе СаО 8,7 %, SO<sub>3</sub> 9,8 %, удельная поверхность золы 387 м<sup>2</sup>/кг).  
..... 1 суток, — 7 суток, --- 90 суток.

Односуточная структура цемента СзЦ-2 содержит поры с более широким диапазоном радиусов (рис. 3), причем, в срав-

нении с СзЦ-I, увеличивается объем пор радиусом более 0,1 мкм (т.е. макропористость). Это можно объяснить увеличенной водопотребностью цемента СзЦ-2 в сравнении с СзЦ-I (В/Ц соответственно 0,27 и 0,25), а также активными частицами  $\text{CaO}_{\text{СВ}}$  крупных фракций золы, обуславливающих протекающие расширения цементного камня в возрасте до I суток.

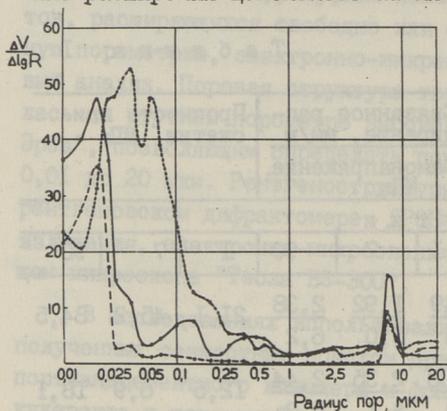


Рис. 2.

Дифференциальные кривые распределения пористости, определенные при связанном расширении цемента СзЦ-1 (содержание в золе  $\text{CaO}_{\text{СВ}}$  8,7 %,  $\text{SO}_3$  9,8 %, удельная поверхность золы 367 м<sup>2</sup>/кг).  
..... 1 сутки, — 7 суток,  
- - - - 90 суток.

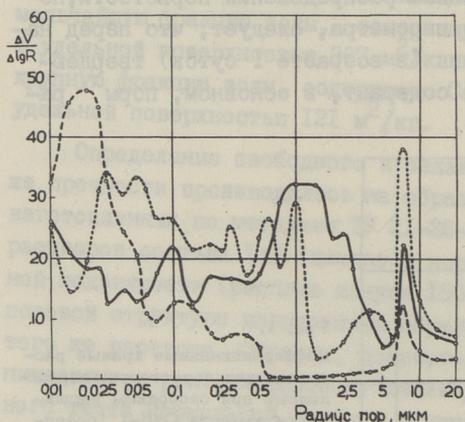


Рис. 3.

Дифференциальные кривые распределения пористости, определенные при свободном расширении цемента СзЦ-2 (содержание в золе  $\text{CaO}$  21,5 %,  $\text{SO}_3$  7,8 %, удельная  $\text{СВ}$  поверхность золы 121 м<sup>2</sup>/кг).  
..... 1 сутки, — 7 суток,  
- - - - 90 суток.

Расширение сланцезольных цементов практически заканчивается к 7 суткам (примерно 90 % от 90-суточного расширения). Интенсивное увеличение объема, протекающее в течение периода от I до 7 суток, приводит к значительному изменению поровой структуры отвердевших растворов. Хотя протекает также процесс заполнения макропор продуктами гид-

ратации, семисуточная структура цемента СзЦ-2 содержит увеличенный объем пор радиусом 0,6–4 мкм (рис. 3). Электронно-микроскопический анализ подтверждает наличие в цементном камне большого количества трещин шириной, соответствующей радиусу пор 0,6–4 мкм. Из этого можно заключить, что высокое свободное расширение данного цемента (63,03 мм/м в возрасте 7 суток) связано именно с образованием микротрещин и разрыхлением структуры цементного камня. Действительно, малая также прочность при сжатии данного цемента (таблица 1).

На дифференциальных кривых распределения пористости отвердевшего цемента СзЦ-1 (рис. 1) видно, что в возрасте 7 суток происходит уменьшение объема пор радиусом 0,02–0,25 мкм, увеличение микропористости ( $r > 0,02$  мкм) и небольшое увеличение количества пор радиусом 0,25–10 мкм. Последнее указывает, как и в случае СзЦ-2, на образование трещин в расширяющейся структуре. Однако повышение макропористости в данном случае весьма мало.

