

Sp. 6.7
573

ISSN 0136-3549

0203-9710

TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

573

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

ТПИ
'84

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ
ЗОЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ
И БЕТОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

573

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРИ
'84

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666

ИЗУЧЕНИЕ
СВОЙСТВ
ЗОЛЬНЫХ
ЦЕМЕНТОВ
И
БЕТОНОВ
НА
ИХ
ОСНОВЕ

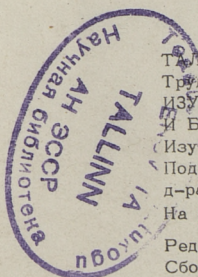
Изучение золы сланца-кукерсита X111

Под общей редакцией засл. деятеля науки
и техники ЭССР, доктора техн. наук,
профессора В.Х. К и к а с а

Таллин 1984

С о д е р ж а н и е

1.	В.Х. Кикас, Ю.Г. Расс. "Холостое" расширение при твердении сланцезольного цемента.....	3
2.	В.Х. Кикас, Р.Х. Пунтсо. Изменение свойств цементной пасты и мелкозернистого бетона в зависимости от состава сланцезольного портландцемента и расхода добавки С-3.....	II
3.	А.А. Хайн, Р.Х. Пунтсо. Влияние поверхностно-активных добавок на показатели стойкости сланцезольно-портландцементных бетонов.....	27
4.	Э.Д. Пиксарв, В.Э. Нурм, С.И. Грабко. Деструктивные изменения сульфатосодержащих фаз высокоалюминатных цементов в процессе пропаривания...	35
5.	В.Э. Нурм, Э.Д. Пиксарв. Коррозия арматуры в сланцезольных мелкозернистых бетонах.....	47
6.	И.А. Лаул, М.Г. Розенберг, Э.И. Уусталу. Влияние зольного компонента на активность сланцезольных цементов с микронаполнителями.....	55
7.	Х.Ф. Иoon. Процессы формирования структуры пористости мелкозернистых золопортландцементных бетонов.....	6I
8.	У. Раукас, К. Оллик. Некоторые вопросы методики неразрушающего определения прочности бетона.	7I



ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Труды ТПИ № 573

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЗОЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ

И БЕТОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Изучение золы сланца-кукерсита XIII

Под общей ред. засл. деят. науки и техники ЭССР,

д-ра техн. наук, проф. В.Х. Кикаса

На русском языке.

Редактор Л. Микли. Техн. редактор М. Тамме.

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 15 февраля 1984 г.

Подписано к печати 17 декабря 1984, МВ-08185.

Формат 60х90/16. Печ. л. 4,75+0,25. Уч.-изд. л. 4,6. Тираж 300. Зак. № 611.

Цена 70 коп. Таллинский политехнический институт, 200026, Таллин, Эхитая-

те тез, 5. Ротапринт ТПИ, 200006, Таллин, ул. Коскла, 2/9.

"ХОЛОСТОЕ" РАСШИРЕНИЕ ПРИ ТВЕРДЕНИИ СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО ЦЕМЕНТА

Важнейшим свойством расширяющихся цементов является свободное расширение цементного камня, а для напрягающих цементов — самонапряжение или т.н. связанное расширение. Если для проявления свободного расширения цемента требуется только сравнительно слабый цементный камень, то для проявления самонапряжения необходим достаточно прочный цементный камень, способный воспринимать расширяющие силы и передавать их на жесткий кондуктор (арматуру) для его напряжения.

При свободном расширении образец с первоначальной длиной l удлиняется на $\Delta l_{\text{своб}}$. При связанном расширении, когда расширение цементного камня ограничено арматурой или кондуктором, первоначальный образец той же длины l расширяется на $\Delta l_{\text{связ}}$. Так как структура цементного камня быстрее достигает требуемой минимальной прочности для свободного расширения, а также в связи с влиянием жестких стенок кондуктора, уплотняющих цементный камень, существует зависимость:

$$\Delta l_{\text{своб}} > \Delta l_{\text{связ}}.$$

Разницу этих двух показателей можно рассматривать как "холостое" расширение цементного камня

$$\Delta l_{\text{хол.}} = \Delta l_{\text{своб}} - \Delta l_{\text{связ}}.$$

т.е. та часть расширения, которая не может напрягать кондуктор (арматуру).

Относительное "холостое" расширение

$$\Delta l^{\circ}_{\text{хол.}} = \frac{\Delta l_{\text{хол.}}}{\Delta l_{\text{своб.}}} = \frac{\Delta l_{\text{своб.}} - \Delta l_{\text{связ.}}}{\Delta l_{\text{своб.}}}$$

показывает, какую часть свободного расширения составляет бесполезное "холостое" расширение. Значение $\Delta l^{\circ}_{\text{хол.}}$ колеблется в пределах $0 < \Delta l^{\circ}_{\text{хол.}} < 1$. В идеальном случае $\Delta l^{\circ}_{\text{хол.}}$ во все сроки твердения имел бы величину 0.

Для изучения "холостого" расширения напрягающих цементов в данной работе использовали портландцементы с добавкой фракции летучей золы сланца-кукерсита [1, 2, 3]. При их изготовлении использовались две различных по составу и свойствам золы (А и В в табл. I). Зола А имела содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ 8,7 %, SO_3 - 8,9 % и удельную поверхность $370 \text{ м}^2/\text{кг}$, а зола В - $\text{CaO}_{\text{св}}$ 17,1 %, SO_3 - 8,1 % и удельную поверхность $170 \text{ м}^2/\text{кг}$. Таким образом, зола А является более мелкой и качественной в сравнении с золой В. По всей вероятности, более крупная зола В, распределенная в объеме твердеющего цементного камня, должна приводить к более сильному и неравномерному расширению с локальными разрушениями и повреждением структуры цементного камня.

В работе использовался клинкер завода "Пунане Кунда" следующего химического и минералогического состава (%):

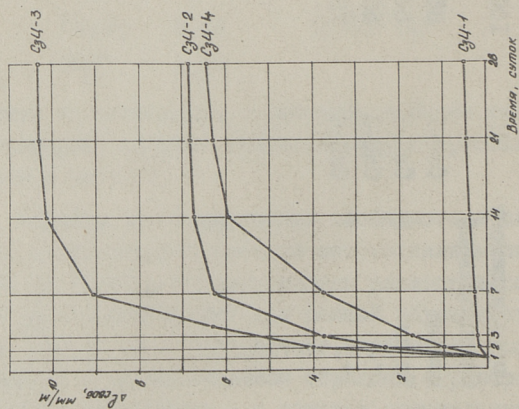
CaO	62,30	SO_3	1,25	C_3S	55,4
SiO_2	20,78	K_2O	1,27	C_2S	18,1
Al_2O_3	5,31	Na_2O	0,06	C_3A	7,3
Fe_2O_3	5,64	$\text{CaO}_{\text{св}}$	0,7	C_4AF	11,2
MgO	5,00				

Цементы изготавливались совместным помолом клинкера и золы в лабораторной шаровой мельнице, характеристика цементов приведена в табл. I.

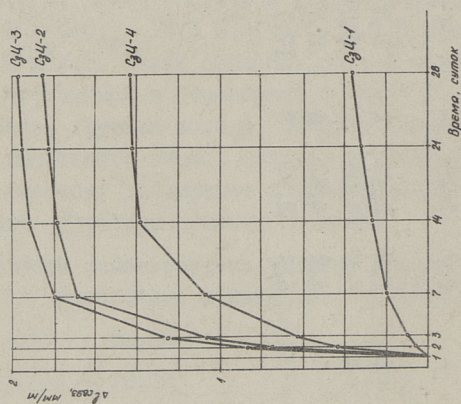
Образцы для определения свободного и связанного расширения и прочностных свойств изготавливались по методике ТУ 21-20-18-80 с использованием растворов состава 1:1 (цемент:нормальный песок) при равной подвижности (расплыв конуса 160 ± 5 мм). Определение свободного расширения осуществлялось с использованием образцов с реперами на торцах, а связанное расширение - с помощью специальных кондукторов,

Характеристика исследованных цементов

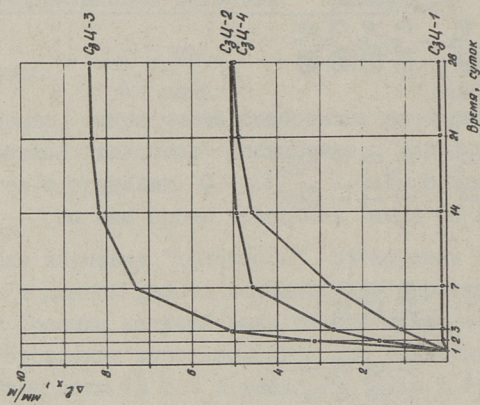
Наименование цемента	Обозначение цемента	Состав цемента, %		Содержание в цементе, %		Использованная зола		Прочность цемента в	
		глин-кера	зола	CaO св	SO ₃	назначение	содержание, % CaO св SO ₃	удельн. поверхность, м ² /кг	возраст, сут. по ГОСТ 80, МПа
Портландцемент	Щ	100	-	0,7	1,25	-	-	-	12,6
Сланцево-зоольный цемент	Сэл-1	85	15	1,9	2,40	A	8,7 8,9	370	61,4
То же	Сэл-2	64	36	3,6	4,00	A	8,7 8,9	370	64,9
"	Сэл-3	56	44	4,2	4,62	A	8,7 8,9	370	81,4
"	Сэл-4	78,5	21,5	4,2	2,72	B	17,1 8,1	170	69,0
"									62,5



Фиг. 1. Кинетика свободного расширения при твердении сланцезольных цемента.



Фиг. 2. Кинетика связанного расширения при твердении сланцезольных цемента.



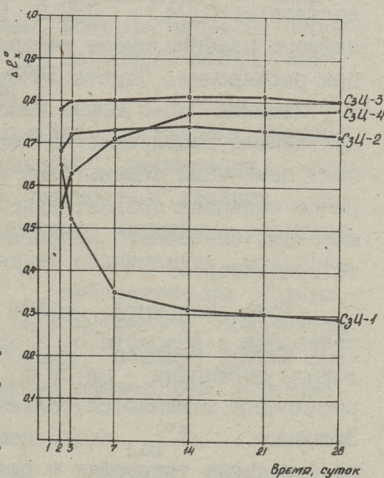
Фиг. 3. Кинетика "холостого" расширения при твердении сланцезольных цемента.

изготовленных по ТУ 21-20-18-80. Все образцы твердели в течение 24 часов в насыщенном влагой воздухе и далее - в воде при 20 °С.

На фиг. 1 и 2 приведены данные о свободном и связанном расширении^х. Из этих данных видно, что 28-суточное расширение различных цементов неодинаково. Цементы СзЦ-2 и СзЦ-3 имеют большее свободное расширение вследствие повышенного содержания золы - 36 и 44 %. Цемент СзЦ-4 содержит 21,5 % золы, но из-за крупности и большого содержания СаО^{своб.} его расширение после 28 суток твердения мало уступает цементу СзЦ-2 (соответственно 6,41 и 6,92 мм/м). Заметная разница проявляется в кинетике расширения цементов с добавкой мелкой (А) и крупной (В) золы. При использовании мелкой золы расширение в основном завершается за 7 суток (до 90 % от 28-суточного), а при использовании крупной золы свободное расширение начинает стабилизироваться лишь после 14-суточной гидратации цемента. Те же особенности характерны и для связанного расширения (фиг. 2).

На фиг. 3 приведена кинетика возникновения "холостого" расширения $\Delta l_{\text{хол.}}$, т.е. та часть расширения, которая не способна напрягать кондуктор. Из этих данных видно, что все исследованные цементы обладают "холостым" расширением, которое достигает, например, у СзЦ-3 более 8 мм/м. Наглядно проявляется и различная кинетика возникновения $\Delta l_{\text{хол.}}$ у цементов СзЦ-2 и СзЦ-4, обладающих почти одинаковым 28-суточным "холостым" расширением - 5,05 и 4,97 мм/м.

На фиг. 4 приведено относительное "холостое" расширение



Фиг. 4. Кинетика относительного "холостого" расширения при твердении сланцево-золных цементов.

^х В данной статье не приведены величины самонапряжения испытанных цементов. При необходимости их можно вычислить, используя данные фиг. 2 и коэффициент 2,59. Например, связанное расширение 28-суточных образцов из цемента СзЦ-3 составляет (фиг. 2) 1,96 мм/м и его самонапряжение - $2,59 \cdot 1,96 = 5,07$ МПа.

$\Delta l^{\circ}_{\text{хол}}$ использованных цементах. Судя по этим данным, с помощью $\Delta l^{\circ}_{\text{хол}}$ можно анализировать не только различные механизмы расширения цемента, но и улучшение или ухудшение структуры цементного камня в процессе расширения.

Цемент СзЦ-I спустя первые сутки гидратации расширяется умеренно как в свободном, так и в связанном состоянии. Как видно из фиг. 4, его $\Delta l^{\circ}_{\text{хол}}$ постоянно уменьшается, что указывает на улучшение его структуры - увеличение его способности к напряжению кондуктора. Если к двум суткам его расширение содержит более 60 % "холостого" расширения, то к 14-суткам это значение снижается до 30 %.

Расширение цемента СзЦ-2 и СзЦ-3 развивается почти одинаково. $\Delta l^{\circ}_{\text{хол}}$ обоих цемента до 14 суток твердения повышается незначительно. До этого срока расширение цемента все время понемногу повреждает структуру искусственного камня. После стабилизации максимальное $\Delta l^{\circ}_{\text{хол}}$ у СзЦ-2 составляет 0,74, а СзЦ-3 0,81 и, следовательно, структура первого цемента имеет несколько меньшее (7 %) повреждение при расширении. Спустя 14 суток у цемента СзЦ-2 и 21 сутки - у цемента СзЦ-3 можно наблюдать снижение $\Delta l^{\circ}_{\text{хол}}$, т.е. дальнейшее расширение не только не ухудшает, но даже улучшает цементный камень (так как дальнейшее свободное расширение содержит сравнительно больше полезного связанного расширения, способного напрягать использованный в данной работе кондуктор).

Хотя, например, цемент СзЦ-3 расширяется в свободном состоянии в возрасте от 2 до 28 суток еще на 61 % и в связанном состоянии - на 56 %, его относительное "холостое" расширение изменяется только с 0,78 до 0,80, т.е. на 2,5 %. Значение $\Delta l^{\circ}_{\text{хол}}$ этого цемента остается почти постоянным во все сроки твердения и расширения.

Другую картину показывает цемент СзЦ-4. Его начальный $\Delta l^{\circ}_{\text{хол}}$ является наименьшим - 0,55, и следовательно, в первые сроки твердения степень прочности его структуры оптимальна для восприятия расширяющих сил и передачи их на напрягаемый кондуктор. Однако дальнейшее расширение быстро ухудшает качество цементного камня и $\Delta l^{\circ}_{\text{хол}}$ резко повышается до 0,77 в возрасте 14 суток: далее его рост несколько замедляется, но продолжает все же медленно повы-

паться даже после 28 суток твердения. Это свидетельствует о том, что в цементне на основе крупной золы условия наиболее неблагоприятны для расширения вследствие малой дисперсности очагов расширения.

