Ер. 6.7
541

ISSN 0136-3549
0203-9710

TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

541

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

ТРІ
'82

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЗОЛОПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Ер. 6.7

541

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРИ '82

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЗОЛОПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Изучение золы сланца-кукерсита X1

Таллин 1982

Содержание

I. Йоон Х.Ф., Кикас В.Х. Деформации мелкозернистых бетонов в ходе цикла замораживания-оттаивания.. 3

2. Йоон Х.Ф. Изучение структуры пористости мелкозернистых золопортландцементных бетонов I5

3. Уусталу Э.И. О ходе гидратации цементных порошков моно- и полидисперсных составов..... 25

4. Уусталу Э.И. Об изменении дисперсности непрореагировавшей части клинкера в ходе гидратации цемента..... 37

5. Вихвелин Р.Л., Кикас В.Х. Влияние дисперсности сухих компонентов мелкозернистого бетона на его свойства..... 47

6. Вихвелин Р.Л. Изучение влияния медианного размера зерен щебня на свойства бетона..... 67

7. Лаул И.А., Розенберг М.Г. Эффективность пропаривания сланцезольного цемента с микронаполнителями..... 75

8. Расс Ю.Г., Пиксарв Э.И. Зависимость расширения мелкозернистого бетона на зольном цементе от содержания свободной извести и гипса в цементе.. 83

9. Грабко С.И., Пиксарв Э.И. Стойкость растворов на золопортландцементах с золой из установки по энерготехнологической переработке сланца... 97

I0. Лаур Т.А., Хайн А.А., Тедер П.Т. О методике определения морозостойкости бетона..... I07

Таллинский политехнический институт
Труды ТПИ № 541
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ,
СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЗОЛОПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ
Изучение золы сланца-кукерсита X1
Редактор В. Нурм. Техн. редактор Е. Зорина
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 26.10.1982.
Подписано к печати 29.X1.1982. Бумага 60x90/16
Печ. л. 7,0 + 0,5 приложение. Уч.-изд. л. 8,0. Тираж 300. МВ-07327
Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 539
Цена 1 руб. 20 коп.

© Таллинский политехнический институт, 1982

Teaduslik Raamatukogu ENSV TA TALLINN АН ЭССР Научная библиотека

№ 541

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.9.019.3

Х.Ф. Йоон, В.Х. Кикас

ДЕФОРМАЦИИ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ В ХОДЕ ЦИКЛА ЗАМОРАЖИВАНИЯ-ОТТАИВАНИЯ

Согласно работе А.М. Повального [I], при рассмотрении морозостойкости можно различить причинный и феноменологический подход к проблеме. Причинный подход учитывает причины возникновения деформаций при изменении температуры и прямо связан со структурой бетона. При феноменологическом подходе учитываются свойства компонентов структуры бетона, а деформации при этом рассматриваются уже как исходный экспериментальный факт.

Если считать, что основными деструктивными факторами при замораживании бетона являются гидравлическое давление и миграция влаги, возникающие вследствие перехода воды в лед, то путем определения деформаций в ходе цикла замораживания-оттаивания можно связать структуру бетона с его морозостойкостью.

В настоящей статье изучается морозостойкость мелкозернистых золопортландцементных бетонов на основе причинного подхода к проблеме, т.е. делается попытка связать возникающие при замораживании деформации со структурой.

С целью получения бетонов с разной структурой в исследовании использовались зольные цементы, изготовленные на базе клинкеров с разным минералогическим составом (см. табл. I).

На базе данных клинкеров изготовлялись золопортландцементы с 30-процентной добавкой фракций летучих зол сланца-кукерсита и донецкого каменного угля класса "Г" и "Д", свойства которых приводятся в таблице 2.

Таблица I

Химико-минералогический состав клинкеров

Наименование завода	Обозначение	Содержание, %					
		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	K_2O	SO_3
"Пунане Кунда"	КI	56	2I	8	I0	0,7	0,8
Рижский	КII	56	I9	4	I6	0,2	0,2
Шуровский	КIII	50	26	I5	3	0,I	0,I
Невьянский	КIУ	40	26	I6	I5	0,4	0,I

Таблица 2

Свойства применяемых зол

Название золы	Обозначение	Удельная поверхность, $м^2/кг$	Медиан. размер частиц золы, мкм	Неоднородность зернового состава	Содержание, %		
					нерастворимой части	$CaO_{св}$	$CaSO_4$
Мельчайшая фракция сланцевой золы Прибалтийской ГРЭС	ПриблтЭ	385	7	0,82	26	8,7	9,6
Зола I-го поля электрофильтров Ладыжинской ГРЭС	$Лад_5Э_I$	23I	I3	I,05	87	-	2,I

Цементы изготовлялись в лабораторной шаровой мельнице совместным помолом предварительно размолотого до удельной поверхности I70 ±I0 $м^2/кг$ клинкера и добавки в течение 50 минут. Удельная поверхность клинкерной части портландцемента составила 280 ±I0 $м^2/кг$ и параметры зернового состава - медианный размер частиц и неоднородность зернового состава соответственно I8 мкм и I,22.

К цементу во время помола добавлялся гипс в таком количестве, чтобы содержание SO_3 в цементе в расчете на его

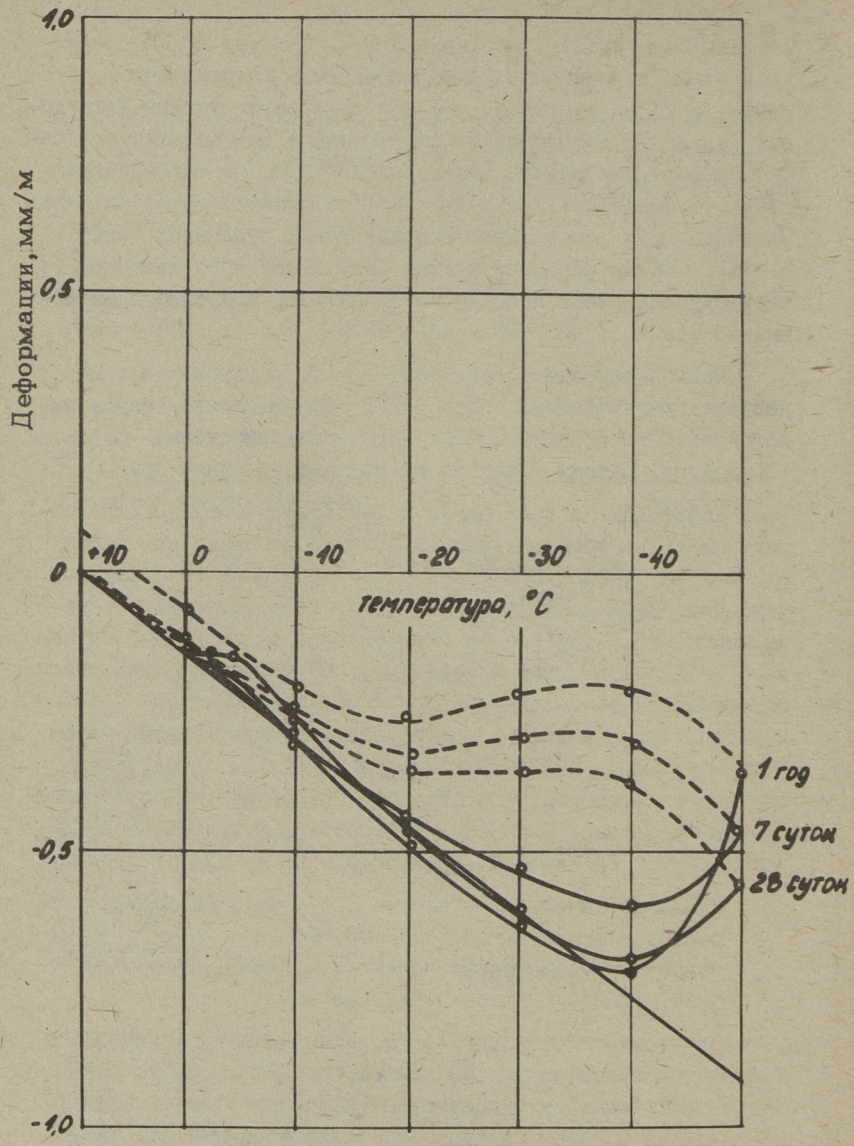
активные компоненты составило 3,0 %. Так как K_2SO_4 является одним из наиболее легкорастворимых компонентов в цементе, а также учитывая, что при замерзании жидкой фазы довольно важную роль сыграет содержание в ней щелочей, к цементам во время помола добавлялся K_2SO_4 в таком количестве, чтобы содержание в них K_2O соответствовало бы его максимальному содержанию в применяемых клинкерах (КI - 0,7 %). Таким образом, жидкая фаза цементного камня во всех случаях имеет по содержанию щелочей примерно одинаковый состав.

Мелкозернистые бетоны состава I:3 изготовлялись на песке карьера Мяннику с Мкр = 2,I при расплыве конуса на встряхивающем столике I30±3 мм. Время уплотнения бетонов I00 секунд. Бетоны твердели во влажных условиях при 20 °С.

Деформации в ходе цикла замораживания-оттаивания определялись на образцах 40x40xI60 мм с реперами на торцах в возрасте 7, 28 и 360 суток после твердения во влажных условиях. Использовался дилатометр, изготовленный из стали марки Ст3. Деформации определялись индикаторами часового типа с точностью измерения 0,005 мм. Деформации стали определялись с помощью кварцевой трубки диаметром 5 мм. Испытания проводились в термоклаве с принудительной циркуляцией "Нема I000". Температура в камере определялась ртутным термометром, а в образце - с помощью медно-константановых термопар. Изменение температуры в ходе записи дилатометрической кривой производили по следующему режиму:

снижение температуры на I0 °С - I час, изотермический период - I час и т.д. до -50 °С;
повышение температуры на I0 °С - I час, изотермический период - 2 часа и т.д. до +I0 °С.

Как известно, вода в порах разных размеров замерзает при разных температурах [2]. Вследствие этого кривая деформации при изменении температуры (дилатометрическая кривая) не является монотонной функцией, а имеет целый ряд специфических точек, которым соответствуют определенные процессы в насыщенной водой структуре бетона при снижении температуры. На основе литературных данных [2], а также проведенных в лаборатории опытов можно представить ход деформации в ходе цикла замораживание-оттаивание состоящим



Фиг. 1. Деформации мелкозернистых бетонов при 1-ом цикле замораживания-оттаивания в зависимости от их возраста.

из следующих специфических этапов:

- быстрый переход переохлажденной воды в лед в более крупных порах и микротрещинах (при температурах от -2 до -7 °С). Однако благодаря высокой проницаемости бетона на этой стадии возникающие напряжения релаксируются в резервных порах и деформации незначительны;

- постепенное образование льда (в 4 - 6 тыс. раз медленнее, чем на первом этапе) при снижении температуры до -35 - -40 °С. На этом этапе возникающие напряжения полностью релаксируются в резервных порах. К тому же происходит миграция влаги из мелких пор в более крупные, сопровождающаяся усадкой, которая суммируется с температурной усадкой;

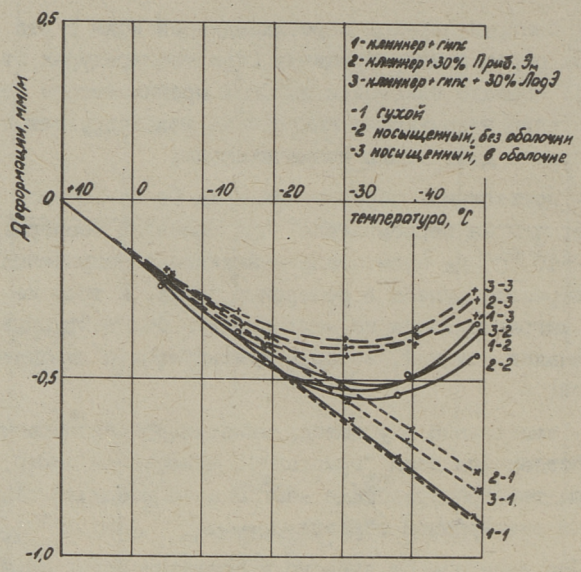
- замерзание в условиях минимальной проницаемости бетона оставшейся воды "гомогенной нуклеацией". Это происходит при температурах ниже -40 °С и сопровождается значительным расширением образца.

При переходе от второго к третьему этапу образуется экстремум, который будем условно называть "основным экстремумом".

При повышении температуры образец сразу не освобождается от напряжений. Это обусловлено перемещением, вследствие миграции воды в бетоне, точки таяния льда в сторону более высоких температур.

Как известно, при снижении температуры одновременно с замораживанием часть воды испаряется. С целью выявления влияния влагосодержания образца на его температурные деформации параллельно снимались дилатометрические кривые высушенных при 20 °С образцов, а также образцов, насыщенных водой в течение 96 часов. Часть последних после насыщения была упакована в полиэтиленовые оболочки, которые герметично запаивались. Дилатометрические кривые записывались как у сухого образца, так и у насыщенного образца в оболочке и без нее.

Как видно из фиг. 2, коэффициенты линейного температурного расширения (КЛТР) высушенных образцов, изготовленных на базе золопортландцементов, практически совпадают с КЛТР стали. В связи с этим делалось приближение, что



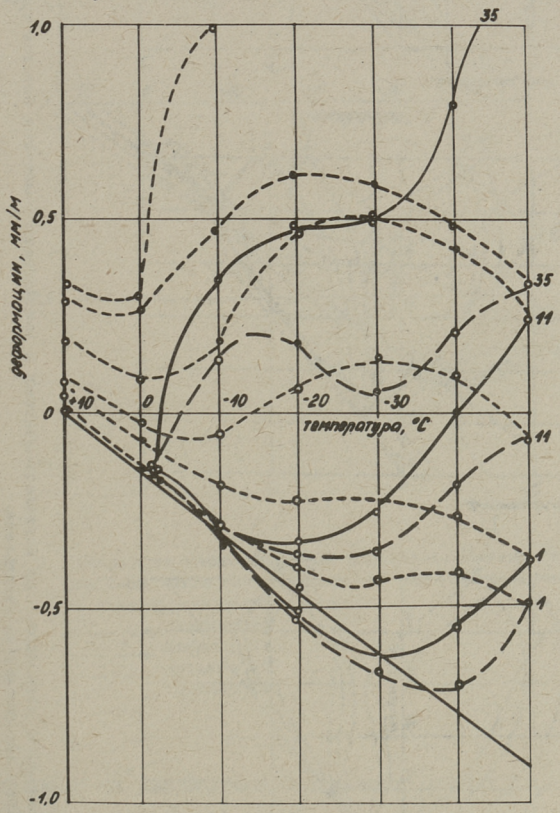
Фиг. 2. Деформации образцов из мелкозернистых бетонов при снижении температуры в зависимости от условий испытания.

$\alpha_{сух} \approx \alpha_{сталь}$. По дилатометрическим кривым на первом цикле насыщенных образцов в оболочке и без нее видно, что экстремальные деформации усадки образцов без оболочки на 0,16 – 0,20 мм/м больше, а сам экстремум сдвинут на 5–7 °С в сторону более низких температур.

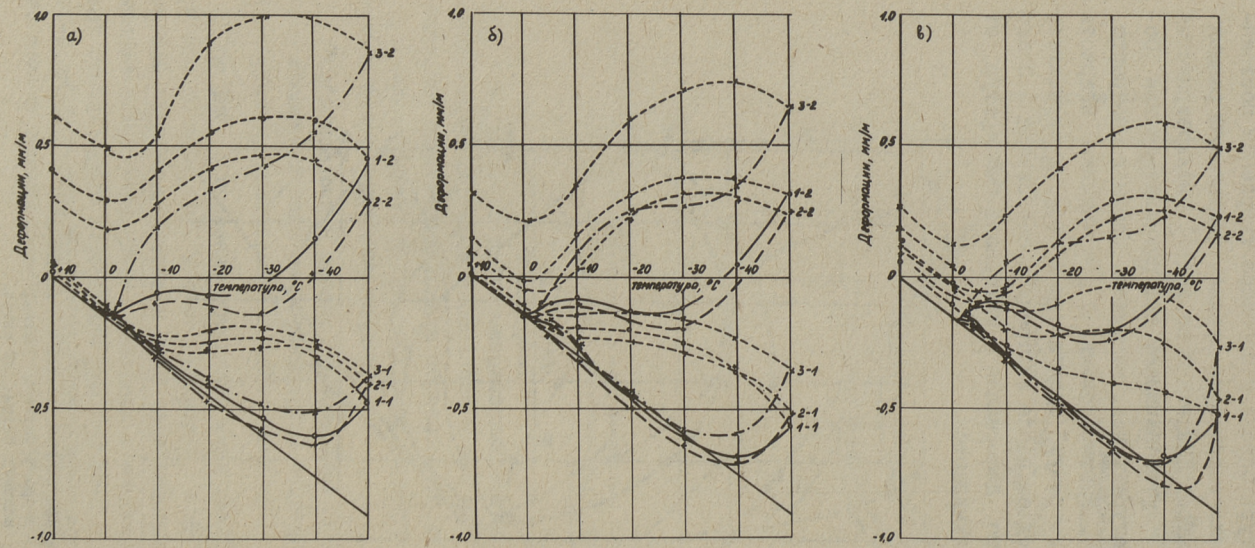
Чтобы исключить ошибку от возможных разностей в скорости испарения воды из образцов, при испытаниях использовались образцы, упакованные в полиэтиленовую оболочку.

На фиг. 3 показано изменение вида дилатометрической кривой, по которому, в свою очередь, можно судить об изменении структуры бетона в ходе чередующихся циклов замораживания-оттаивания. Вода, замерзая в микротрещинах, вызывает значительные деформации уже при температурах -20 °С (11-й цикл), а при более глубоком повреждении структуры – как только температура падает ниже 0 °С (35-й цикл).

Так как структура бетона в процессе твердения постоянно изменяется, дилатометрические кривые, снятые в разных возрастах, различаются. Как видно из фиг. I, мелкозернистый бетон в возрасте 7 суток начинает деформироваться при более высоких температурах, чем, например, бетон в возрасте 28 суток или I года. Иными словами, с увеличением возраста бетона "основной экстремум" сдвигается в сторону отрицательных температур и подъем после экстремума становится более крутым. Одновременно деформации в интервале температур от -40 до -50 °С увеличиваются.



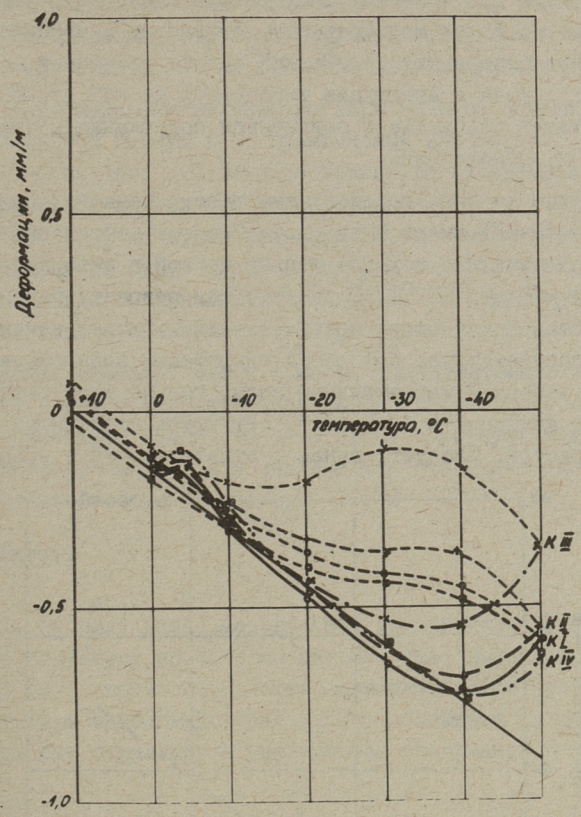
Фиг. 3. Деформации мелкозернистых бетонов при 1-ом, 11-ом и 35-ом циклах замораживания-оттаивания.
_ _ _ _ _ возраст бетона 7 суток;
_____ возраст бетона 28 суток.



Фиг. 4. Деформации мелкозернистых портландцементных и золопортландцементных бетонов при 1-ом (-1) и 35-ом (-2) циклах замораживания-оттаивания.

1 _____ портландцемент без добавки;
2 _____ _____ сланцезольный портландцемент;
3 __ . __ . __ портландцемент с добавкой каменноугольной золы;

а) возраст бетона 7 суток;
б) возраст бетона 28 суток;
в) возраст бетона 360 суток.



Фиг. 5. Деформации мелкозернистых портландцементных бетонов при 1-ом цикле замораживания-оттаивания в зависимости от вида применяемого клинкера:

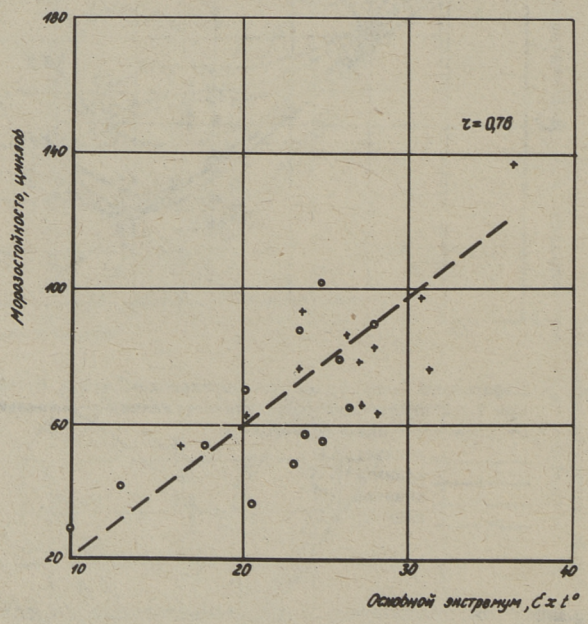
_____ клинкер К1
____ ____ клинкер К11
____. ____ клинкер КIII
____.. ____ клинкер К1У

Это указывает на увеличение содержания мелких, а также "резервных" пор в цементном камне.

С целью изучения влияния добавки золы на структуру золопортландцементного камня были сняты дилатометрические кривые в возрастах 7, 28 и 360 суток. Как видно из фиг. 4, а,б,в, бетоны на базе сланцезольного портландцемента

(СзПЦ) имеют при снижении температуры наибольшую усадку, что указывает на более мелкопористую структуру и увеличенное содержание резервных пор. Резкий подъем на кривой, снятой в возрасте I года в интервале температур от -40 до -50 °С, подтверждает положение о повышенном содержании мелких пор в бетонах на основе СзПЦ.

Бетоны на базе портландцемента с добавкой каменноугольной золы (КзПЦ) имеют в возрасте 7 суток деформации удлинения и сравнительно пологий подъем кривой в интервале температур от -40 до -50 °С. С увеличением возраста бетона этот подъем становится более крутым. Такой характер изменения кривой соответствует процессам гидратации золопортландцемента с добавкой малоактивной золы, где по мере вступления зольного компонента в реакцию, структура становится более мелкопористой. Следует, однако, отметить, что в возрасте 7



Фиг. 6. Зависимость морозостойкости мелкозернистых бетонов (при -20 °С) от значения основного экстремума на дилатометрической кривой.

и 28 суток влияние золы выражается слабо и в структуре бетона на КзПЦ преобладают более крупные капиллярные поры, в которых вода замерзает уже при небольшом охлаждении.

Такой механизм влияния добавки золы на вид дилатометрической кривой присущ всем применяемым клинкерам. Однако, как видно из фиг. 5, значение основного экстремума на дилатометрической кривой при использовании разных клинкеров различается. Так, в случае клинкера КШ, мы имеем дело с более крупнопористой структурой, в которой содержание "резервных" пор невелико. В случае же клинкера КIУ в структуре бетона имеется повышенное количество "резервных" пор.

Можно сказать, что с помощью дилатометрических кривых можно с успехом охарактеризовать распределение и характер пор в цементном камне. Об этом свидетельствует и довольно широкая корреляция между значениями "основного экстремума" и морозостойкостью бетона при -20 °С - 0,769 (см. фиг. 6).

Выводы

I. По виду дилатометрической кривой можно охарактеризовать структуру пористости бетона. Так выяснилось, что бетоны на сланцезольном портландцементе имеют при снижении температуры наибольшую усадку, что указывает на более мелкозернистую структуру и увеличенное содержание резервных пор.

Бетоны на базе портландцемента с добавкой каменноугольной золы имеют при снижении температуры наименьшую усадку, а подъем кривой в интервале температур от -30 до -50 °С сравнительно пологий. Это указывает на более крупнозернистую, с повышенным содержанием капиллярных пор структуру бетона. В возрасте I года вид дилатометрической кривой бетонов на таком цементе становится похожим на кривые бетонов на сланцезольном портландцементе, что указывает на значительное изменение структуры бетона в сторону мелкопористости.