Основываясь на приведенных данных, можно утверждать, что при твердении сланцезольных цементов, содержащих в качестве добавки крупные фракции золы, превалируют деструктивные процессы, разрушающие структуру цементного камня. При твердении сланцезольных цементов на базе мельчайших фракций золы, развиваемые силы расширения практически не повреждают структуру твердеющего цемента. Сказанное выше совпадает с выводами ранее выполненных работ [9].

Расширение сланцезольных цементов практически заканчивается к возрасту 7–14 суток, так как завершаются реакции гидратации расширяющихся компонентов. Дальнейшая гидратация цемента является, главным образом, гидратацией силикатных минералов и пуццолановой части золы.

К возрасту 90 суток в структуре цемента СзЦ-2 практически до минимума уменьшается объем пор радиусом 0,6–5 мкм (рис. 3). Уменьшается также, в сравнении с семисуточной структурой, объем пор в диапазоне 0,06–0,6 мкм. Одновременно, из-за заполнения крупных пор и трещин, увеличивается содержание пор радиусом менее 0,06 мкм. Уменьшение пористости наблюдается и при длительном твердении цемента СзЦ-1 (рис. 1). При этом уменьшается объем пор в весьма широком диапазоне – при радиусах пор 0,025 мкм и более. Следовательно, процессы

гидратации сланцезольных цементов, протекающие после завершения расширения, приводят к восстановлению нарушенных контактов, уплотнению и самозалечиванию структуры цементного камня. Увеличивается и механическая прочность образцов (таблица I).

Существенно иначе меняется поровая структура цементного камня в ходе связанного расширения (рис. 2 и 4). Если в семисуточной структуре цемента СзЦ-2, в сравнении с суточной, в случае свободного расширения в несколько раз повышается макропористость (рис. 3), то при связанном расширении, наоборот, объем пор радиусом более 0,025 мкм уменьшается (рис. 4). При этом связанно расширяющиеся структуры, в сравнении со свободно расширяющимися, содержат в несколько раз меньше пор радиусом более 0,05 мкм. К возрасту 90 суток в цементном камне исчезают поры радиусом 0,25–5 мкм (рис. 4).

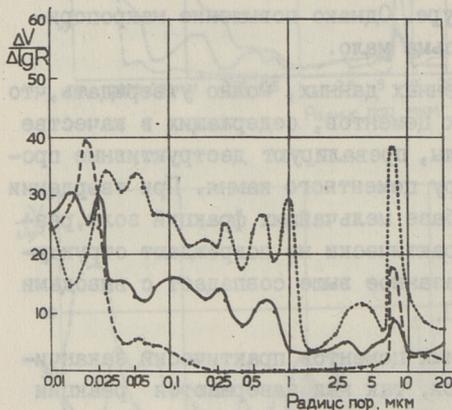


Рис. 4.  
Дифференциальные кривые распределения пористости, определенные при связанном расширении цемента СзЦ-2 (содержание в золе  $\text{CaO}$  21,5 %,  $\text{SO}_3$  7,8 %, удельная поверхность золы  $121 \text{ м}^2/\text{кг}$ ).  
..... 1 сутки, — 7 суток,  
- - - - 90 суток.

При твердении цемента СзЦ-I можно наблюдать аналогичную закономерность. К возрасту 7 суток объем пор в диапазонах 0,4–5 мкм и 6,5–10 мкм незначительно повышается (рис. 2). Однако в сравнении со свободно расширяющейся структурой (рис. I) объем пор в диапазоне 0,03–6,5 мкм и более 10 мкм уменьшается. К 90-суточному возрасту пористость в диапазоне радиусов 0,05–6 мкм практически исчезает (рис. 2). То, что при упругом ограничении деформаций расширения получается очень плотная структура цементного камня, показывает и сканирующая электронная микроскопия.

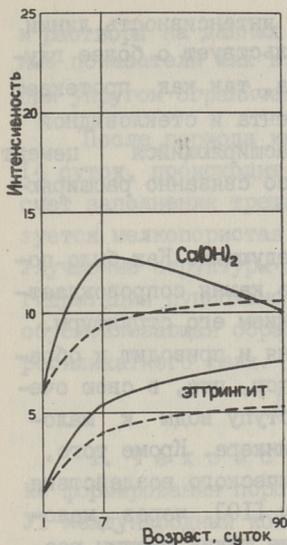


Рис. 5. Изменение интенсивности линий  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (0,123 нм) и этtringита (0,97 нм) на рентгенограммах в ходе твердения цемента СзЦ-1 (содержание в золе  $\text{CaO}$  8,7 %,  $\text{SO}_3$  9,8 %, удельная поверхность зола  $387 \text{ м}^2/\text{кг}$ ).  
 — при своб. расширении,  
 --- при связан. расширении.