На основании $\Delta l^{\circ}_{\text{хол}}$ можно, по-видимому, анализировать не только расширяющие свойства, но и прочностные показатели данных цементов (табл. I). Из табл. видно, что добавка золы повышает прочности при сжатии в сравнении с портландцементом (максимально до 81,4 МПа у СзЦ-2). Цемент СзЦ-3 имеет уже меньшую прочность, чем СзЦ-2, но так как его $\Delta l^{\circ}_{\text{хол}}$ стабилизируется уже к 14 суткам, можно предполагать, что пониженная прочность обусловлена не только большим расширением, но также и малым содержанием клинкерного компонента в этом цементе (56 %). Можно предполагать, что за счет пуццоланового твердения золы прочность данного цемента позднее превысит соответствующий показатель цемента СзЦ-2. Малая прочность цемента СзЦ-4 обусловлена, по-видимому, только чрезмерным расширением, которое нарушает структуру цементного камня - его $\Delta l^{\circ}_{\text{хол}}$ постоянно возрастает даже после 28-суточного твердения.

Таким образом, полученные результаты показывают возможность применения показателя "холостого" расширения для изучения как деформативных, так и прочностных свойств цемента, а также для выяснения физического механизма развития расширения и самонапряжения. Следует подчеркнуть, что приведенные данные о $\Delta l^{\circ}_{\text{хол}}$ и $\Delta l^{\circ}_{\text{хол}}$ действительны только для использованных в данной работе кондукторов. Кондукторы (арматура) с другой упругостью, видимо, покажут другие значения показателей, однако, характер приведенных зависимостей не изменится.

Л и т е р а т у р а

1. Раадо Л.В., Лехисте Р.Л. Исследование возможности изготовления расширяющихся сланцезольных портландцементов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 498.

2. Расс Ю.Г., Пиксарв Э.Д. Зависимость расширения мелкозернистого бетона на зольном цементе от содержания свободной извести и гипса в цементе. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 541.

З. Р а с с Д.Г., Г р а б к о С.И. Сульфоалюминатное расширение мелкозернистого бетона на сланцезольном цементе в зависимости от содержания ангидрита в сланцевой золе. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 548.

V. Kikas, J. Rass

"Idle-expansion" at Hardening Oil-shale
Fly-ash Portland Cement

Summary

The paper examines the deformations at free and captured expansion (self-strain) of oil-shale fly-ash Portland cement concrete. The difference between those two characteristics is regarded as absolute "idle-expansion", the ratio of this value to the free expansion gives the relative "idle-expansion". The diminishing of this value indicates the improvement, the increase - the deterioration of the structure.

It was found out that all the examined cements showed the "idle-expansion", although for various cements the kinetics of its progression varied. It is concluded, therefore, that by the use of "idle-expansion" it is possible to analyze the mechanism of expansion and its efficiency, as well as the changes in the structure of the expanding cement stone.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНОЙ ПАСТЫ И СМЕСИ
МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА
СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И РАСХОДА
ДОБАВКИ С-3

В настоящее время одной из трудностей в технологии цементного бетона является тенденция к снижению качества поставляемых заполнителей бетона. Это приводит к увеличению расхода цемента, что усложняет производство высокопрочных бетонов. Такую отрицательную тенденцию можно в определенной мере предотвратить с помощью пластифицирующих добавок. Наибольший интерес в последние годы вызвали исследования и предложения по применению высокоэффективных пластификаторов — суперпластификаторов. Применение суперпластификаторов позволяет при использовании портландцемента снизить на 20... 30 % количество воды, вводимой в бетонные смеси и тем самым существенно повысить плотность и прочность бетона без увеличения расхода цемента (1).

Предпосылкой для получения высокопрочных бетонов помимо технологических приемов и использования добавок является применение высокомарочного цемента. В качестве вяжущего в таких бетонах рекомендуется использовать портландцемент с возможно более высокой активностью (марки 500-600). Этим требованиям отвечает производимый цементным заводом "Пунане Кунда" сланцезольный портландцемент (СзПЦ), который получают совместным помолом 72-82 % клинкера и 28-18 % мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита. Этот цемент обладает универсальными свойствами и объединяет в себе свойства пластифицированного, безусадочного и пуццоланового портландцементов. СзПЦ имеет марки 500-600 и в отличие от обычного портландцемента характеризуется малой водопотреб-

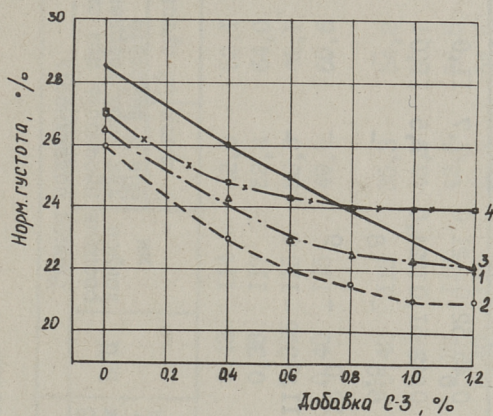
ностью, высокой активностью и интенсивным нарастанием прочности, особенно при пропаривании [2].

Эффективность сланцезольного портландцемента зависит, в первую очередь, от состава и свойств фракции летучей сланцевой золы, в меньшей мере – от качества клинкера [2]. При оценке состава и свойств зольного компонента особого внимания требуют вопросы количества и диспергированности фаз, гидратация которых вызывает расширение цементного камня – свободной извести и ангидрита [3]. Кроме того следует считаться и со щелочностью цементной пасты, на которую значительно влияет содержание щелочей в цементном клинкере.

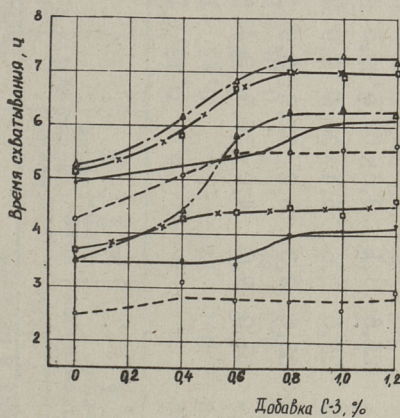
Поскольку в случае использования сланцезольного портландцемента, который существенно отличается по составу и свойствам от обычного портландцемента, возможности использования пластифицирующих добавок, особенно суперпластификаторов, изучены еще крайне ограниченно, в настоящей статье рассматриваются возможности получения высокомарочных сланцезольно-портландцементных бетонов при использовании добавки суперпластификатора С-3.

В исследовании было использовано 8 цементах разного состава, в том числе два портландцемента и 6 сланцезольных портландцементов. Эффективность суперпластификаторов зависит от минералогического состава, главным образом от содержания C_3A и C_2S в цементном клинкере [4, 5]. В настоящей работе использовались два похожих по минералогическому составу клинкера завода "Пунане Кунда", которые различались главным образом по содержанию SO_3 и R_2O . При изготовлении сланцезольных портландцементов использовались три мельчайшие фракции летучей золы сланца-кукерсита с разным содержанием свободной извести ($CaO_{св} = 6,5; 10,0; 11,3 \%$) и удельной поверхностью соответственно 403, 297 и 253 m^2/kg . Химический и минералогический состав использованных клинкеров и сланцевых зол приведен в табл. I. В цементы добавлялся гипс из расчета общего содержания SO_3 в 3,5 %.

Изготовление цементах производилось совместным помолом компонентов при постоянной длительности помола. Цементы имели одинаковую удельную поверхность ($300 \pm 5 m^2/kg$). Составы и свойства данных цементах приведены в табл. 2.



Фиг. 1. Влияние добавки С-3 на водопотребность цементного теста на основе клинкера К-1.
1. ПЦ-1, 2. СзПЦ-2, 3. СзПЦ-3, 4. СзПЦ-4.



Фиг. 2. Влияние добавки С-3 на сроки схватывания цементного теста (клинкер К-1).
1, 2, 3 и 4 — начало схватывания,
5, 6, 7 и 8 — конец схватывания.
1 и 5 — ПЦ-1, 2 и 6 — СзПЦ-2, 3 и 7 — СзПЦ-3, 4 и 8 — СзПЦ-4.

Т а б л и ц а I

Химико-минералогический состав использованных клинкеров и сланцевых зол

Наименование	Обозначение	Химический состав - содержание, %							Мин. состав - содержание, %					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	CaO _{дб}	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CA
клинкер	K-1	21,0	5,2	3,6	61,9	4,7	1,3	1,30	0,45	52,0	21,0	7,7	11,0	-
	K-2	21,6	5,1	3,6	62,5	4,6	0,13	0,42	0,42	51,0	24,0	7,5	11,0	-
мельчайшая фракция летучей золы сланца	3-1	33,0	8,6	5,4	30,6	2,9	10,4	5,85	6,5	-	8	-	-	I
	3-2	33,5	9,3	5,2	32,9	3,9	7,9	5,06	10,0	-	9	-	-	I
	3-3	31,0	9,0	4,0	36,5	3,4	9,0	4,03	11,3	-	9	-	-	2

Свойства и прочность мелкозернистых бетонов состава 1:3 (цемент:песок карьера Мяннику)
на базе порландцементов разного состава

Обозначение цемента	Содержание в цементе				Равное В/Ц		Равная подвижность			
	Обозн. клинкера	зола		количество гипса, %	В/Ц	распыля конуса мм	В/Ц	распыля конуса мм	прочность при сжатии норм. твердения МПа в возрасте	
		обозн.	количество, %							
										7 суток
ПЦ-1	К-1	95	-	5	0,43	114	0,43	114	42,3	52,1
СэлЦ-2	К-1	75	25	-	0,43	141	0,38	117	52,4	64,0
СэлЦ-3	К-1	74	25	1	0,43	126	0,395	115	50,5	62,1
СэлЦ-4	К-1	74	25	1	0,43	124	0,40	115	49,0	60,6
ПЦ-5	К-2	93	-	7	0,42	113	0,42	113	35,3	54,2
СэлЦ-6	К-2	73	25	2	0,42	144	0,37	113	46,9	60,1
СэлЦ-7	К-2	72	25	3	0,42	129	0,39	114	42,6	56,5
СэлЦ-8	К-2	72	25	3	0,42	125	0,40	114	40,7	54,6

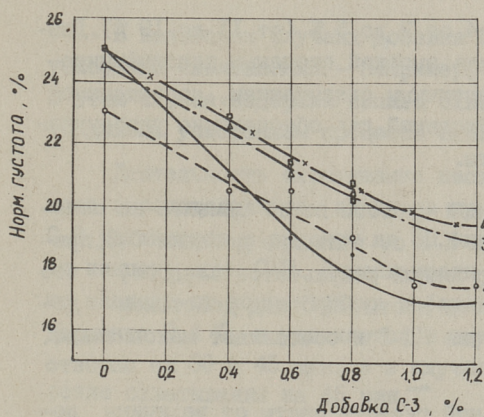
В работе использовался местный кварцевый песок карьера "Мяннику" с $M_{кр} = 2,3$. Насыпная объемная масса песка - 1600 кг/м^3 .

В качестве добавки использовался конденсированный карбоциклический олигомер С-3. В работе использовался 38 %-ный водный раствор добавки с плотностью 1197 кг/м^3 . Количество добавки изменяли от 0,4 до 1,2 % по количеству сухого вещества от массы цемента. Дозирование добавки осуществлялось вместе с водой затворения.

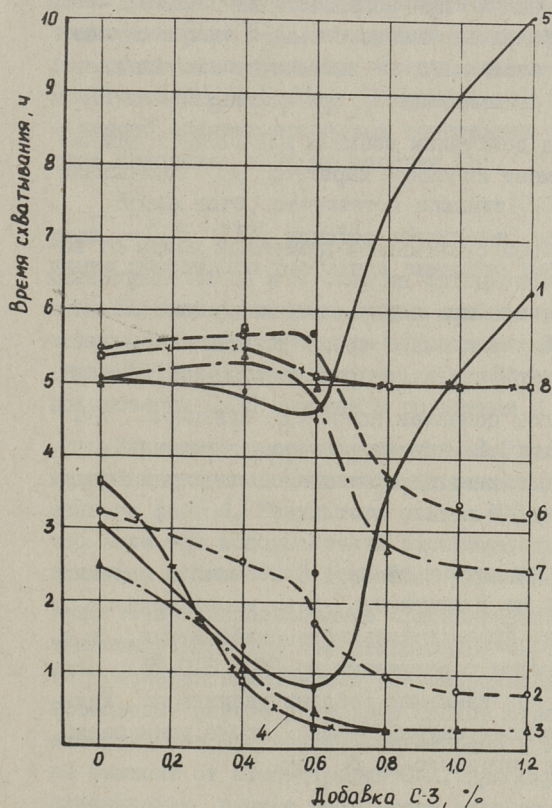
Влияние С-3 изучалось в цементной пасте по ГОСТ 310.4-76 и мелкозернистых бетонах состава 1:3 (цемент:песок), изготовленных при равной подвижности смеси (расплыв конуса $115 \pm 3 \text{ мм}$). Приготовление смеси и изготовление образцов проводилось по ГОСТ 310.4-76. Образцы размерами $4 \times 4 \times 16 \text{ см}$ твердели в нормальных условиях при $+20^\circ \text{C}$. Распалубка образцов проводилась с учетом прочности образцов. Она начиналась после твердения в насыщенном влагой воздухе в течение 24 часов и доходила при использовании ПЦ-5 и добавки 1,2 % С-3 до 48 часов. Дальнейшее твердение протекало в воде при $+20^\circ \text{C}$. Образцы испытывались на сжатие и изгиб в возрасте 7 и 28 суток. Кроме прочностных показателей у мелкозернистых бетонов определялась объемная масса, а у цементной пасты - начало и конец схватывания и длительность твердения.

Зависимость водопотребности цементной пасты от величины добавки С-3 приведена на фиг. 1 и 3. Из результатов опытов следует (фиг. 1), что снижение нормальной густоты (НГ) пасты портландцемента ПЦ-I, изготовленного на основе высокощелочного клинкера, под действием добавки носит линейный характер и при добавлении 1,2 % С-3 составляет абсолютно 6,5 % (относительно 23 %). При использовании СзПЦ снижение НГ под действием добавки меньше в сравнении с ПЦ и имеет линейный характер при добавке до 0,6 % С-3. Дальнейшее увеличение добавки С-3 уже не приводит к существенному снижению нормальной густоты пасты.

Следует отметить, что снижение НГ тем меньше, чем больше содержание свободной извести ($\text{CaO}_{\text{св}}$) в использованной в СзПЦ мельчайшей фракции сланцевой золы. Так, при введении 1,2 % С-3, нормальная густота цементной пасты снизилась



Фиг. 3. Влияние добавки С-3 на водопотребность цементной пасты на основе клинкера К-2.
1. ПЦ - 5, 2. - СзПЦ - 6, 3. СзПЦ - 7, 4. СзПЦ - 8.



Фиг. 4. Влияние добавки С-3 на сроки схватывания цементной пасты (клинкер К-2).
1, 2, 3 и 4 - начало схватывания, 5, 6, 7 и 8 - конец схватывания. 1 и 5 - ПЦ-5, 2 и 6 - СзПЦ-6, 3 и 7 - СзПЦ-7, 4 и 8 - СзПЦ-8.

в случае СзЩ-2, - 3, и -4 от 3 до 5 % (от II до I9 %). Данное явление можно объяснить высокой степенью пластифицированности самого СзЩ и частичным связыванием, содержащимся в СзЩ СаО^{своб} воды, необходимой для обеспечения удобоукладываемости цементной пасты.

Зависимость нормальной густоты пасты цемента на основе малощелочного клинкера К-2 от величины добавки С-3 приведена на фиг. 3. Из полученных результатов следует, что снижение нормальной густоты пасты Щ-5 под действием добавки большее, чем в случае Щ-1 и составляет максимально 8 % (32 %).

Зависимость нормальной густоты пасты от величины добавки до 0,6 % С-3 линейна и составляет 75 % от общего уменьшения НГ. Снижение НГ при использовании СзЩ-6, -7 и -8 под действием добавки несколько большее, чем в случае СзЩ-2, -3 и -4, изготовленных на высокощелочном клинкере, однако, оно отстает от снижения НГ при использовании Щ-5.