2. По участку на дилатометрической кривой на I-ом цикле, где происходит переход от деформации усадки к расширению (при -35, -40 °С), так называемому "основному экстремуму", можно с хорошей корреляцией (r = 0,76) характе-

ризовать морозостойкость бетонов при -20 °С. Это позволяет значительно ускорить длительные и трудоемкие испытания морозостойкости бетонов по стандартной методике.

Литература

I. Подвальный А.М. Элементы теории стойкости бетона и железобетонных изделий при воздействии внешней среды. - Автореф. дис. на соискание ученой степени д-ра техн. наук. М., 1977, с. 13.

2. Fagerland G. Pore structure and frost resistance. - Pore structure and properties of materials. RILEM/IUPAC Intern. Symp., Prague, 1973. Final Report, Part 4, Acad. Press, Prague, 1974, p. F 72.

H. Joon, V. Kikas

Deformations of Fine-Grained Concretes During the Freezing and Thawing Cycle

Summary

An attempt has been made to find the relationships between the structure and frost resistance of concretes.

The investigations were carried out on fine-grained concretes, made on the basis of fly-ash Portland cements with 30 percent of oil-shale and brown coal ash additives.

Frost resistance was characterized by the use of the "initial" dilatometric curves. It was find out that on these curves some different areas can be found which correspond to certain processes in the pore structure of concrete. According to one of the points on the curve, s.c. "main extremum" we can predict the frost resistance of concrete at -20 °С.

№ 541

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.944.21:666.9.019.3

Х.Ф. Йоон

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОСТИ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ЗОЛОПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Структура пористости бетона, являющаяся одним из важнейших параметров, определяющих его стойкость, изучена всесторонне и достаточно глубоко в случае применения широко распространенных видов портландцементов. Структура пористости бетонов на базе более новых видов портландцементов, таких как зольные портландцементы, исследована не так широко. Лишь в некоторых работах, в частности, проведенных в МИСИ им. В.М. Куйбышева под руководством Г.И. Горчакова [1, 2].

В настоящей статье изучается пористость мелкозернистых бетонов, изготовленных из портландцементов с минеральными добавками - фракциями летучих зол разных твердых топлив, а также трепела. Использованные цементы были изготовлены в лабораторной шаровой мельнице совместным помолом предварительно размолотого до удельной поверхности 170 $\pm$10 $м^2$/кг клинкера и добавки в течение 50 минут.

Удельная поверхность клинкерной части портландцемента составила 280 $\pm$10 $м^2$/кг и параметры зернового состава - медианный размер и неоднородность зернового состава соответственно 18 мкм и 1,22.

С целью получения цементов с разным химико-минералогическим составом были отобраны клинкера с 4-х цементных заводов нашей страны таким образом, чтобы были представлены алитовые и алюминатные разновидности портландцементных клинкеров. Химико-минералогический состав клинкеров приведен в таблице 1.

В качестве минеральных добавок использовались летучие золы трех видов твердых топлив - горючих сланцев, бурого и каменного углей.

Таблица I

Химико-минералогический состав клинкеров

Завод	Время отбора пробы	№ печи	Обозначения	Минералогический состав, %				Содержание, %	
				C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	K_2O	SO_3
"Пунане-Кунда"	30.10.79	I	КI	56	2I	8	I0	0,6	0,8
Рижский	20.02.78	рядовой	КП	56	I9	4	I6	0,2	0,2
Шуровский	I9.07.79	рядовой белый	КШ	50	26	I5	3	0,I	0,I
Здолбуновский	02.08.79	I очередь (рядовой)	КIУ	56	I9	8	I3	0,2	0,4

Каменноугольная зола была отобрана с I-го поля электрофильтров 5-го котла Ладыжинской ГРЭС ($Лад_5Э_I$). Такой золы на электростанции ежегодно можно получить 580 тыс. тонн, что составляет 80 % от всей образующейся золы.

Буроугольная зола была отобрана со 2-го поля электрофильтров I3-го котла Назаровской ГРЭС ($Наз_{I3}Э_2$). Такой золы можно получить 30 тыс. тонн ежегодно, что составляет 6 % от всей образующейся золы.

Мельчайшая фракция сланцевой золы (Приб Эм), которую применяют в качестве составного компонента сланцезольного портландцемента на цементном заводе "Пунане Кунда" была получена с электрофильтров Прибалтийской ГРЭС. Такой золы можно ежегодно получить 80 тыс. тонн или I5 % от всей образующейся на электростанции золы.

Золы были подобраны с учетом, чтобы содержание несгоревшего топлива в них не превышало I % (см. табл. 2),удельная поверхность была бы более 200 $м^2$/кг, а медианный размер частиц золы соответствовал размеру частиц портландцемента I0-I5 мкм.

Количество добавки в цементе составило I5 и 30 %. К цементу добавляли гипс в таком количестве, чтобы содержание SO_3 в цементе в расчете на его активные компоненты составило 3,0 %.

Мелкозернистые бетоны состава I:3 изготовлялись на песке карьера Мяннику с Мкр = 2,I при расплыве конуса на встряхивающем столике (ГОСТ 3I0.4-76) I30 ±3 мм.

Бетоны твердели во влажных условиях 28 суток.

Таблица 2

Характеристика применяемых зол

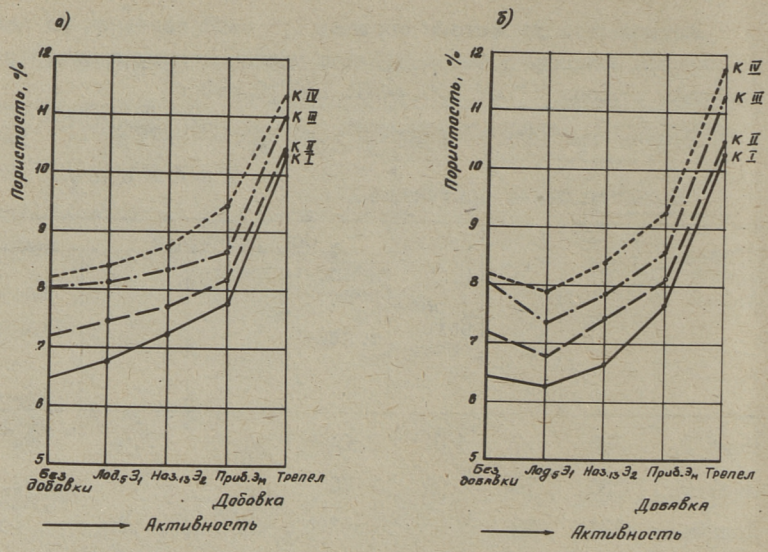
Обозначение золы	Уд. поверхность, $м^2/кг$	Медианный размер частиц золы, мкм	Неоднородность зернового состава	Содержание, %			
				несгоревшего топлива	нерастворимой части	SO_3	$CaO_{св}$
Приб $Э_м$	385	7	0,82	0,I4	26	9,6	8,7
$Наз_{I3}Э_2$	258	I8	I,I7	0,26	38	5,6	4,7
$Лад_5Э_I$	23I	I3	I,05	0,52	87	2,I	нет

Пористость определялась методом ртутной порометрии и капиллярной конденсации, причем первый из них применялся для определения пористости в диапазоне более крупных пор (радиус более I0 нм), которую будем называть "макропористостью", а второй - в диапазоне мелкопористости (радиус менее I0 нм), которую будем называть "микропористостью". Однако сразу следует отметить, что пористость, определенная одновременно обеими методами, не дает полной картины пористости в рассматриваемом диапазоне [3]. Поэтому микро- и макропористость рассматриваются отдельно.

Общая пористость определялась по максимальному водосодержанию [4].

Микропористость золопортландцементных бетонов

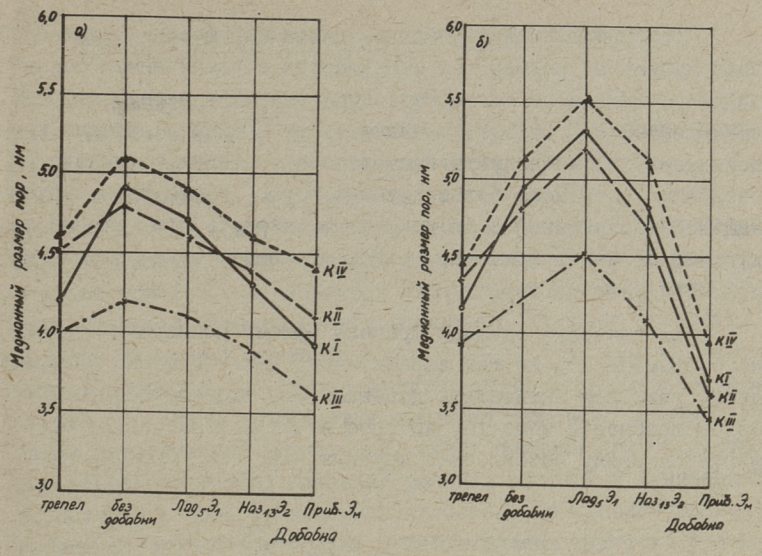
Микропористость бетонов определялась на образцах размерами 40x40x3 мм, выпиленных из призмы 40x40xI60 мм. Использовалась десорбционная ветвь гистерезиса изотермы адсорбции водяных паров над растворами H_2SO_4. При каждой относительной влажности образцы хранились до постоянной массы, которая считалась при разнице между двумя взвешиваниями не более 0,02 %.



Фиг. 1. Изменение микропористости мелкозернистых бетонов в зависимости от состава портландцемента:
а) содержание добавки золы 15 %, трепела 10 %;
б) содержание добавки золы 30 %, трепела 15 %.

Изменение микропористости бетона в зависимости от состава применяемого портландцемента приведено на диаграмме, изображенной на фиг. I. Как видно из диаграммы, с повышением гидравлической активности добавки микропористость возрастает. Это объясняется увеличением содержания геля в цементном камне за счет вступления добавки в реакцию с клинкером. При низкой активности добавки содержание геля увеличивается лишь в незначительной степени, в основном за счет увеличения "истинного В/Ц". С увеличением содержания добавки в цементе содержание геля уменьшается благодаря уменьшению доли клинкерной части в цементе, причем уменьшение содержания геля тем значительнее, чем меньше активность добавки.

Структуру мелкозернистых бетонов, изготовленных на портландцементах разного состава, можно охарактеризовать также медианным размером пор. Как видно из диаграммы на фиг. 2, при I5-процентных добавках медианный размер пор в



Фиг. 2. Изменение медианного размера пор мелкозернистых бетонов в зависимости от состава портландцемента:
а) содержание добавки золы 15 %, трепела 10 %;
б) содержание добавки золы 30 %, трепела 15 %.

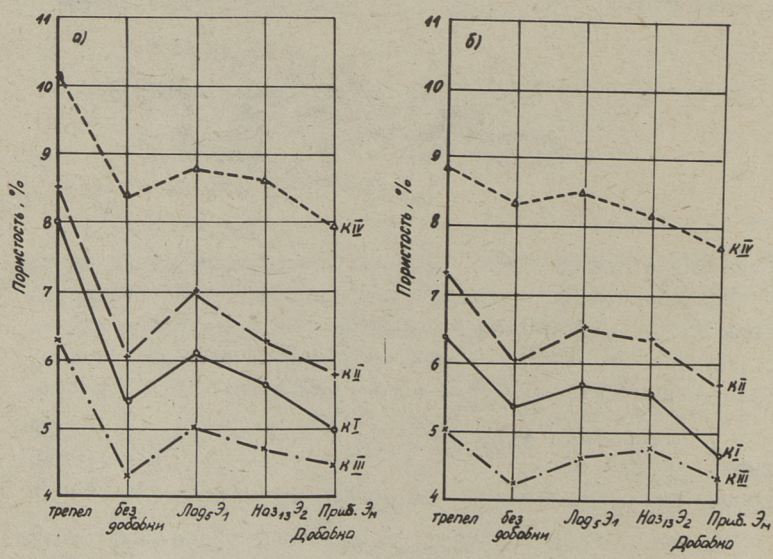
сравнении с бездобавочным цементом понижается. Это в первую очередь обусловлено снижением макропористости за счет введения добавки, а во-вторых, заполнением части пор продуктами реакции между золой и клинкером. Снижение медианного размера пор тем больше, чем выше активность золы.

При 30-процентной добавке медианный размер пор в сравнении с бездобавочным цементом увеличивается, причем увеличение тем значительнее, чем меньше активность золы.

В случае каменноугольной золы такое увеличение медианного размера пор в первую очередь обусловлено повышением "истинного В/Ц", в случае же буроугольной золы увеличение капиллярной пористости за счет повышения "истинного В/Ц" частично компенсируется заполнением этих пор продуктами реакции между золой и клинкером, а также некоторым расширением при гашении свободной извести.

При использовании добавки мельчайшей фракции сланцевой золы медианный размер пор уменьшается с увеличением содержания добавки в цементе. Это обусловлено, в первую очередь, уменьшением В/Ц бетона, а также вступлением в реакцию компонентов золы - продукты пуццолановой реакции и шлакового твердения заполняют более крупные поры. Кроме того, содержащаяся в сланцевой золе свободная известь при гашении закупоривает капиллярные поры. Все это ведет к уменьшению медианного размера пор.

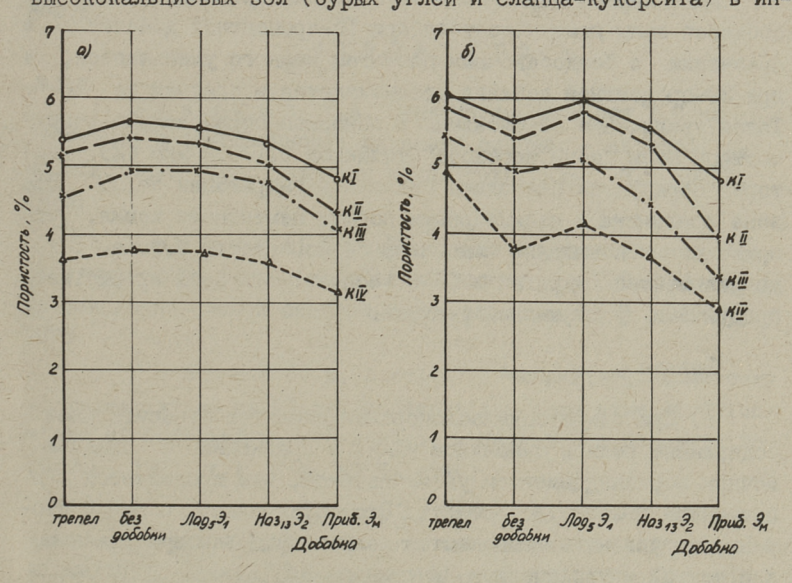
При введении добавки трепела эффект понижения медианного размера пор не так выразителен, как это можно было ожидать, учитывая активность добавки. Это вызвано повышением водопотребности цемента, которое ведет к образованию сообщающихся между собой более крупных пор.



Фиг. 3. Изменение "переходной" пористости мелкозернистых бетонов в зависимости от состава портландцемента:
а) содержание добавки золы 15 %, трепела 10 %;
б) содержание добавки золы 30 %, трепела 15 %.

Макропористость золопортландцементных бетонов

Макропористость бетонов определялась на ртутном поромере высокого давления фирмы "Карло Эрба". С помощью ртутного поромера можно было определить как капиллярную (r = = 0,I - 20 мкм), так и "переходную" (I0 - I00 нм) пористость. Следует сразу отметить, что "переходная" пористость мелкозернистых бетонов, определенная на ртутном поромере, в некоторой степени завышена. Это, по всей вероятности, обусловлено разрушением стенок воздушных "условно замкнутых" пор при давлениях ртути порядка от I0 до I00 МПа. "Переходная" пористость золопортландцементных бетонов приведена на фиг. 3. Здесь наблюдается такой же механизм влияния добавки на структуру пористости, какой показан при рассмотрении микропористости. Основная разница состоит в пониженной пористости золопортландцементных бетонов с использованием высококальциевых зол (бурых углей и сланца-кукерсита) в ин-



Фиг. 4. Изменение капиллярной пористости мелкозернистых бетонов в зависимости от состава портландцемента:
а) содержание добавки золы 15 %, трепела 10 %;
б) содержание добавки золы 30 %, трепела 15 %.

тервале от I0 до I00 нм. Очевидно, при формировании пористости в этом интервале главным фактором является содержание в золе свободной извести. Таким образом часть "переходных" пор при гашении свободной извести заполняется. При этом гелевая пористость ($r < 10$ нм) увеличивается (см. фиг. I).

Капиллярная пористость мелкозернистых золопортландцементных бетонов представлена на фиг. 4. Как следует из диаграммы, наименьшую пористость имеют бетоны на сланцезольных портландцементах, что объясняется заполнением капилляров продуктами реакции, проходящей между стекловидной фазой и нерастворимым остатком золы и клинкерными минералами, а также умеренным расширением при гашении свободной извести.

Примерно аналогичен механизм уменьшения капиллярной пористости бетонов на портландцементах с добавкой золы бурого угля, однако он более слабо выражен.

Капиллярная пористость бетонов на портландцементах с добавкой золы каменного угля при I5-процентной добавке в сравнении с бездобавочным цементом немного уменьшается, а при 30-процентной добавке увеличивается в среднем на I0 %. Такое увеличение обусловлено в основном образованием вокруг частицы золы "зоны перехода" толщиной 0,I-0,2 мкм [2], которая образуется благодаря медленной гидратации золы. Эта зона соединена с капиллярными порами цементного камня, что приводит к повышению капиллярной пористости бетона. В ходе дальнейшей гидратации (3-6 месяцев) эта зона прорастает продуктами пуццолановой реакции.

Выводы

I. При гидратации золопортландцементов относительное содержание геля в цементном камне в сравнении с бездобавочным портландцементом увеличивается, что проявляется в повышении гелевой пористости. Это обусловлено, с одной стороны, вступлением компонентов золы в пуццолановую реакцию, а с другой - увеличением "истинного В/Ц".

2. С повышением активности добавки золы доля мелких пор в структуре бетона увеличивается.

3. Добавка золы каменного угля в начальные сроки твердения (до 28 - 56 суток) увеличивает капиллярную пористость. Это в основном за счет образования "переходных зон"

вокруг частиц золы. В более поздние сроки твердения (от 3 до 6 месяцев) капиллярная пористость уменьшается благодаря заполнению этих пор продуктами пуццолановой реакции.

4. Добавка золы бурого угля в сравнении с добавкой каменноугольной золы к 28 суткам твердения в более значительной мере вступает в реакцию. За счет заполнения части капиллярных пор продуктами реакции между золой и клинкером, а также некоторого расширения вследствие гашения свободной извести капиллярная пористость уменьшается, а гелевая - увеличивается.

5. Бетоны на портландцементе с добавкой мельчайшей фракции золы сланца-кукерсита уже к 28 суткам твердения отличаются повышенной микропористостью, особенно гелевой, и пониженной микропористостью. Это обусловлено заполнением более крупных пор продуктами шлаковой и пуццолановой реакции, а также закупориванием пор при гашении свободной извести.

Литература

1. Сканави Н.А. Влияние добавок зол ТЭС на структуру и долговечность тяжелого бетона. - Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. М., МИСИ, 1979.

2. Притула С.Ф. Повышение морозостойкости гидротехнического бетона с добавкой золы-уноса ТЭС. - Автореф. на соискание ученой степени канд. техн. наук. М., МИСИ, 1978.

3. Diamond, S. A critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation pore size distributions of Portland cement pastes. - Cement and Concrete Research, 1971, v.1, N 5, p. 543-544.

4. Van Keulen, H. Determination of maximum water content. - Pore structure and properties of materials. RILEM/IUPAC Intern. Symposium, Prague, 1973. Final Report, Part 4. Acad. Press, Prague, 1974, p. C-280.

H. Joon

An Investigation of the Pore Structure of Fine-Grained Fly-Ash Portland Cement Concretes

Summary

This article examines the influence of various mineral additives - the fractions of fly-ashes of solid fuels and trepel to Portland cement on the pore structure of fine-grained fly-ash Portland cement concretes. Macro- and micro-porosity are examined separately.

Microporosity was determined using capillary condensation and macroporosity using mercury intrusion porosimeter (Carlo Erba Strumentazione) capable of exerting a pressure of 100 MPa.

It has been established that the higher the activity of the additive the finer the pore structure is. The diminishing of the mean pore radius is caused by the fulfilment of the pore system with reaction products which form in the reaction between cement clinker and additive. This effect is more clearly seen in the case of oil-shale and brown coal-ash additives.

№ 541

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.9.015.7

Э.И. Ууcталу

О ХОДЕ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ ПОРОШКОВ МОНО- И ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СОСТАВОВ

Прочность цементного камня при прочих равных условиях является функцией степени гидратации и водоцементного отношения. Степень гидратации цемента определяется многими факторами, в первую очередь, продолжительностью твердения цемента, температурно-влажностными параметрами окружающей среды, химико-минералогическим составом клинкера и тонкостью помола.

В данной статье, рассматривающей ход гидратации цементных порошков, тонкость помола цемента характеризуется его зерновым составом, влияние же продолжительности твердения, температурно-влажностных параметров окружающей среды и химико-минералогического состава на степень гидратации учитывается одним результирующим параметром - глубиной гидратации частиц Δr. При этом предполагается, что глубина гидратации, зависящая от перечисленных факторов, не зависит от размера частиц. Определенным допущением является также предположение о равномерном распределении минералогического состава по фракциям, так как практически наблюдается некоторое различие минералогического состава отдельных фракций. Последнее, однако, не имеет четкой закономерности и может иметь разный характер у разных цементов.

Степень гидратации монодисперсной системы

В монодисперсной системе степень гидратации определяется по формуле

$$\alpha = \frac{D^3 - d^3}{D^3},$$

где α - степень гидратации в долях единицы;

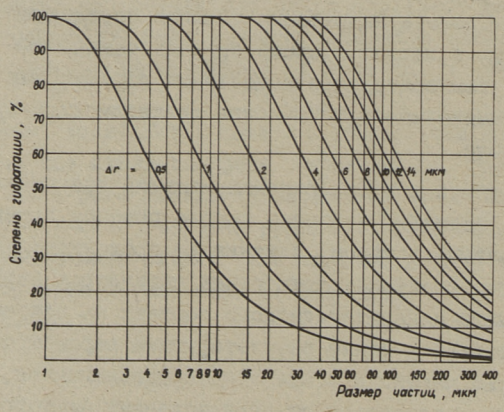
D - диаметр частицы до начала гидратации

$$d = D - 2\Delta r;$$

Δr - толщина гидратированного слоя от поверхности частицы или т.н. глубина гидратации частицы;

d - диаметр непрореагировавшей части частицы.

По данным исследований [I, 2] средняя глубина гидратации цементных частиц достигает за I сутки 0,5-I мкм, за 7 суток I,5-3 мкм, за 28 суток 3,5-5 мкм и за 3 месяца 5-7 мкм. Предполагая, что увеличение глубины гидратации во времени продолжается по логарифмическому закону, к концу третьего года глубина гидратации достигает 8-I0 мкм, а за 30 лет - I2-I4 мкм.



Фиг. 1. Зависимость степени гидратации монодисперсной системы от размера частиц цемента и глубины их гидратации.

Из представленных на фиг. I данных и вышеприведенных глубин гидратации в разные сроки твердения можно заключить, что в цементе, твердевшем в течение 30 лет, лишь частицы размерами менее 24-28 мкм полностью гидратированы; степень гидратации частиц размером 80 мкм не превышает 72 %, а частиц размером 200 мкм - не более 40 %. За 28 суток твердения степень гидратации частиц тех же размеров не превышает соответственно 33 и I4 %.

Зависимость степени гидратации от зернового состава в полидисперсной системе

Рассмотрим систему, имеющую нормально-логарифмическое распределение

$$F(x) = \frac{1}{\sigma \cdot x\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln x - \ln d_s}{\sigma}\right)^2\right],$$

где d_s - медиана распределения, или т.н. медианный размер частиц;

σ - показатель неоднородности зернового состава;

x - диаметр частиц.

Выбор такого распределения был сделан на основе многочисленных определений зерновых составов измельченных клинкеров при помощи центробежного воздушного сепаратора "Бако" и пневмосита типа "Альпине", в преобладающих случаях показавших хорошую аппроксимируемость зерновых составов этим законом распределения. Данное распределение характеризуется медианным размером частиц d_s и показателем неоднородности зернового состава σ. Последний для данного распределения вычисляется на основе размеров частиц, соответствующих полным остаткам на ситах в 16 и 84 % с использованием следующей формулы:

$$\sigma = \ln x_{16} - \ln d_s = \ln d_s - \ln x_{84}.$$

Базируясь на зависимости степени гидратации элементарных фракций от глубины гидратации частиц и зная зерновой состав исследуемой системы, можно найти зависимости степени гидратации в любых полидисперсных системах от начального зернового состава и глубины гидратации частиц цемента.