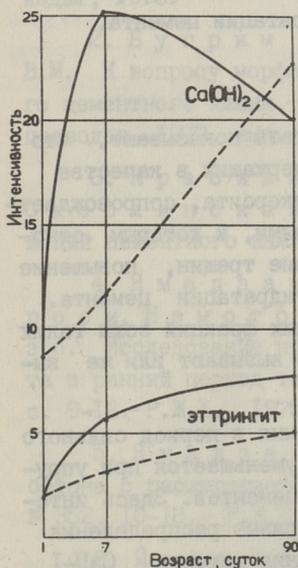


Рис. 6. Изменение интенсивности линий  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (0,123 нм) и этtringита (0,97 нм) на рентгенограммах в ходе твердения цемента СзЦ-2 (содержание в золе  $\text{CaO}$  21,5 %,  $\text{SO}_3$  7,8 %, удельная поверхность зола  $121 \text{ м}^2/\text{кг}$ ).  
 — при своб. расширении,  
 --- при связан. расширении.

Твердеющие цементные тесты подвергались и рентгенофазовому анализу. Изменение интенсивности линии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и этtringита на рентгенограммах в ходе твердения СзЦ-1 и СзЦ-2 показывает, что свободно расширяющийся цементный камень содержит повышенное количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и этtringита (рис. 5 и

6). Видно, что к 90-суточному возрасту интенсивность линии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  уменьшается. Это также свидетельствует о более глубокой гидратации сланцезольного цемента, так как протекает пуццолановая реакция между  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  цемента и стекловидной частью золы. Следовательно, свободно расширяющийся цемент гидратируется более полно в сравнении со связанно расширяющимся.

Данное явление можно объяснить следующим. Как было показано, свободное расширение цементного камня сопровождается образованием микротрещин и разрыхлением его структуры. Это повышает пористость цементного камня и приводит к образованию системы связанных между собой пор, что, в свою очередь, способствует диффузии ионов и доступу воды к мало- и негидратированным частицам золы и клинкера. Кроме того, трещины, образующиеся вследствие механического воздействия на цементный камень, проходят по данным [10] через мало-гидративные частицы цемента. Образование таких трещин резко увеличивает скорость и степень гидратации цемента.

#### Выводы

Таким образом, полученные результаты показывают, что расширение сланцезольных цементов, содержащих в качестве добавки крупную фракцию золы сланца-кукерсита, сопровождается значительными структурными изменениями, к которым относятся разрыхление структуры, образование трещин, повышение макропористости и увеличение степени гидратации цемента. Сланцезольные цементы на базе мельчайших фракций золы таких отрицательных изменений практически не вызывают или же вызывают их в ограниченном количестве.

Ухудшение структуры цементного камня в период сильного и интенсивного расширения значительно уменьшается при упругом ограничении деформации расширения цементов. Здесь интересно отметить, что дифференциальные кривые распределения пористости в случае свободного расширения цемента СзЦ-I (рис. 1) мало отличаются от дифференциальных кривых, определенных при связанном расширении того же цемента (рис. 2). Это говорит о том, что поровая структура сланцезольного цемента с добавкой мельчайших фракций золы практически не зависит от названных условий расширения образцов, а бетоны

и растворы на данных цементах показывают высокие прочностные показатели как в условиях свободного проявления, так и при упругом ограничении деформации расширения [III].

После периода интенсивного расширения, т.е. спустя 7-14 суток, происходит самозалечивание цементного камня. За счет заполнения трещин и пустот продуктами гидратации образуется мелкопористая и плотная структура цементного камня. Улучшению структуры в большой мере способствует длительная гидратация пуццолановой части золы в сланцезольном цементе, обуславливающая образование дополнительного количества гидросиликатного геля.

### Л и т е р а т у р а

1. Чеховский Ю.В., Берлин Л.Е. О кинетике формирования поровой структуры цементного камня. - В кн.: VI Международный конгресс по химии цемента. Том II. М.: Стройиздат, 1976.