Снижение НГ под действием добавки для СзЩ одинаково (на 5,5 %) и имеет линейный характер до содержания 1,0 % С-3.

Зависимость сроков схватывания цементной пасты от величины добавки С-3 приводится на фиг. 2 и 4. Из полученных результатов следует, что при использовании высокощелочного клинкера добавка С-3 увеличивает сроки схватывания цементной пасты, что подтверждается данными литературы [5].

Схватывание пасты цемента на основе клинкера К-1 под действием добавки С-3 максимально замедляется в случае СзЩ-3, когда добавка задержала начало схватывания до 170 мин и конец - до 125 мин.

Сроки схватывания цементной пасты, начиная с добавки 0,6-0,8 % С-3 больше не изменяются, т.е. не зависят от концентрации добавки. Продолжительность схватывания, т.е. время от начала до конца схватывания по ГОСТ 310-76 (за исключением СзЩ-3) под влиянием добавки удлиняется. Удлинение более существенно в случае СзЩ-2, когда уменьшение скорости схватывания составило до 60 мин.

В некоторых случаях добавка С-3 приводит к некоторому ускорению схватывания - например, при использовании СзЩ-3. В этом случае задержка начала схватывания на 170 мин сопро-
вождалась ускорением процесса схватывания на 45 мин.

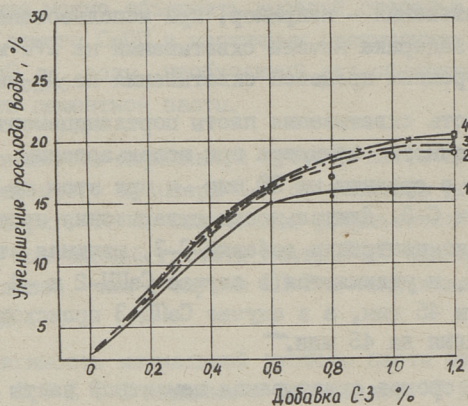
Длительность схватывания пасты портландцемента на основе высокощелочного клинкера при использовании добавки С-3 удлиняется в среднем на 30 мин и при этом не зависит от концентрации С-3. Длительности схватывания пасты СзЩ не зависят от концентрации добавки С-3, начиная от ее содержания 0,4 %, и удлиняются в случае СзЩ-2 и -4 соответственно на 60 и 45 мин, а в случае СзЩ-3 происходит ускорение схватывания на 45 мин.

Удлинение сроков схватывания цементной пасты под действием добавки С-3 можно объяснить влиянием добавки на гидратацию минерала C_3A , вследствие чего происходит стабилизация обычно нестабильных гексагональных кристаллов гидроалюминатов C_2AH_6 и C_4AH_{13} и модификация кристаллов этtringита - вместо обычных игловатых кристаллов образуются призматические кристаллы того же состава [6].

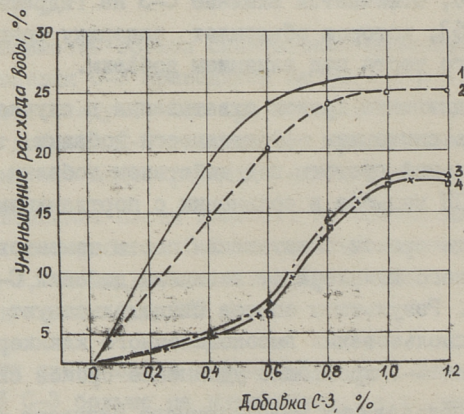
Кроме того, отмечается влияние С-3 на гидратацию минерала - C_2S [5], которое объясняет задержку конца схватывания цементного теста под влиянием добавки.

Большее удлинение сроков схватывания в случае СзЩ можно объяснить снижением эффективности добавки, так как снижение нормальной густоты под действием добавки при использовании СзЩ меньше в сравнении с портландцементом.

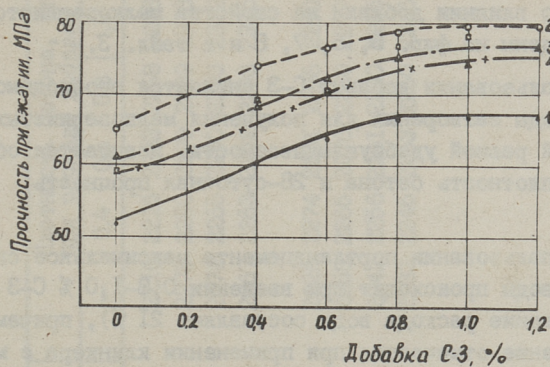
Зависимость сроков схватывания пасты цементов на основе малощелочного клинкера от величины добавки С-3 приведена на фиг. 4. Результаты опытов свидетельствуют о том, что если при использовании высокощелочного клинкера под влиянием добавки С-3 произошло удлинение сроков схватывания, то при использовании малощелочного клинкера сроки схватывания ускоряются (за исключением Щ-5, где после начального ускорения схватывания при содержании добавки С-3 до 0,6 % происходит резкое удлинение сроков схватывания). Ускорение значительнее при использовании СзЩ и при добавке 0,8.1,0 % не зависит от концентрации С-3. При изучении длительности схватывания лучшие результаты показал СзЩ-7, для которого,



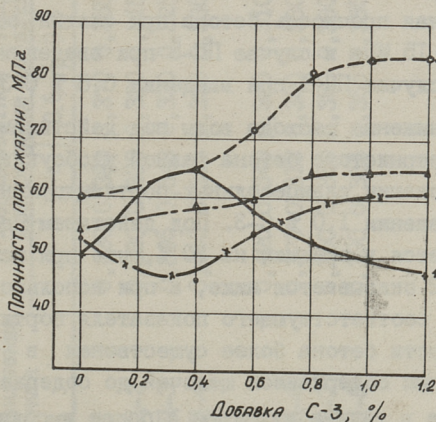
Фиг. 5. Влияние добавки С-3 на водотребность мелкозернистого бетона на основе клинкера К-1.
1. ПЦ-1, 2. СзПЦ-2, 3. СзПЦ-3, 4. СзПЦ-4.



Фиг. 6. Влияние добавки С-3 на водотребность мелкозернистого бетона на основе клинкера К-2.
1. ПЦ-5, 2. СзПЦ-6, 3. СзПЦ-7, 4. СзПЦ-8.



Фиг. 7. 28-суточная прочность бетона при сжатии в нормальных условиях твердения в зависимости от величины добавки С-3 (клинкер К-1). 1. ПЩ-1, 2. СзПЩ-2, 3. СзПЩ-3, 4. СзПЩ-4.



Фиг. 8. 28-суточная прочность бетона при сжатии в нормальных условиях твердения в зависимости от величины добавки С-3 (клинкер К-2). 1. ПЩ-5, 2. СзПЩ-6, 3. СзПЩ-7, 4. СзПЩ-8.

начиная с добавки 0,8 % С-3, произошло некоторое ускорение схватывания (на 15 мин.) в сравнении с пастой цемента без добавки.

Данные о влиянии добавки на свойства мелкозернистого бетона приведены на фиг. 5, 6, 7, 8 и в табл. 3.

При использовании добавки С-3 снижается необходимое количество воды затворения для получения мелкозернистых бетонных смесей равной удобоукладываемости, повышается объемная масса и плотность бетона и 28-суточная прочность при сжатии.

При использовании портландцемента максимальное снижение расхода воды происходит при введении 0,8-1,0 % С-3 (среднее снижение расхода воды составляет 21 %), причем большее снижение отмечается при применении клинкера с малым содержанием щелочей. Прирост плотности бетона довольно постоянен, он более существенен при добавлении до 0,4 % С-3 в случае клинкера К-2 с низким содержанием щелочей и при добавлении 0,4-0,8 % С-3 в случае клинкера с повышенным содержанием щелочей.

Параллельно увеличению плотности снижается пористость бетона и 28-суточная прочность бетона при сжатии возрастает максимально на 15 МПа в случае ПЦ-5 при введении добавки 0,4 % С-3 и в случае ПЦ-1 при введении 0,8 % С-3.

Наибольшее снижение расхода воды под действием добавки в смесях мелкозернистого бетона равной удобоукладываемости при использовании сланцезольных портландцементов отмечается при добавлении 1,0 % С-3. Под действием добавки расход воды снижается в среднем на 20 %, что при использовании клинкера К-2 оказывается ниже, а при использовании клинкера К-1 выше соответствующего показателя портландцемента. Рост плотности бетона более существенен в случае клинкера К-2 с малым содержанием щелочей до содержания добавки 0,6 % С-3, а в случае клинкера с более высоким содержанием щелочей - при введении 0,4-0,8 % С-3. Увеличение плотности сопровождается ростом 28-суточной прочности в среднем на 15 МПа, причем в случае клинкера К-2 с малым содержанием щелочей прирост прочности при сжатии зависит от снижения потребного расхода воды и содержания свободной из-

Влияние добавки С-3 на В/Ц и плотность мелкозернистого бетона при равной подвижности смесей

Используемый клинкер	Обозначение цемента	Водоцементное отношение " при расходе добавки С-3, %						Плотность бетона, кг/м³ - при расходе добавки С-3, %					
		—	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	—	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
К-1	Щ-I	0,430	0,380	0,370	0,365	0,360	0,355	2216	2215	2235	2258	2268	2271
	СзЩ-2	0,380	0,330	0,320	0,315	0,310	0,305	2278	2280	2299	2309	2318	2315
	СзЩ-3	0,395	0,340	0,330	0,325	0,320	0,320	2272	2265	2290	2303	2312	2310
	СзЩ-4	0,400	0,345	0,335	0,330	0,325	0,325	2267	2263	2282	2298	2305	2302
К-2	Щ-5	0,420	0,340	0,320	0,310	0,310	0,310	2228	2274	2281	2286	2290	2295
	СзЩ-6	0,370	0,315	0,300	0,280	0,280	0,280	2258	2265	2276	2280	2277	2277
	СзЩ-7	0,380	0,360	0,350	0,330	0,310	0,310	2242	2255	2261	2260	2255	2251
	СЗЩ-8	0,390	0,365	0,355	0,335	0,315	0,315	2233	2246	2253	2250	2246	2243

вести в использованной при изготовлении цемента мельчайшей фракции сланцевой золы. В сравнении с бездобавочным бетоном прирост прочности оказался выше при СзПЦ-6 (содержание $\text{CaO}_{\text{св}} = 6,5 \%$), где при снижении расхода воды на 25 %, 28-суточная прочность при сжатии возросла на 24 МПа.

В ы в о д ы

1. Влияние добавки С-3 на уменьшение НГ и кинетику структурообразования цементной пасты, а также на водопотребность мелкозернистой бетонной смеси и прочностные показатели бетона зависит от содержания щелочей в цементном клинкере, от вида цемента и качества используемой в СзПЦ мельчайшей фракции золы сланца-кукерсита.

2. Уменьшение НГ цементной пасты больше при использовании малощелочного клинкера и при портландцементе. Сроки схватывания ПЦ-ной пасты при малощелочном клинкере при содержании добавки С-3 до 0,6 % ускоряются в среднем на 30 %, после чего происходит резкое увеличение времени схватывания в среднем на 4 часа в сравнении с пастой на бездобавочном портландцементе. Сроки схватывания пасты на основе СзПЦ при содержании добавки до 0,6 % одинаковы с пастой на основе ПЦ, но при содержании добавки выше 0,6 % характер изменения схватывания паст на основе СзПЦ и ПЦ различен - если в случае пасты ПЦ происходит удлинение схватывания, то при использовании СзПЦ сроки схватывания далее ускоряются в среднем до 2 час. 15 мин. в сравнении с бездобавочной пастой СзПЦ и остаются постоянными при содержании добавки 0,8-1,0 %.

При высокощелочном клинкере сроки схватывания пасты удлиняются при всех цементах, причем в случае СзПЦ удлинение схватывания несколько заметнее, чем при использовании ПЦ.

3. В мелкозернистой бетонной смеси под влиянием добавки С-3 при ПЦ на основе малощелочного клинкера уменьшается расход воды и превышает соответствующий показатель ПЦ на основе высокощелочного клинкера на 10 % (уменьшение расхода воды соответственно 26 и 16 %).

При использовании СзЩ на основе малощелочного клинкера уменьшение расхода воды зависит от качества используемой в СзЩ золы. Уменьшение тем больше, чем меньше содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ в использованной золе и находится в пределах 17 ... 25 %. При использовании СзЩ разного состава на основе высокощелочного клинкера данный показатель постоянен и составляет в среднем 20 %.

4. Максимальный прирост прочности равноподвижного мелкозернистого бетона при использовании Щ на основе малощелочного клинкера достигнут при 0,4 % добавки С-3 и составил 15 МПа. В случае СзЩ прирост прочности зависит также от качества золы. Максимальный прирост, достигнутый при 0,8 - 1,0 % добавки С-3, тем выше, чем меньше содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ в золе и находится в пределах от 8 до 24 МПа. При использовании высокощелочного клинкера максимальный прирост прочности довольно постоянен и составляет независимо от используемого цемента при добавке 0,8...1,0 % С-3 в среднем 15 МПа.

5. Таким образом, с использованием местного песка при введении С-3 и применении Щ и СзЩ на основе малощелочного клинкера можно производить мелкозернистые бетоны нормального твердения, которые в возрасте 28 суток имеют прочность при сжатии соответственно 65 и 62-84 МПа, а при использовании высокощелочного клинкера соответственно 67 и 75-80 МПа.

Л и т е р а т у р а

1. Бетоны с эффективными суперпластификаторами / Под ред. Ф.М. Иванова. М., 1979.
2. Кикас В.Х., Пиксарв Э.Ю., Хайн А.А., Докелин С.А. Производство сланцезольных портландцементов (ТПИ) - Цемент, 1983, № II.
3. Кикас В.Х. Изучение и применение сланцезольных цементов. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. докт. техн. наук, Таллин, 1974.
4. Силина Е.С., Фаликман В.Р., Гурин Т.Е. Эффективность суперпластификатора С-3 в бетонах на различных цементах. - Тезисы докладов Всесоюзной конференции (г. Вильнюс 22-24 апреля 1981 г.). М., 1981.

5. Черных В.Ф., Новохатский Д.Ф., Новохатская И.Д. Влияние суперпластификатора на свойства цементного теста и камня. Цемент, 1982, № 4.

6. Сироткина Н.М., Доркин В.В., Лукьянович В.М., Бабаев Ш.Т. и др. Влияние суперпластификатора на гидратацию $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и структуру цементного камня. - Коллоидный журнал, 1981, 43 № 5.

V. Kikas, R. Puntas

The Influence of the Additive of the Superplasticizer S-3 upon the Properties of Cement Paste and Fine-grained Concretes Depending upon the Composition of Oil-shale Fly-ash Portland Cement

Summary

The article deals with the influence of the superplasticizer S-3 upon the water consumption and kinetics of setting of cement pastes, as well as upon the density and compressive strength of fine-grained concretes made of cements with fly-ash additives of various composition. It has been shown that the influence of the S-3 on the water consumption and setting of cement paste as well as the density and strength of the concrete is dependent on the alkali content of the cement clinker. In the case of higher alkali content the efficiency of the additive upon the water consumption of the paste lowers. This is accompanied with the decrease of density and strength.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ДОБАВОК
НА ПОКАЗАТЕЛИ СТОЙКОСТИ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

В данной работе рассматривается влияние поверхностно-активных добавок на стойкостные характеристики мелкозернистых бетонов на основе обычного и сланцезольного портландцемента.

Достаточно достоверную информацию о стойкости бетона с заданной физической структурой и механическими свойствами получают по содержанию пор в бетоне и их характеру, а также по прочностным показателям бетона [1].