Для нормально-логарифмического распределения частиц данные зависимости представлены в таблице I и на фигуре 2.

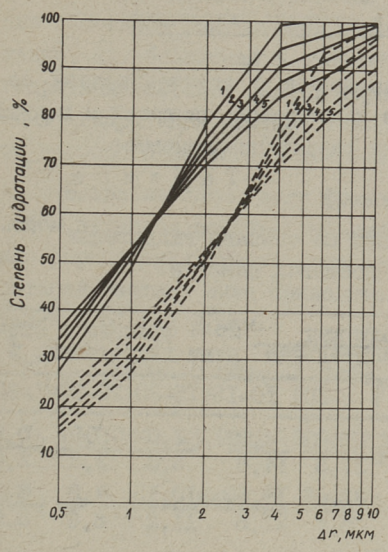
Из приведенных данных выявляется, что степень гидратации для всех глубин гидратации увеличивается с уменьшением медианного размера частиц. Уменьшение медианного размера зерен на I мкм равноценно увеличению степени гидратации на 0,9 - 3,6 %. Это значение зависит как от области изменения d_s, так и от σ и глубины гидратации, при которой измеряется эта величина. Бо́льшие значения изменения степени гидратации на I мкм изменения d_s соответствуют той области, где d_s и σ имеют меньшие значения.

Таблица I

Зависимость степени гидратации в полидисперсной системе от зернового состава и глубины гидратации частиц цемента

Зерновой состав		Степень гидратации в % при глубине гидратации частиц в мкм					
d_s, мкм	σ	0,5	I	2	4	6	I0
20	0	I4,3	27,I	48,8	78,4	93,6	I00
20	0,25	I4,4	27,54	48,4	77,9	92,I	99,4
20	0,5	I5,7	29,33	50,55	76,2	88,3	97,0
20	0,7	I7,05	3I,26	50,76	74,33	85,0	94,36
20	0,925	I9,7	33,9	5I,9	72,0	8I,6	9I,0
20	I,I5	2I,82	35,73	52,75	70,5	79,3	88,35
I5	0	I8,7	34,9	60,56	89,83	99,2	I00
I5	0,25	I9,2I	35,67	60,95	88,77	97,7	99,94
I5	0,5	20,63	37,4I	6I,34	85,5	94,29	99,0
I5	0,7	22,9	39,3	6I,2	83,3	90,86	97,06
I5	0,925	24,64	4I,2	60,67	79,I5	87,44	94,45
I5	I,I5	27,3	42,7	60,2	76,6	84,2	9I,54
I0	0	27,I	48,8	78,4	99,2	I00	
I0	0,25	27,72	49,I7	77,48	97,6	99,85	I00
I0	0,5	29,23	50,84	75,64	94,I9	98,37	99,84
I0	0,7	3I,7	52,25	73,85	90,7	96,0	99,I
I0	0,925	33,2	52,4	7I,9	87,5	93,4	97,5
I0	I,I5	35,6	52,67	69,95	84,36	90,3	95,4

Влияние неоднородности зернового состава на степень гидратации имеет разный характер в начальной стадии и в более отдаленные сроки гидратации, т.е. зависит от глубины гидратации частиц (см. табл. I и фиг. 2). В начальной стадии гидратации наблюдается отставание степени гидратации цементов узкого зернового состава от цементов более неоднородного зернового состава при постоянном медианном размере зерен. С увеличением сроков гидратации положение изменяется на противоположное: цементы более узкого зерново-



Фиг. 2.
Зависимость степени гидратации в полидисперсной системе от зернового состава и глубины гидратации частиц цемента:
_____ при d_s = 10 мкм
– – – – при d_s = 20 мкм

1 – σ = 0
2 – σ = 0,5
3 – σ = 0,7
4 – σ = 0,925
5 – σ = 1,15

го состава имеют при той же глубине гидратации более высокие значения степени гидратации. Чем меньше медианный размер частиц, тем раньше происходит такое изменение. При медианном диаметре частиц 20, I5 и I0 мкм указанное изменение характера влияния происходит соответственно при глубинах гидратации 2,5; 2,0 и I,25 мкм.

Таблица 2

Содержание отдельных фракций в цементах разного зернового состава

Зерновой состав		Фракции в мкм и их содержание в %					
d_s, мкм	σ	0 – 5	5 – I0	I0–I5	I5–20	20–30	>30
I0	0,7	I7,5	32,5	20,5	I2,0	II,0	6,5
I0	I,I5	27,5	22,5	I3,5	8,5	I0,5	I7,5
I5	0,7	6,3	2I,7	22,0	I5,0	I8,0	I7,0
I5	I,I5	I8,0	I8,5	I3,5	9,5	I3,5	27,0
20	0,7	2,5	I4,0	I8,0	I5,5	2I,5	28,5
20	I,I5	II,5	I6,0	I3,0	9,5	I3,5	36,5

Роль отдельных фракций в степени гидратации

В этом пункте приводятся данные о количественном содержании отдельных фракций в исследуемых цементах и данные о роли этих фракций в степени гидратации цементов.

Таблица 3

Влияние отдельных фракций на степень гидратации при разных зерновых составах цемента

Зерновой состав d_s, мкм	σ	Глубина гидратации, мкм	Степень гидратации, %	Абсолютная / относительная доля фракции в степени гидратации, %					
				0–5	5–10	10–15	15–20	20–30	>30
10	0,7	0,5	31,72	11,42	11,83	4,69	2,0	0,89	0,89
				36,0	37,3	14,8	6,3	2,8	2,8
		4,0	90,68	17,5	32,46	19,59	10,15	7,8	3,17
				19,3	35,8	21,6	11,2	8,6	3,5
10	1,15	0,5	35,61	20,55	8,15	3,24	1,38	1,22	1,07
				57,7	22,9	9,1	3,9	3,4	3,0
		4,0	84,36	27,5	22,35	13,07	7,17	7,34	6,92
				32,6	26,5	15,5	8,5	8,7	8,2
15	0,7	0,5	22,9	3,85	7,69	5,02	2,45	2,22	1,67
				16.8	33,6	21,9	10,7	9,7	7,3
		4,0	83,32	6,3	21,67	21,0	12,6	13,75	8,0
				7,6	26,0	25,2	15,1	16,5	9,6
15	1,15	0,5	27,3	13,05	6,72	3,06	1,53	1,55	1,39
				47,8	24,6	11,2	5,6	5,7	5,1
		4,0	76,55	18,0	18,37	13,09	7,96	9,26	9,87
				23,5	24,0	17,1	10,4	12,1	12,9
20	0,7	0,5	17,07	1,42	4,86	3,96	2,49	2,44	1,9
				8,3	28,5	23,2	14,6	14,3	11,1
		4,0	74,33	2,5	12,97	17,1	13,03	15,09	12,64
				3,4	18,8	23,0	17,5	20,3	17,0
20	1,15	0,5	21,82	8,07	5,76	2,94	1,55	1,58	1,92
				37,0	26,4	13,5	7,1	7,2	8,8
		4,0	70,49	11,5	15,86	12,62	7,96	9,37	13,18
				16,3	22,5	17,9	11,3	13,3	18,7

Из приведенных в таблице 3 данных видно, что все фракции в большей или меньшей степени влияют на степень гидратации, их абсолютная и относительная доля в общей степени гидратации зависит как от зернового состава, так и от глубины гидратации частиц, т.е. при одном и том же клинкере от зернового состава и времени гидратации.

Более наглядно доля фракций в степени гидратации при любом зерновом составе выявляется из эмпирических формул для определения степени гидратации при разных глубинах гидратации частиц. Ниже приводятся формулы для глубин гидратации 0,5; 2 и 4 мкм.

$$У_{0,5}=0,667x_I+0,358x_2+0,228x_3+0,163x_4+0,111x_5+0,078x_6$$

$$У_{2,0}=0,994x_I+0,904x_2+0,689x_3+0,544x_4+0,416x_5+0,233x_6$$

$$У_{4,0}= x_I + 0,995x_2+0,961x_3+0,841x_4+0,709x_5+0,421x_6$$

$У_{0,5}$, $У_{2,0}$, $У_{4,0}$ - степень гидратации в % для глубины гидратации частиц соответственно 0,5; 2,0 и 4,0 мкм;

x_I - x_6 - содержание фракций 0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-30 и более 30 мкм в %.

Коэффициенты перед x показывают среднюю степень гидратации фракции в долях единицы.

Зависимость удельной поверхности от зернового состава и роль отдельных фракций в удельной поверхности

В логарифмически-нормальной системе удельная поверхность порошка выражается следующей формулой:

$$S = K\frac{6\cdot 10^6}{\rho\cdot d_s}e^{\frac{\sigma^2}{2}}, \quad м^2/кг,$$

где K - коэффициент формы зерен (при сферической форме K = 1);

ρ - плотность частиц, кг/м^3;

d_s - медианный размер (диаметр) частиц, мкм;

σ - показатель неоднородности зернового состава.

В монодисперсной системе эта формула упрощается, так как $\sigma = 0$.

$$S_{моно} = K \frac{6 \cdot 10^6}{\rho \cdot d_s}.$$

Из последней формулы видно, что в монодисперсной системе при постоянном коэффициенте формы частиц каждому размеру частиц соответствует определенная удельная поверхность и наоборот; этого, однако, нельзя сказать о связи удельной поверхности с зерновым составом. В полидисперсной системе каждому конкретному зерновому составу отвечает определенная удельная поверхность, но не наоборот. Каждой конкретной удельной поверхности может отвечать множество зерновых составов.

В данной статье за основу берем теоретическую удельную поверхность, полученную по предыдущим формулам при $K=1$ и $\rho = 3100$ кг/м^3 (см. табл. 4).

Таблица 4

Значения теоретической удельной поверхности порошков разного зернового состава при $K = 1$ и $\rho = 3100$ кг/м^3

Неоднородность зернового состава σ	Удельная поверхность, м^2/кг при d_s, мкм		
	10	15	20
0,7	247,0	166,5	124,0
0,925	297,0	198,0	148,5
1,15	375,5	243,0	187,5

В логарифмически-нормальной системе соотношение d_F/d_s является функцией от неоднородности зернового состава [3]

$$\frac{d_F}{d_s} = e^{-\frac{\sigma^2}{2}},$$

где d_F - медианный размер частиц по удельной поверхности.

Исходя из данного соотношения и положения, что распределения частиц по их массе и удельной поверхности выражаются в логарифмически-нормальных координатах параллельными прямыми, можно легко переходить от одного распределения к другому. Данное обстоятельство позволило определить роль отдельных функций в удельной поверхности порошка (см. табл. 5).

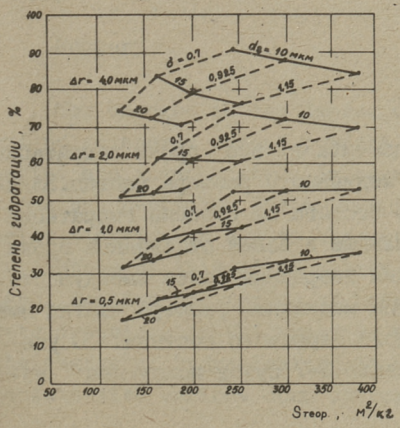
Таблица 5

Роль отдельных фракций в удельной поверхности в зависимости от зернового состава порошка

Зерновой состав		Доля отдельных фракций в общей удельной поверхности, %				
d_s, мкм	σ	0–5	5–10	10–20	20–30	>30 мкм
10	0,7	40	34,2	20,5	3,9	1,4
10	0,925	57	24,3	13,7	3,2	1,8
10	1,15	70	16,5	9,2	2,3	1,8
15	0,7	21	33,6	31,0	9,1	5,3
15	0,925	40	27,5	21,0	6,7	4,8
15	1,15	58	20,0	13,3	4,5	4,2
20	0,7	9,0	27,7	38,0	14,3	11,0
20	0,925	28,5	27,0	26,0	9,5	9,0
20	1,15	47,5	22,0	17,0	6,5	7,0

Зависимость степени гидратации от удельной поверхности цемента

Данная зависимость представлена на фиг. 3, из которой видно, что влияние начальной удельной поверхности на степень гидратации с увеличением сроков гидратации осла-



Фиг. 3.
Зависимость степени гидратации от удельной поверхности и зернового состава цемента.

бевает. Связь между удельной поверхностью и степенью гидратации при глубине гидратации частиц 0,5 мкм характеризуется коэффициентом корреляции 0,955. С увеличением глубины гидратации соответственно до I, 2 и 4 мкм коэффициент корреляции уменьшается до 0,893; 0,794 и 0,778. В то же время усиливается влияние зернового состава на степень гидратации.

Степень гидратации при одинаковой удельной поверхности оказывается тем большей, чем при меньшей неоднородности зернового состава достигнута данная удельная поверхность. Данное положение иллюстрирует таблица 6. Максимальное влияние зерновой состав оказывает при глубинах гидратации 2-5 мкм. При приближении к полной гидратации влияние зернового состава вновь уменьшается.

Таблица 6

Зависимость степени гидратации от зернового состава при равной удельной поверхности

Зерновой состав		Степень гидратации в % при глубине гидратации частиц в мкм					
d_s, мкм	σ	0,5	I,0	2,0	4,0	6,0	I0,0
I0	0,7	3I,7	52,25	73,85	90,7	96,0	99,I
I5	I,I5	27,3	42,7	60,2	76,6	84,2	9I,54
Разница в степени гидратации, %		4,4	9,55	I3,65	I4,I	II,8	7,56

Выводы

I. Степень гидратации цемента во все сроки гидратации увеличивается с уменьшением медианного размера частиц. Влияние неоднородности зернового состава на степень гидратации имеет разный характер в начальные и более отдаленные сроки гидратации. В начальной стадии твердения более высокую степень гидратации при постоянном медианном размере частиц имеют цементы более неоднородного зернового состава. С увеличением сроков гидратации свыше 3-7 суток положение из-

меняется на противоположное; более высокой степенью гидратации уже обладают цементы более однородного зернового состава.

2. Влияние начальной удельной поверхности на степень гидратации с увеличением сроков гидратации ослабевает. В то же время возрастает влияние зернового состава.

3. Степень гидратации цемента при равной удельной поверхности оказывается тем большей, чем при меньшей неоднородности зернового состава достигнута данная удельная поверхность.

Литература

1. Anderegg, F.O., Hubbell, D.S. The rate of hydration of cement clinker. - American Society of Testing Materials. Proceedings, 1929, v. 29, Part 5.

2. Strassen, H. - Zement und Beton, 1959, Nr. 16, 32-34.

3. Einführung in die Kornanalyse (1. Teil). Informationsdienst A.P.V., 1966, Heft 1/2.

E. Uustalu

On the Hydratisation Process of Mono- and Polydisperse Cement Powders

Summary

The changes in the degree of hydratisation of mono- and polydisperse cement powders in the process of hydratisation are investigated. In case of polydisperse compositions the particles are considered to be normal-logarithmically distributed and to characterise the composition. The parameters of this distribution and specific surface are used. Besides the degree of hydratisation the role of separate fractions in the specific surfaces of cements and in the degree of hydratisation at several hardening terms for cements with various corn structure has been estimated.

№ 541

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.9.015.7

Э.И. Уусталу

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ДИСПЕРСНОСТИ НЕПРОРЕАГИРОВАВШЕЙ ЧАСТИ КЛИНКЕРА В ХОДЕ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА

Еще в конце 30-ых годов В.Н. Юнг, Ю.М. Бутт и С.Д. Окороков показали, что за 28 суток твердения в реакцию с водой вступает лишь 40-60 % цемента. С.В. Шестоперовым [1] установлено, что бетон, твердевший 35 лет под водой на дне канала им. Москвы, содержал до 30 % непрореагировавшего с водой цемента. Наличие в структуре цементного камня клинкерных зерен дало основание В.Н. Юнгу назвать такой цементный камень "микробетоном". При этом объемы составляющих компонентов структуры цементного камня - новообразований, непрореагировавшей части цемента, гелевых и капиллярных пор, постоянно изменяются в процессе твердения.

В предыдущей статье данного сборника [2] рассматривались закономерности изменения степени гидратации цемента в зависимости от исходной дисперсности. Продолжим рассмотрение изменений, происходящих в цементном камне в ходе гидратации, и рассмотрим закономерности изменения дисперсности непрореагировавшей части цемента в ходе гидратации в зависимости от исходной гранулометрии цемента.

Вывод нижеприведенных закономерностей и зависимостей сделан на основе соответствующих теоретических расчетов с определенными предположениями и допущениями, о которых говорилось в предыдущей статье.

Изменение зернового состава непрореагировавшей части клинкера в ходе гидратации

В первую очередь рассмотрим изменение зернового состава непрореагировавшей части клинкера в ходе его гидратации для случая монодисперсной системы. Изменения, про-

исходящие в данном случае, не требуют особых комментариев (см. табл. I).

Таблица I

Изменение размера частиц и количества непрореагировавшей части цемента в монодисперсной системе в ходе гидратации

Начальный размер частиц, D, мкм	Размер частиц, мкм / количество, % непрореагировавшей части при глубине гидратации, мкм					
	0,5	I,0	2,0	4,0	6,0	I0,0
I0	9 / 72,9	8 / 5I,8	6 / 2I,6	2 / 0,8	0 / 0	
I5	I4 / 8I,2	I3 / 65,0	II / 39,5	7 / I0,3	3 / 0,8	0 / 0
20	I9 / 85,7	I8 / 72,9	I6 / 5I,2	I2 / 2I,6	8 / 6,4	0 / 0
30	29 / 90,3	28 / 8I,3	26 / 65,I	22 / 39,5	I8 / 2I,6	I0 / 3,7

Диаметр непрореагировавших частиц клинкера находится по формуле

$$d = D - 2\Delta r,$$

где d - размер непрореагировавшей части частицы, мкм;

D - начальный диаметр частицы, мкм;

Δr - глубина гидратации частицы, мкм.

Данные по монодисперсной системе приводятся с целью наглядного показа различия процессов, происходящих в полидисперсной и монодисперсной системах, а также для уяснения эволюции этих изменений при уменьшении неоднородности зернового состава цементов.

В полидисперсной системе в ходе гидратации размер каждой частицы уменьшается аналогично монодисперсной системе, однако при достижении полной гидратации частицы она выходит из числа неполностью прореагировавших частиц. Для каждого исходного размера это происходит в разное время. Это приводит к тому, что соотношение между содержанием отдельных фракций находится в постоянном изменении в зависимости от глубины гидратации частиц и от начального зернового состава.

Таблица 2

Изменение зернового состава непрореагировавшей части клинкера в ходе гидратации цемента

Начальный зерновой состав		d_s, мкм / б и количество непрореагировавшей части в % при глубине гидратации в мкм											
d_s, мкм	б	0,5		I,0		2,0		4,0		6,0		I0,0	
I0	0,7	II,3/0.70	68,3	I2,2/0,70	47,7	I4/0,7	26,I	I7/0,69	9,3	20,3/0,67	4,0	27/0,64	I,9
I0	I,I5	I4/I,05	64,3	I8,2/I,02	47,3	24/0,97	30,0	34,5/0,90	I5,6	43/0,86	9,7	53/0.8I	4,6
I5	0,7	I6/0,7	77,I	I7/0,7	60,7	I8,5/0,7	38,8	2I,5/0,7	I6,7	25/0,7	9,2	32,5/0,63	2,95
I5	I,I5	20/I,07	72,7	24/I,04	57,3	30/0,97	39,8	40/0,92	23,4	50/0,89	I5,8	69/0,87	8,5
20	0,7	20,7/0,7	82,9	2I,5/0,7	68,8	22,5/0,7	49,2	26,5/0,7	25,7	30/0,69	I5,0	37/0,67	5,7
20	I,I5	25/I,08	78,2	29/I,06	64,3	35/I,02	47,2	47/0,95	29,5	55/0,9I	20,7	73,5/0,88	II,6

В таблице 2 и на фигуре I приведены данные об изменении зернового состава непрореагировавшей части клинкера для случая полидисперсного состава.

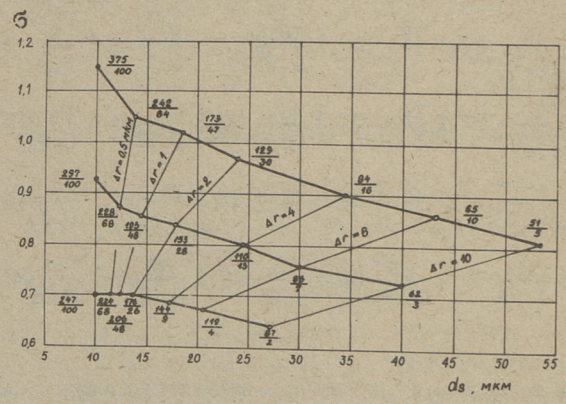
Анализируя изменение зернового состава непрореагировавшей части клинкера, в первую очередь необходимо подчеркнуть значительное различие между характером изменений, происходящих в монодисперсной и полидисперсной системах.

В монодисперсной системе размер частиц в ходе гидратации постоянно уменьшается, в то время как в полидисперсной системе медианный размер частиц непрореагировавшей части с увеличением глубины гидратации увеличивается. Степень

изменения медианного размера частиц зависит в основном от показателя неоднородности исходного зернового состава и в меньшей мере от начального медианного размера частиц клинкера.

Так, например, при исходном медианном размере частиц 10 и 20 мкм и одинаковой неоднородности 0,7 гидратация частиц на глубину 10 мкм приводит к одинаковому увеличению медианного размера частиц непрореагировавшей части клинкера, равному 17 мкм. При начальной неоднородности 1,15 и прочих равных условиях увеличение медианного размера частиц непрореагировавшей части в сравнении с исходным составляет соответственно 43 и 53,5 мкм.

В ходе гидратации зерновой состав непрореагировавшей части клинкера становится более однородным, что особенно проявляется у цементов с неоднородным начальным зерновым составом (фиг. 1).



Фиг. 1. Изменение зернового состава непрореагировавшей части клинкера в ходе гидратации цемента при исходном медианном размере частиц 10 мкм.
Цифры: в числителе удельная поверхность в $м^2/кг$, в знаменателе количество непрореагировавшей части в %.

При длительном твердении в связи с приближающейся полной гидратацией, масса и количество неполностью прореагировавших частиц приближается к нулю, а в цементном камне будут встречаться редкие зерна относительно близкого размера,

гидратацию которых можно рассматривать как процесс гидратации в монодисперсной системе с постоянно убывающим размером частиц.

Изменение удельной и реакционной поверхности непрореагировавшей части цемента в ходе гидратации

В монодисперсной системе в связи с постепенным уменьшением диаметра непрореагировавших частиц их удельная поверхность увеличивается (см. табл. 3 и фиг. 2) с одновременным уменьшением их общей массы. Принимая произведение доли непрореагировавшей части клинкера на ее удельную поверхность за реакционную поверхность, можно отметить, что последняя в ходе гидратации цемента уменьшается (см. табл. 4 и фиг. 2).

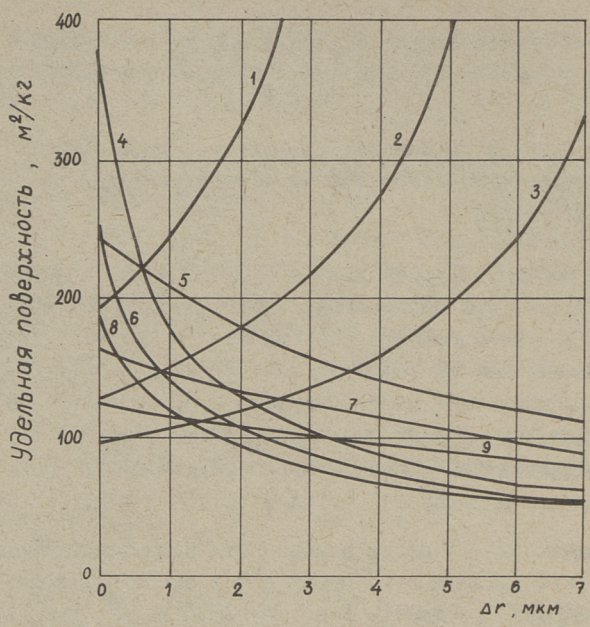
Таблица 3

Изменение удельной поверхности непрореагировавшей части цемента в монодисперсной системе в ходе гидратации (при $k = 1$ и $\rho = 3100$ кг/м^3, см. [2])

Начальный диаметр частиц, мкм	Начальная удельная поверхность м^2/кг	Удельная поверхность в м^2/кг при глубине гидратации в мкм					
		0,5	1	2	4	6	8
10	193,5	215,0	241,9	322,5	967,7		
15	129,0	138,2	148,9	176,0	276,5	645,1	
20	96,8	101,8	107,5	121,0	161,3	241,9	483,8

За изменением удельной поверхности непрореагировавших частиц клинкера и их общей поверхности на 1 кг исходного материала (названной реакционной поверхностью) в полидисперсной системе можно проследить по данным, приведенным в таблицах 5, 6 и на фигурах 2, 3.