2. Бугрим С.Ф., Бутт Ю.М., Колбасов В.М. К вопросу морфологии порового пространства твердеющего цементного камня. - Тр. ВНИИ по стр-ву магистральн. трубопроводов. 1977, вып. 36, с. 91-101.

3. Красильников К.Г., Никитина Л.В., Скоблинская Н.Н. Физико-химия собственных деформаций цементного камня. М.: Стройиздат, 1980.

4. Ямадзаки Юкинори, Нагардэ Хироси, Нэмото Гинсаку, Сугиура Кондзо. Исследование процесса расширения расширяющегося цемента в ранний период твердения. "Cem. and Concr.", 1974, № 333, с. 9-12. - Р.Ж.Х. 1975, II м 289.

5. Ямадзаки Юкинори. Механизм расширения бетона с расширяющейся добавкой "Cem. and Concr.", 1976, № 352, 10-18. - Р.Ж.Х. 1976, 24 м 219.

6. Йоон Х.Ф. Формирование структуры и морозостойкость золопортландцементных бетонов. Дис... канд. техн. наук. Таллин, 1983.

7. Йоон Х.Ф. Изучение структуры пористости мелкозернистых золопортландцементных бетонов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 541.

8. Й о о н Х.Ф. Процессы формирования структуры пористости мелкозернистых золопортландцементных бетонов. -Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1984, № 573.

9. Р а с с Ю.Г., Т ю м а н о к А.Н. Зависимость расширения и самонапряжения твердеющего напрягающего цемента от дисперсности золы.-Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1985, № 602.

10. S i d n e y M., S i d n e y D. A device for direct observation of cracking of cement paste of mortar under compressive loading within a scanning electron microscope. - Cem. and Concr. Res., 1982, 12, N 5, p. 569-576.

II. К и к а с В.Х., Р а с с Ю.Г., Х р а л о в и ч Е.Ф. Влияние содержания золы сланца-кукерсита на свойства сланцезольного напрягающего цемента. См. наст. сб. с. 9.

J. Rass

The Changes of the Porosity Structure and Phase-Composition in the Process of Free and Captured Expansion of Oil-Shale Fly-Ash Cements

Abstract

By the use of mercury porometry, electron microscopy and X-ray structural analyses it has been shown that large expansion due to the slaking of free lime and the formation of ettringite during the hydration of coarse fly-ash fractions causes the increase of porosity, especially the volume-porosity. Moderate (optimal) expansion which can be noted during the hydration of finer fraction of oil-shale fly-ash does not bring about these changes in the structure. The increase of the volume-porosity can be noted especially in the period of intensive expansion during 1-7 days of hardening. During the successive hydration the amount of pores diminishes mainly due to the filling up of macropores with hydration products. The rupture of the structure during expansion is prevented by rigid blocation, caused by expansion.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН АНОМАЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ  
ЦЕМЕНТОВ ПРИ ИХ ТРАНСПОРТИРОВКЕ

Эта работа возникла в результате выяснения причин затруднений использования цементов в производственных условиях.

В лаборатории был произведен анализ отобранных цементов (назовем их далее аномальными) на предмет их плохой транспортируемости пневмотранспортом, зависания в бункерах и пыления. Для сравнения были использованы цементы, не имевшие таких отрицательных признаков (назовем их обычными или эталонными).

Сначала поступивший аномальный цемент исследовали традиционными методами: определялись истинная и насыпная плотность цементов, пустотность в насыпном виде, удельная поверхность, зерновой состав (см. табл. I).

При сравнении средних данных по группам аномальных и эталонных цементов выяснилось, что группа аномальных цементов размолота несколько грубее. Ее насыпная плотность, в связи с этим увеличилась на  $85 \text{ кг/м}^3$ . Вместе с тем, тонкость помода и связанные с ней другие показатели не являются основными причинами аномального поведения цементов, т.к. при сравнении цементов № 2 и № 6 выяснилось, что основные физические показатели у них близки, но первый из них обладает аномальными свойствами, а другой – нет.

С целью выяснения причин аномального поведения цемента, представленного для изучения, мы исходили из одного характерного для него свойства – прилипания аномального цемента к гладкой поверхности кварцевого стекла.