Использование высокомарочных цемента с требуемым составом и свойствами облегчает получение высокомарочных и стойких бетонов. Для получения высокомарочных бетонов рекомендуется использовать пластифицированный, гидрофобный или обычный портландцемент возможно большей активности (марки 500...600). Этим требованиям удовлетворяет и сланцезольный портландцемент (СзПЦ), производимый цементным заводом "Пунане Кунда". [2,3]

Существенное влияние на стойкость бетона оказывает повышенное содержание щелочных сульфатов в цементе. При использовании портландцементов, содержащих повышенное количество щелочных сульфатов, после тепловлажностной обработки у бетонов в среде с повышенной влажностью растет величина опасного расширения. Для бетонов, твердевших при 95 °С, безопасным считается содержание щелочей в портландцементе в пересчете на $R_2O \leq 0,35\%$ [4].

Исходя из этого условия для испытаний были выбраны следующие портландцементы производства 1980 года: портландцемент Здолбуновского цементного завода (ПЦ-I) и портландце-

мент цементного завода "Пунане Кунда" (Щ-2) с содержаниями водорастворимых K_2O и Na_2O соответственно 0,29; 0,20 % и 1,06; 0,12 %. Удельные поверхности использованных портландцементов составляли соответственно 370 и 302 м²/кг.

Для изучения влияния поверхностно-активных добавок на стойкость бетона использовали два сланцезольных портландцемента (СзЩ-1 и СзЩ-2) цементного завода "Пунане Кунда". СзЩ-2 специально был выбран нестандартный для изучения явления коррозии после пропаривания. Данный цемент в сравнении с СзЩ-1 характеризуется более высоким содержанием щелочей - содержание растворимых в воде K_2O и Na_2O соответственно составляло 1,12; 0,20 % и 0,92; 0,21 %, а также меньшим содержанием мельчайшей фракции сланцевой золы - соответственно 19 и 28 %, меньшей удельной поверхностью - соответственно 270 и 333 м²/кг, большей водопотребностью - В/Ц стандартного раствора соответственно 0,36 и 0,34, а, следовательно, и меньшими прочностными показателями (см. таблицу I).

В качестве добавок использовали воздухововлекающие добавки СНВ и "Прогресс", а также суперпластификатор С-3 соответственно в количествах 0,05 и 0,07; 0,015 и 0,020, а также 0,7 и 0,9 % сухого вещества добавки от массы цемента. Данные количества добавки выбирались по оптимальному снижению водопотребности бетонной смеси и росту прочности бетона. Введение добавок в бетонную смесь происходило вместе с водой затвердения.

Стойкость оценивали на образцах, изготовленных из бетонной смеси состава 1:3 (цемент: вольский песок) при равной подвижности (115 ± 2 мм). Образцы размерами 4х4х16 см изготавливались в соответствии с ГОСТ 310.4-76 и по торцам были оснащены реперами. Для ускорения оценки стойкости образцы твердели в условиях пропаривания при 95 °С по режиму 2+3+6+2 часа и далее - в воде при 20 °С. В качестве критерия при оценке стойкости бетона принималось снижение динамического модуля упругости ≥ 25 % и величина деформации ≥ 2 мм/м.

Результаты испытаний показали, что признаки коррозии наблюдаются при использовании обоих портландцементов и не-

Т а б л и ц а I

Активность использованных портландцементов по ГОСТ 310.4-76 и эффективность их пропаривания при 85 °С по режиму 2+3+6+2 часа

Используемый цемент	В/Ц	Прочность раствора нормального твердения, МПа при сжатии				Прочность пропаренного при 85 °С раствора, МПа при сжатии				Коэффициенты эффективности пропаривания	
		R	R _{c28c}	R _{и3c}	R _{и28c}	R _{c1c}	R _{c28c}	R _{и1c}	R _{и28c}	к I	к 2
Щ-I	0,40	37,2	57,1	6,0	8,0	37,2	54,0	6,2	6,6	0,65	0,95
Щ-2	0,40	27,6	42,8	4,6	7,2	25,4	41,9	5,0	5,6	0,59	0,91
СзЩ-I	0,34	37,7	58,4	5,7	8,1	38,8	48,6	5,2	6,6	0,66	0,84
СзЩ-2	0,36	30,8	47,6	6,0	7,1	29,9	39,8	5,3	5,9	0,65	0,84

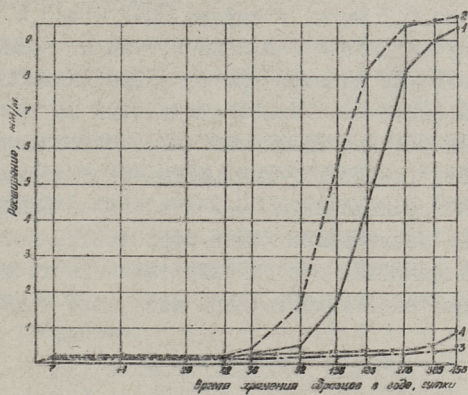
стандартного сланцезольного портландцемента (СзЩ-2). При использовании же СзЩ-1 после 456 суток признаков коррозии у бетонов с добавками и без них не наблюдалось, в связи с чем соответствующие данные ни на фигуре, ни в таблицах не приводятся.

Т а б л и ц а 2
Влияние поверхностно-активных добавок на
водопотребность и пористость бетона

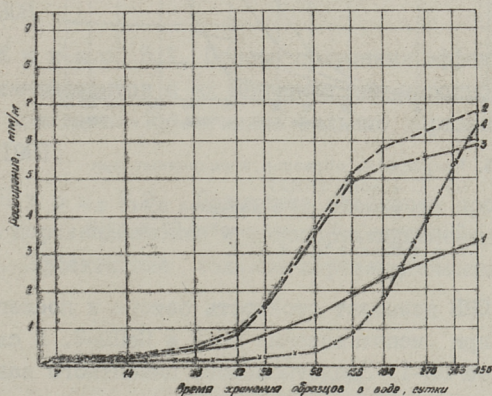
Используемое вяжущее	Добавка, %	В/Ц	Удобно-укладываемость, мм	Общая пористость, %	Открытая или капиллярная пористость, %	Условно замкнутая пористость, %
Портландцемент Здолбуновского цементного завода Щ-1	-	0,400	II7	1,72	1,18	0,54
	Прогресс 0,015	0,380	II4	1,36	1,18	0,18
	СНВ 0,07	0,355	II5	2,25	1,21	1,04
	С-3 0,9	0,27	II5	3,28	1,19	2,09
Портландцемент цементного завода "Пунане" Кунда" Щ-2	-	0,40	II6	2,07	1,72	0,35
	Прогресс 0,015	0,380	II6	2,11	1,40	0,71
	СНВ 0,07	0,355	II3	4,75	1,76	2,99
	С-3 0,9	0,27	II6	4,28	1,53	2,75
Сланцезольный портландцемент цементного завода "Пунане" Кунда" СзЩ-2	-	0,36	II5	2,36	1,34	1,02
	Прогресс 0,015	0,35	II7	3,13	1,21	1,92
	СНВ 0,07	0,3	II2	3,77	1,38	2,39
	С-3 0,9	0,28	II7	3,72	1,52	2,20

Влияние добавок "Прогресс", СНВ и С-3 на коррозию бетона после пропарки в данной работе наиболее характерно выражается при расходе добавок 0,015; 0,07 и 0,9 %. Из фигур 1, 2 и 3 видно, что влияние добавок на послепропарочную коррозию бетона различно и в большей степени зависит от вида используемого цемента.

Добавка "Прогресс" независимо от используемого цемента снижает сопротивляемость бетона послепропарочной коррозии, причем она не столько ускоряет возникновение признаков коррозии, сколько увеличивает степень коррозии, т.е. величину

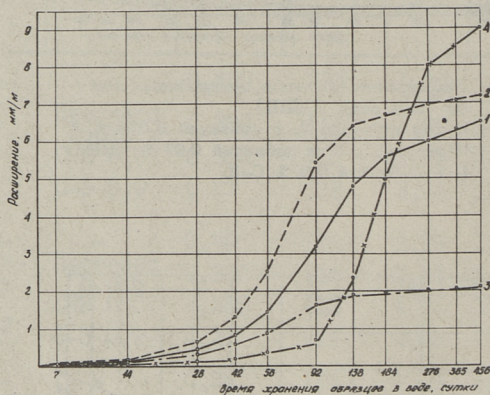


Фиг. 1. Расширение образцов, пропаренных при 95°C в воде (СаЩ).
1. без добавки, 2. с добавкой 0,015 %, "Прогресс", 3. с добавкой 0,07 % СНВ, 4. с добавкой 0,9 % С-3.



Фиг. 2. Расширение образцов, пропаренных при 85°C в воде (Щ1).
1. без добавки, 2. с добавкой 0,015 % "Прогресс", 3. с добавкой 0,07 % СНВ, 4. с добавкой 0,9 % С-3.

остаточных деформаций. Так, при использовании этой добавки в возрасте 15 мес. деформации в случае ПЦ-1 увеличились с 3,3 до 6,7 мм/м, в случае ПЦ-2 - с 6,5 до 7,2 мм/м и в случае СзПЦ-2 с 9,3 до 9,7 мм/м. Наибольшее отрицательное влияние добавки при использовании ПЦ-1 можно объяснить общим снижением пористости бетона за счет уменьшения содержания условно замкнутых пор, положительно влияющих на стойкость (табл. I). Уменьшение отрицательного влияния добавок при использовании ПЦ-2 и особенно СзПЦ-2 может быть обусловлено увеличением общей пористости, которое происходит за счет закрытых пор, а открытая пористость, отрицательно влияющая на стойкость, при этом даже снижается.



Фиг. 3. Расширение образцов, пропаренных при 95 °C в воде (ПЦ2).

1. без добавки, 2. с добавкой 0,015 % "Прогресс", 3. с добавкой 0,07 % СНВ, 4. с добавкой 0,9 % С-3.

Добавка СНВ повышает стойкость бетона к послепропарочной коррозии при использовании ПЦ-2 и СзПЦ-2. В случае же портландцемента ПЦ-1 Здолбуновского цементного завода, деформации в возрасте 15 мес. под влиянием добавки возрастали с 3,3 до 5,9 мм/м.

Положительное действие добавки при использовании портландцемента завода "Пунане Кунда" можно объяснить увеличением общей пористости бетона за счет условно замкнутых пор. При использовании ПЦ-1 общая пористость бетона увеличилась

на 0,53 %, что, очевидно, недостаточно, чтобы существенно улучшить стойкостные характеристики бетона в отношении по-слепопарочной коррозии.

Добавка С-3 увеличивает длительность индукционного периода послепопарочной коррозии, причем это влияние четче проявляется при использовании СзЩ-2, когда под действием добавки индукционный период коррозии увеличился на ~15 мес. Степень коррозии при этом не уменьшается и даже превосходит соответствующий показатель бездобавочного бетона. Увеличение степени коррозии при использовании портландцемента можно объяснить большими нарушениями структуры каркаса бетона под действием коррозии, когда она протекает в более поздние сроки твердения.

Л и т е р а т у р а

1. К о в а л ь с к а я Н.Н., М а л и н и н а Л.А. Морозостойкость пропаренного бетона с добавками ПАВ. - Бетон и железобетон, 1980, № 3.

2. Х а й н А.А., К и к а с В.Х., К и й в е т Г.Ю. О методике определения гидравлической активности сланце-зольного портландцемента. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1971, № 308.

3. К и к а с В.Х. Основы получения эффективных золь-ных портландцементов и их значение для народного хозяйства. - Тезисы докладов. Эффективные зольные портландцементы. Таллин, 1981.

4. Н у р м В.Э. Повышение стойкости пропаренных бетонов на портландцементе и золопортландцементе. - Тезисы докладов. Эффективные зольные портландцементы. Таллин, 1981.

A. Hain, R. Puntso

The Influence of the Surface-active Additives upon the
Durability of Oil-shale Fly-ash Portland Cement Concretes

Summary

The article deals with the influence of the air-entraining additives "SNV" and "Progress" and the superplasticizer S-3 on the durability of concretes, made of Portland cements tending to corrode after steam curing. It has been shown, that the additives "SNV" and S-3 improve, and the "Progress" impairs the durability of fine-grained concrete.

ДЕСТРУКТИВНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СУЛЬФАТОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ ВЫСОКОАЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ПРОПАРИВАНИЯ

Коррозионные явления, наблюдающиеся в пропаренных бетонах, обусловлены в основном деструктивными изменениями сульфатосодержащих фаз в процессе пропаривания [1, 2, 3, 4]. В данной статье рассматривается влияние содержащихся в портландцементе щелочных сульфатов на деструктивные процессы, протекающие в ходе пропаривания в высокоалюминатном цементном камне.

1. Методика исследования

Исследуемые цементы изготовлялись на основе клинкера Шуровского цементного завода с высоким содержанием C_3A (клинкер А), Невьянского цементного завода с высоким содержанием C_3A и C_4AF (клинкер АF) и, для сравнения, на основе клинкера Белгородского цементного завода с умеренным содержанием C_3A при добавлении Nd_2SO_4 и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в таком количестве, чтобы содержание SO_3 в цементе составляло 3,5 %, а содержание Nd_2O — 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 %. Удельная поверхность изготовленных цементов находилась в пределах 290–300 м²/кг.

Химико-минералогический состав использованных клинкеров приведен в таблице 1.

Из теста вышеупомянутых цементов с В/Ц = 0,30 были изготовлены образцы, котсрые пропаривались по режиму 3+3+6+2 часа при 80 °С. В ходе пропаривания через каждые 1–2 часа отбирались пробы, которые измельчались и далее обрабатывались абсолютным спиртом и эфиром для удаления свободной воды. Остатки эфира из проб удалялись высушиванием при 50 °С. Подготовленные таким образом пробы использовались для опре-

деления содержания связанной воды и несвязанного гипса и для проведения рентгеноструктурного анализа.

Т а б л и ц а I

Минералогический состав использованных клинкеров

Название минералов и окислов	Содержание в %		
	клинкер Щуровского з-да "А"	клинкер Невьянского з-да "АФ"	клинкер Белгородского з-да "С"
C_3S	49	40	56
C_2S	30	24	18
C_3A	15	17	8
C_4AF	3	15	13
K_2O	0,10	0,43	0,20
Na_2O	0,06	0,15	0,20
SO_3	0,10	0,15	0,30

Параллельно изготавливались образцы из мелкозернистого бетона по методике ГОСТа 310.4-76. Образцы пропаривались по вышеуказанному режиму. После пропаривания дальнейшее твердение образцов происходило в воде.

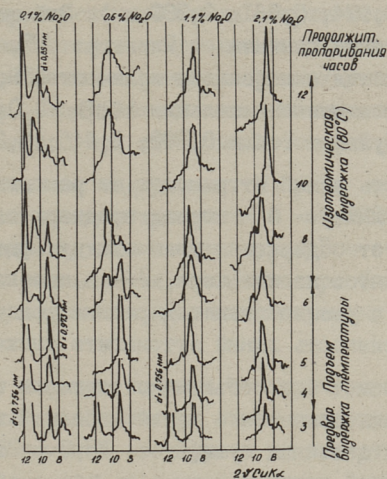
С использованием части образцов, снабженных реперами, периодически определялось удлинение и динамический модуль упругости E_d . Другая часть образцов после пропаривания, в возрасте 28^д суток, 6 месяцев и 1 год испытывалась на изгиб и сжатие. Полученные при испытании куски дробились, после чего из пробы отсеивался песок. Измельченный цементный камень высушивался в вакууме при 25 °С и давлении 700 Па. Высушенные пробы использовались для проведения рентгеноструктурного анализа.