Из приведенных данных видно, что в отличие от монодисперсного состава удельная поверхность оставшейся части клинкера в ходе реакции уменьшается. При одинаковом начальном медианном размере частиц удельная поверхность убывает тем быстрее, чем больше была исходная неоднородность зерново-



Фиг. 2. Изменение удельной поверхности частиц непрореагировавшей части клинкера в ходе гидратации цемента:
1 – d_s = 10 мкм σ = 0; 2 – d_s = 15 мкм σ = 0;
3 – d_s = 20 мкм σ = 0; 4 – d_s = 10 мкм σ = 1,15;
5 – d_s = 10 мкм σ = 0,7; 6 – d_s = 15 мкм σ = 1,15;
7 – d_s = 15 мкм σ = 0,7; 8 – d_s = 20 мкм σ = 1,15.
9 – d_s = 20 мкм σ = 0,7;

Таблица 4

Изменение реакционной поверхности в монодисперсной системе

Начальный диаметр частиц, мкм	Начальная реакционная поверхность на I кг цемента, м²	Реакционная поверхность в м²/% при глубине гидратации Δr, мкм					
		0,5	I	2	4	6	8
I0	I93,5	I56,6 / 80,9	I23,8 / 64,0	69,6 / 36,0	7,8 / 4,0	0 / 0	
I5	I29,0	II2,3 / 87,0	97,0 / 75,2	69,4 / 53,9	28,I / 22,0	5,2 / 4,0	0 / 0
20	96,8	87,2 / 90,I	78,4 / 8I,0	62,0 / 64,0	34,8 / 35,9	I5,5 / I6,0	3,9 / 4,0

Таблица 5

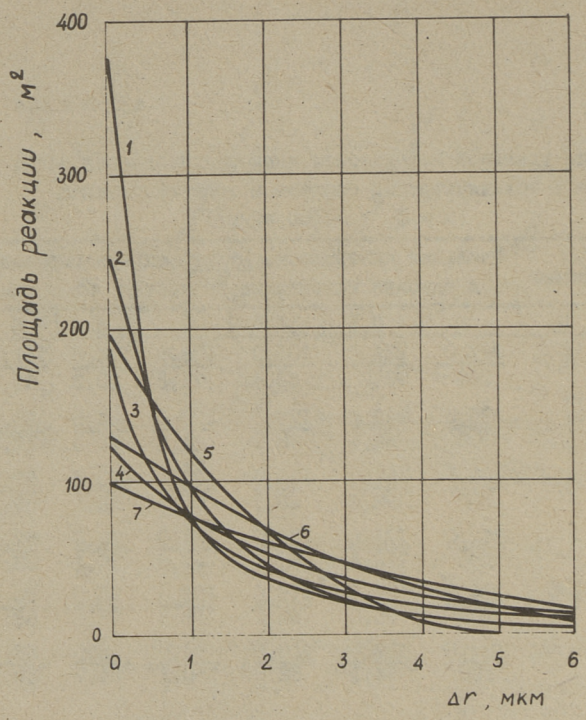
Изменение удельной поверхности непрореагировавшей части клинкера в полидисперсной системе в ходе гидратации ($к = I$, $\rho = 3I00$ кг/м^3)

Начальный зерновой состав		Удельная поверхность м^2/кг непрореагировавшей части при глубине гидратации % частиц Δr в мкм						
d_s, мкм	σ	0	0,5	I	2	4	6	I0
I0	0,7	247,0 / I00	224,0 / 90,7	206,0 / 83,4	I76,0 / 7I,5	I44,0 / 58,3	III,0 / 48,2	87,5 / 35,4
I0	I,I5	375,5 / I00	242,0 / 64,4	I73,0 / 46,I	I29,0 / 34,3	84,5 / 22,5	65,0 / I7,3	5I,0 / I3,6
I5	0,7	I64,5 / I00	I52,0 / 92,4	I45,0 / 88,I	I32,0 / 80,2	II3,0 / 68,7	97,5 / 58,3	72,5 / 44,I
I5	I,I5	243,0 / I00	I7I,0 / 70,4	I39,0 / 57,2	I04,0 / 42,8	74,0 / 30,4	57,5 / 23,7	4I,0 / I6,9
20	0,7	I24,0 / I00	II9,0 / 96,0	II5,0 / 92,7	I09,5 / 88,3	95,0 / 76,6	84,5 / 68,I	65,3 / 52,7
20	I,I5	I87,5 / I00	I39,0 / 74,I	II8,0 / 62,9	94,0 / 50,I	65,0 / 34,7	53,5 / 28,5	38,6 / 20.6

Таблица 6

Изменение реакционной поверхности в полидисперсной системе в ходе гидратации ($к = I$, $\rho = 3I00$ кг/м^3)

Начальный зерновой состав		Начальная реакцион. поверхность на Iкг цемента м^2	Поверхность реакции в м^2/% при глубине гидратации частиц Δr, мкм					
d_s, мкм	σ		0,5	I	2	4	6	I0
I0	0,70	247,0	I53,0 / 6I,9	98,5 / 39,9	46,0 / I8,6	I3,5 / 5,5	4,8 / I,9	I,7 / 0,7
I0	I,I5	375,5	I56,0 / 4I,5	82,0 / 2I,8	38,9 / I0,2	I3,2 / 3,5	6,3 / I,7	2,3 / 0,6
I5	0,7	I64,5	II7,5 / 7I,4	88,0 / 53,5	5I,2 / 3I,I	I8,9 / II,5	8,9 / 5,0	2,I / I,3
I5	I,I5	243,0	I24,5 / 5I,2	79,5 / 32,7	4I,5 / I7,I	I7,3 / 7,I	9,I / 3,7	3,5 / I,4
20	0,7	I24,0	98,7 / 79,6	79,0 / 63,7	54,0 / 43,5	24,4 / I9,7	I2,7 / I0,2	3,7 / 3,0
20	I,I5	I87,5	I08,5 / 57,9	75,7 / 40,4	44,4 / 23,7	I9,2 / I0,2	II,0 / 5,9	4,5 / 2,4



Фиг. 3. Изменение реакционной поверхности частиц непрореагировавшей части клинкера в ходе гидратации цемента:
1 – d_s = 10 мкм σ = 1,15 ; 2 – d_s = 10 мкм σ = 0,7 ;
3 – d_s = 20 мкм σ = 1,15 ; 4 – d_s = 20 мкм σ = 0,7 ;
5 – d_s = 10 мкм σ = 0 ; 6 – d_s = 15 мкм σ = 0 .
7 – d_s = 20 мкм σ = 0 ;

го состава. Преимущество цементов более неоднородного зернового состава в удельной поверхности обычно исчезает при достижении глубины гидратации 0,5-I мкм, чему соответствует длительность гидратации I-3 суток. У цементов с малым медианным размером зерен это наблюдается раньше, чем у цементов с большим медианным размером зерен. Таким образом, у цемента с начальными показателями зернового состава d_s = I0 мкм σ = I,I5 и теоретической удельной поверхностью 375,5 м^2/кг при глубине гидратации I мкм удельная поверхность уменьшается настолько, что уже на 33,0 м^2/кг отстает от аналогич-

ного результата для исходного цемента с d_s = I0 мкм, σ = = 0,70 и удельной поверхностью 247,0 $м^2$/кг.

Сравнивая ход изменения удельной и реакционной поверхности цементов с практически одинаковой исходной удельной поверхностью, например, с показателями зернового состава d_s = I5 мкм, σ = I,I5 и d_s = I0 мкм, σ = 0,70, необходимо подчеркнуть преимущества цементов с более узкой гранулометрией, которым соответствует более высокая степень гидратации [2] и которые сохраняют большую удельную и реакционную поверхность в ходе длительной гидратации. Сюда же добавляется положительный эффект снижения водопотребности с уменьшением неоднородности зернового состава [3]. Уменьшение неоднородности зернового состава цементов позволяет в конечном счете в значительной мере повысить качество выпускаемых цементов, о чем свидетельствуют данные, опубликованные в работах [4-7].

Литература

I. Шестоперов С.В. Технология бетона. М., Высшая школа, I977, с. 6.

2. Уусталу Э.И. О ходе гидратации цементных порошков моно- и полидисперсных составов. В наст. сб. с. 25.

3. Уусталу Э.И. Изучение влияния дисперсности сланцезольного портландцемента на его физико-механические свойства. - Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Таллин, I975.

4. Уусталу Э.И., Кикас В.Х. О влиянии дисперсности компонентов сланцезольного портландцемента на его активность. - Тр. научно-технической конференции "Изучение и применение сланцезольных цементов". Таллин, I97I.

5. Кикас В.Х., Уусталу Э.И., Пиксарв Э.Ю. Влияние неоднородности зернового состава цементов на прочность мелкозернистых бетонов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, I972, № 335.

6. Кикас В.Х., Уусталу Э.И., Лаул И.А. Влияние дисперсности компонентов сланцезольного портландцемента на влажностные деформации растворов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, I972, № 335.

7. Кикас В.Х., Уусталу Э.И., Пиксарв Э.Ю. Об основах разработки рациональной схемы помола сланцезольного портландцемента. - Изв. вузов. Строительство и архитектура. Новосибирск, 1974, № 5.

E. Uustalu

On the Changes of Grain Structure of Non-reacted Part of the Clinker in the Process of Cement Hydratisation

Summary

The regularities of changes in granulometric composition and in specific and reactive surface of the non-reacted part of the clinker in the process of hydratisation of cements with various grain structure are described. The cements with normal-logarithmic distribution of particles are investigated.

№ 541

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.972.12

Р.Л. Вихвелин, В.Х. Кикас

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ СУХИХ КОМПОНЕНТОВ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА НА ЕГО СВОЙСТВА

В данной работе рассматриваются взаимные связи между параметрами зернового состава сухих компонентов мелкозернистых цементных бетонов (цемента и мелкого заполнителя-песка) и свойствами бетонной смеси и бетона. Эффективность этих связей заключается прежде всего в количестве информации, которая содержится в параметрах зернового состава, выбранных для характеристики технологических свойств сухого компонента бетона.

Так, например: цифровые параметры, в основном используемые до сих пор для оценки зернового состава заполнителей бетона, как модуль крупности, средняя и максимальная крупность зерен и относительный остаток на ситах содержат недостаточное количество информации. Исходя из этого, полученные данные имеют высокую вариацию и малую достоверность, что влечет за собой нерациональное использование материалов. Такие же недостатки в основном имеют общеиспользуемые графические методы оценки зернового состава. Исключение составляют идеальные кривые ситового анализа и соответствующие остатки на ситах, выраженные в виде таблицы, где довольно исчерпывающе характеризуются заполнители. Такой способ является довольно трудоемким и не позволяет легко сравнить разные заполнители и выяснить их влияние на свойства бетона и бетонной смеси.

Одним из путей преодоления этих затруднений является использование нормально-логарифмического закона распределения, разработанного А.И. Колмогоровым [1], где используются два показателя зернового состава - медианный размер зерен d_5 и σ - неоднородность зернового состава. При этом оценка зернового состава заполнителей существенно уточняется и упрощается.

В ряде исследований цементов выявилось, что повышение тонкости помола не всегда гарантирует высокую марку цемента. Гораздо рациональнее повышать активность цемента путем оптимизации его зернового состава на основе нормально-логарифмического закона распределения [2], улучшая тем самым и другие свойства бетона. Исследования показали, что сланцезольный портландцемент (СзПЦ) с пониженной неоднородностью зернового состава значительно превосходит по своим показателям СзПЦ с большой неоднородностью зернового состава. Оптимальными по данным этих исследований следует считать СзПЦ, у которых параметры зернового состава клинкерной части находятся в пределах: медианный размер частиц $d_{s_к}$ = = 12-15 мкм и показатель неоднородности $\sigma_к$ =0,95-0,70.

Использование параметров d_s и σ открывает ряд возможностей для исследования влияния зернового состава компонентов бетона на его свойства. Мы получаем довольно простой, наглядный и по одной методике проводимый способ сравнения дисперсности сухих компонентов бетона, что и позволяет проводить аналитические расчеты различных характеристик, связанных с распределением частиц вяжущего и заполнителей бетона по размерам.

В данной работе сделана первая попытка изучения влияния зернового состава цемента и заполнителей комплексно на прочностные показатели бетона с использованием нормально-логарифмического закона распределения частиц.

Цементы, использованные в опытах, изготовлялись на основе клинкера рядовой продукции завода "Пунане Кунда", отобранного в феврале 1972 года.

Минералогический состав клинкера:

C_3S – 53,0 % C_3A – 8,5 %
C_2S – 18,2 % C_4AF – 10,5 % .

В качестве зольного компонента для изготовления СзПЦ использовали мельчайшую фракцию летучей золы сланца I котлоагрегата Прибалтийской ГРЭС с содержанием $CaO_{св}$ – 9,4 % и $CaSO_4$ – 18,7 % и удельной поверхностью S = 330 $м^2$/кг. Все цементы изготовлялись лабораторным путем. Для получения цементов с разной дисперсностью клинкерной части при помоле клинкера использовали замкнутый или открытый цикл

помола. В качестве добавки для ПЦ использовался двухводный гипс, предварительно измельченный до удельной поверхности 450 $м^2$/кг. Для выявления оптимальной дисперсности компонентов мелкозернистого бетона изготовлено I2 цементов, из них 6 ПЦ с содержанием SO_3 в цементе 3,0 % и 6 СзПЦ с содержанием золы в цементе 25 %. Помол клинкера проводился таким образом, чтобы получить 6 клинкеров, показатели зернового состава которых можно было бы сравнивать попарно. В сравниваемой паре параметр d_{sk} частиц клинкерной части был одинаков, а параметр σ_k зернового состава был различным. Из каждого клинкера изготовляли два цемента - СзПЦ и ПЦ. Полученные таким образом цементы испытывались для определения активности в условиях равного водоцементного отношения (ГОСТ 3I0-60) и равной подвижности (ГОСТ 3I0-76). Полученные данные приведены в таблицах I и 2. Растворы, составом I:3 (цемент : вольский песок), изготовленные при В/Ц = 0,40, испытывались в возрасте 28 суток на изгиб и сжатие. По результатам опытов можно сказать, что зерновой состав клинкерной части как ПЦ, так и СзПЦ значительно влияет на водопотребность и прочность изготовленных на их основе растворов. В случае обоих вяжущих отмечается уменьшение расплыва конуса на встряхивающем столике при уменьшении медианного размера зерен клинкерной части цементов. Эта зависимость имеет меньшее влияние в случае ПЦ и наибольшее влияние в случае СзПЦ с неоднородным зерновым составом клинкерной части. Со снижением неоднородности зернового состава клинкерной части вяжущего снижается его водопотребность, что особенно заметно при СзПЦ с наименьшим медианным размером зерен (d_{sk} = 9 мкм).

Прочность растворов, изготовленных в условиях равной подвижности, в большей степени зависит от физической стороны твердения - от повышения или снижения плотности растворов в зависимости от количества воды, необходимого для достижения равной подвижности. Поэтому более целесообразно оценивать влияние зернового состава клинкерной части цементов на прочностные показатели на основе прочности растворов, изготовленных в условиях равной подвижности.

По данным, приведенным в таблице 2, можно отметить, что по прочностным показателям цементы с однородным зерновым составом клинкерной части в начальный период твердения за-

метно отстают от цементов с неоднородным зерновым составом. Это особенно заметно при значениях медианного размера зерен $d_{s_к} \leq 14$ мкм. После 3-суточного твердения кинетика твердения цементов изменяется в пользу цементов с однородным зерновым составом. Отставание прочностных показателей сохраняется только у цементов с медианным размером зерен $d_{s_к} < 14$ мкм.

Таблица I

Испытание цементов при В/Ц = 0,40

Вид цемента	Параметры зернового состава клинкера		Удельная поверхность цемента	Расплыв, мм	$R^{28}_{изг}$ МПа	$R^{28}_{сж}$ МПа
	$d_{s_к}$, мкм	$\sigma_к$	S, $м^2/кг$			
ПЦ	19	1,10	294	130	7,7	39,0
ПЦ	14	0,99	406	120	7,7	44,6
ПЦ	9	0,97	562	114	8,1	51,7
ПЦ	19	0,97	215	128	6,6	37,4
ПЦ	14	0,84	301	122	7,4	39,3
ПЦ	9	0,78	464	118	8,4	55,2
СзПЦ	19	1,10	290	155	6,6	38,2
СзПЦ	14	0,99	391	151	7,1	43,1
СзПЦ	9	0,97	514	120	7,2	47,5
СзПЦ	19	0,97	247	165	6,6	36,7
СзПЦ	14	0,84	312	165	7,5	44,5
СзПЦ	9	0,78	437	158	7,2	56,5

Отсюда можно сделать вывод, что мелкие фракции в основном обеспечивают прочность на начальном этапе твердения, а в возрасте 28 суток и больше прочность в основном дают средние фракции. В цементах с однородным зерновым составом за счет мелких и крупных фракций увеличивается содержание средних фракций. Поэтому на начальном этапе твердения прочностные показатели таких цементов отстают от прочностных показателей цементов с неоднородным зерновым составом. В более поздние сроки твердения (28 суток и больше) такие цементы за счет большого содержания средних фракций значительно пре-

Таблица 2

Испытание цементов при равной подвижности

Вид цемента	Зерновой состав клинкерной части цемента		Удельная поверхность, $S, м^2/кг$	В/Ц	Прочность при изгибе, МПа			Прочность при сжатии, МПа		
	$d_{sк}$, мкм	$\sigma_к$			I	3 суток	28	I	3 суток	28
ПЦ	I9,0	I,I0	294	0,38	2,3	5,4	7,8	I0,2	26,9	42,0
ПЦ	I4,0	0,99	406	0,39	3,9	5,6	7,8	I5,3	29,I	45,3
ПЦ	9,0	0,97	562	0,40	5,I	6,8	8,I	23,0	36,2	5I,7
ПЦ	I9,0	0,97	2I5	0,38	I,I	3,2	6,4	4,4	I5,9	39,2
ПЦ	I4,0	0,78	30I	0,38	2,2	4,9	7,3	7,9	23,9	4I,9
ПЦ	9,0	0,78	464	0,39	5,I	7,2	8,4	22,4	40,6	56,7
СзПЦ	I9,0	I,I0	290	0,33	2,2	5,I	7,2	7,8	28,4	49,4
СзПЦ	I4,0	0,99	39I	0,34	4,0	6,7	7,8	I4,3	37,9	52,0
СзПЦ	9,0	0,97	5I4	0,39	5,7	6,5	7,6	24,I	34,9	5I,8
СзПЦ	I9,0	0,97	247	0,3I	I,2	4,6	7,7	3,9	29,6	62,0
СзПЦ	I4,0	0,78	3I2	0,3I	2,9	7,I	8,6	I0,5	4I,6	62,I
СзПЦ	9,0	0,78	437	0,33	5,9	7,9	8,8	22,0	45,9	67,0

восходят по прочностным показателям цементы с неоднородным зерновым составом клинкерной части.

Особенно большое влияние оказывает зерновой состав на прочностные показатели в случае СзПЦ с добавкой 25 % сланцевой золы. При этом цементы с однородным зерновым составом ($\sigma_к < 1,0$) превосходят цементы с неоднородным зерновым составом ($\sigma_к > 1,0$) по прочности в среднем на 10,0 МПа. Изменение прочности при изгибе в возрасте 28 суток аналогично изменению прочности при сжатии.

В качестве мелкозернистого заполнителя использовался кварцевый песок карьера "Мяннику". Природный песок как исходный материал для изготовления песков, зерновой состав которых подчиняется нормально-логарифмическому закону распределения, рассеивали на шесть фракций: < 0,14; 0,14-0,315; 0,315-0,63; 0,63-1,25; 1,25-2,5 и 2,5-5 мм. На основе этих фракций получили песчаные смеси, d_{sn} зерен которых изменялся в пределах от 0,5 до 1,5 мм с шагом 0,25 мм и σ_n от 0,6 до 1,4 с шагом 0,2. Для смесей песка, приведенных в таблице 3, определялись модули крупности, удельные поверхности и объемные массы. Полученные данные приведены в таблицах 3, 4 и 5. Модули крупности песков, исследованных в данной работе, изменялись в пределах $M_к = 2,2 - 3,7$. По данным регрессионного анализа с помощью ЭВМ зависимость между показателями зернового состава и модулем крупности песков можно выразить уравнением

$$M_к = 1,064 + 2,757\, d_{sn} - 0,711\, d_{sn}^2 . \qquad (1)$$

Коэффициент корреляции данного уравнения равен 0,994, на основании чего можно сказать, что уравнение 1 с требуемой точностью отражает связь между модулем крупности и показателями зернового состава песков. На основе этого уравнения можно заключить, что модуль крупности только ориентировочно характеризует зерновой состав заполнителя. Величина модуля крупности зависит только от медианного размера зерен и, таким образом, не может быть использована в качестве параметра для оценки зернового состава строительных песков.

Как известно, удельная поверхность песков оказывает сильное влияние на свойства бетонов, особенно мелкозернистых.

Таблица 3

Модули крупности песков с разным зерновым составом

Медианный размер зерен d_{sn}, мм	Неоднородность зернового состава σ_n				
	0,6	0,8	I,0	I,2	I,4
	Модуль крупности $M_к$				
0,50	2,2I	2,23	2,26	2,27	2,30
0,75	2,78	2,77	2,75	2,74	2,72
I,00	3,I7	3,I5	3,I3	3,08	3,04
I,25	3,47	3,43	3,38	3,32	3,26
I,50		3,69	3,62	3,55	

Таблица 4

Зависимость удельной поверхности песков от зернового состава

Неоднородность зернового состава σ_n	Крупность медианного зерна d_{sn}, мм				
	0,5	0,75	I,0	I,25	I,5
	Удельная поверхность S, $м^2/кг$				
0,6	6,9	4,7	3,6	2,9	-
0,8	7,5	5,3	4,I	3,3	2,8
I,0	8,2	6,0	4,7	3,8	3,3
I,2	8,8	6,7	5,4	4,5	3,9
I,4	9,3	7,3	5,9	5,I	-

Для выяснения связей между показателями зернового состава и удельной поверхности песка по методике, разработанной Ахвердовым и приемлемой для фракций песка "Мяннику", вычислялись удельные поверхности песков, которые использовались в опытах.

Из приведенных данных видно, что удельная поверхность песка повышается с повышением неоднородности зернового состава и уменьшением медианного размера зерен. Удельная поверхность песков, исследуемых в данной работе, изменялась в довольно больших пределах - от 2,8 до 9,3 $м^2/кг$.