Таким образом, мерой измерения аномального цемента выбрали свойство его прилипания к поверхности кварцевого стек-

## Т а б л и ц а I

Данные по испытанию цементов

№ п/п	Номер пробы	Зерновой состав		Удельная поверх- ность, см <sup>2</sup> /г	Истинная плотность г/см <sup>3</sup>	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Пустотность насыпного цемента, %	Замечания
		d <sub>s</sub> , мкм	σ					
1.	10236	13,6	1,00	2700	3,08	1106	64,0	
2.	4880	14,0	1,04	2620	3,10	1191	61,6	аномальные цементы
3.	1310	16,5	1,15	2180	3,10	1304	57,9	
4.	6185	15,0	1,04	2390	3,12	1288	58,7	
Группов. ср.		14,8	1,06	2472	3,10	1222	60,6	
5.	399	11,5	1,01	3160	3,03	1073	64,6	
6.	1215	14,0	1,09	2720	3,08	1191	61,3	неаномальные цементы (эталонные)
7.	51-B	14,2	1,07	2860	3,08	1140	53,0	
8.	5	13,3	0,98	3110	3,12	1158	62,9	
9.	311	13,6	1,01	2730	3,08	1123	63,5	
Группов. ср.		13,3	1,03	2916	3,08	1137	63,1	

ла и неприлипания к кварцевому стеклу эталонного цемента.

Для определения прилипания цементов использовали две одинаковые (длиной 0,5 м и диаметром 0,05 м) кварцевые трубки с прозрачными гладкими поверхностями.

Количество цемента, прилипшего к стенке кварцевого стекла, служило качественной оценкой прилипания.

С помощью этих трубок мы наблюдали прилипание к стенкам исследуемых цементов при их встряхивании под влиянием различных физических и химических факторов (механических, магнитных, электрических, оптических, термических и химических) в матричной системе (Нюссик, 1979 г.), см. табл. 2.

Такой подход позволяет выяснить, какова природа физического или химического действия, которое делает прилипающий цемент неприлипающим или наоборот.

Таким образом, если мы уже знаем природу физического или химического действия, тогда можем выяснить и его причину, что в свою очередь позволит решить, как ликвидировать нежелательные явления прилипания и как получить из обычного эталонного цемента аномальный прилипающий цемент. Для этого сначала мы исследовали форму частиц, предполагая, что аномальный цемент является так называемым "сверхустойчивым" цементом. Это явление связано со слипанием цемента в порядок или систему нематической структуры, аналогично жидким кристаллам, но при помощи сканирующего электронного микроскопа выяснили, что никаких "сверхустойчивых нематических" состояний на поверхности за счет формы частиц не возникает.

Таблица систем взаимосвязи и взаимозависимости свойств

Т а б л и ц а 2

№ п/п	Вид действия или влияния	Механические $k/\Delta l$	Магнитные $H/\mu$	Электрические $E/\rho, i$	Оптические, поток света	Термические $T$ , поток тепла	Химические $C, \mu$
		I	2	3	4	5	6
1.	Механические, $k/\Delta l$	Пластичность, хрупкость, упругие	Магнестрикция, Магнетовискозность	Электрострикция, Трибоэлектричество	Скорость распространения звука	Термическое расширение	Осмотическое давление
2.	Магнитные, $H/\mu$	Пьезомагнетизм	Магнитная восприимчивость и проницаемость	Сверхпроводимость, Магнитотоктолектр. свойства	Фотомагнитный эффект, Являющиеся Керра	T Tc (ферромагнитный материал)	Зависимость Tc от C
3.	Электрические, $E/\rho, i$	Пьезоэлектричество, Пьезопротивление	Магнито-сопротивление, Халл-эффект	Электропроводимость, Диэлектрические потери	Фотопроводимость, Электролюминесценция	Пирозлектричество, Термоэлектричество	Химический потенциал
4.	Оптические, поток света	Триболюминесценция	Фарадей-эффект, Керр-эффект, Эффект Коттона-Муттона	Электролюминесценция, Эффект Керра	Оптическая активность	Термолюминесценция	Хемолюминесценция
5.	Термические, T, поток света	Дескрепитация, Теплота Джоуля	Термомагнитные свойства	Эффект Пельтье, Термоэлектрические свойства	Термолюминесценция	Потери массы при нагревании, Дискретизация	Теплота реакции
6.	Химические, C, $\mu$	C давлением индуцирован переход фазы	Магнитохимия	Гальваническое осаждение	Фоточувствительные слои	Переход фаз, Изменение хим. равновесия	Растворимость, рН, Двигатель, катализ, адсорбция

Это приводит к выводу о необходимости проверить правильность дозировки триэтанолamina в аномальном цементе.