2. Изменения сульфатосодержащих фаз в пропариваемом цементном тесте

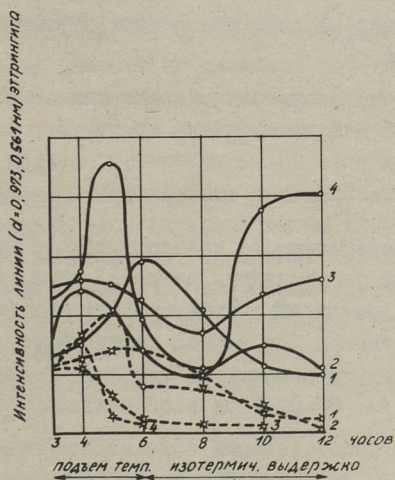
2.1. Период предварительной выдержки

По данным рентгеноструктурного анализа (фиг. I), в тесте цемента из высокоалюминатного клинкера А с добавкой

Na_2SO_4 к концу периода предварительной выдержки из сульфатосодержащих соединений обнаруживаются гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ($d = 0,756; 0,427; 0,306$ нм) и этtringит $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4$.



Фиг. 1. Рентгенограммы теста из Шуровского цемента "А", пропаренного при 80 °С.



Фиг. 2. Изменение содержания этtringита в ходе пропаривания теста из Шуровского цемента "А" при 80 °С.
1. Содержание Na_2O в цемента 0,1 %, 2 - 0,6 %, 3 - 1,1 %, 4 - 2,1 %.
— интенсивность линии 0,973 нм
--- интенсивность линии 0,561 нм.

$\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,974; 0,561; 0,389$ нм). Эти же соединения присутствуют в тесте цемента из клинкера АФ, где одновременно обнаруживается в небольшом количестве моносulfатная форма гидросulfоалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, сокращенно моносulfат ($d = 0,892; 0,446; 0,399$ нм).

Интенсивность линий этtringита на рентгенограммах теста цемента из клинкера А в период предварительной выдержки мало зависит от содержания щелочных sulfатов в цементе. В случае же цементов из клинкера АФ с высоким содержанием C_3A и C_4AF , с увеличением содержания щелочных sulfатов в цементе интенсивность линий этtringита снижается.

Последнее может быть объяснено составом и особенностями получения таких цементов — малой добавкой гипса при высоком содержании щелочных sulfатов. Конечно гипс образуется также в обменной реакции между Na_2SO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющимися в ходе гидратации клинкерного минерала C_3S ; но из-за малого содержания C_3S в клинкере АФ приведенная обменная реакция протекает очень медленно, о чем свидетельствует отсутствие на рентгенограммах основной линии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с $d = 0,490$ нм.

За период предварительной выдержки цементного теста связывается 3–5 % воды от массы цемента.

2.2. Период подъема температуры

Подъем температуры до изотермического прогрева при принятом режиме пропаривания длится 3 часа. С точки зрения деструктивных изменений sulfатосодержащих фаз этот период наиболее существен. За период предварительной выдержки и подъема температуры цементы из клинкера А связывают 76–88 %, а из клинкера АФ — 78–80 % от всей связанной воды.

Как и при использовании портландцемента с умеренным содержанием C_3A (клинкер С), скорость образования и разложения этtringита в ходе пропаривания цементов из клинкера А зависит от содержания щелочных sulfатов в цементе. На рентгенограммах теста цемента из клинкера А, содержащего 0,1 % Na_2O , интенсивность основной линии этtringита ($d = 0,973$ нм) растет до конца периода подъема температуры, а далее непрерывно уменьшается (фиг. 2). Изменение интен-

сивности второй основной линии этtringита ($d = 0,561$ нм) происходит аналогично. Одновременно интенсивность линии гипса $d = 0,756$ нм на рентгенограммах уменьшается более чем в 4 раза. Содержание несвязанного гипса по данным химического анализа при этом снижается с 2,5 до 0,3 % (фиг.3).

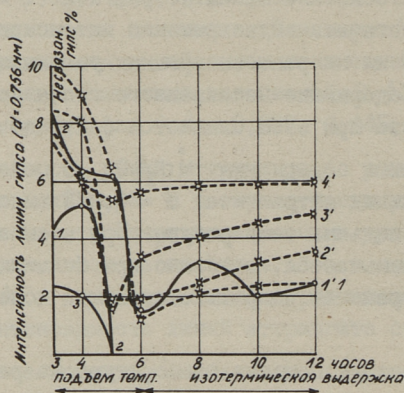
С увеличением содержания Na_2SO_4 в цементе максимум интенсивности линии этtringита $d = 0,973$ нм смещается к началу периода подъема температуры. При этом его максимальное значение уменьшается, особенно при больших добавках Na_2SO_4 . Одновременно на рентгенограммах исчезают линии гипса.

К концу периода подъема температуры на рентгенограммах цементного камня появляются линии с межплоскостным расстоянием $d = 0,89$ и $0,82$ нм. Первая из них относится к моносульфату, а вторая — к гидравлическому алюминату кальция C_4AH_{13} . Из фиг. 4 видно, что чем выше содержание щелочных сульфатов в цементе, тем быстрее достигается максимум содержания моносульфата в цементном камне.

Изменение содержания основных сульфатосодержащих фаз в твердеющем тесте цемента из клинкера АF в период подъема температуры протекает аналогично выше рассмотренному. Максимум содержания этtringита достигается ко второму-третьему часу периода подъема температуры. На этот же период падает минимум содержания несвязанного гипса. На рентгенограммах цементного камня в этот период времени основная линия гипса с $d = 0,756$ нм исчезает. Появление линий моносульфата и C_4AH_{13} также отмечается на втором-третьем часу подъема температуры. Эти линии на рентгенограмме выходят из приподнятости в диапазоне $d = 0,74-1,10$ нм и являются межплоскостными расстояниями крайних членов твердых растворов $\text{C}_4\text{AH}_{13}-\text{C}_3\text{AC}_5\text{H}_{12}$.

2.3. Изотермический период

Во время изотермического периода, когда содержание Na_2O в цементе из клинкера А превышает 0,1 %, интенсивность линии с $d = 0,95$ нм, находящейся на месте основной линии этtringита, начинает расти и достигает максимума, который тем больше, чем выше содержание в цементе

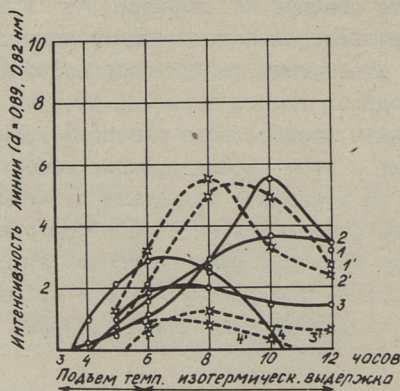


Фиг. 3. Изменение содержания гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

и несвязанного гипса (по методу Гудович) в ходе пропаривания теста из Шуровского цемента "А" при 80°C .

1 - содержание Na_2O в цементе 0,1 %, 2 - 0,6 %, 3 - 1,1 %, 4 - 2,1 %.

— интенсивность линии гипса $d = 0,756$ нм на рентгенограмме
 ---- несвязанный гипс.



Фиг. 4. Изменение содержания моносульфата и C_4AH_{13} в ходе пропаривания теста из Шуровского цемента "А" при 80°C .

1 - содержание Na_2O в цементе 0,1 %, 2 - 0,6 %, 3 - 1,1 %, 4 - 2,1 %.

— интенсивность линии моносульфата, $d = 0,89$ нм
 ---- интенсивность линии C_4AH_{13} , $d = 0,82$ нм.

Na_2SO_4 . На этом основании можно было бы заключить о вторичном образовании этtringита. Однако вторая основная линия этtringита с $d = 0,561$ нм на рентгенограммах отсутствует. По данным химического анализа одновременно отмечается некоторое увеличение содержания несвязанного гипса, хотя основной линии гипса с $d = 0,756$ нм на рентгенограммах не обнаруживается. Из этого следует, что в пробах содержится не этtringит, а какое-то другое новообразование. Ввиду того, что это соединение отсутствует при использовании цемента без добавки Na_2SO_4 и с увеличением этой добавки его содержание увеличивается, можно предположить, что названное соединение содержит SO_3 и Na_2O .

К концу изотермического периода интенсивность основной линии этого соединения на рентгенограммах вновь начинает уменьшаться. Одновременно появляется новая линия с $d = 1,05$ нм, интенсивность которой при высоком содержании Na_2SO_4 в цементе наибольшая.

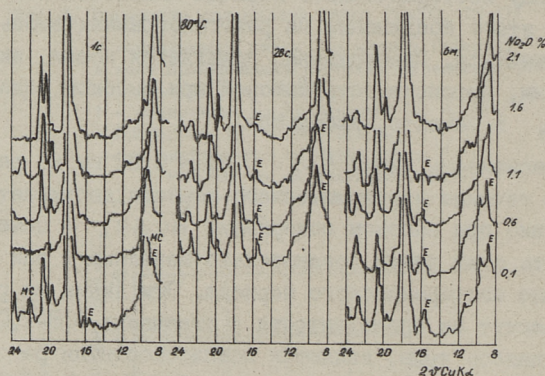
Интенсивность линий с $d = 0,89$ и $0,82$ нм на рентгенограммах в течение изотермического периода достигает максимума. Однако при высоком содержании Na_2SO_4 в цементе интенсивность этих линий сравнительно невелика и они исчезают до конца изотермического периода. Эти линии на рентгенограммах растут из приподнятости в диапазоне $0,8-1,04$ нм и, как упоминалось выше, являются межплоскостными расстояниями крайних членов твердых растворов $\text{C}_4\text{AH}_{13}-\text{C}_3\text{ACsH}_{12}$.

При использовании цементов из клинкера АF образование и разложение этtringита в изотермический период протекает аналогично. В ходе изотермического периода образуется новая фаза с $d = 0,95$ нм, которая в конце изотермического периода начинает разлагаться.

Образование моносульфата или твердых растворов $\text{C}_3\text{ACsH}_{12}-\text{C}_4\text{AH}_{13}$ в основном происходит во время подъема температуры и в начале изотермического периода, причем оно происходит тем интенсивнее, чем выше содержание щелочных сульфатов в цементе. При использовании цемента с высоким содержанием C_3A и C_4AF , вместо цемента с высоким содержанием C_3A , ускорения связывания гипса не происходит.

3. Период после пропаривания

Ход и скорость деструктивных изменений пропаренного цементного камня в ходе последующего твердения зависят от влажности среды и плотности структуры, чем предопределяются поступление воды в образцы, снижение pH жидкой фазы и образование расширяющего компонента - этtringита [4]. Ввиду того, что деструктивные изменения в плотном цементном камне развиваются очень медленно, исследование изменений сульфатосодержащих фаз в период после пропаривания проводилось на образцах из мелкозернистого бетона. Методика изготовления и испытания образцов была приведена выше.



Фиг. 5. Рентгенограммы пропаренных при 80 °С мелкозернистых бетонов на Шуровском цементе при последующем твердении в воде.

На фиг. 5 приведены рентгенограммы пропаренных мелкозернистых бетонов на цементах из клинкера А с добавками Na_2SO_4 в возрасте 1, 28 суток и 6 месяцев при последующем твердении в воде. При использовании цемента с содержанием 0,1 % Na_2O на рентгенограммах пропаренного бетона (1 сутки) можно отметить приподнятость, состоящую из трех линий в диапазоне $d = 1,06-0,82$ нм. Наибольшую интенсивность имеет линия моносульфата с $d = 0,89$ нм, различима также линия этtringита с $d = 0,973$ нм. С увеличением содержания щелочей в цементе эта приподнятость сужается и

сдвигается в сторону больших межплоскостных расстояний. При содержании 2,1 % Na_2O уже обнаруживается четкая линия с $d = 1,05$ нм. Одновременно вторая основная линия этtringита с $d = 0,561$ нм исчезает, а содержание моносульфата уменьшается. Все это свидетельствует об образовании новой сульфатосодержащей фазы.

По мере увеличения времени твердения пропаренных образцов в воде на рентгенограммах вновь появляются обе линии этtringита с $d = 0,973$ и $0,561$ нм и линии моносульфата с $d = 0,892$; $0,446$ и $0,399$ нм. Можно заключить, что при последующем твердении пропаренного бетона в воде количество вторично образующегося этtringита растет с увеличением длительности твердения, а с ростом содержания Na_2O в цементе оно уменьшается. При этом количество образующегося этtringита в пропаренных мелкозернистых бетонах при последующем твердении в воде в случае использования цемента из клинкера А значительно меньше его количества, образующегося при использовании цемента из клинкера с умеренным содержанием C_3A (Белгородский, "Пулане Кунде").

Процесс последующего твердения пропаренных бетонов при высоком содержании C_3A и C_4AF в цементе аналогичен вышеприведенному. На рентгенограммах образцов отмечается лишь образование этtringита, который обнаруживается даже при высоких содержаниях щелочей.

В таблице 2 приведены данные по расширению образцов пропаренного мелкозернистого бетона на цементе из клинкера А в зависимости от содержания Na_2O в цементе и длительности последующего твердения в воде. Из приведенных данных видно, что у пропаренных образцов на цементах из клинкера А при последующем твердении в течение трех лет в воде не происходит существенного расширения или снижения E_d . При использовании цемента на клинкере АF, когда содержание Na_2SO_4 в пересчете на Na_2O составляет 1,5 % и выше, в пропаренном бетоне примерно после полутора лет твердения в воде наблюдаются признаки коррозии — чрезмерное расширение и снижение E_d . Однако на рентгенограммах образцов существенного увеличения интенсивности линий расширяющего компонента — этtringита в сравнении с цементом с высоким содержанием C_3A не наблюдается. Поэтому можно предпола-

Расширение пропаренных при 80 °С мелкозернистых бетонов при последующем твердении в воде в зависимости от содержания алюминатов и Na_2SO_4 в цементе

Цемент	Содержание Na_2SO_4 в цементе, %	Прочность образцов на разрыв после пропаривания, МПа	Расширение образцов, мм/м									
			Образцы хранились в воде									
			14 с	28 с	3 м	6 м	1 г	1,5 г	2 г	3 г		
Шуровский - А (высокое C_3A)	0,1	33,0	0,14	0,14	0,14	0,17	0,21	0,21	0,21	0,25	0,28	
"	0,6	33,0	0,25	0,35	0,38	0,58	0,63	0,70	0,70	0,75	0,87	
"	1,1	28,2	0,17	0,21	0,21	0,31	0,31	0,49	0,49	0,49	0,69	
"	1,6	23,0	0,14	0,17	0,17	0,28	0,42	0,60	0,60	0,77	1,12	
"	2,1	21,4	0,14	0,21	0,21	0,24	0,24	0,28	0,28	0,28	0,42	
Невьянокий - АФ (высокое C_3A и C_4AF)	0,3	30,2	0,17	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	
"	0,5	25,2	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,25	
"	1,0	21,2	0,14	0,25	0,63	0,84	0,87	1,19	1,19	1,26	1,40	
"	1,5	17,1	0,10	0,17	0,17	0,31	1,05	5,18	5,18	7,42		
"	2,0	15,4	0,10	0,17	0,25	0,31	0,98	3,50	3,50	5,46		
Белгородский - С (умеренное C_3A)	0,2	33,4	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	
"	0,5	37,0	0,31	0,31	0,35	0,38	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	
"	1,0	33,9	0,31	0,35	0,35	0,35	6,30	14,5				
"	2,0	21,8	0,14	0,17	0,28	0,67	17,50	22,6				

гать, что основной причиной коррозии является на 25-35 % более низкая прочность цементного камня при использовании в бетоне данного вяжущего. Образование и исчезновение новой сульфатосодержащей фазы с $d = 0,95$ нм не оказывает видимого влияния на расширение бетона.