Для определения удельной поверхности песка "Мяннику" и подобных ему кварцевых песков можно использовать формулу 2 (коэффициент корреляции 0,998).

$$S = 104{,}09 - 127{,}6\, d_{sn} + 30{,}43\, \sigma_n^2 + 40{,}41\, d_{sn}^2. \qquad (2)$$

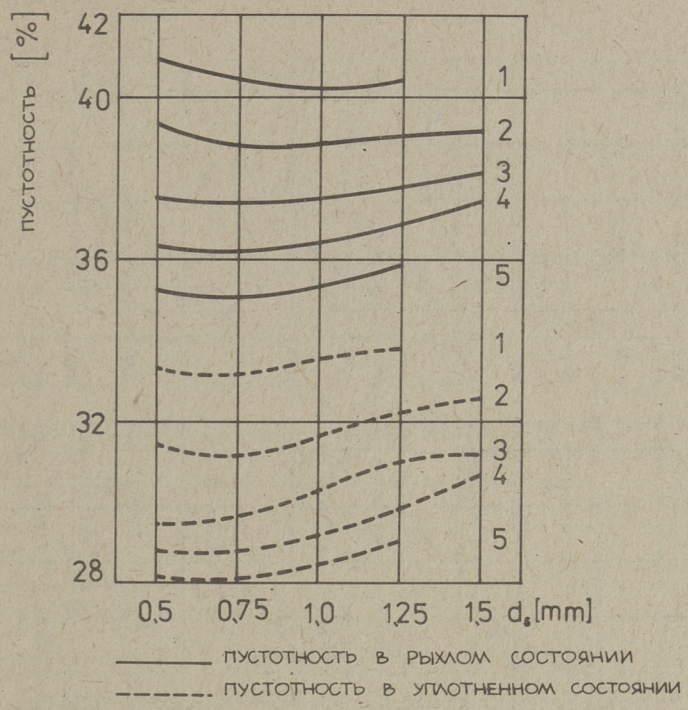
Таблица 5

Влияние зернового состава песка на его объемную массу

Неоднородность зернового состава σ_n	Объемная масса песка в рыхлом состоянии γ_o, кг/м^3					Объемная масса песка в уплотненном состоянии γ_o, кг/м^3				
	Медианный размер зерен d_{sn}, мм									
	0,5	0,75	I,0	I,25	I,5	0,5	0,75	I,0	I,25	I,5
0,6	I565	I575	I585	I580	–	I765	I770	I760	I755	–
0,8	I605	I620	I620	I6I5	I6I0	I8I5	I8I5	I8I0	I795	I785
I,0	I655	I660	I655	I645	I640	I865	I865	I845	I825	I820
I,2	I685	I690	I680	I670	I660	I885	I885	I880	I855	I840
I,4	I7I5	I720	I7I0	I700	–	I905	I905	I900	I885	–

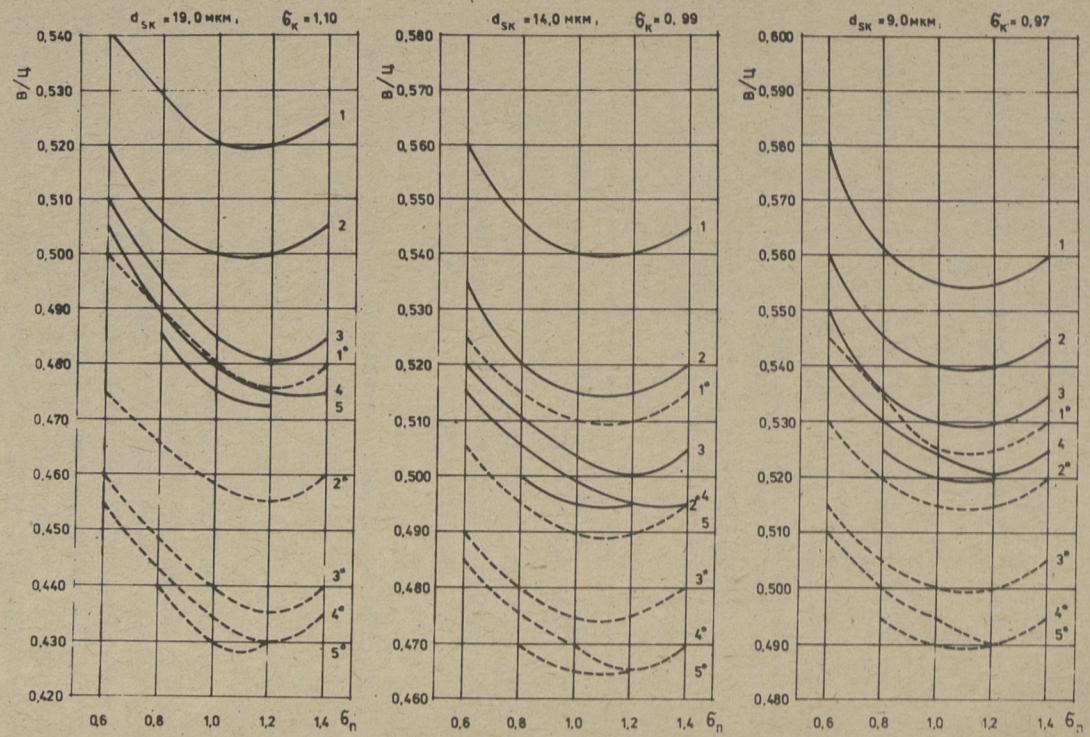
Из данных таблицы 5 выясняется, что зерновой состав песка сильно влияет на его объемную массу как в рыхлом, так и в уплотненном состоянии. В данном случае объемная масса песка изменялась в пределах I565 - I720 кг/м^3. Объемная масса песка как в рыхлом, так и в уплотненном состоянии в основном зависит от неоднородности зернового состава.

В данной работе для всех смесей песков рассчитывались показатели пустотности. Полученные данные обрабатывались на ЭВМ методом регрессионного анализа, по результатам которого составлена номограмма пустотности песка в зависимости от его зернового состава (фиг. I). По номограмме можно сказать, что так же, как и в случае объемной массы на величину пустотности песка практически влияние оказывает неоднородность зернового состава. С увеличением неоднородности зернового состава песка от σ_n= 0,6 до σ_n = I,4 пустотность песка уменьшается примерно на 5 %.

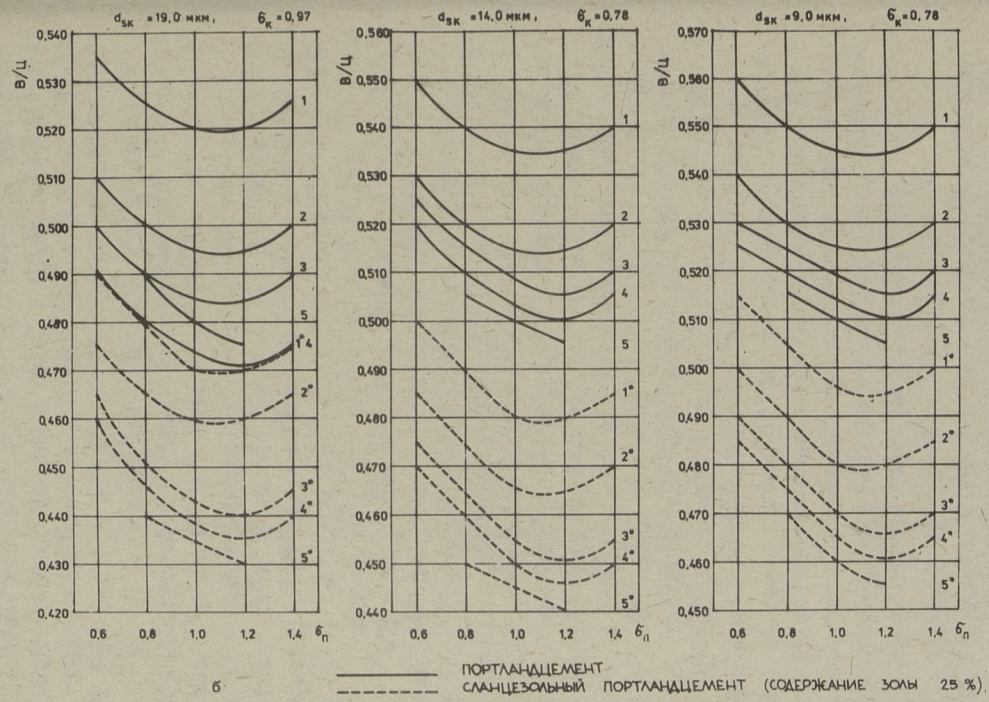


Фиг. 1. Пустотность песка в зависимости от его зернового состава. 1 – $\sigma_n = 0,6$; 2 – $\sigma_n = 0,8$; 3 – $\sigma_n = 1,0$; 4 – $\sigma_n = 1,2$; 5 – $\sigma_n = 1,4$.

Для изучения влияния зернового состава заполнителя на свойства мелкозернистого бетона изготовлялись образцы размерами 4x4x16 см. Использовали два состава смеси – I:3 и I:4 (цемент : песок). Изготовление и испытание мелкозернистых бетонов производилось согласно ГОСТ 310-76. Образцы испытывались на изгиб и сжатие в возрасте 28 суток. Исследование прочностных свойств мелкозернистых бетонов в зависимости от зернового состава заполнителей проводилось в условиях равной подвижности 11,5 ±0,4 см. На фиг. 2 показано изменение водоцементного отношения смеси состава I:4 в зависимости от зернового состава клинкерной части СзПЩ и ПЩ и зернового состава песка. Как можно видеть, зерновой


d_{sk} = 19,0 мкм; $б_к$ = 1,10
d_{sk} = 14,0 мкм; $б_к$ = 0,99
d_{sk} = 9,0 мкм; $б_к$ = 0,97
в/ц
$б_п$
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1
2
3
4
5
1°
2°
3°
4°
5°

а



Фиг. 2. Влияние зернового состава заполнителей и клинкерной части вяжущих на водопотребность бетонной смеси. Соотношение смеси Щ: П = 1:4.

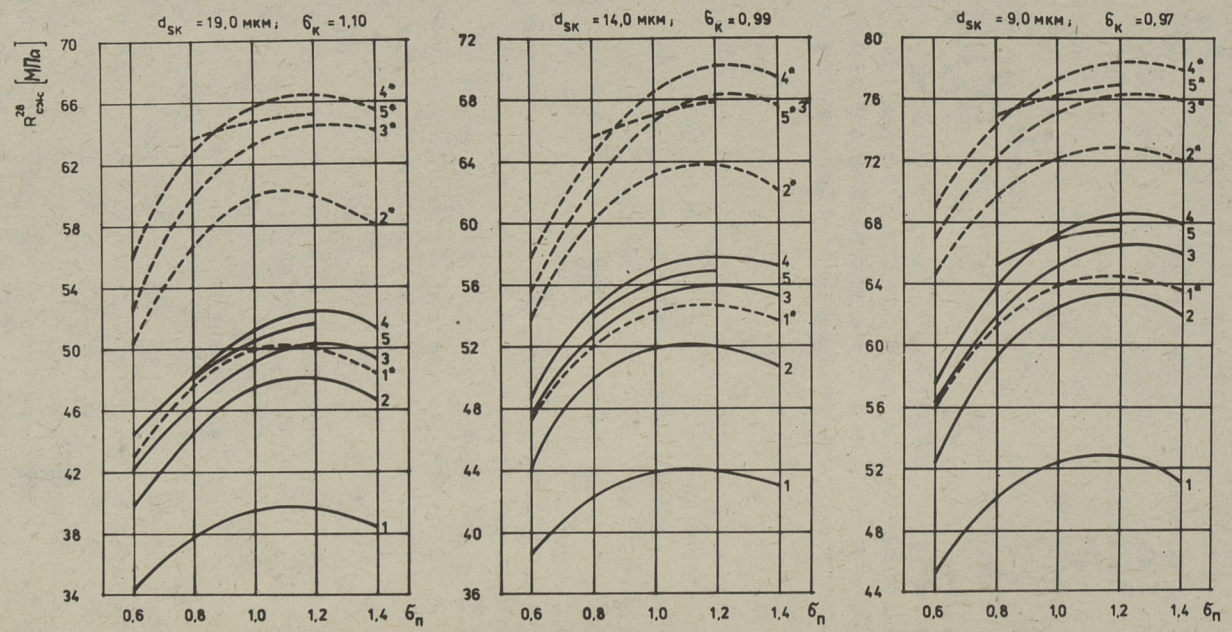
1 – d_{sn} = 0,5 мм; 2 – d_{sn} = 0,75 мм; 3 – d_{sn} = 1,0 мм; 4 – d_{sn} = 1,25 мм; 5 – d_{sn} = 1,5 мм.

состав клинкерной части цемента в значительной мере влияет на водопотребность растворных смесей. Уменьшение медианного размера зерен клинкерной части от I9 до 9 мкм вызывает увеличение водоцементного отношения в среднем на 0,025 - 0,045 в случае ПЦ и на 0,045 в случае СзПЦ. Уменьшение же неоднородности зернового состава $\sigma_к$ снижает водопотребность смеси. Так, например, при $d_{sк}$ = 9 мкм уменьшение неоднородности $\sigma_к$ от 0,97 до 0,78 вызывает уменьшение водоцементного отношения в среднем на 0,03. Аналогично и изменение водопотребности при составе смеси I:3.

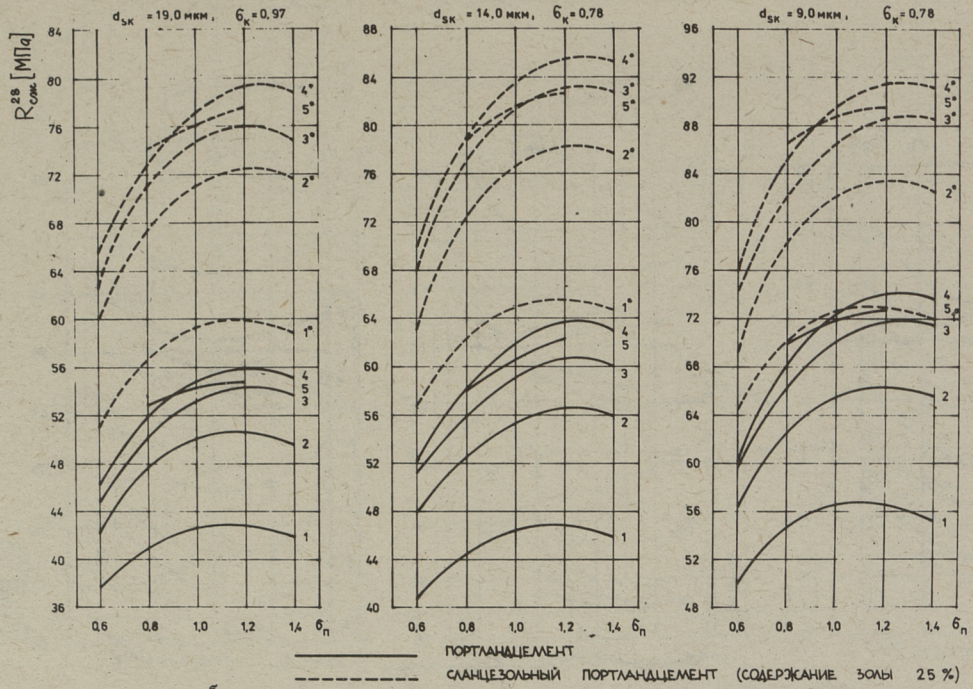
Гораздо большее влияние на водопотребность смеси оказывает зерновой состав мелкого заполнителя, особенно при составе смеси I:4. Увеличение обоих параметров как медианного размера зерен, так и неоднородности зернового состава вызывает уменьшение водоцементного отношения. Особенно заметное снижение водоцементного отношения происходит при повышении медианного размера зерен песка от 0,5 до I,0 мм, водоцементное отношение при этом снижается в среднем на 0,03-0,04 при составе смеси I:4 и на 0,02-0,03 при составе смеси I:3. При этом свойства вяжущего мало влияют на этот процесс. Можно наблюдать сравнительно меньшее снижение водоцементного отношения при использовании СзПЦ, обладающего повышенной пластичностью. Повышение неоднородности клинкерной части вяжущего повышает общую водопотребность системы, но не меняет характер изменения водоцементного отношения в зависимости от зернового состава мелкого заполнителя. Дальнейшее увеличение $d_{sп}$ с I,0 до I,5 мм вызывает снижение водоцементного отношения в среднем на 0,0I. Неоднородность зернового состава песка имеет при обоих составах смеси значение, при котором величина водоцементного отношения оказывается минимальной. С ростом $\sigma_п$ выше названного значения происходит увеличение водоцементного отношения. С увеличением медианного размера зерен оптимальное значение $\sigma_п$ сдвигается в сторону повышенной неоднородности зернового состава. Так, например, при $d_{sп}$= 0,5-0,75 мм минимальное значение В/Ц достигается при $\sigma_п$ = I,0, а с повышением $d_{sп}$ > 0,75 мм минимум, как правило, достигается при $\sigma_п$ = I,25. Это может быть объяснено нехваткой мелких фракций в песке в случае крупных песков с однородным зерновым составом, что вызывает увеличение расхода цементного теста из-за значительного повышения пу-

стотности песка. Увеличение неоднородности песка улучшает упаковку песка, что особенно важно для тощих составов смеси. Как показали предыдущие опыты авторов, в жирных смесях влияние зернового состава заполнителей оказывается сравнительно небольшим и свойства бетона определяются прежде всего свойствами вяжущего. Повышение неоднородности зернового состава вызывает снижение В/Ц в среднем на 0,02 - 0,025, в зависимости от медианного размера зерен песка. Если сравнить смеси ПЦ- d_{sk} = I9 мкм, σ_k = I,I0 и песок d_{sn}= = 0,5 мм, σ_n = 0,6 со смесью СзПЦ - d_{sk} = I9 мкм, σ_k = 0,97 и песок d_{sn} = I,25 мм, σ_n = I,2, то общее снижение В/Ц при соотношении I:4 (Ц:П) составляет 0,II5 и при I:3 (Ц:П) - 0,I05. Таким образом, с помощью подбора оптимальных зерновых составов сухих компонентов бетона можно значительно понизить его водопотребность.

На фиг. 3 и 4 (состав соответственно I:4 и I:3) представлено влияние зернового состава сухих компонентов мелкозернистого бетона на его прочность при сжатии в возрасте 28 суток. По приведенным данным можно сказать, что с повышением доли песка в смеси возрастает роль его зернового состава. Бетоны на основе песков с оптимальным зерновым составом имеют в зависимости от вида вяжущего прочность при сжатии на 20-30 МПа больше, чем пески с неоптимальным зерновым составом. Если при этом регулировать и зерновой состав клинкерной части цемента с использованием вместо гипса добавки мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита,то можно достичь прироста прочности при сжатии больше чем на 50 МПа. Цементы с однородным зерновым составом во всех случаях показывают прочность на I0-I8 МПа больше, чем аналогичные цементы с неоднородным зерновым составом. Это объясняется увеличением содержания фракции клинкерной части 0 - 20 мкм, которая по данным исследований Э.И. Уусталу и других является основным носителем прочности в возрасте 28 суток. Если рассмотреть влияние зернового состава песка на прочность бетона, то можно сказать, что как медианный размер зерен, так и неоднородность зернового состава значительно влияют на прочность бетона. Сравнительно больше влияет на прочность увеличение медианного размера зерен песка. Особенно большой прирост прочности наблюдается при увеличении медианного размера зерен с 0,5 до 0,75 мм. При дальнейшем


d_{sk} = 19,0 мкм; $\delta_к$ = 1,10
d_{sk} = 14,0 мкм; $\delta_к$ = 0,99
d_{sk} = 9,0 мкм; $\delta_к$ = 0,97
$R^{2a}_{сж}$ [МПа]
$\delta_п$
4°
5°
3°
2°
1°
4
5
3
2
1

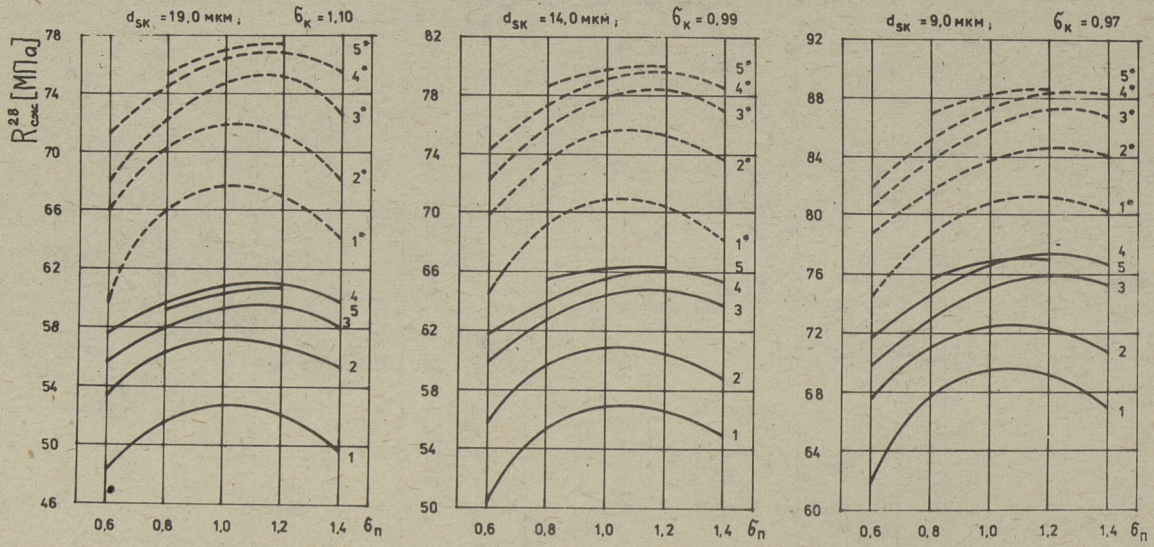
а



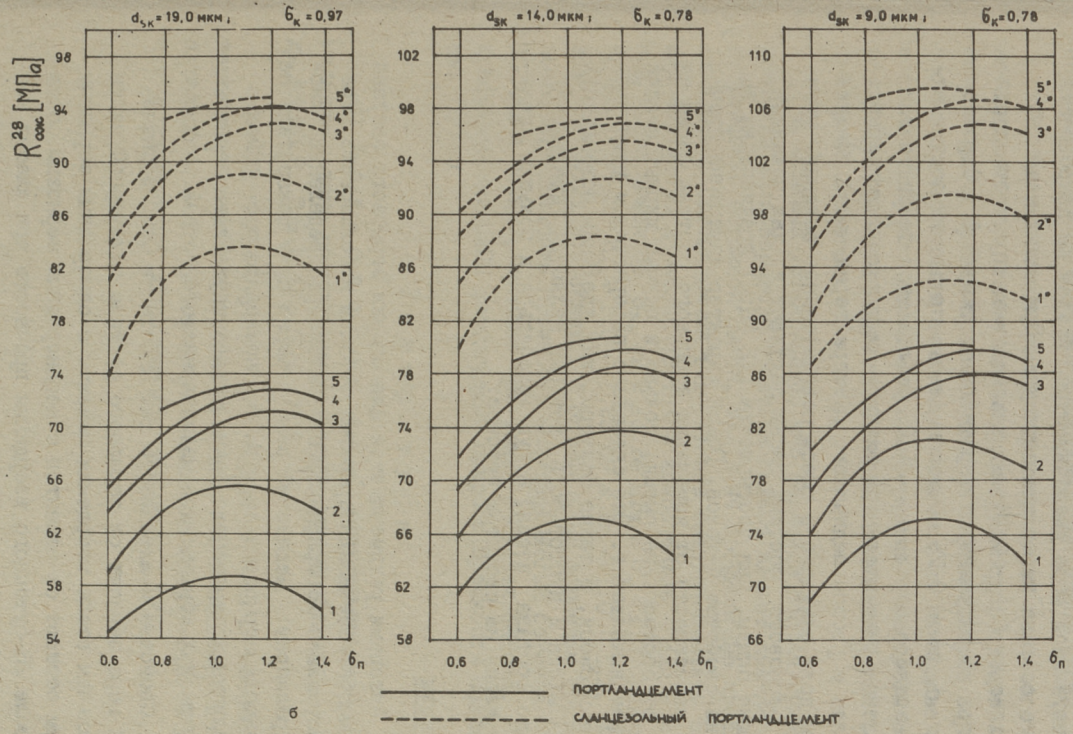
б

Фиг. 3. Влияние зернового состава заполнителя и клинкерной части вяжущих на прочность при сжатии мелкозернистых бетонов. Соотношение смеси: Ц : П = 1:4.

1 – d_{sn} = 0,5 мм; 2 – d_{sn} = 0,75 мм; 3 – d_{sn} = 1,0 мм; 4 – d_{sn} = 1,25 мм; 5 – d_{sn} = 1,5 мм.


$R^{28}_{сж}$ [МПа]
d_{SK} = 19,0 мкм ; $б_к$ = 1,10
d_{SK} = 14,0 мкм ; $б_к$ = 0,99
d_{SK} = 9,0 мкм ; $б_к$ = 0,97
$б_п$
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1°
2°
3°
4°
5°
1
2
3
4
5

а



б

Фиг. 4. Влияние зернового состава заполнителя и клинкерной части вяжущих на прочность при сжатии мелкозернистых бетонов. Соотношение смеси Ц:П = 1:3.

1 – d_{sn} = 0,5 мм; 2 – d_{sn} = 0,75 мм; 3 – d_{sn} = 1,0 мм; 4 – d_{sn} = 1,25 мм; 5 – d_{sn} = 1,5 мм.

увеличении медианного размера зерен прирост прочности уменьшается и максимальные прочности достигаются при d_{sn}=I,25 мм, выше которого прочность снижается или, в некоторых случаях, в незначительной мере увеличивается. Кривая неоднородности зернового состава имеет два оптимума. При малых медианных размерах зерен (d_{sn}< 0,75 мм) максимальная прочность достигается при неоднородности зернового состава I,0. С ростом значения d_{sn} выше 0,75 мм максимальная прочность достигается при неоднородности σ_n = I,2. Наблюдается также тенденция усиления положительного влияния неоднородности зернового состава с ростом медианного размера зерен песка. С увеличением доли вяжущего в смеси положительное влияние оптимизации зернового состава песка затухает и, как показали предыдущие опыты, при соотношении I:2 (Ц:П) практически не влияют на свойства бетонов. Общий характер изменения прочности в зависимости от изменения зернового состава песка не зависит от соотношения смеси, только в случае жирных смесей оно меньше выявляется. Это связано с перерасходом цементного теста в смеси, и такие факторы, как удельная поверхность, объемная масса и пустотность (которые являются функциями зернового состава песка) могут колебаться в больших пределах, не влияя на свойства бетонов.

Выводы

I. Авторами рекомендуется для оценки зернового состава сухих компонентов мелкозернистых бетонов использовать параметры нормально-логарифмического закона распределения частиц по размерам: медианный размер зерен d_s и показатель неоднородности зернового состава σ, позволяющие с помощью двух величин исчерпывающе точно охарактеризовать зерновые составы разных компонентов мелкозернистого бетона.