Для этого мы исследовали эталонный цемент с различным количеством триэтанолamina — 10, 5, 3, 2 и 1%-ным водным раствором, а также с чистым триэтанолamiном и водой.

На каждые 5 граммов эталонного цемента прибавляли по 1-й капле (0,05 мл) этих растворов или веществ, тщательно смешивали в агатовой ступке, помещали на бумагу и сушили при температуре примерно 50–60 °С. После выполнения такой операции было установлено, что при 10 и 5%-ных добавках водного раствора триэтанолamina, эталонный цемент стал аномальным, т.е. при исследовании в кварцевой трубке он прилипал к поверхности.

При добавлении на каждые 5 граммов сухого эталонного цемента:

1) 1-й капли чистого триэтанолamina (1 капля = 0,05 мл;  $\rho = 1,126 \text{ г/см}^3$ ) обеспечивается примерно 1%-ное содержание триэтанолamina в цементе;

2) 1-й капли 5%-го водного раствора триэтанолamina обеспечивается примерно 0,05%-ное содержание триэтанолamina в цементе;

3) 1-й капли 10%-го водного раствора триэтанолamina обеспечивается примерно 0,5%-ное содержание триэтанолamina в цементе.

Данные концентрации триэтанолamina в цементе превышают промышленно-технологические нормы, по которым разрешается содержание триэтанолamina в цементе не более 0,03 %.

Из вышесказанного можно заключить, что аномальные свойства цемента обусловлены повышенной концентрацией триэтанолamina в цементе.

В повторных исследованиях, когда из эталонного цемента изготавливался аномальный, который затем нагревался до температуры свыше 300 °С, неизменно вновь получали эталонный цемент. При тщательном исследовании выяснилось, что в случае попадания в цемент триэтанолamina с концентрацией более 0,03 %, он превращается в аномальный цемент. При нагревании аномального цемента до температуры свыше 300 °С, аномальный

цемент переходит в обычный, т.к. точка кипения триэтанолamina выше  $277^{\circ}\text{C}$ , т.е. при температуре  $277^{\circ}\text{C}$  триэтанолamin улетучивается. Отсюда следует, что цемент с поверхностным прилипанием к кварцевому стеклу получается при измельчении кусков клинкера в мельнице с повышенным содержанием поверхностно-активного вещества - триэтанолamina. Повышенная дозировка триэтанолamina в мельнице при измельчении клинкера приводит к получению цемента с аномальными свойствами: цемент не течет и сильно пылит.

Таким образом, выявлено, что аномальное поведение испытанных цементов было вызвано передозировкой триэтанолamina, используемого для интенсификации помола на цементном заводе.

### Л и т е р а т у р а

И. Нюссик Я.М. Принципы слежения за ростом кристаллов. М., Наука: 1979 г.

J. Nüssik, E. Petrova

#### The Investigation of Anomalous Behaviour of Cement during Transportation

#### Abstract

The reasons of anomalous behaviour of Portland cement during transportation have been investigated. It has been established that the anomaly is caused by the overdose of triethanolamin into the cement during grinding.

## С о д е р ж а н и е

1.	Х. Исон. Использование зол и шлаков ТЭС в цементной промышленности разных стран.....	3
2.	В. Кикас, Ю. Расс, Е. Хралович. Влияние содержания золы сланца-кукерсита на свойства сланцезольного напрягающего цемента.....	9
3.	Р. Пунтсо, В. Кикас. Влияние минеральной добавки к портландцементу на эффективность действия суперпластификатора С-3. ....	19
4.	С. Грабко, А. Хайн. Возможности прогноза прочности, водонепроницаемости и морозостойкости сланцезольно-портландцементных бетонов.....	31
5.	С. Грабко. Анализ особенностей формирования поровой структуры и прочности сланцезольно-портландцементных бетонов.....	43
6.	М. Розенберг. Коррозионная стойкость бетонов на трехкомпонентных сланцезольных цементах....	53
7.	Ю. Расс. Изменения в поровой структуре и фазовом составе при свободном и связанном расширении сланцезольного цемента. ....	59
8.	Я. Нюссик, Е. Петрова. Исследование причин аномального поведения цементов при их транспортировке.....	69





EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU



1 0200 00089543 7

Цена 60 коп.