Сравнение с бетонами на цементах с умеренным содержанием C_3A (Белгородский, Эдолбуновский, "Пунане Кунда"), у которых коррозия после пропаривания при 80 °С началась уже при содержании 1 % Na_2O , показывает, что цементы с высоким содержанием C_3A и C_3A+C_4AF имеют значительно большую стойкость к данному виду коррозии.

Л и т е р а т у р а

1. П и к с а р в Э.Ю., К и к а с В.Х., Н у р м В.Э. Влияние растворимых щелочных соединений на прочностные свойства песчаных бетонов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 434.

2. П и к с а р в Э.Ю., К и к а с В.Х., Х а й н А.А., Н у р м В.Э. Влияние щелочей на долговечность пропаренного портландцемента. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 388.

3. Ш е й к и н А.Е., К у р б а т о в а И.И., Ф е д о р о в А.Е., Ш в е д о в В.Н. Влияние сульфатосодержащих фаз на прочность цементного камня. - УІ Международный конгресс по химии цемента. Москва, 1974. М., Стройиздат, 1976.

4. П и к с а р в Э.Ю., К и к а с В.Х., Н у р м В.Э., Г р а б к о С.И. Влияние содержания щелочных сульфатов в цементе и температуры пропаривания на деструктивные процессы в цементном камне. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1979, № 469.

E. Piksarv, V. Nurm, S. Grabko

The Destructive Changes of the Sulphate-containing
Phases in the Aluminate-rich Portland Cement during
the Hydrothermal Hardening

Summary

This article deals with the influence of the alkaline sulphate content on the formation and modification of the sulphate-containing phases during the hydrothermal hardening of the aluminate-rich Portland cement. It is showed that the aluminate-rich Portland cement stone is more resistant to the corrosion in wet conditions after the hydrothermal hardening than an ordinary Portland cement due to the specificity of changes in the sulphate-containing phases during the hydrothermal treatment.

КОРРОЗИЯ АРМАТУРЫ В СЛАНЦЕЗОЛЬНЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНАХ

В статье рассматривается коррозия стальной арматуры в сланцезольных мелкозернистых бетонах при длительном хранении образцов в насыщенной влагой среде.

Для проведения опытов использовались мелкая и мельчайшая фракции летучей золы сланца-кукерсита и клинкер завода "Пунане Кунда". Из мелкой фракции летучей сланцевой золы, полученной из золоулавливающих установок Прибалтийской ГРЭС, и цементного клинкера изготавливались лабораторным путем смешанные вяжущие с содержанием золы в количестве 25, 50, 65 и 80 % от массы вяжущего. Из мельчайшей фракции, полученной из электрофильтров котлоагрегатов первой очереди Прибалтийской ГРЭС, и цементного клинкера на заводе "Пунане Кунда" были изготовлены две промышленные опытные партии сланцезольного портландцемента, в которых содержание золы составило соответственно 25 и 27 %. Для сравнения использовался портландцемент завода "Пунане Кунда", который выпускался на заводе в тот же период. Все использованные вяжущие имели удельную поверхность $\sim 300 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Химический состав мельчайшей фракции летучей сланцевой золы был следующим: CaO - 32,5 %, SiO_2 - 33,5 %, Al_2O_3 - 10,5 %, Fe_2O_3 - 4,2 %, MgO - 2,7 %, SO_3 - 9,6 %, K_2O - 4,5 %, Na_2O - 0,2 %, Cl - 0,60, $\text{CaO}_{\text{своб}}$ - 9,0 %, а мелкой фракции: CaO - 40,2 %, SiO_2 - 31,5 %, Al_2O_3 - 9,2 %, Fe_2O_3 - 4,8 %, MgO - 3,8 %, K_2O - 3,2 %, Na_2O - 0,2 %, SO_3 - 6,2 %, Cl - 0,4, $\text{CaO}_{\text{своб}}$ - 14 %.

Стальная арматура (Ст.5) использовалась в виде стержней $d = 12,0 (\pm 1)$ мм и длиной $50,0 (\pm 2)$ мм. Поверхность стержня отшлифовывалась. Из стандартного раствора изготавливались образцы размером $7,07 \times 7,07 \times 7,07$ см. После запол-

Т а б л и ц а I

Коррозия арматурной стали Ст.5 в мелкозернистых бетонах, на сланцезольных цементе, содержащих мелкую и мельчайшую фракции летучей золы (бетон твердел при 20 °С в насыщенном влагой воздухе)

Вид золы и количество ее в цементе, %	Возраст бетона	Коррозия арматуры, г/м^2	Скорость коррозии, г/м^2 в сутки		П р и м е ч а н и е
			3	4	
I	2				5
Мелкая фракция 100	28 сут.	51,9		1,85	
	365 сут.	120,5		0,64	
	II лет				
Мелкая фракция 80	28 сут.	5,1		0,028	образцы растрескались
	365 сут.	6,6		0,018	
	II лет	16,1		0,004	
Мелкая фракция 65	28 сут.	-		-	
	365 сут.	-		-	
	II лет	8,0		0,002	
Мелкая фракция 50	28 сут.	-		-	
	365 сут.	-		-	
	II лет	4		0,001	
Мелкая фракция	28 сут.	-		-	
	365 сут.	-		-	
	II лет	3,2		0,0008	

I	2	3	4	5
Мельчайшая фракция 100	28 сут. 365 сут. II лет	- 222,0	- 0,61	образцы растрескались, металл глубоко проржавел
Мельчайшая фракция 27	28 сут. 365 сут. II лет	- - 3,2	- - 0,0008	
Мельчайшая фракция 25	28 сут. 365 сут. II лет	- - 2,5	- - 0,0006	
Портландцемент	28 сут. 365 сут. II лет	- - 2,81	- - 0,0007	портландцемент завода "Пунане Кунда"

нения формы раствором в него погружались обезжиренные и взвешенные стальные стержни и формы вибрировались. После вибрирования проверяли, чтобы стержни находились на глубине $\geq 1,5$ см от граней образца и чтобы торцевые грани стержня были покрыты слоем раствора толщиной 1,0 см.

Образцы твердели в нормальных условиях или пропаривались при температуре $+90^{\circ}\text{C}$ по режиму 3+2+6+2 ч. После пропаривания образцы хранились в насыщенной влагой среде до испытания. Затем в определенные сроки образцы разрушались, стальные стержни вынимались из образца и очищались от раствора медной лопаткой. Слой закиси, которым покрывался стержень, растворялся в 10 %-ном растворе виннокислого аммония при температуре $+40^{\circ}\text{C}$. Затем стержни промывались дистиллированной водой, вытирались насухо и взвешивались. Потеря массы стержня принималась за коррозию.

В таблице I приведены данные о коррозии арматурной стали Ст.5 в мелкозернистых бетонах на сланцезольных цементах. Из данных табл. I следует, что коррозия арматуры в мелкозернистых бетонах на сланцезольном портландцементе и портландцементе за II лет незначительная, если содержание мельчайшей фракции в сланцезольном портландцементе составляет 20 - 30 %. В бетонах, изготовленных на базе фракции золы или на базе сланцезольных вяжущих с высоким содержанием золы ($>50\%$) арматурная сталь корродирует сравнительно быстро.

Фракции золы и цементы с большим содержанием золы имеют достаточно высокое содержание расширяющего компонента. Так, мелкая фракция летучей золы сланца-кукерсита содержит 12-16 % негашеной извести, мельчайшая фракция - 8-10 % негашеной извести и 14-18 % ангидрита (SO_3 - 8,2-10,6 %). При изготовлении бетонов на этих вяжущих упомянутые составляющие вяжущего вызывают чрезмерное расширение бетона, что может привести к появлению микротрещин и ухудшению прочностных свойств. Как известно, щелочная среда жидкой фазы бетона защищает арматурную сталь от коррозии. Коррозии не происходит, если будет предотвращен доступ O_2 и CO_2 к арматуре. Последний, связываясь с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, уменьшает щелочность бетона. Фактором, повышающим коррозию арматурной стали, является содержание иона хлора в бетоне. В мелкой фракции его содержание составляет 0,2-0,4 % и в мельчайшей

Коррозия арматурной стали Ст. 5 в мелкозернистых бетонах на сланцевольном портландцементе (бетон твердел при 90 °С в режиме 3+2+6+2. Дальнейшее твердение - в насыщенном влагой воздухе)

Вид золь- чество ее в це- мента, %	Возраст бетона	Коррозия арматуры, г/м ²		Скорость коррозии, г/м ² в сутки		П р и м е ч а н и е
		2	3	4	5	
I Мельчайшая фракция 100	после пропаривания		3,7	2,6		
	28 сут.		72,8	2,6		
	365 сут. 11 лет		238,0	0,65		образцы растрескались, сталь глубоко проржавела
Мельчайшая фракция 27	после пропаривания		0,7			сланцевольный портландце- мент завода "Пулане Кунда"
	28 сут.		2,8	0,10		
	365 сут. 11 лет		10,8 15,2	0,03 0,004		
Мельчайшая фракция 25	после пропаривания					сланцевольный портландце- мент завода "Пулане Кунда"
	28 сут.		3,2	0,12		
	365 сут. 11 лет		12,0 15,0	0,033 0,004		
Портландцемент	после пропаривания		0,5			портландцемент завода "Пулане Кунда"
	28 сут.		1,2	0,043		
	365 сут. 11 лет		9,7 12,0	0,027 0,003		

фракции — 0,4–0,7 %. Ион хлора растворяет защитный слой окиси с поверхности арматуры.

В настоящее время выпускаемый на цементном заводе "Пулане Кунда" сланцезольный портландцемент содержит свободной извести 1–2,5 % и SO_3 — 3,3 %. Эти количества не вызывают расширения сланцезольного мелкозернистого бетона. Содержание иона хлора в сланцезольном портландцементе составляет 0,13–0,22 %, в портландцементе — 0,08–0,1 %. Зольный компонент сланцезольного портландцемента — мельчайшая фракция летучей сланцевой золы, содержит еще SO_3 — 0,2–0,5 %, который служит ингибитором, связывая кислород воздуха. В результате приведенных данных коррозия арматуры в портландцементе и в сланцезольном портландцементе происходит с одинаковой скоростью.

При затвердевании бетонов в условиях пропаривания (таблица 2) коррозия арматуры происходит несколько интенсивнее, чем коррозия арматуры в бетоне, твердеющем при нормальной температуре. Коррозия практически одинакова как для портландцементного, так и для сланцезольно-портландцементного бетона.

В ы в о д ы

1. Коррозия арматуры в сланцезольном и портландцементном бетонах, твердеющих в нормальных условиях и хранящихся длительное время в насыщенной влагой среде, практически происходит с одинаковой скоростью. За II лет коррозия арматурной стали составляет 2,5–3,2 г/м².

Исходя из коррозии арматуры в бетоне на сланцезольном цементе, содержание мелкой фракции в цементе не должно превышать 50 %.

2. При затвердевании в условиях пропаривания и хранения бетона в насыщенной влагой среде арматурная сталь корродирует с одинаковой скоростью как в портландцементном, так и в сланцезольно-портландцементном бетоне. За II лет коррозия арматурной стали составляет ~15 г/м².

The Corrosion of Steel Armature in Sand
Concretes

Summary

The article deals with the corrosion of steel armature in sand concretes which are made of Portland cement, ash and ash cement. Fly-ash of oil shale contains 0.2-0.7 % Cl. It is shown that the corrosion of steel in Portland cement concretes is practically equal to the corrosion of steel in ash cement. From the point of the steel armature corrosion defence the percentage of fly ash in the used ash cement concrete should not surpass 50 per cent.

И. А. Лаул, М. Г. Розенберг

Э. И. Уусталу

ВЛИЯНИЕ ЗОЛЬНОГО КОМПОНЕНТА НА АКТИВНОСТЬ
СЛАНЦЕЗОЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ С МИКРОНАПОЛНИТЕЛЯМИ

Производство цементного клинкера в цементной промышленности является самым дорогостоящим процессом. Одним из эффективных путей увеличения производства цемента является снижение содержания клинкера в цементе за счет использования зол сланца-кукерсита.

В проблемной лаборатории строительных материалов Таллинского политехнического института разработан ряд составов сланцезольных цементов с микронаполнителями [1, 2].

При низком содержании клинкера оптимальный состав цемента следующий:

портландцементный клинкер.....	25-35 %
мелкая или мельчайшая фракция летучей золы сланца-кукерсита.....	30-40 %
микронаполнитель (кварцевый песок или из- вестняк).....	30-40 %

При высоком содержании клинкера оптимальный состав цемента следующий:

портландцементный клинкер.....	45-55 %
мелкая или мельчайшая фракция летучей золы сланца-кукерсита.....	25-35 %
микронаполнитель (кварцевый песок или из- вестняк).....	15-25 %

Эффективность указанных сланцезольных цементов обусловлена рядом специфических свойств мельчайшей и мелкой фракций золы. Они уменьшают водопотребность, придают цементу способность быстро набирать прочность, особенно при

тепловлажностном твердении, и не давать усадки. Однако влияние разных зол неодинаково, что обусловлено различием химико-минералогического состава и физического состояния.

В данной статье рассмотрено влияние использования разных зол на экономию клинкера в цементной промышленности. С этой целью вычислялся удельный расход клинкера для получения одной тонны цемента в килограммах, обеспечивающий I МПа прочности при оценке активности цемента по ГОСТу 310.4-76 и при испытании цемента по ГОСТу 310-60 при равном водоцементном отношении В/Ц = 0,40.

Исследуемые цементы получены совместным помолом компонентов в лабораторной шаровой мельнице в течение 60 мин. При такой длительности помола клинкер достигал удельной поверхности $280 \pm 5 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Физико-химические показатели использованных летучих зол приведены в табл. I. Для сравнения помимо зол сланца-кукереита использовалась буроугольная зола Назаровской ГРЭС.

Т а б л и ц а I
Физико-химические показатели использованных
летучих зол

Обозначение зола	Наименование теплоэлектростанции	Удельная поверх- ность, $\text{м}^2/\text{кг}$	Содержа- ние $\text{CaO}_{\text{св}}$, %	Модуль ка- чества зо- лы, $M_k \cdot 10^3 \text{ х)}$
1	Прибалтийская ГРЭС	462	6,5	7,1
2	—"	324	8,0	4,0
3	—"	308	12,0	2,6
4	—"	243	12,6	1,9
5	—"	206	14,2	1,4
6	Назаровская ГРЭС	300	—	—

х) Модуль качества летучей золы является соотношением удельной поверхности золы и содержания свободной извести и показывает ту долю поверхности летучей золы в м^2 , которая заключает 1 кг свободной извести.

В табл. 2 приведены данные о влиянии качества золы на активность цемента и удельный расход клинкера при оценке активности цемента по ГОСТ 310-60 при равном В/Ц = 0,40.

Активность цемента и удельный расход клинкера в кг для обеспечения

I МПа прочности при оценке активности цемента по ГОСТ 310-60 при равном В/Ц = 0,40

Наименование золы	Обо- зна- че- ние золы	Модуль каче- ства золы, $M_K \cdot 10^3$	Состав цемента					
			30 % клинкера + 40 % кв. пес- зола, ка		50 % клинкера + 30 % пес- зола, ка		70 % клинкера + 30 % зола	
			актив- ность, МПа	удельный расход клин- кера, кг	актив- ность, МПа	удельный расход клин- кера, кг	актив- ность, МПа	удельный расход клин- кера, кг
Зола сланца-кукурсита	I	7,1	21,8	13,76	37,0	13,88	46,6	15,02
" "	2	4,0	20,8	14,42	32,2	15,52	45,2	15,48
" "	3	2,6	19,8	15,16	30,2	16,56	42,6	16,42
" "	4	1,9	19,2	15,62	29,6	16,88	42,1	16,62
" "	5	1,4	15,0	20,00	28,6	17,48	42,1	16,52
Буроугольная зола	6	-	17,4	17,24	31,4	15,92	38,8	18,04
Без добавки золы х	-	-	11,0	27,26	-	-	-	-
Без добавки золы хх	-	-	-	-	21,9	22,82	-	-
Без добавки золы ххх	-	-	-	-	-	-	40,0	23,74

х Цемент, содержащий 30 % клинкера + 70 % кварцевого песка
 хх Цемент, содержащий 50 % клинкера + 50 % кварцевого песка
 ххх Цемент, содержащий 95 % клинкера + 5 % гипса.