2. Свойства и активность как ПЦ, так и СзПЦ в значительной мере зависят от зернового состава клинкерной части. На начальном этапе твердения цементы с однородным зерновым составом отстают от цементов с неоднородным зерновым составом. После 28-суточного твердения прочность при сжатии мелкозернистых бетонов на основе цементов с однородным зерновым составом клинкерной части (особенно в случае СзПЦ) значительно превышает прочность цементов с неоднородным зерновым составом клинкерной части. Как для СзПЦ, так и для ПЦ

существует закономерность, согласно которой с уменьшением медианного размера зерен d_{sk} возрастает положительное влияние однородности зернового состава клинкерной части.

3. Широко используемые характеристики зернового состава заполнителей, такие как модуль крупности, средний диаметр зерен и кривая просеивания, не характеризуют зерновой состав с необходимой точностью, так как на их основе невозможно получить достаточную информацию о зерновом составе заполнителя как о факторе, определяющем свойства бетонной смеси и бетона.

4. Опытами установлено, что зерновой состав сухих компонентов мелкозернистого бетона сильно влияет как на водопотребность бетонной смеси, так и на прочностные показатели бетона. Оптимальными для бетонов следует считать следующие параметры зерновых составов компонентов - для клинкерной части цементов d_{sk} от 9 до I4 мкм и $\sigma_k < I,0$, для мелкого заполнителя $d_{sn} = I,0 - I,25$ мм и $\sigma_n = I,0 - I,2$. Использование сухих компонентов с оптимальным зерновым составом позволяет повысить прочность мелкозернистых бетонов на 30 МПа и больше, особенно при тощих составах бетона. При использовании СэПЩ достигаемый прирост прочности возрастает.

Литература

I. Колмогоров А.И. О логарифмически-нормальном законе распределения частиц при дроблении. - Доклады АН СССР. Том XXXI, I94I, № 2.

2. Усталу Э.И., Кикас В.Х. О влиянии дисперсности компонентов сланцезольного портландцемента на его активность. - Труды научно-технической конференции "Изучение и применение сланцезольных цементов", I97I.

R. Vihvelin, V. Kikas

Influence of Particle-Size Distribution of the Dry Ingredients of Concrete on the Quality of the Concrete

Summary

The properties of concrete are highly dependent on the structural arrangement of added fine aggregate and cement particles. The authors propose for describing the particle-size distribution of the dry ingredients of concrete the indexes of the log-normal rule of distribution. The article deals with the influence of the particle-size distribution of dry ingredients on the strength of the concrete.

№ 541

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.972.12

Р.Л. Вихвелин

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕДИАННОГО РАЗМЕРА ЗЕРЕН ЩЕБНЯ НА СВОЙСТВА БЕТОНА

Положительные результаты, полученные авторами при исследовании влияния зернового состава сухих компонентов мелкозернистого бетона на его свойства, а также приемлемость нормально-логарифмического закона распределения частиц [1] для точной и простой оценки зерновых составов, позволили предположить возможность его применения и для оценки зерновых составов компонентов крупнозернистого бетона. В данной работе рассматривается влияние медианного размера зерен крупного заполнителя при разных содержаниях вяжущего в бетоне на водопотребность, объемную массу и воздухосодержание бетонной смеси и на объемную массу и прочность при сжатии бетонного камня.

Для всех полученных таким образом щебней была определена объемная масса и пустотность. Полученные данные приведены в таблице 1, из которой видно, что с ростом медианного размера зерен щебня немного увеличивается и его объемная масса и понижается пустотность. С увеличением неоднородности зернового состава у щебня "Падисе" с $\sigma_{щ} = 0,32$ до $\sigma_{щ} = 0,9$ объемная масса повышается больше, чем на 75 кг/м^3.

Бетоны изготовлялись с равной жесткостью (Ж = 30-50 с) и разным расходом вяжущего в смеси - соответственно 250, 350, 450 и 550 кг/м^3. Зерновой состав песка соответствовал параметрам $d_{sn} = 0,7$ мм и $\sigma_n = 0,9$ и не изменялся в течение опытов. Все бетонные смеси изготовлялись в лабораторной бетономешалке принудительного действия объемом 50 литров. Режим смешивания был следующим: 1 минута насухо и 3 минуты с водой. Содержание воздуха в смеси определялось согласно требованиям ГОСТ 11799-69. Из смесей изготовля-

лись образцы размерами I0xI0xI0 см. Они твердели в нормальных условиях и испытывались на сжатие в возрасте 7 и 28 суток. Полученные результаты пересчитывались на прочность стандартного куба (I5xI5xI5 см). Перед испытанием на сжатие определялась объемная масса бетона.

Таблица I

Объемная масса и пустотность щебня с разным медианным размером зерен

Медианный размер зерен $d_{sщ}$, мм	$\sigma_щ$	Объемная масса $\gamma_0^щ$, кг/м^3	Пустотность p, %
4	0,9	I407	47,7
8	0,9	I437	46,6
I2	0,9	I453	46,0
Рядовой щебень "Падисе"	0,32	I375	48,9

В таблицах 2 и 3 приведены данные об изменениях водопотребности, содержания воздуха и объемной массы бетонной смеси в зависимости от медианного размера зерен щебня при разных расходах вяжущего.

Водоцементное отношение бетонной смеси в основном зависит от расхода вяжущего, но также и от медианного размера зерен щебня. С уменьшением медианного размера зерен щебня водоцементное отношение повышается при малых расходах вяжущего. С повышением расхода вяжущего влияние медианного размера зерен уменьшается и при расходе 550 кг/м^3 уже практически не влияет на водопотребность бетона. Содержание воздуха в бетонной смеси при использовании ПЩ уменьшается с повышением расхода вяжущего и медианного размера зерен щебня. Смеси на основе СзПЩ содержат сравнительно меньше воздуха, чем смеси на основе ПЩ и имеют оптимальный расход вяжущего, при котором содержание воздуха в смеси оказывается минимальным. Это может быть объяснено пластифицирующими свойствами СзПЩ. Так как прочность бетона прямо пропорциональна плотности, то можно предполагать и повышение прочности с увеличением медианного размера зерен крупного заполнителя и расхода вяжущего. В случае ПЩ имеется прямая связь между содержанием воздуха и объемной массой смеси. С уменьшением

Таблица 2

Свойства бетонных смесей на основе портландцемента

Медианный размер щебня $d_{sщ}$, мм	Расход вяжущего, кг/м³	Водоцементное отношение В/Ц	Жесткость, Ж, с	Содержание воздуха, %	Объемная масса смеси, кг/м³
4	250	0,573	40	6,0	2341
4	350	0,373	35	5,8	2347
4	450	0,311	37	5,1	2377
4	550	0,272	45	4,8	2386
8	250	0,472	50	4,8	2401
8	350	0,358	44	4,1	2415
8	450	0,301	40	3,7	2418
8	550	0,270	46	3,5	2421
12	250	0,419	40	3,6	2416
12	350	0,328	40	3,6	2430
12	450	0,283	42	3,4	2437
12	550	0,275	48	3,1	2444
Щебень "Падисе"+ природный песок "Мяннику" $d_{sщ}$=12,5 мм $\sigma_щ$=0,32	250	0,449	34	4,3	2430
	350	0,349	40	3,2	2467
	450	0,319	40	3,0	2469
	550	0,285	37	2,8	2474

содержания воздуха объемная масса смеси повышается. По полученным данным можно заключить, что величина объемной массы бетонной смеси зависит, прежде всего, от медианного размера зерен щебня. Повышение расхода вяжущего в меньшей степени повышает объемную массу бетонной смеси. Если сравнить характер изменения объемных масс бетона (табл. 4 и 5) и смеси, то можно заметить большое сходство. Можно полагать, что при медианном размере зерен $d_{sщ}$= 4 мм, в случае малых расходов цемента, не достигается требуемая плотность бетонного камня. Очевидно, из-за сравнительно высокой удельной поверхности заполнителя в случае малых расходов вяжущего появляется избыток цементного теста, заполняющий микропу-

Таблица 3

Свойства бетонных смесей на основе сланцезольного портландцемента

Медианный размер щебня $d_{sщ}$, мм	Расход вяжущего, кг/м^3	Водоцементное отношение В/Ц	Жесткость Ж, с	Содержание воздуха, %	Объемная масса смеси, кг/м^3
4	250	0,508	50	5,2	2377
4	350	0,368	35	3,9	2405
4	450	0,307	30	4,5	2417
4	550	0,264	30	4,8	2420
8	250	0,455	30	3,8	2423
8	350	0,340	35	3,2	2432
8	450	0,304	30	2,8	2443
8	550	0,255	40	4,0	2453
12	250	0,400	35	3,2	2420
12	350	0,312	30	3,0	2441
12	450	0,265	35	2,8	2458
12	550	0,255	40	4,3	2458
Щебень "Падисе"+ природный песок "Мяннику" $d_{sщ}$=12,5 мм $\sigma_{щ}$=0,32	250	0,417	40	4,1	2407
	350	0,322	30	3,0	2464
	450	0,267	30	2,7	2472
	550	0,255	30	3,2	2480

стоты. Это подтверждает и резкое увеличение объемных масс бетона с увеличением расхода вяжущего. Так, увеличение расхода вяжущего с 250 до 550 кг/м^3 вызывает увеличение объемной массы на 100 кг/м^3. Такого увеличения объемных масс бетонной смеси не наблюдалось, так как поры и микропустоты были частично или полностью заполнены водой затворения. Как правило, увеличению медианного размера зерен щебня соответствует повышение объемной массы бетона. С повышением расхода вяжущего объемные массы бетонов при разном медианном размере зерен щебня в какой-то степени уравниваются. Повышение расхода вяжущего выше 450 кг/м^3 положительного эф-

Таблица 4

Свойства бетонов на основе портландцементов

Медианный размер зерен щебня $d_{sщ}$, мм	Расход вяжущего, кг/м³	Водоцементное отношение В/Ц	Жесткость Ж, с	Объемная масса бетона, кг/м³	Прочность при сжатии $R^{7}_{сж}$ МПа	Прочность при сжатии $R^{28}_{сж}$ МПа
4	250	0,573	40	2327	29,2	33,3
4	350	0,373	35	2385	55,8	6I,7
4	450	0,3II	37	2422	70,9	74,9
4	550	0,272	45	24I8	75,I	85,4
8	250	0,472	50	2394	39,I	49,5
8	350	0,358	44	2429	60,I	70,7
8	450	0,30I	40	2438	72,0	75,4
8	550	0,270	42	2432	70,4	82,0
I2	250	0,4I9	40	2438	40,7	60,I
I2	350	0,328	40	2460	68,9	77,I
I2	450	0,283	38	2473	83,8	93,4
I2	550	0,275	40	247I	82,4	90,0
Щебень "Падисе"+ природный песок "Мяннику"	250	0,449	34	2428	44,8	57,2
	350	0,349	40	2460	68,6	64,3
	450	0,3I9	40	2462	68,5	76,8
	550	0,285	37	2465	7I,3	85,8

фекта не дает: объемная масса бетона остается на том же уровне или даже снижается. Повышение неоднородности зернового состава заполнителей в некоторой степени (в данном случае на I0 кг/м³) повышает объемную массу бетона.

Повышение медианного размера зерен щебня (особенно при малых расходах вяжущего) сопровождается значительным приростом прочности бетона (табл. 4 и 5). Например, при расходе СзПЩ 250 кг/м³ повышение медианного размера зерен щебня с $d_{sщ}$ = 4 до I2 мм вызывает прирост прочности после 28-суточного твердения 2I,0 МПа. В случае больших расходов СзПЩ (550 кг/м³) прочность бетона практически (при прочих равных условиях) не зависит от крупности зерен щебня. У бе-

Таблица 5

Свойства бетонов на основе сланцезольных портландцементов

Медианный размер зерен щебня $d_{sщ}$, мм	Расход вяжущего, кг/м³	Водоцементное отношение В/Ц	Жесткость Ж, с	Объемная масса бетона, кг/м³	Прочность при сжатии $R^{7}_{сж}$, МПа	Прочность при сжатии $R^{28}_{сж}$, МПа
4	250	0,508	50	2346	39,I	45,5
4	350	0,368	35	2395	62,5	69,4
4	450	0,306	30	2447	75,4	80,I
4	550	0,264	30	245I	79,I	90,5
8	250	0,455	30	2426	48,5	52,9
8	350	0,340	35	2459	50,3	79,9
8	450	0,304	30	2467	76,6	86,5
8	550	0,255	40	2463	80,4	9I,5
I2	250	0,400	35	2445	59,4	67,4
I2	350	0,3I2	30	2470	62,7	80,2
I2	450	0,265	35	2487	69,6	9I,4
I2	550	0,255	40	247I	82,I	9I,6
Щебень "Падисе"+ природный песок "Мяннику"	250	0,4I7	40	244I	50,7	6I,4
	350	0,322	30	2465	74,8	77,6
	450	0,267	30	2472	77,6	84,7
	550	0,255	30	2475	79,7	9I,0

тонов, изготовленных на основе ПЦ, наблюдается повышение прочности с повышением расхода вяжущего и крупности зерен щебня. Можно полагать, что в случае ПЦ увеличение расхода вяжущего выше 550 кг/м³ в некоторой степени повышает прочность бетона. Для СзПЦ оптимальным следует считать расход вяжущего в бетоне до 450 кг/м³.

Выводы

I. Водопотребность бетонной смеси при малых расходах вяжущего значительно уменьшается с повышением медианного размера зерен крупного заполнителя. С увеличением расхода вяжущего данный эффект теряет значение и при расходе 550 кг/м³

и больше связь между медианным размером зерен заполнителя и водопотребностью смеси исчезает.

2. Объемная масса как бетонной смеси, так и бетона зависит от медианного размера зерен крупного заполнителя. Объемная масса повышается с увеличением медианного размера зерен. Увеличение расхода вяжущего вызывает резкое повышение объемной массы до максимума. Дальнейшее повышение расхода вызывает либо снижение объемной массы, либо ее значение остается неизменным. Максимальное значение объемной массы достигается при каждом медианном размере зерен щебня при разных расходах вяжущего.

3. Увеличение медианного размера зерен щебня ведет к повышению прочности бетона, особенно при малых расходах вяжущего. При больших расходах вяжущего прочность бетона не зависит от зернового состава крупного заполнителя. Превышение оптимального расхода вяжущего во многих случаях сопровождается снижением прочности бетона.

Литература

1. Колмогоров А.И. О логарифмически-нормальном законе распределения частиц при дроблении. – Доклады АН СССР. Том XXXI, 1941, № 2.

R. Vihvelin

On Influence of the Grain Structure Changes of Concrete Coarse Aggregate on the Quality Concrete

Summary

This article deals with the influence of the particle-size distribution and the shape of grain of concrete aggregate on the strength of the shale-ash Portland cement concrete.

For characterization of the particle-size distribution of the aggregate the index of the log-normal rule of grain distribution is used.

№ 541

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.944.21

И.А. Лаул, М.Г. Розенберг

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОПАРИВАНИЯ СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО ЦЕМЕНТА С МИКРОНАПОЛНИТЕЛЯМИ

Эффективные сланцезольные цементы можно получать совместным помолом трехкомпонентной смеси, состоящей из цементного клинкера, мелкой или мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита и инертной добавки.

В данной статье рассматривается влияние количества и качества золы сланца-кукерсита на эффективность пропаривания сланцезольных цементов с микронаполнителями, а также на усадочные деформации растворов на тех же вяжущих при высыхании.

Исследуемые вяжущие получены совместным помолом в лабораторной мельнице 50 % портландцементного клинкера, 0 - 50 % летучей золы сланца-кукерсита и 50 - 0 % кварцевого песка. Продолжительность помола цементов выбрана с расчетом, чтобы бездобавочный портландцемент достигал удельной поверхности 300 ± 5 $м^2/кг$.

При изготовлении вяжущих, для предохранения бетонов от внутренней коррозии после пропаривания, был выбран клинкер завода "Пунане Кунда" с небольшим содержанием щелочных сульфатов и SO_3 следующего состава:

C_3S = 55 %; C_2S = 17 %; C_3A = 8 %; C_4AF = 12 %;

$CaO_{св}$ = 0,9 %; SO_3 = 1,0 %; K_2O = 0,8 %.

Гипс добавляли только при изготовлении цемента без добавки летучей золы из расчета, чтобы содержание SO_3 в цементе составляло 3 % от массы цемента. В цементах с добавкой золы содержание SO_3 находится в пределах 1,45 - 5,25 %.

Физико-химические показатели использованных летучих зол приведены в таблице 1.

Таблица I

Физико-химические показатели использованных летучих зол

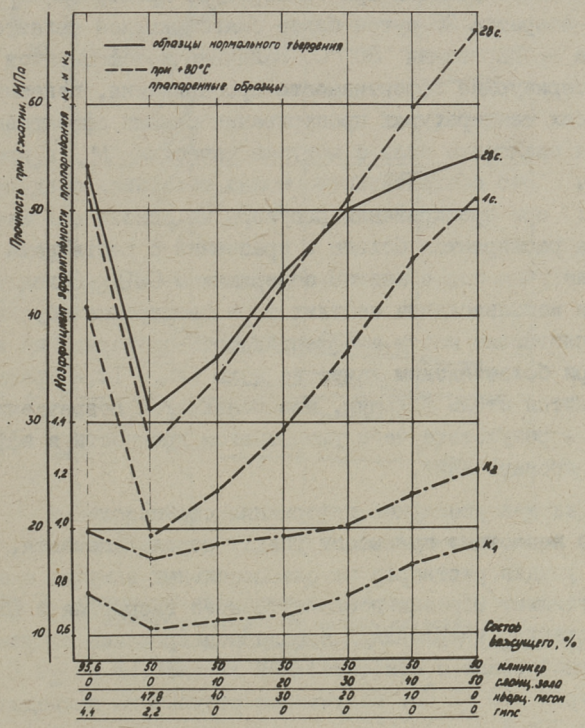
Обозначение золы	Наименование теплоэлектростанции	Удельная поверхность, $м^2/кг$	Содержание, %		Модуль качества золы $М_к^{*}$
			$CaO_{св}$	SO_3	
3-I	Прибалтийская ГРЭС	462	6,5	I0,0	7I,I
3-2	"	385	8,I	9,5	47,5
3-3	"	338	9,0	9,I	37,6
3-4	"	3I4	I2,0	8,0	26,2
3-5	"	268	II,4	6,8	23,5
3-6	Эстонская ГРЭС	354	I7,I	8,0	20,7
3-7	Прибалтийская ГРЭС	237	I6,6	5,8	I4,3

* Модуль качества летучей золы выражается отношением удельной поверхности в $м^2/кг$ к содержанию свободной извести в %.

Исследования проводились на стандартных растворах по ГОСТ 3I0-76 при равной консистенции раствора (расплыв конуса II3-II5 мм). Для получения такой консистенции водоцементное отношение (В/Ц) при использовании цемента без добавки золы равно 0,38; с увеличением содержания добавки золы 3-2 в цементе от 0 до 50 % В/Ц уменьшается от 0,38 до 0,33, а с увеличением модуля качества добавляемой золы от I4,2 до 7I,I в цементах с 30-процентной добавкой - В/Ц находится в пределах 0,36 - 0,34. Образцы твердели в нормальных условиях и пропаривались при температуре 60, 80 и 95 °С по режиму 3+3+6+2 часа (последующее твердение в насыщенной влагой среде).

На фигуре I приведены данные о влиянии содержания золы 3-2 на прочностные показатели растворов, твердевших в нормальных условиях и при пропаривании при температуре 80 °С. Как видно, с увеличением содержания золы в цементах с микронаполнителями повышается их активность и эффективность пропаривания. Так, добавление золы 3-2 в количестве I0-50 % по-

вышает коэффициенты эффективности пропаривания K_1 и K_2 соответственно от 0,65 до 0,93 и от 0,94 до I,22. Для цемента с таким же содержанием клинкера без добавки золы коэффициенты эффективности K_1 и K_2 составляют соответственно 0,62 и 0,89, а для обычного портландцемента - 0,76 и 0,99.



Фиг. 1. Зависимость эффективности пропаривания и прочности при сжатии растворов от состава цемента.

Ввиду того, что повышенное содержание золы в составе цемента вызывает превышение допустимого содержания SO_3 в цементе, подробней изучались цементы с микронаполнителями с 30-процентной добавкой золы сланца-кукерсита.

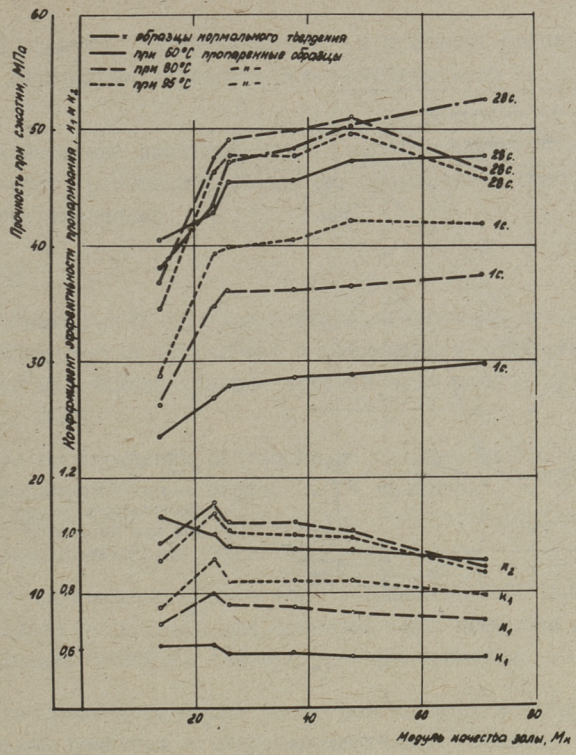
На фигуре 2 приведены данные о влиянии разных зол на прочностные показатели растворов на сланцезольных цементах с микронаполнителями с 30-процентной добавкой золы. Приведенные результаты опытов показывают, что при повышении мо-

дуля качества золы прочностные показатели растворов при нормальном твердении увеличиваются, но при пропаривании такого резкого подъема прочности не наблюдается. Самые высокие послепропарочные прочности, а также эффективности пропаривания получаются при температуре пропаривания 95 °С, а для возраста 28 суток более благоприятной является температура пропаривания 80 °С. Величины коэффициентов K_1 и K_2, характеризующие эффективность пропаривания, показывают, что при всех температурах пропаривания самыми эффективными являются сланцевые золы с модулем качества M_K в пределах 20-50. Это обстоятельство можно объяснить следующим образом: при пропаривании растворы на основе зол низкого качества расширяются больше в сравнении с растворами на основе летучих зол с низким содержанием CaO_{cb}. Вследствие этого при использовании жестких форм расширение обуславливает самоуплотнение массы и эффективность пропаривания возрастает. При более низком качестве золы (M_K = 14,2) расширение становится столь большим, что появляются повреждения структуры, в результате чего уменьшается прочность и эффективность пропаривания.

Так как усадочные деформации сланцезольных вяжущих обычно несколько превышают усадку портландцемента, была изучена усадка растворов на сланцезольных вяжущих с микронаполнителями. Образцы после суточного твердения в формах и 6-суточного твердения в воде подвергались высушиванию в воздушной среде с относительной влажностью 50 ±5 % и температурой 20 ±2 °С. Полученные результаты приведены на фигуре 3 и 4.

Из приведенных данных видно, что усадка повышается с увеличением содержания золы в составе цемента с микронаполнителями как после нормального твердения, так и после пропаривания. В сравнении с обычным портландцементом усадочные деформации становятся более высокими при добавке сланцевой золы более 20 %.

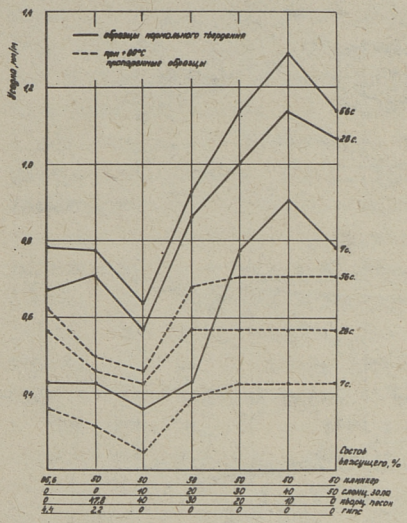
При сравнении влияния добавок разных зол выясняется, что в результате повышения модуля качества золы усадочные деформации после нормального твердения увеличиваются, а после гидротермальной обработки уменьшаются.



Фиг. 2. Зависимость эффективности пропаривания и прочности при сжатии растворов от модуля качества золы. Состав цемента: 50 % клинкера + 30 % сланцевой золы + + 20 % кварцевого песка.

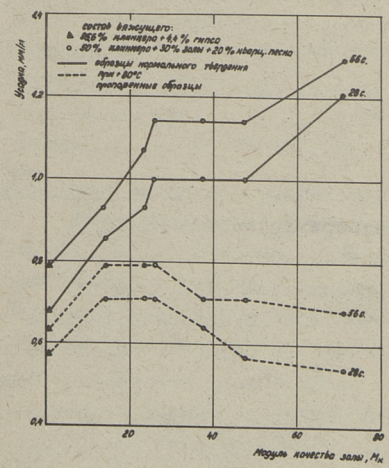
При высыхании образцов нормального твердения параллельно происходят два явления: во-первых, испарение воды, в результате чего происходит усадка цементного камня, и, во-вторых, связывание воды при гашении свободной извести, содержащейся в золе, в результате которого происходит расширение. Сланцевые золы низкого качества содержат больше свободной извести, следовательно, расширение растворов на их основе больше и конечная усадка остается меньшей в сравнении с золами высокого качества.

При пропаривании свободная известь зольного компонента практически полностью гасится и вышеуказанного расшире-



Фиг. 3.

Зависимость усадки растворов при высыхании от состава цемента.



Фиг. 4.

Зависимость усадки растворов при высыхании от модуля качества золы.
Состав цемента: 50 % клинкера + 30 % сланцевой золы + 20 % кварцевого песка.

ния не наблюдается, следовательно, в условиях пропаривания усадочные деформации с увеличением качества золы не повышаются.

Все испытанные растворы после гидротермального твердения показывают пониженную усадку по сравнению с растворами нормального твердения.

Выводы

I. Эффективность пропаривания сланцезольных цементов с микронаполнителями возрастает с увеличением содержания в его составе мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита от I0 до 50 %.

2. При пропаривании растворов на сланцезольных цементах с микронаполнителями состава 50 % клинкера + 30 % летучей сланцевой золы + 20 % кварцевого песка, самой эффективной является зола среднего качества.

3. По прочностным показателям и эффективности пропаривания наиболее подходящей для сланцезольных цементов с микронаполнителями является температура пропаривания 80 °С.

4. Усадочные деформации растворов на всех исследуемых сланцезольных цементах с микронаполнителями остаются при пропаривании меньшими, чем при нормальном твердении и равноценными с бездобавочным портландцементом.

I. Laul, M. Rosenberg

The Efficiency of Hydrothermal Hardening of Shale-Ash Cement with Microfillers

Summary

The paper examines the influence of amount and quality of oil-shale Kukersite fly-ash on the strength properties, the efficiency of hydrothermal hardening and the shrinkage deformations of binding materials obtained by grinding together 50 per cent Portland cement clinker, 0-50 per cent fly-ash and 50-0 per cent quartz sand.

The results of the tests show that for oil-shale ash cements with microfillers the optimum addition is 30 per cent oil-shale ash of middle quality and the temperature of hydrothermal hardening is +80 °C.

№ 541

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.946.2

Ю.Г. Расс, Э.И. Пиксарв

ЗАВИСИМОСТЬ РАСШИРЕНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА НА ЗОЛЬНОМ ЦЕМЕНТЕ ОТ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОЙ ИЗВЕСТИ И ГИПСА В ЦЕМЕНТЕ

Представления о механизме и причинах расширения цементного камня довольно разноречивы. Большинство исследователей считает, что основная причина, вызывающая увеличение объема цементного камня - это кристаллизационное давление быстрорастущих кристаллических новообразований, вызывающих в начальный период деформацию формирующейся структуры. По исходным причинам расширение цементного камня делится на сульфоалюминатное и оксидное.

Сульфоалюминатное расширение - это процесс увеличения линейных и объемных размеров твердеющих систем, происходящий в результате образования гидросульфоалюминатов кальция. Основным, а по многим данным и единственным соединением, образование которого вызывает расширение, является эттрингит $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$. Основное условие для образования эттрингита в системе - наличие всех составляющих его компонентов, а также достаточная степень насыщения жидкой фазы среды известью и сульфатными ионами, недостаток которых ведет к образованию низкосульфатных форм типа $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ [I]. Образование низкосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция не вызывает расширения цементного камня [2].

Оксидное расширение - это увеличение линейных и объемных размеров цементного камня в процессе твердения, происходящее в результате гидратации некоторых оксидов. Известно расширение в результате образования $Mg(OH)_2$ из оксида магния и $Ca(OH)_2$ из оксида кальция. Непосредственной причиной оксидного расширения является разрыхление кристаллической решетки исходной фазы при гидратации и увеличение ее объема [I].

Расширение сланцезольных цементов обусловлено как сульфоалюминатным, так и оксидным расширением. Увеличение содержания фракции летучей золы сланца-кукерсита приводит к росту расширения цемента, так как возрастает содержание в цементе расширяющегося компонента [3]. Фракции летучей золы сланца-кукерсита, добавляемые к зольным цементам, содержат $CaO_{св}$ - 5,4-20,3 %; $CaSO_4$-II,6-I8,8 %; клинкерного минерала $CaO \cdot Al_2O_3$-I,0-I,7 %; Al_2O_3 в стекловидной фазе 3,4-6,9 % [4]. Из них $CaO_{св}$ вызывает оксидное расширение, а остальные компоненты ($CaSO_4$, $CaO \cdot Al_2O_3$ и Al_2O_3 из стеклофазы) в присутствии минералов портландцемента вызывают сульфоалюминатное расширение.

В ходе проведенных исследований деформативных свойств сланцезольных цементов пытались в первую очередь решить проблему, как разделить эти две различные причины, вызывающие расширение цементного камня.

Для этого свободную известь во фракциях летучей золы гасили. Предварительно зола размалывалась в шаровой мельнице в течение 5 минут для разрушения карбонизированного слоя вокруг зерен свободной извести. К золе добавлялась вода в таком количестве, чтобы обеспечить полную гидратацию $CaO_{св}$. После тщательного перемешивания зола укладывалась в жестяную посуду, которая устанавливалась в сушильный шкаф. Гашение золы велось в течение 4,5 часа при температуре 80-85 °С.

Для изготовления исследованных цементов использовались мелкая фракция летучей золы сланца-кукерсита из электрофильтров котлоагрегатов Прибалтийской ГРЭС. Зола содержала I4,3 % $CaO_{св}$ (после гашения - 4,0 %); 6,I % SO_3, ее удельная поверхность составляла 240 $м^2$/кг.

Использованный клинкер цементного завода "Пунане Кунда" содержал 0,7 % $CaO_{св}$ и I,3 % SO_3.

Цементы изготовлялись совместным помолом клинкера и золы в лабораторной шаровой мельнице до достижения удельной поверхности 300±I0 $м^2$/кг.

Было изготовлено 3 серии сланцезольных цементов с добавкой золы в пределах I5-35 %. Характеристика полученных цементов приведена в таблице I.

Таблица I

Характеристика исследованных цементов

Цемент	Обозначение	Содержание в цементе, %			Содержание во фракции золы, %		Вид золы
		зола	негаш. $CaO_{св}$	SO_3	негаш. $CaO_{св}$	SO_3	
Портландцемент	ПЦ	-	0,7	3,0			
Сланцезольный портландцемент	СзПЦ-I	I5	2,7	2,0	I4,3	6,I	негашеная
	СзПЦ-2	20	3,4	2,2	I4,3	6,I	"
	СзПЦ-3	25	4,I	2,5	I4,3	6,I	"
	СзПЦ-4	30	4,8	2,7	I4,3	6,I	"
	СзПЦ-5	35	5,5	3,0	I4,3	6,I	"
	СзПЦ-6	I5	I,2	2,0	4,0	6,I	гашеная
	СзПЦ-7	20	I,4	2,2	4,0	6,I	"
	СзПЦ-8	25	I,5	2,5	4,0	6,I	"
	СзПЦ-9	30	I,7	2,7	4,0	6,I	"
	СзПЦ-I0	35	I,8	3,0	4,0	6,I	"
	СзПЦ-II	I5	I,2	5,0	4,0	6,I	"
	СзПЦ-I2	20	I,4	5,0	4,0	6,I	"
	СзПЦ-I3	25	I,5	5,0	4,0	6,I	"
	СзПЦ-I4	30	I,7	5,0	4,0	6,I	"
	СзПЦ-I5	35	I,8	5,0	4,0	6,I	"

При изготовлении цементов первой серии (СзПЦ-I - - СзПЦ-5) была применена мелкая фракция летучей сланцевой золы с негашеной свободной известью.

Во второй серии (СзПЦ-6 - СзПЦ-I0) использовалась зола с гашеной свободной известью, в которой содержание $CaO_{св}$ после гашения снизилось с I4,3 до 4,0 %.

В третьей серии (СзПЦ-II - СзПЦ-I5) также использовалась зола с гашеной свободной известью, но в цементы этой серии

добавлялся гипс в таком количестве, чтобы обеспечить содержание SO_3 в цементе равное 5,0 %.

Гашение $CaO_{сб}$ в золе и уравнивание содержания SO_3 в цементах проводилось в целях исключения влияния одного из составляющих компонентов на расширение другого.

Для измерения деформативных свойств цементов образцы размерами 4x4x16 см изготовлялись по ТУ 21-20-18-74 из раствора состава 1:1 (цемент:нормальный песок) при равной подвижности (расплыв конуса 160 ±5 мм) и снабжались специальными реперами на торцах. Измерение расширения проводилось в возрасте 1, 7, 14, 28, 90 и 180 суток.

Для определения прочностных свойств зольных цементов также изготовлялись образцы по ТУ 21-20-18-74 из раствора 1:1. Испытание на сжатие и изгиб проводилось в возрасте 1 и 28 суток.

Все образцы твердели в течение 24 часов в насыщенном водяными парами воздухе, а дальнейшее их твердение происходило в воде при 20 °С.

Результаты исследования показали, что зольные цементы с добавкой 15-35 % золы с негашеной свободной известью (СзПЦ-1 - СзПЦ-5) имеют линейное расширение от 0,50 до 9,14 мм/м, причем с ростом величины добавки расширение возрастает нелинейно (табл. 2).

При применении в цементах зольной добавки, содержащей гашеную свободную известь (СзПЦ-6 - СзПЦ-10), расширение значительно снижается. При содержании золы в цементе 15 % величина снижения составила 34 % (от 0,50 до 0,33 мм/м), а при содержании 35 % золы - даже 90 % (от 9,14 до 1,00 мм/м), что и показано в табл. 2. Но и здесь остаточное расширение возрастает от 0,33 до 1,00 мм/м при увеличении содержания зольной добавки. При этом расширение могло возникнуть как от остаточной $CaO_{сб}$ золы (4,0 %), так и от наличия в цементе 2,0-3,0 % SO_3, вызывающего сульфоалюминатное расширение. Вероятно, в данном случае содержание расширяющегося компонента очень невелико, а так как было уменьшено только содержание свободной извести в зольной добавке, то можно предположить, что основная часть расширения сланцезольных цементов обусловлена именно образованием $Ca(OH)_2$ из оксида кальция, что и приводит к увеличению объема цементного камня.

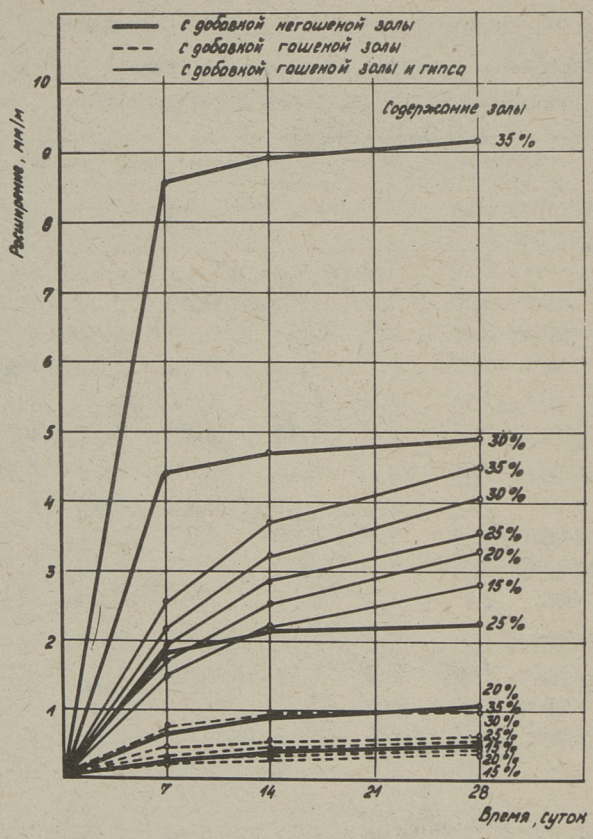
Таблица 2

Расширение растворных образцов (I:I) на портландцементе с добавкой негашеной и гашеной золы

Обозначение цемента	Содержание в цементе, %			Расширение, мм/м				
				дней				
	зола	$CaO_{св}$	SO_3	7	I4	28	90	I80
ПЦ	–	0,7	3,0	–	–	–	–	–
СзПЦ-I	I5	2,7	2,0	0,25	0,40	0,50	0,78	I,00
СзПЦ-2	20	3,4	2,2	0,65	0,89	I,04	I,40	I,54
СзПЦ-3	25	4,I	2,5	I,79	2,I4	2,28	2,64	2,82
СзПЦ-4	30	4,8	2,7	4,40	4,7I	4,89	5,2I	5,35
СзПЦ-5	35	5,5	3,0	8,54	8,92	9,I4	9,42	9,45
СзПЦ-6	I5	I,2	2,0	0,2I	0,29	0,33	0,54	0,7I
СзПЦ-7	20	I,4	2,2	0,25	0,40	0,46	0,64	0,74
СзПЦ-8	25	I,5	2,5	0,29	0,47	0,54	0,64	0,82
СзПЦ-9	30	I,7	2,7	0,43	0,57	0,64	0,78	0,96
СзПЦ-I0	35	I,8	3,0	0,75	0,93	I,00	I,I4	I,32
СзПЦ-II	I5	I,2	5,0	I,50	2,I8	2,78	4,40	4,74
СзПЦ-I2	20	I,4	5,0	I,67	2,54	3,28	4,8I	5,I4
СзПЦ-I3	25	I,5	5,0	I,90	2,86	3,57	4,82	4,90
СзПЦ-I4	30	I,7	5,0	2,I4	3,2I	4,03	4,96	5,07
СзПЦ-I5	35	I,8	5,0	2,54	3,68	4,50	5,I4	5,25

При использовании цементов с зольной добавкой, содержажей гашеную свободную известь, и с добавкой гипса до достижения содержания SO_3 в цементе 5,0 % (СзПЦ-II - СзПЦ-I5) расширение повышается. При содержании в цементе добавки золы сланца-кукерсита в количестве I5 % линейное расширение возрастает от 0,33 до 2,78 мм/м, при содержании золы 35 % - от I,00 до 4,50 мм/м (табл. 2). В этом случае увеличение ~~расширения~~ объема цементного камня происходит только в результате сульфоалюминатного расширения, так как возросло содержание $CaSO_4$, которое в данном случае лимитирует образование высокосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция.

Из фиг. I видно, что в случае расширения, возникающего при образовании эттрингита, уже не наблюдается такого рассеивания кривых расширения, которое наблюдалось в двух предыдущих сериях зольных цементов. Это можно объяснить та-



Фиг. 1. Кинетика расширения растворных образцов на портландцементе с добавкой гипса, негашеной и гашеной золы.

ким образом. В цементах СзПЦ-I - СзПЦ-5, где в основном происходит оксидное расширение, расширяющие силы возрастают с увеличением содержания добавки сланцевой золы в то время, как силы сопротивления продуктов гидратации клинкерных минералов, обеспечивающих формирование жесткого скелета цементного камня, уменьшаются. Такое же заключение можно сделать и в отношении цементов, изготовленных на основе гашеной золы и клинкера (СзПЦ-6 - СзПЦ-I0), где общее расширение незначительное. При содержании SO_3 2-3 % не наблюдается сульфоалюминатного расширения. У цементов СзПЦ-II - СзПЦ-I5 расширение в основном обусловлено образованием сульфоалюминатов, и расширяющие силы остаются равномерными (постоянное

Таблица 3

Оксидное расширение растворных (I:I) образцов, рассчитано на I% $CaO_{св}$

Содержание золы в цементе, %	Содержание негаш. $CaO_{св}$ в цементе, %		$CaO_{св,негаш.}$ / $CaO_{св,гаш.}$	Расширение, мм/м			Оксидное расширение на I% $CaO_{св}$, мм/м / I% $CaO_{св}$
	цемент с негаш. золой	цемент с гаш. золой		цемент с негаш. золой	цемент с гаш. золой	Разница в расширениях	
I5	2,7	I,2	I,5	0,50	0,33	0,I7	0,II
20	2,4	I,4	2,0	I,04	0,46	0,58	0,29
25	4,I	I,5	2,6	2,28	0,54	I,74	0,67
30	4,8	I,7	3,I	4,89	0,64	4,25	I,37
35	5,5	I,8	3,7	9,I4	I,00	8,I4	2,20

Таблица 4

Сульфатное расширение растворных (I:I) образцов, рассчитано на I% SO_3

Содержание золы в цементе, %	Содержание SO_3 в цементе, %		Количество добавки гипса, % (SO_3)	Расширение, мм/м			Сульфоалюминатное расширение на I% SO_3 мм/м / I% SO_3
	цемент с гаш. золой	цемент с гаш. золой SO_3=5%		цемент с гаш. золой	цемент с гаш. золой SO_3=5%	Разница в расширениях	
I5	2,0	5,0	3,0	0,33	2,78	2,45	0,82
20	2,2	5,0	2,8	0,46	3,28	2,82	I,00
25	2,5	5,0	2,5	0,54	3,57	3,03	I,2I
30	2,7	5,0	2,3	0,64	4,03	3,39	I,47
35	3,0	5,0	2,0	I,0	4,50	3,50	I,75

содержание SO_3 в цементе, равное 5 %, должно обеспечить образование одинаковых количеств эттрингита), в то время как сила сопротивления жесткого скелета цементного камня уменьшается за счет снижения содержания клинкера в зольном цементе.

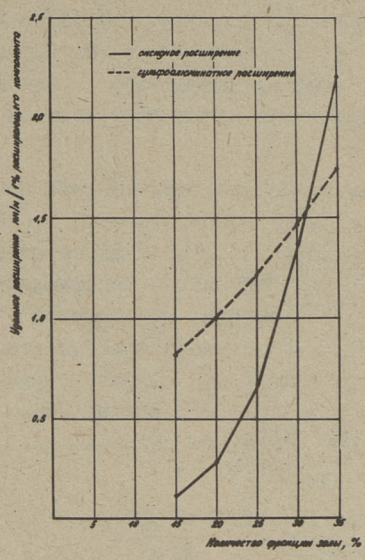
Таким образом, при твердении расширяющегося цемента протекают два противоположных процесса: с одной стороны, происходит гидратация клинкера и образование гидратных соединений, их кристаллизация, срастание и образование кристаллических сростков увеличивает прочность цемента, и, с другой стороны, интенсивный рост кристаллов гидросульфоалюмината кальция (и гидроксида кальция) разрушает эту структуру, раздвигая частицы цементного камня и вызывая его расширение. Чем больше расширение, тем труднее сохранить стабильность нарастания прочности цементного камня [5].

На основе данных табл. 2 можно вычислить удельное расширение на I % $CaO_{св}$ или на I % SO_3.

Для расчета удельного расширения, обусловленного $CaO_{св}$, вычтем показатели линейного расширения образцов, изготовленных с гашеной золой из показателей линейного расширения образцов, изготовленных с негашеной золой, исключая таким образом расширение, возникающее при образовании эттрингита. С учетом остаточной $CaO_{св}$ в гашеной золе вычисляем линейное расширение на I % негашеной $CaO_{св}$. Полученные данные расчета чистого оксидного расширения приведены в табл. 3.

Аналогичные расчеты проводились также для вычисления сульфоалюминатного расширения на I % SO_3 с исключением на этот раз оксидного расширения, возникающего от остатка $CaO_{св}$ в гашеной золе. Полученные данные расчета чистого сульфоалюминатного расширения приведены в табл. 4.

При сравнении данных табл. 3 и 4 видно, что удельное расширение увеличивается с повышением содержания золы. Как видно из фиг. 2, при повышении количества золы в цементе оксидное расширение увеличивается экспоненциально, сульфоалюминатное расширение линейно. Малая нелинейность в некоторой степени обусловлена содержанием остатка $CaO_{св}$ в золе. Экспоненциальный рост оксидного или линейный рост сульфоалюминатного удельного расширения обусловлены, как было показано выше, действием двух противоположных процес-



Фиг. 2.
Зависимость удельного расширения образцов от содержания фракции золы в цементе.

сов - образованием жесткой структуры цементного камня и ростом расширяющихся кристаллов.

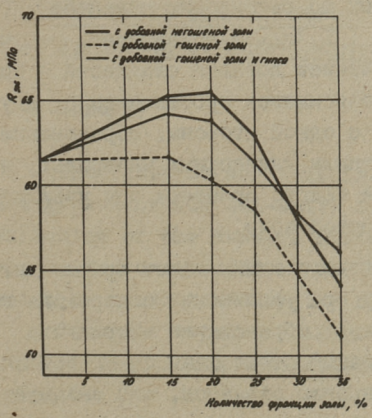
При использовании в зольных цементах золы сланца-кукерсита, содержащей негашеную и гашеную свободную известь, линейное расширение образцов практически завершается за 7 - 14 суток (80-98 % от 28-суточного расширения), когда структура цементного камня еще имеет достаточную пластичность и не происходит повреждения малопрочного скелета. При повышенном содержании гипса в зольном цементе расширение продолжается и после 28 суток, что обусловлено длительной гидратацией стеклофазы сланцевой золы и замедленным образованием эттрингита. Это влечет за собой снижение прочностных показателей, так как замедленное расширение разрушает жесткую структуру цементного камня.

Из данных, приведенных в табл. 5 и на фиг. 3, следует, что при повышенном содержании SO_3 в зольном цементе (5 %) прочность при сжатии уменьшается на 2-5 МПа по сравнению с золопортландцементами без добавки гипса. При этом образцы, изготовленные на зольных цементах, содержащих 30-35 % золы с гашеной свободной известью, по прочностным показателям превосходят золоцементы, изготовленные с использованием не-

Таблица 5

Прочностные показатели растворных (I:I) образцов на портландцементе с добавкой негашеной и гашеной золы

Обозначение цемента	Содержание в цементе, %			В/Ц раствора	Расплыв конуса раствора, мм	Прочность, МПа			
						при сжатии		при изгибе	
						образцы твердели, суток			
	зола	$CaO_{св}$	SO_3			I	28	I	28
Щ	-	0,7	3,0	0,280	I62	38,3	6I,4	7,I	I2,6
СзЩ-I	I5	2,7	2,0	0,260	I65	39,8	65,I	7,0	I3,3
СзЩ-2	20	3,4	2,2	0,255	I62	38,8	65,4	6,5	I3,5
СзЩ-3	25	4,I	2,5	0,252	I50	38,4	62,8	6,3	I3,2
СзЩ-4	30	4,8	2,7	0,250	I56	36,8	58,0	6,0	I2,8
СзЩ-5	35	5,5	3,0	0,245	I54	34,8	54,I	5,7	II,5
СзЩ-6	I5	I,2	2,0	0,265	I65	40,0	64,2	7,I	I2,4
СзЩ-7	20	I,4	2,2	0,265	I55	39,5	63,8	6,8	I2,8
СзЩ-8	25	I,5	2,5	0,270	I58	38,6	6I,4	6,6	I3,4
СзЩ-9	30	I,7	2,7	0,272	I63	37,2	58,3	6,4	I3,2
СзЩ-I0	35	I,8	3,0	0,274	I64	36,2	56,I	5,9	I2,8
СзЩ-II	I5	I,2	5,0	0,260	I56	29,7	6I,7	5,2	I0,0
СзЩ-I2	20	I,4	5,0	0,260	I6I	29,7	60,3	5,2	9,8
СзЩ-I3	25	I,5	5,0	0,265	I60	28,6	58,6	5,0	8,8
СзЩ-I4	30	I,7	5,0	0,270	I64	28,0	54,9	5,0	8,6
СзЩ-I5	35	I,8	5,0	0,272	I66	27,2	5I,I	4,5	8,3



Фиг. 3.
Зависимость прочности образцов на сжатие от содержания фракции золы в цементе.

гашеной золы. Это обусловлено чрезмерно большим расширением, возникающим при высоком содержании $CaO_{св}$ в зольном цементе.

По мнению В.С. Данюшевского [6] значительное расширение цементного камня возможно, если скелет способен к определенной деформации. В ходе твердения усиливается структура цементного камня, чем сопровождается уменьшение способности к пластической деформации. В то же время структура камня должна иметь достаточную прочность, чтобы передать давление расширения на жесткий скелет.