Активность цемента и удельный расход клинкера в кг для обеспечения I МПа прочности при оценке активности цемента по ГОСТ 310.4-76

Наименование золы		Обозначение золы	Модуль качества золы $M_k \cdot 10^3$	Состав цемента					
				30 % клинкера + 40 % кв. пес-зола		50 % клинкера + 30 % кв. пес-зола		70 % клинкера + 30 % кв. пес-зола	
				актив-ность, МПа	удельный расход клинкера, кг	актив-ность, МПа	удельный расход клинкера, кг	актив-ность, МПа	удельный расход клинкера, кг
Зола сланца-кукуерсита		I	7,1	40,4	7,42	52,4	9,54	59,9	11,68
" "		2	4,0	33,6	8,92	46,6	10,72	54,0	12,96
" "		3	2,6	29,4	10,20	45,4	11,02	52,5	13,34
" "		4	1,9	27,2	11,02	44,7	11,18	52,0	13,46
" "		5	1,4	23,0	13,04	43,4	11,54	51,0	13,72
Буроугольная зола		6	-	29,6	10,12	40,2	12,44	46,4	15,08
Без добавки золы х		-	-	13,5	22,22	-	-	-	-
Без добавки золы хх		-	-	-	-	29,6	16,90	-	-
Без добавки золы ххх		-	-	-	-	-	-	41,8	22,72
х Цемент, содержащий 30 % клинкера + 70 % кварцевого песка									
хх Цемент, содержащий 50 % клинкера + 50 % кварцевого песка									
ххх Цемент, содержащий 95 % клинкера + 5 % гипса									

Полученные результаты показали, что при снижении модуля качества использованной золы активность цемента уменьшается и удельный расход клинкера возрастает. При сравнении разных составов золных цементов выясняется, что с уменьшением содержания клинкера в цементе удельный расход клинкера понижается.

В табл. 3 приведены данные о влиянии качества золы на активность цемента и удельный расход клинкера при оценке активности цемента по ГОСТ 310-76. Из этих данных видно, что активность сланцезольных цементов в этом случае несколько больше, а удельный расход клинкера еще меньше по сравнению с испытанием цементов при ГОСТ 310-60. По сравнению с обычным портландцементом удельный расход клинкера снижается более чем в 2 раза.

В ы в о д ы

1. Сланцезольные цементы с микронаполнителями, содержащие 30 % клинкера, обеспечивают максимальную экономию клинкера в цементной промышленности.

2. При повышении модуля качества использованной золы активность цемента возрастает и удельный расход клинкера уменьшается. Эти цементы позволяют уменьшить расход клинкера до 3 раз по сравнению с обычным портландцементом.

Л и т е р а т у р а

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

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.

I. Laul, M. Rosenberg
E. Uustalu

The Influence of Ash Component on the Activity
of Shale-Ash Cement with Microfillers

Summary

In the present paper the influence of amount and quality of ash component on the activity of cement and specific consumption of clinker is examined. The data about various compositions of shale-ash cements with microfillers has been presented.

The results of the test show that the rise of the quality of fly ash is accompanied with the increase of the activity of cements, while the specific consumption of clinker, compared with Portland cement, decreases.

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОСТИ
МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ЗОЛОПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

В соответствии с требованиями, действующими в современной строительной практике, необходимо увеличивать выпуск портландцементов со специальными свойствами. Одной из возможностей на этом пути следует считать увеличение производства эффективных золопортландцементов. Это может быть достигнуто лишь при достаточно глубокой изученности состава и свойств зол разных твердых топлив, а также при знании процессов гидратации и механизма структурообразования золопортландцементного камня, что позволит разработать основы регулирования этих процессов. В настоящей статье сделана попытка охарактеризовать механизм формирования структуры пористости мелкозернистых бетонов, изготовленных из золопортландцементов с добавками разных видов зол твердых топлив.

Экспериментальная часть

Для выяснения и более наглядного описания механизма структурообразования золопортландцементных бетонов, цементы выбирались с таким расчетом, чтобы можно было получить бетоны как можно более различной структуры. С этой целью применялись два различных по химико-минералогическому составу клинкера - высокоалюминатный (белый клинкер) с Щуровского цементного завода, имеющий следующий минералогический состав: C_3S - 59 %, C_2S - 21 %, C_3A - 15 %, C_4AF - 3 %; и низкоалюминатный (сульфатостойкий портландцемент) с завода "Большевик" с минералогическим составом - C_3S - 46 %, C_2S - 28 %, C_3A - 4 %, C_4AF - 15 %. На основе высокоалюминатного клинкера изготавливались сланцезольный портландцемент ($C_3ПЦ$) и портландцемент с добавкой каменноугольной золы ($K_3ПЦ$), а в качестве эталонов использовались порт-

Т а б л и ц а I

Химический и фазовый состав примененных зол

Обозначение	Содержание, %						Активность по поглощению извести, мг/г	Модуль основности M_o	
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	CaO_{cb}	SO_3			активной стекловидной фазы
Сз	32,8	10,4	4,4	31,8	7,2	9,6	31,2	26,2	0,68
Кз	51,7	23,7	12,1	3,9	нет	0,5	нет	87,4	0,05

ландцемент (ПЦ), изготовленный из того же клинкера и сульфатостойкий портландцемент (сульф.ПЦ). В качестве добавки применялись мельчайшая фракция золы сланца-кукерсита, полученная с Прибалтийской ГРЭС (Сз) и фракция золы Донецкого каменного угля класса "Г", полученная с Ладжинской ГРЭС (Кз). Содержание добавки золы в цементе - 30 %. Свойства добавок фракций золы приведены в табл. I.

Удельная поверхность зол, определенная на ПСХ-2, соответственно составляла - Сз - $385 \text{ м}^2/\text{кг}$ и у Кз - $231 \text{ м}^2/\text{кг}$, а параметры зернового состава - медианный размер частиц и неоднородность зернового состава (стандартное отклонение размеров) соответственно - у Сз - 7 мкм и 0,82, а у Кз - 13 мкм и 1,05.

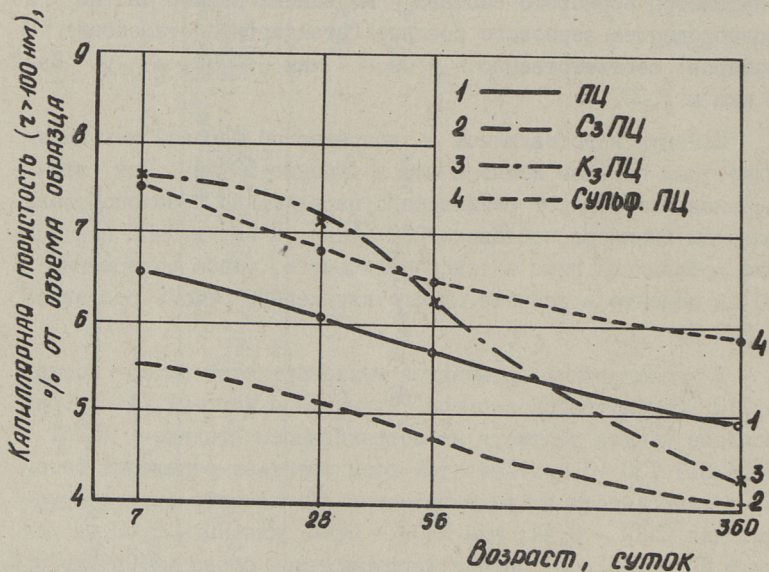
Цементы изготавливались в лабораторной шаровой мельнице совместным помолом компонентов в течение 50 мин. При этом удельная поверхность размолотого параллельно с золопортландцементом клинкера составила $280 \text{ м}^2/\text{кг}$. К ПЦ и КзПЦ при помоле добавлялся гипс в таком количестве, чтобы содержание SO_3 в цементе в расчете на его клинкерную часть составляло 3,0 %.

В исследовании применялся мелкозернистый бетон состава 1:3 (цемент:песок карьера "Мяннику" с $\text{Мкр} = 2,1$) при распыле конуса раствора на встряхивающем столике (ГОСТ 310.4-81) 130 ± 3 мм. При этом водоцементное отношение бетонов в зависимости от вида применяемого цемента было следующим: для СзПЦ - 0,44, для КзПЦ - 0,46, для ПЦ - 0,50, а для Сульф.ПЦ - 0,52. Из бетона изготавливались образцы $40 \times 40 \times 160$ мм, которые твердели во влажной среде при $+20^\circ\text{C}$. Испытания проводились в возрасте 7, 28, 56 и 360 суток.

Структура пористости определялась с применением метода капиллярной конденсации на образцах $40 \times 40 \times 3$ мм, выпиленных из призм $40 \times 40 \times 160$ мм. Использовалась десорбционная ветвь гистерезиса изотермы адсорбции водяных паров над растворами H_2SO_4 . При каждой относительной влажности воздуха образцы хранились до постоянной массы, которая принималась при разнице между двумя взвешиваниями не более 0,02 %. Капиллярную пористость определяли в ходе испытаний по методике капиллярной конденсации как разницу в водосодержаниях образцов при

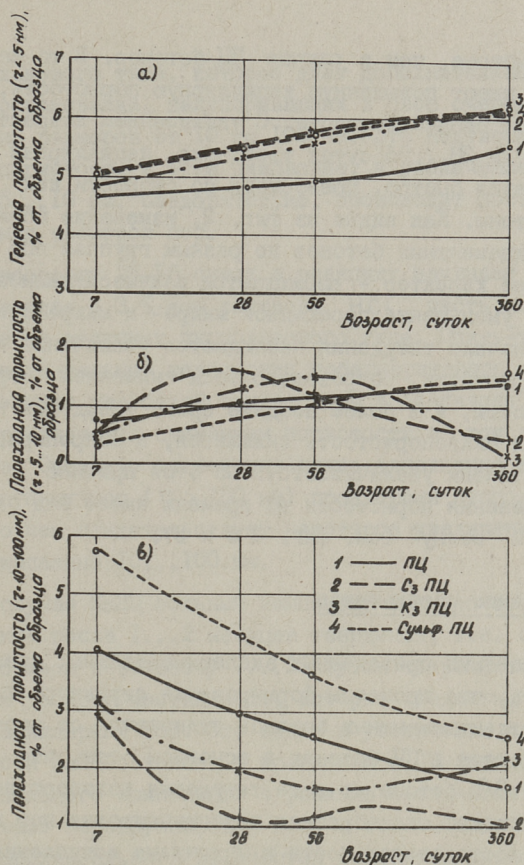
насыщении водой погружением и последующем хранении при 100 %-ной относительной влажности воздуха.

Результаты исследований приведены на фиг. 1 и 2. На фиг. 1 показано изменение капиллярной пористости в %-х объема в ходе твердения бетонов, изготовленных из разных цементов, а на фиг. 2 - изменение относительного объема разных групп пор - гелевой ($r < 5$ нм); переходной микропористости ($r = 5 \dots 100$ нм) и переходной макропористости ($r = 10 \dots 100$ нм). Такое деление пор по размерам сделано для того,



Фиг. 1. Изменение капиллярной пористости мелкозернистых золопортландцементных и портландцементных бетонов в ходе их твердения во влажных условиях при 20 °С.

чтобы отделить гелевые поры от т.н. "переходных" пор. Иногда считается, что к гелевым порам относятся поры радиусом менее 10 нм. Однако, как это показано многими авторами [1, 2, 3], к гелевым порам следует относить поры радиусом ниже 5 нм. Поэтому здесь рассматривается отдельно диапазон от 5 до 10 нм, в котором поры образуются между гелевидными новообразованиями и который можно условно рассматривать как "верхний предел" гелевых пор и диапазон от 10 до 100 нм,



Фиг. 2. Изменение: а) гелевой пористости, б) переходной микропористости, в) переходной макропористости мелкозернистых золопортландцементных и портландцементных бетонов в ходе их твердения во влажных условиях при 20 °С.

который относится к переходным порам и в котором поры образуются уже между скоплениями гелевидных новообразований. Такое разделение пор по размерам применено и А.Е. Шейкиным [4].

Как видно из фиг. 1, капиллярная пористость при использовании сланцезольного портландцемента (СзПЦ) к возрасту 7 суток в сравнении с портландцементом с добавкой каменугольной золы (КзПЦ), а также с эталонами с бездобавочным портландцементом (ПЦ) и сульфатостойким портландцементом (Сульф.ПЦ) наименьшая и снижается в ходе дальнейшего

твердения быстрее, чем в случае ПЦ-бетонов. В то же время КзПЦ-бетоны имеют повышенную капиллярную пористость, особенно в более раннем возрасте. С увеличением возраста, и особенно после 28...56 суток твердения, капиллярная пористость снижается быстро, превосходя по скорости как СаПЦ-так и ПЦ-бетоны. Как видно из фиг. 2, изменение пористости золопортландцементных бетонов по разным группам пор имеет более сложный характер - наблюдается взаимосвязанное увеличение или уменьшение переходной микро- и макропористости. При этом в начале твердения наблюдается увеличение переходной микропористости, сопровождающееся снижением переходной макропористости, а в более поздние сроки твердения наоборот - переходная микропористость снижается, а макропористость в некоторой степени увеличивается. По этой причине график функции изменения пористости во времени имеет вид кривой, напоминающей "волну" (см. фиг. 2 б и в).

Обсуждение результатов

На основании приведенных экспериментальных данных можно заключить, что процессы формирования структуры пористости золопортландцементных бетонов отличаются от соответствующих процессов в ПЦ-бетонах в основном тем, что помимо пониженного В/Ц бетона в ходе твердения золопортландцементов происходит своеобразная перегруппировка пор в зависимости от последовательности и механизма вступления в реакцию разных по активности фаз зольного компонента. Таким образом, при гидратации СаПЦ из зольного компонента, в первую очередь, в реакцию вступает мелкодисперсная свободная известь. При ее гашении наблюдается расширение, которое сопровождается как уплотнением структуры бетона, так и закупориванием капиллярных пор.

Благодаря меньшей растворимости ангидрита, выполняющего в СаПЦ роль гипса, образование этtringита в сравнении с ПЦ или КзПЦ в некоторой степени задерживается, что также способствует уплотнению структуры бетонов. Все это, а также пониженное В/Ц бетона способствуют быстрому снижению капиллярной пористости. В ходе дальнейшей гидратации (7...14 суток) роль активной стекловидной фазы золы в реакциях увеличивается. В результате этого прогрессируется твер-

дение шлакового типа, которое дает дополнительное количество новообразований, закупоривающих в свою очередь поры в диапазоне размеров от 10 до 100 нм. Это подтверждается снижением пористости в этом диапазоне, и увеличением - в диапазоне 5...10 нм. Следовательно, происходит постепенное уменьшение размеров пор.