Итак, значительное расширение можно получить только на определенной стадии твердения цементного камня, что дает именно оксидное расширение сланцезольного цемента.

Выводы

I. Основной причиной, вызывающей расширение сланцезольного цемента, является образование $Ca(OH)_2$ из оксида кальция, содержащегося в зольном компоненте цемента (т. н. оксидное расширение). Если в золе сланца-кукерсита погасить $CaO_{св}$ на 70 %, то расширение зольного цемента снижается ~90 %.

2. Положительным эффектом оксидного расширения сланцезольного цемента является завершение расширения практически за 7-I4 суток, когда структура цементного камня еще способна к пластической деформации.

3. Сравнение всех данных по расширению цементов (в пересчете на I % $CaO_{св}$ или I % SO_3) показывает, что удельное расширение с увеличением добавки сланцевой золы в цементе возрастает. Это объясняется протеканием двух противоположных процессов - с одной стороны, образование жесткой структуры при гидратации клинкерных минералов, и, с другой стороны, замедление такого процесса при увеличении содержания добавки сланцевой золы.

4. Расширение золоцементного камня может происходить и по сульфоалюминатному типу при увеличении содержания гипса в цементе. Однако длительное образование эттрингита вследствие медленной гидратации стеклофазы сланцевой золы приводит к длительному расширению образцов, что вызывает нарушение структуры и снижает прочность цементного камня.

Литература

1. Волконский Б.В., Судакас Л.Г. Справочник по химии цемента. Л., Стройиздат, 1980.

2. Михайлов В.В., Литвер С.Л. Расширяющийся и напрягающийся цементы и самонапряженные железобетонные конструкции. М., Стройиздат, 1974.

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

4. Кикас В.Х., Нурм В.Э., Пиксарв Э.Ю. О характере гидравлической активности сланцевых зол. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1971, № 308.

5. Кравченко И.В., Кузнецова Т.В., Власова М.Т., Юдович Б.Э. Химия и технология специальных цементов. М., Стройиздат, 1979.

6. Данюшевский В.С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов. М., Недра, 1978.

J. Rass, E. Piksarv

The Influence of Free-Lime and Gypsum of Oil-Shale Fly-Ash Portland Cements on the Expansion of Fine-Grained Concrete

Summary

The research work examines the influence of free-lime and gypsum of the oil-shale fly-ash Portland cement on the expansion of the cement. Difference must be made between the expansion conditioned by the hydratisation of the free-lime and that conditioned by the formation of ettringite.

Specific expansion conditioned by CaO_f and the formation of ettringite are determined.

№ 541

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.944.21

С.И. Грабко, Э.Ю. Пиксарв

СТОЙКОСТЬ РАСТВОРОВ НА ЗОЛОПОРТЛАНДЦЕМЕНТАХ С ЗОЛОЙ ИЗ УСТАНОВКИ ПО ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СЛАНЦА

В настоящее время на Эстонской ГРЭС вводится в эксплуатацию установка по энерготехнологической переработке горючего сланца УТТ-3000. В случае полного перевода этой электростанции на жидкое топливо, получаемое в таких установках, ежегодно будет образовываться 7-8 млн.тонн золы. Утилизация таких больших количеств золы явится серьезной проблемой для народного хозяйства.

С целью предварительной оценки возможности использования такой золы в цементной промышленности для получения золопортландцементов, нами было проведено соответствующее исследование с использованием золы из опытной установки УТТ-500 [1]. К настоящему времени получены данные о стойкости растворов на основе таких золопортландцементов при длительном пребывании в воде и во влажном воздухе.

Золопортландцементы для проведения опытов изготавливались на основе клинкера цементного завода "Пунане Кунда" с содержанием C_3S = 47 %, C_2S = 25 %, C_4AF = 11 %, C_3A = 10 % и четырех проб сланцевой золы из установки УТТ-500 (табл. 1). Клинкер предварительно дробился в щековой дробилке и размалывался в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности 300 $м^2$/кг. Цементы изготавливались совместным помолом в течение 15 минут клинкера и сланцевой золы с добавлением 4 % природного гипса. Добавка золы составляла 10, 20, 30 и 40 %. Для сравнения изготавливался портландцемент, не содержащий золы.

Растворные образцы изготавливались по методике ГОСТ 310-76, однако подвижность всех растворных смесей была принята 120-125 мм, что соответствовало подвижности ра-

створа на взятом для сравнения портландцементе при В/Ц = = 0,40. Образцы твердели при 20 ±2 °С или пропаривались при 80 и 95 °С. Пропаривание образцов проводилось после трех часов предварительной выдержки по режиму 3+6+2 часа.

Таблица I

Показатели использованных проб сланцевой золы

Наименование показателей	Обозначение пробы золы			
	830-I	820-2	900-I	900-2
Температура в аэрофонтанной топке, °С	830	820	900	900
Номер зольного циклона	I	2	I	2
Удельная поверхность золы, $м^2/кг$	3I2	78I	394	780
Содержание, %:				
кварц и микроклин	I7,8	33,I	20,3	22,5
обожженная глинистая часть	I2,6	I5,7	I5,0	I8,3
$CaCO_3$	30,2	26,I	I9,6	I8,4
$CaO_{св}$	I7,2	0,9	2I,9	I7,8
$\beta-2CaO\cdot SiO_2$	6,0	4,9	6,7	8,2
CaS	7,2	6,6	6,0	6,6
$CaSO_4$	I,I	0,7	I,0	0,9
кокс	I,5	2,8	I,0	0,2
прочие фазы	6,4	9,2	8,5	7,I

Для оценки стойкости образцов определялись изменения динамического модуля упругости при изгибе и линейные деформации образцов при хранении в воде или во влажном воздухе. Для определения линейных деформаций образцы при изготовлении снабжались реперами из бронзы. Деформации замерялись индикаторами с ценой деления 0,0I мм.

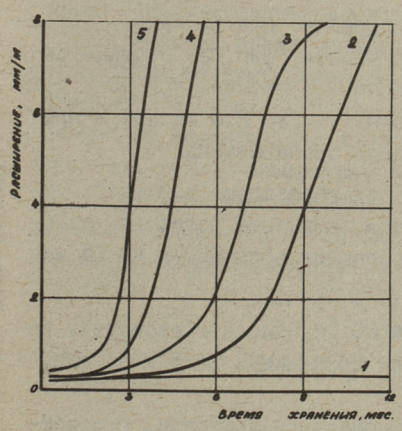
Результаты наблюдения за стойкостью образцов на основе золопортландцементов, содержащих золу из установки УТТ-500, показали, что пропаренные растворы на золопортландцементах при хранении во влажном воздухе или в воде подвергаются коррозии, в то время как у растворов на бездобавочном портландцементе коррозии в этих условиях не наблюдается.

Наиболее подвержены коррозии растворы, пропаренные при 95 °С (табл. 2). В этом случае коррозии подвергались все растворы на золопортландцементах, независимо от содержания золы, при хранении после пропаривания как во влажном воздухе, так и в воде.

Таблица 2

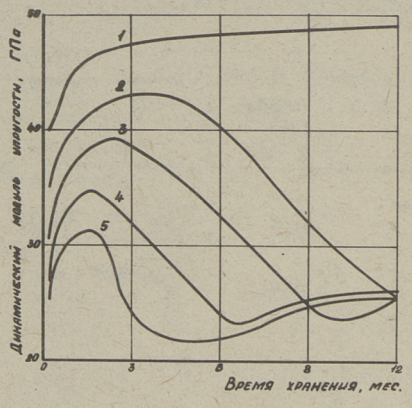
Длительность индукционного периода коррозии (в месяцах) у пропаренных при 95 °С растворов на золопортландцементах с золой из установки УТТ-500

Содержание золы в цементе, %	Обозначение добавленной золы					
	830-I		900-I		900-2	
	Условия хранения образцов					
	вода	влажный воздух	вода	влажный воздух	вода	влажный воздух
0	-	-	-	-	-	-
I0	I	4	4	6,5	I5	I6,5
20	I	3,5	2,5	3	I2	8,5
30	I	2	2	2,5	4	5,5
40	I	2,5	I,5	2	3	2



Фиг. 1.
Расширение пропаренных при 95 °С растворов на золопортландцементах, содержащих золу 900-1, при хранении в воде. Добавка золы в цементе:
1 - 0 %, 2 - 10 %, 3 - 20 %, 4 - 30 %, 5 - 40 %.

На фиг. I показано развитие коррозии пропаренных при 95 °С растворов на золопортландцементах на примере добавления золы 900-I, откуда видно, что быстрее всего коррозия развивается при максимальном содержании золы (40 %). После трехмесячного хранения в воде расширение этих образцов близко к 4 мм/м, на образцах имеются широкие трещины. Уменьшение содержания золы приводит к росту индукционного периода коррозии. После окончания индукционного периода начинается интенсивный рост расширения, приводящий к образованию трещин и снижению прочности растворов.



Фиг. 2.
Изменение динамического модуля упругости пропаренных при 95 °С растворов на золопортландцементах, содержащих золу 900-1, при хранении в воде (обозначения см. на фиг. 1).

Соответственно росту расширения, при хранении образцов в воде снижение модуля упругости (фиг. 2) начинается при содержании 40 % золы через I,5 месяца, при 30 % золы - через 2 месяца, при 20 % золы - через 2,5 месяца и при I0 % золы - через 4 месяца после пропаривания.

Различие использованных зол выразилось в разной длительности индукционного периода, величина которого изменялась от I месяца при использовании золы 830-I до I5 месяцев при использовании золы 900-2.

Образцы, пропаренные при 80 °С, характеризовались несколько большей стойкостью при хранении в воде и во влажном воздухе (табл. 3).

С целью выявления причин развития коррозии, рассмотрим подробнее процессы, протекающие в пропаренных растворах при хранении их во влажном воздухе. Возьмем для при-

мера пропаренные при 80 °С растворы на золопортландцементах, содержащих золу 830-I.

Таблица 3

Длительность индукционного периода коррозии (в месяцах) у пропаренных при 80 °С растворов на золопортландцементах с золой из установки УТТ-500

Содержание золы в цементе, %	Обозначение добавленной золы							
	830-I		820-2		900-I		900-2	
	Условия хранения образцов							
	вода	влажный воздух	вода	влажный воздух	вода	влажный воздух	вода	влажный воздух
0	-	-	-	-	-	-	-	-
I0	I0	I3	-	-	32	I4,5	-	-
20	7,5	5,5	-	4I	I5	II,5	-	I7
30	24	4,5	-	26	II	2,5	-	9
40	-	3,5	-	-	9	2,5	I7	3

Примечание: прочерк означает отсутствие признаков коррозии в период изучения (4 года).

Раствор на основе такого золопортландцемента с содержанием золы 30 %, который после 4,5 месяцев хранения во влажном воздухе начал корродировать, по данным рентгенофазового анализа сразу после пропаривания содержит в большом количестве неидентифицированную фазу с межплоскостным расстоянием 0,93 нм (фиг. 3). В ходе последующего хранения образцов во влажном воздухе в течение одного месяца содержание этой фазы уменьшается, о чем свидетельствует снижение интенсивности данной линии на рентгенограмме. Одновременно линия уширяется в сторону меньших межплоскостных расстояний, соответствующих положению линий моносульфата $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ и гидроалюмината кальция $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ (C_4AH_{13}). Это свидетельствует о происходящем структурном преобразовании фазы 0,93 нм в указанные соединения.

В образцах шестимесячного возраста уже обнаруживается присутствие эттрингита (линии 0,97 и 0,56 нм). Обра-

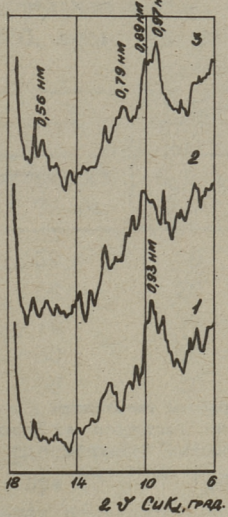
зование довольно больших количеств эттрингита в этот период вызвало расширение образцов, уже имевших сформировавшуюся жесткую структуру, что и привело к растрескиванию и снижению прочностных показателей материала.

Фиг. 3.
Рентгенограммы пропаренных при 80 °С растворов на золопортландцементе, содержащем 30 % золы 830-1, при хранении во влажном воздухе:
1 - в возрасте 1 суток;
2 - в возрасте 28 суток;
3 - в возрасте 6 месяцев.

При хранении во влажном воздухе раствора на бездобавочном портландцементе (фиг. 4) после пропаривания происходят менее значительные изменения в содержании рассматриваемых фаз.

В течение шести месяцев происходит лишь некоторое уменьшение содержания фазы 0,93 нм и в небольшом количестве образуются эттрингит, моносульфат и C_4AH_{13}.

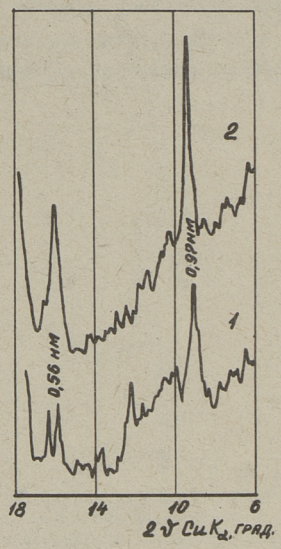
Эттрингит является единственным стабильным сульфоалюминатом в системе $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$ при обычных температурах. Поэтому он начинает образовываться в пропариваемых образцах уже в ходе предварительной выдержки и в начальный период подъема температуры. Однако в конце периода подъема температуры и в ходе изотермической выдержки при 80 или 95 °С происходит разложение эттрингита с образованием других соединений. После пропаривания, при наличии влажных условий, ранее образовавшиеся соединения постепенно вновь превращаются в эттрингит [2].



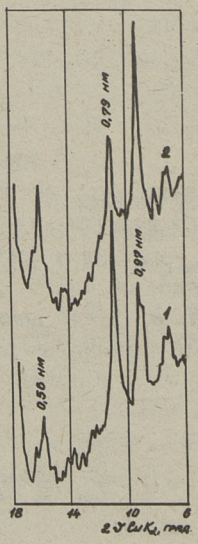
Фиг. 4.
Рентгенограммы пропаренных при 80 °С растворов на портландцементе при хранении во влажном воздухе (обозначения см. на фиг. 3).

Можно предположить, что пропаривание ускоряет окисление продуктов гидратации CaS с образованием дополнительных количеств сульфатных ионов. В таком случае становятся понятными причины образования в послепропарочный период повышенных количеств эттрингита и развитие коррозии при твердении золопортландцементов.

В случае твердения образцов на основе золопортландцементов при 20 ±2 °С в воде и во влажном воздухе коррозии не происходит. Однако и в этом случае введение в состав цемента золы из установки УТТ-500 влечет за собой изменение содержания фаз, предопределяющих стойкость цементных материалов (табл. 4). Увеличение содержания эттрингита и C_4AH_{13} свидетельствует, во-первых, о том, что с золой в цемент вносятся дополнительные количества активного глинозема, и, во-вторых, о некотором дополнительном образовании сульфата кальция за счет окисления соединений, возникших при гидратации CaS.



Фиг. 5.
Рентгенограммы твердевших в нормальных условиях растворов на портландцементе:
1 – в возрасте 7 суток;
2 – в возрасте 6 месяцев.



Фиг. 6.
Рентгенограммы твердевших в нормальных условиях растворов на золопортландцементе, содержащем 20 % золы 830-1 (обозначения см. на фиг. 5).

Таблица 4

Наличие эттрингита и C_4AH_{13} в растворах на золопортландцементах, содержащих золу из установки УТТ-500, после 6 месяцев твердения в нормальных условиях

Содержание золы в цементе, %	Высота линий, мм			
	Зола 830-I		Зола 900-I	
	эттрингит 0,97 нм	C_4AH_{13} 0,79 нм	эттрингит 0,97 нм	C_4AH_{13} 0,79 нм
0	39	6	39	6
I0	64	28	4I	42
20	70	36	67	60
30	80	58	66	58
40	68	50	67	58

Если рассмотреть кинетику образования эттрингита и C_4AH_{13} при 20 $\pm$2 °С (фиг. 5 и 6), то обнаружится, что при твердении портландцемента без добавок в основном образуется эттрингит. При твердении же портландцемента, содержащего 20 % золы 830-I, на начальной стадии твердения образуется также значительное количество C_4AH_{13}, который при последующем твердении по мере образования дополнительных количеств SO_3 постепенно связывается в эттрингит.

Из таблицы 4 видно, что в отличие от образцов на основе бездобавочного портландцемента после 6 месяцев твердения в нормальных условиях в образцах на золопортландцементах еще содержится много C_4AH_{13}. Это свидетельствует о невысокой стойкости золопортландцементов на основе золы из установки УТТ-500 к сульфатной коррозии.

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют о недостаточной стойкости изделий на основе золопортландцементов с золой из установки по энерготехнологической переработке сланца во влажных условиях эксплуатации. Ранее была установлена также малая морозостойкость полученных изделий [I]. Все это дает основание сделать вывод о невозможности использования такой золы в цементной промышленности в качестве добавки к цементам.

Литература

1. Грабко С.И., Пиксарв Э.Ю. Портландцементы с добавкой мелкой части золы из установки по энерготехнологической переработке сланца УТТ-500. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 434.

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

S. Grabko, E. Piksarv

Durability of Mortars Based on Ash Portland Cements with Ash from an Installation for Energo-technological Treatment of Shale

Summary

The article deals with the durability data of the mortars on the basis of ash Portland cements containing 10-40 per cent of shale ash from an installation UTT-500. The results of experiments showed that, steam-cured at 80 and 95 °C, the mortars when being held in water or wet air are subject to corrosion as a result of the formation of an enlarged amount of ettringite. It is supposed that the appearance of additional amount of sulfat ions is due to the oxidation of hydration products of CaS. Taking into account the low freeze resistance of such mortars, a conclusion is made that it is impossible to use such ash for manufacturing ash Portland cements.

№ 541

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.9.017:620.1.05

Т.А. Лаур, А.А. Хайн, П.Т. Тедер

О МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОРОЗОСТОЙКОСТИ БЕТОНА

Как известно, значения показателей, характеризующих свойства материалов, в существенной мере зависят от методики испытаний. В связи с этим в соответствующих стандартах в определенной мере регламентируется методика определения конкретного свойства материала. Однако уровень регламентации методов определения различных свойств материалов существенно различается. Одним из методически недостаточно регламентированных показателей является морозостойкость тяжелого бетона.

ГОСТ 10060-76 регламентирует температуру замораживания в пределах -15 - -20 °С при этом началом замораживания считается момент установления температуры воздуха в камере -15 °С.

Из-за разной мощности холодильных агрегатов могут возникнуть довольно большие различия в величине достигаемой температуры, а также в скорости замораживания образцов. Определенное влияние на показатели морозостойкости бетона оказывают также условия хранения контрольных образцов, количество циклов замораживания и оттаивания и т.д.

При сравнении данных по морозостойкости бетонов, испытанных до или после 1977 года, следует иметь в виду изменения ГОСТ. С 1.01.77 г. ГОСТ 10060-76 предусматривает допустимое снижение прочности бетона до 15 % вместо прежних 25 %, а эквивалентный возраст контрольных образцов по новому стандарту удлинен.

В последние годы на ряде заводов железобетонных изделий республики при ежеквартальной проверке морозостойкости бетонов получены результаты, которые частично не соответствовали предусмотренным. Испытания бетона на морозостойкость

проводились в разных организациях, но в соответствии с требованиями ГОСТ 10060-76.

Для выяснения возможных расхождений в методике определения морозостойкости бетона в 1980 году были проведены одновременные параллельные испытания бетона из рабочего состава № 245 Таллинского завода ЖБИ в Таллинском политехническом институте, НИИ строительства Госстроя ЭССР и НИПИ силикатобетона. В связи с большим разбросом показателей морозостойкости бетона, полученных в разных лабораториях, была организована проверка морозильных агрегатов разных лабораторий Таллина, проводивших испытания бетонов на морозостойкость (табл. 1).

Из приведенных в таблице 1 данных видна большая разница в холодопроизводительности агрегатов, а также в объеме морозильных камер. При сравнении работы морозильных установок измерялось понижение температуры в морозильной камере, а также в центре образца размерами 100x100x100 мм, находящегося в верхней части камеры и в центре, а также на расстоянии 2 см от края образца, находящегося в центральной части камеры. При измерении температуры использовались медно-константановые термопары и потенциометр ПП-63.

Анализируя результаты измерения температур в камерах и в образцах (табл. 2), можно заключить, что морозильные установки по скорости понижения температур существенно отличаются друг от друга, что связано с различиями в холодопроизводительности, объеме камер и величине загрузки камер.

По скорости понижения температуры в морозильной камере установки четко разделяются на установки с быстро понижающейся температурой (ТПИ, НИИС, СКБ МПСМ) и с медленно понижающейся температурой (ТЦ ЭКС, НИПИС). В то же время из морозильных установок с быстро понижающейся температурой установка ТПИ отличается от других сравнительно медленным снижением температуры до -15 °С в центре образца (4,25 и 3,75 часа). Это объясняется автоматической регулировкой температуры в камере, которая отсутствует в установках других лабораторий. В связи с этим у установки ТПИ разница в температурах камеры и центра образца после достижения предусмотренной температуры в камере резко уменьшается и скорость понижения температуры в центре образца падает.

Таблица I

Сравнительные показатели морозильных установок

Показатель	Таллинский политехнический институт (ТПИ)	НИИ строительства Госстроя ЭССР (НИИС)	НИИ силикатобетона (НИИС)	Технический центр "Эстколхозстрой" (ТЦ ЭКС)	СКБ министерства промышленности стройматериалов ЭССР (СКБ МПСМ)
Тип холодильной установки	TV 1000 NEMA	FEUTRON KTK-800	нестандартная	нестандартная	нестандартная
Холодопроизводительность компрессора при -15°С, ккал/ч	15600	-	4600	4000	4000
Объем морозильной камеры, м³	1,0	0,86	3,3	1,0	5,1
Загрузка морозильной камеры образцами во время измерения температур, кг	130	300	145	350	110

Таблица 2

Результаты измерения температур

Организация	Температура в камере, °С							Время достижения -15°С, в часах			
	начальная	I час	2 часа	3 часа	4 часа	5 часов	6 часов	в камере	в верхней части камеры в центре образца	в центральной части камеры	
		после загрузки								в центре образца	на расстоянии 2 см от края образца
ТПИ	-9,3	-17,2	-17,7	-17,7	-17,9	-17,9	-	0,50	4,25	3,75	1,75
СКБ МПСМ	-5,9	-15,5	-18,3	-21,3	-21,7	-23,8	-24,2	0,85	2,70	3,00	2,20
НИИС	-2,0	-13,3	-16,2	-18,8	-20,0	-20,3	-	1,50	2,75	3,00	2,50
НИПИС	-5,1	- 9,0	-12,0	-13,7	-15,3	-17,2	-19,2	3,75	7,00	6,00	5,50
ТЦ ЖС	+2,0	- 7,3	- 8,3	-12,4	-14,5	-16,5	-18,3	4,25	6,00	5,25	5,10

Можно предположить, что существенное влияние на морозостойкость бетона имеет время нахождения образцов в морозильной камере при положительной температуре, в течение которого происходит высушивание образцов. Это время в разных морозильных установках резко отличается (табл. 3).

Таблица 3

Длительность периода положительных температур в точках измерения

Организация	Время, ч		
	в верхней части камеры в центре образца	в центральной части камеры	
		в центре образца	на расстоянии 2 см от края образца
ТПИ	0,4	0,4	0,2
СКБ МПСМ	0,7	0,7	0,5
НИИС	0,75	0,75	0,5
НИПИС	I,25	I,25	0,75
ТЦ ЭКС	2,0	I,3	I,5

Некоторое влияние на показатели морозостойкости оказывает и режим попеременного замораживания и оттаивания. В рассматриваемых лабораториях используются три режима: 8+8, 8+6, 6+I8 часов. Несмотря на эквивалентность возраста контрольных образцов по ГОСТ, действительное время нахождения испытываемых образцов при положительной температуре не всегда соответствует предусмотренному.

Выводы

I. С учетом выявленных различий в характеристиках оборудования становятся понятными причины получения разных показателей морозостойкости тяжелого бетона в различных лабораториях, хотя во всех лабораториях в общем и придерживаются ГОСТ I0060-76.

2. Для уменьшения колебания результатов при определении морозостойкости бетонов целесообразно повысить степень регламентации методики ГОСТ I0060-76.

T. Laur, P. Teder, A. Hain

The Freeze Test Method of Concrete

Summary

The paper deals with the determination of freeze resistance in different laboratories using freeze testing machines with various technical characteristics.

The speed of temperature fall in specimens and their staying in testing chambers at positive temperatures for different periods have been studied.

It is proposed to set more exact requirements to the freeze test methods.

руб. 1.20