К возрасту 28-56 суток в реакциях начинает преобладать нерастворимая в 3 %-ном растворе HCl часть золы, которая участвует в реакциях пуццоланового типа. Опять-таки образуется дополнительное количество тоберморитового геля, которое заполняет уже более тонкие поры в диапазоне 5...10 нм. Это сопровождается снижением пористости в этом диапазоне радиусов. Очевидно происходит также заполнение еще оставшихся крупных пор ($r > 100$ нм) продуктами пуццолановой реакции, о чем свидетельствует некоторое увеличение пористости в диапазоне 10...100 нм.

В случае КзЩ зольный компонент активно вступает в реакцию лишь после 1...2 месяцев твердения, т.е. с задержкой. Таким образом к возрасту 7...28 суток сохраняются "переходные зоны" вокруг частиц золы, которые соединены с пространством капиллярных пор. Это ведет к увеличению капиллярной пористости КзЩ-бетонов в сравнении с Щ-бетоном. Со вступлением зольного компонента в реакцию начинается характеризующая выше перегруппировка пор, в основном за счет образования дополнительного количества продуктов пуццолановой реакции (тоберморитового геля). Однако эти процессы происходят значительно медленнее и проявляются в меньшей степени, хотя кривая изменения пористости во времени следует с некоторым сдвигом фазы за кривой для СзЩ. Вышеприведенное не следует понимать таким образом, что все процессы происходят дискретно один за другим. Конечно все процессы в структуре бетона происходят параллельно, но все же на какой-то стадии твердения преобладает какая-то реакция, в которой наиболее активно участвует какая-то фаза золы, в зависимости от ее активности.

В ы в о д ы

I. Разные золопортландцементы имеют некоторые общие закономерности в процессах формирования структуры бетонов на их основе. Основной из этих закономерностей является

следующая: в ходе твердения золопортландцементов происходит своеобразная перегруппировка пор в зависимости от последовательности вступления разных по активности фаз зольного компонента в реакцию.

2. В случае сланцезольного портландцемента пористость изменяется в результате вступления в реакцию свободной извести, ангидрита, стекловидной фазы и, наконец, нерастворимого в 3 %-ном растворе HCl остатка золы.

В случае портландцемента с добавкой золы каменного угля такое изменение пористости начинается значительно позднее, благодаря в основном медленному вступлению в реакцию малоактивной стеклофазы.

Л и т е р а т у р а

1. Кондо Р., Даймон М. Фазовый состав затвердевшего цементного теста. - В кн.: VI Междунар. конгресс по химии цемента (Москва, 1974). М., Стройиздат, 1976. -Т. 2, кн. 2, с. 252-264.

2. Пауэрс Т.К. Физическая структура портландцементного теста. - В кн.: Химия цементов /Под ред. Х.Ф. Тейлора. М., Стройиздат, 1969. с. 300-319.

3. Иванов Ф.М., Красовская Т.Г., Солнцева В.Л. Влияние тепловлажностной обработки на структуру и свойства цементных растворов. - В кн.: Тр. Междунар. конф. по проблемам ускоренного твердения бетона при изготовлении сборных ж/б конструкций. М., Стройиздат, 1968, с. 78-82.

4. Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. М., Стройиздат, 1979. 343 с.

The Structure Formation Process of Fine-grained
Fly-ash Portland Cement Concretes

Summary

The article examines the process taking place in the pore structure of fly-ash Portland cement concrete during its hardening. Portland cements with the additives of the fractions of fly-ashes of oil-shale and pit-coal were used.

Porosity of fine-grained concrete was determined by the use of capillary condensation. It turned out that in the case of fly-ash Portland cements the diminishing of average pore size and total porosity during the hardening process was accompanied with re-grouping of pores of various sizes, which depended on the amount, activity and number of phases in fly-ash. If fly-ash contains more phases of different activity as is the case with oil-shale fly-ash, the re-grouping process starts earlier and is more clearly expressed.

If fly-ash contains only phases of low activity, as in case of the fly-ash of pitcoal, the re-grouping starts later and is not so clearly expressed. The re-grouping of pores is caused by the fulfilment of the pore system with the pozzolanic and slag type hardening reaction products at the diminished W/C ratio of a concrete.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕТОДИКИ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БЕТОНА

Авторами в течение ряда лет изучены механические методы неразрушающего определения прочности бетона. Накоплен опыт конструирования и эксплуатации приборов, позволяющих оценить прочность бетона в конструкции по поверхностной твердости и по упругому отскоку ударника. В работах использованы следующие приборы.

1. Эталонный молоток. При ударе по поверхности бетона стальной шарик с диаметром 15 мм оставляет отпечаток на бетоне и на стальном эталонном стержне, которые измеряются при помощи углового масштаба с точностью 0,1 мм. Рабочим параметром прибора является отношение диаметров отпечатков на бетоне и на эталоне: $s = d_{\delta} / d_{\text{э}}$.

2. Пружинный молоток. Стальной шарик с диаметром 15 мм, находящийся в контакте с бетоном, получает удар 5,74 Дж за счет энергии взведенной пружины. Рабочим параметром является глубина отпечатка в бетоне h , определяемая индикатором с точностью 0,01 мм.

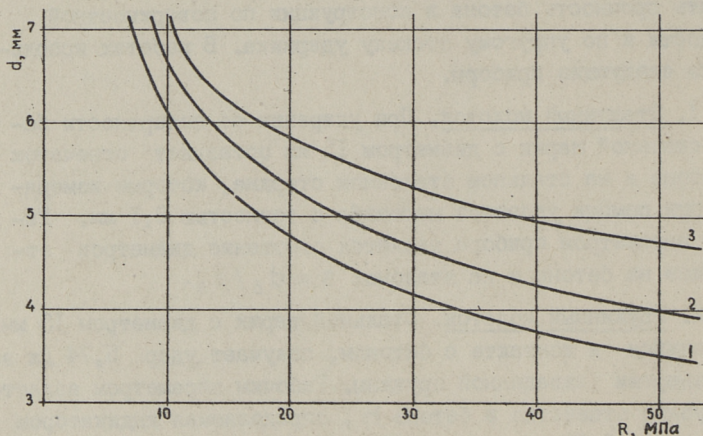
3. Маятниковый молоток. Удар по поверхности бетона сообщают 10-миллиметровым шариком, вделанным в маятник с кинетической энергией падения 1,47 Дж. Применение находят три рабочих параметра: а) диаметр отпечатка d , определяемый при помощи углового масштаба, б) угол отскока маятника f , отсчитываемый по шкале с точностью 1° , в) отношение f/d .

В работах с перечисленными приборами пришлось решить ряд методических вопросов, которые могут представить более широкий интерес. Они и являются предметом настоящей статьи.

I. Влияние энергии удара

В рассматриваемых приборах для пластической деформации бетона используется кинетическая энергия ударника, которая должна быть достаточной для создания отчетливого отпечатка на шероховатой поверхности бетона. С другой стороны, увеличение энергии нежелательно, так как вызывает рост массы прибора.

Для выявления достаточной энергии с использованием маятникового молотка было изучено влияние энергии удара на величину отпечатка. На вертикальные грани жестко закрепленных 20-сантиметровых кубов было нанесено по 10 ударов с энергиями $T_1 = 1,47$ Дж (150 кубов), $T_2 = 2,94$ Дж (85 кубов) и $T_3 = 4,91$ Дж (42 куба), т.е. в пропорции 1:2:3,33.



Фиг. 1. Кривые зависимости между диаметром отпечатка и прочностью бетона при различных энергиях удара:
1. 1,47 Дж, 2. 2,94 Дж, 3. 4,91 Дж.

Кривые зависимости между диаметром отпечатка и прочностью бетона при этих энергиях приведены на фиг. 1. По фигуре можно заключить, что двукратное увеличение энергии вызывает при прочности бетона $R = 30$ МПа рост диаметра отпечатка на 12 %, трехкратное увеличение энергии на 29 %. Таким образом, эффект от роста энергии весьма скромен.

Считая минимально приемлемым диаметром отпечатка (в целях удобочитаемости) 4 мм, можно по фиг. 1 оценить необходи-

мую энергию удара. Если для $R \leq 30$ МПа вполне достаточна энергия 1,47 Дж, то для прочностей $R \geq 40$ МПа энергию удара желательно увеличить. Это заключение строже действующего ГОСТ 22690.1-77 [1], устанавливающего минимальную энергию 12,5 кгс·см $\approx 1,23$ Дж.

Большая энергия необходима для пружинного молотка, так как глубина отпечатка значительно меньше его диаметра. В то же время глубина отпечатка растет пропорционально квадрату диаметра отпечатка d согласно зависимости $h \approx d^2/4D$ (если диаметр шарика $D \gg d$). Таким образом, для бетона с $R = 30$ МПа вышеописанный двукратный рост энергии удара приводит к увеличению глубины отпечатка на 25 %. Можно заключить, что нет необходимости в частой проверке и тарировке пружины прибора, так как небольшое изменение энергии удара в пределах 10 % существенно не отражается на показаниях пружинного молотка.

2. Влияние точности отсчетов

Оценка прочности бетона эталонным и маятниковым молотками основана на измерении диаметра отпечатка при помощи углового масштаба. Этот простой прибор позволяет выполнять отсчеты с точностью 0,1 мм, но ввиду нерезкого очертания отпечатка возможны субъективные систематические погрешности оператора. Авторы статьи стремились выявить величину таких погрешностей.

Была использована следующая методика. На две грани 20-сантиметрового куба эталонным молотком было нанесено по 10 ударов. Замеры отпечатков предоставили сделать 13 сотрудникам и полученные результаты подвергли обработке. Приняв за наиболее вероятные значения d_5, d_3 и s для каждого отпечатка их арифметические средние, были найдены отклонения отдельных отсчетов и стандартное отклонение σ .

Начнем с результатов, относящихся к отпечаткам на бетоне.

Диаметры отдельных отпечатков располагались в пределах 4,9...7,3 мм. Для всех 20 отпечатков среднее стандартных отклонений составило 0,36 мм, что существенно превышает возможную точность отсчета. Так как определенные σ при-

близительно подчиняются закону нормального распределения, то вероятной погрешностью можно считать значение $0,8 \sigma$, т.е. $0,29 \approx 0,3$ мм.

На стальном эталонном стержне края отпечатков резче, поэтому при диаметре отпечатков $3,4 \dots 4,8$ мм среднее стандартное отклонение составило $0,21$ мм. Это в $1,7$ раза меньше, чем для бетона, но значительно больше цены деления углового масштаба. Вероятной погрешностью можно считать $0,8 \cdot 0,21 = 0,17 \approx 0,2$ мм.

Отношение диаметров отпечатков на бетоне и на эталонном стержне S в среднем составило $1,438$, что соответствует прочности бетона 46 МПа. Отдельные определения изменялись в широком диапазоне $1,00 \dots 1,97$. При этом характеристикой субъективных погрешностей можно считать стандартное отклонение параметра S для каждой из 13 пар отсчетов. Оно составило $0,052 \dots 0,142$, в среднем $0,086$. Для характеристики суммарных отклонений было определено стандартное отклонение всех пар отсчетов относительно среднего значения $1,438$, которое составило $0,212$. Сопоставляя это значение с характеристикой субъективных погрешностей, можно заключить, что на оценку прочности существенное влияние оказывает неоднородность бетона как объекта испытания на поверхностную твердость. Погрешности от субъективных действий оператора отражаются на результатах в значительно меньшей мере.

3. Влияние числа испытаний

Достоверность оценки прочности зависит от надежности определения рабочего параметра, точность которого как среднего значения можно повысить увеличением числа параллельных испытаний. Так как увеличение объема измерительной работы нежелательно, то авторы предприняли попытку выяснить влияние числа отдельных испытаний на среднее. Результаты будут изложены применительно к эталонному молотку, но они действительны и для других приборов.

Обработке подвергли серию из 10 испытаний, исходя из того, что большее число параллельных испытаний практически нецелесообразно. При этом устанавливалось, в каких пределах изменяется среднее значение параметра S , если при его вычисле-

нии принимать из данной серии некоторое меньшее число значений, например, 9, 8, 7 и т.д. Результаты подсчета представлены на фиг. 2, а.

Из фигуры видно, что с уменьшением числа используемых значений их разброс расширяется. В то время как среднее по 10 испытаниям $\bar{s} = 1,50$, то, например, средние 5 испытаний колеблются в пределах 1,33...1,69. Для оценки такого разброса можно указать на то, что по ним можно получить прочности бетона в пределах 78...132 % от результата по 10 испытаниям.

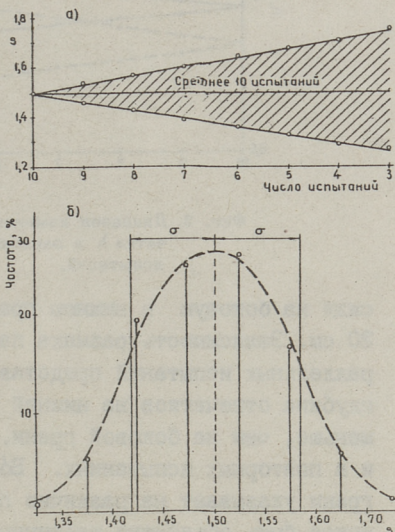
Однако вероятность сочетания экстремальных результатов невысокая. Если продолжить вышеизложенный пример и подбирать из десяти результатов группы по 5, то возможны 252 комбинации. Распределение их средних по фиг. 2, б

близко к нормальному. При нормальном распределении 68 % средних не превышает предела, определяемого стандартным отклонением $\sigma = 0,083$. Этим средним соответствует прочность бетона в существенно более узких пределах 89...114 % от результата по 10 испытаниям.

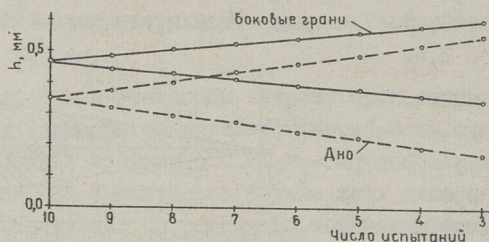
Таким образом, небольшое число параллельных испытаний, ввиду вышеупомянутой микронеоднородности объекта измерений неизбежно связано со снижением достоверности результатов.

Градуировочный бетонный куб принято считать макрооднородным, но насчет этого допущения у авторов возникло сомнение.

В одной работе выяснили диапазон колебаний глубины отпечатка h пружинного молотка. Была использована методика, описанная выше для эталонного молотка, но по 10 ударов нао-



Фиг. 2. а) диапазон изменения параметра $\bar{s}$ в зависимости от количества испытаний; б) распределение частоты средних параметра $\bar{s}$ по пяти отсчетам.



Фиг. 3. Диапазон изменения глубины отпечатка h в зависимости от количества испытаний.

сили на боковую и нижнюю грани бетонного куба со стороной 20 см. Зависимость размаха параметра h от количества параллельных испытаний представлена на фиг. 3. Видно, что глубина отпечатков на нижней грани куба систематически меньше, чем на боковой грани. Это наблюдение подтвердилось и в повторных испытаниях. Большая твердость бетона нижней грани указывает на различие прочности бетона по высоте, что может быть объяснено различным уплотнением слоев бетона. По этой причине при градуировке приборов необходимо тщательно распределять отпечатки по боковым граням куба.

Л и т е р а т у р а

1. ГОСТ 22690.1-77. Бетон тяжелый. Методы определения прочности по отскоку и пластической деформации.

U. Raukas, K. Olrik

Über einige methodische Fragen der zerstörungsfreien Prüfung von Beton

З а с а м м е н ф а с с у н г

Es werden Experimente von Autoren mit verschiedenen Kugelschlagprüfinstrumenten beschrieben. Näher wird die nötige Schlagenergie erörtert. Der Einfluss des subjektiven menschlichen Handelns und der Anzahl der Parallelablesungen auf die Genauigkeit der Festigkeitsbewertung wird analysiert.

EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU



1 0200 00089787 0

Цена 75 коп.