

Л.И. ДВОРКИН В.И. СОЛОМАТОВ
В.Н. ВЫРОВОЙ С.М. ЧУДНОВСКИЙ

ЦЕМЕНТНЫЕ БЕТОНЫ

**с минеральными
наполнителями**

*Под редакцией д-ра техн. наук
Л. И. Дворкина*

Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Л. И. Дворкин, В. И. Соломатов, В. Н. Выровой, С. М. Чудновский; Под ред. Л. И. Дворкина.— К. : Будивэльнык, 1991.— 136 с: ил.— ISBN 5-7705-0465-X.

В монографии изложены результаты исследований процессов структурообразования цементных систем, свойств пластифицированных бетонных смесей и бетонов при введении активных минеральных наполнителей. Проанализированы процессы взаимодействия наполнителей и цементной матрицы, модели реологических и структурно-механических свойств наполненных цементных паст, бетонных смесей и бетонов. Приведены новые результаты исследований литых золосо-держащих и мелкозернистых наполненных бетонов. Дан комплекс методов расчета составов наполненных пластифицированных бетонов.

Для научных работников и специалистов промышленности строительных материалов, научно-исследовательских и проектных организаций.

Табл. 40. Ил. 39. Библиогр • 84 назв.

Издание подготовлено за счет средств автора, спонсор — НПО "Цемент".

Редакция литературы по архитектуре, проектированию, строительным материалам и конструкциям.

Зав. редакцией А. А. Петрова

Редактор Т. И. Ширяева

Ц 3306000000-088
М203(04)-91 Заказ.

ISBN 5-7705-0465-X

© Дворкин Л. И., Соломатов В. И.,
Выровой В. Н., Чудновский С. М.,
1991

Одной из важнейших проблем в производстве бетона и железобетонных изделий является всемерная экономия цемента при обеспечении высокого качества конструкций. Технология бетона к настоящему времени располагает широким набором приемов, позволяющих в конкретных условиях снижать удельный расход цемента без ухудшения технических свойств бетона. В последние годы с этой целью предложено в пластифицированных бетонных смесях использовать активные минеральные наполнители. Идея введения в цементные системы дисперсных минеральных наполнителей (микронаполнителей) связана с работами Н. А. Белелюбского, В. Н. Юнга, В. А. Кинда, В. Ф. Журавлева, П. П. Будникова и др. В технологии бетона минеральные наполнители традиционно рассматривались как компоненты, вводимые для предотвращения перерасхода цемента в низкомарочных бетонах. В этом направлении накоплен значительный практический опыт применения добавок — золы-уноса, шлаков, карбонатных материалов, кварцевого песка.

Первоначально наполнители использовались в смешанных вяжущих включением в портландцемент инертных или гидравлически активных компонентов. Использование добавок супер пластификаторов позволило существенно увеличить эффект, достигаемый при введении наполнителей. Высокодисперсные активные минеральные наполнители в пластифицированных цементных системах с пониженным водосодержанием влияют на условия структурообразования и синтеза свойств бетонов. В результате открывается новое направление в технологии бетона, реализующее значительные резервы экономии цемента, повышения прочности, улучшения ряда других свойств бетона.

Совместное введение в цементные системы супер пластификаторов и наполнителей лежит в основе получения и применения вяжущих низкой водопотребности, тонкомолотых многокомпонентных цементов, является одним из условий эффективности, интенсивной раздельной технологии бетонов.

Научной базой для разработки современной технологии наполненных пластифицированных бетонов являются положения физико-химической механики, полиструктурной теории, теорий высококонцентрированных дисперсных систем и композиционных строительных материалов (КСМ).

В монографии приведены результаты исследований комплексного влияния активных минеральных наполнителей на процессы структурообразования цементных систем, формирование свойств бетонных смесей и бетонов. Авторы надеются, что эти исследования будут способствовать активному внедрению технологии наполненных пластифицированных бетонов в производство строительных изделий и конструкций.

При подготовке монографии д-ром техн. наук В. Н. Выровым подготовлена гл. 2. Остальные главы подготовлены совместно докторами техн. наук Л. И. Дворкиным и В. И. Соломатовым, а также С. М. Чудновским. В подготовке п. 4.4 участвовал М. А. Лихтман, п. 6.3 - В. Н. Марчук.

Авторы выражают благодарность д-ру техн. наук И. Б. Удачкину за полезные советы и помощь при подготовке книги к изданию.

Глава 1. НАПОЛНИТЕЛИ - АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ «ЦЕМЕНТ -- НАПОЛНИТЕЛЬ»

К наполнителям относят порошкообразные или волокнистые материалы, применяемые для экономии вяжущих и регулирования физико-технических свойств композиционных материалов, в т. ч. строительных.

Наполнители в цементных системах делятся на активные, способные вступать в химическое взаимодействие с продуктами гидратации цемента, и инертные.

При получении портландцемента, растворов и бетона в качестве наполнителей применяют:

тонкомолотые кварцевые пески, мел, известняки, доломиты; тонкомолотые добавки магнезита, хромита, талька, шамота, соединений бария (для производства жаростойких бетонов);

активные силикатные и алюмосиликатные материалы: золунос, доменные, электротермофосфорные и топливные шлаки, отходы производства ферросплавов, опоку, белитовый шлам, трепел и др.

Формирование структуры цементных КСМ — процесс достаточно сложный. Это результат совместного протекания гидрато- и структурообразования в цементном тесте, т. е. последовательный переход от коагуляционной структуры к образованию пространственного кристаллического каркаса.

Для повышения прочности структуры наполненных цементных бетонов на конечной стадии ее формирования необходимо достижение оптимальной концентрации дисперсной фазы, а при условии оптимальной дисперсности частиц — также предельной упаковки и уплотнения системы.

При затворении наполненных смесей водой частицы наполнителя и цемента в пространственной структурной сетке фиксируются с помощью коагуляционных контактов. Для структур глобулярного типа прочность контактов R зависит от ряда факторов:

$$R = \nu f (F_p; \varphi; S_{уд}^2), \quad (1.1)$$

где ν — постоянная химического взаимодействия; F_p — результирующая сила взаимодействия между частицами; φ — степень наполнения; $S_{уд}$ — удельная поверхность частиц, участвующих во взаимодействии.

Прочность наполненной цементной системы — результат синтеза процессов химического, физико-химического, физико-механического взаимодействия, в которых наполнитель принимает самое активное участие.

Традиционно в цементных композиционных материалах выделяют три уровня: микро-, мезо- и макроуровень.

Микроуровень характеризуется молекулярным взаимодействием продуктов гидратации цемента с наполнителем. Важной особенностью этого процесса является активное участие наполнителя в химических реакциях. Химически активные наполнители смещают направленность реакции в сторону интенсивного выделения продуктов гидратации, связывая последние в нерастворимые соединения. Так, кремнеземистые наполнители, вступая во взаимодействие с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образуют низкоосновные гидросиликаты. Карбонаты кальция и магния взаимодействуют с алюмосодержащими клинкерными минералами, образуя комплексные соединения типа $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3 - 11\text{H}_2\text{O}$. Обнаружена также возможность обменных реакций между карбонатными наполнителями и гидросиликатами кальция.

Достижение максимально возможной дисперсности наполнителей обычно положительно сказывается на его свойствах. Известна уникальная химическая активность пыли-уноса — отходов производства ферросилиция (ОПФ), которая объясняется чрезвычайно высокой дисперсностью — более 20 тыс. $\text{см}^2/\text{г}$ [10].

Обладая высокой удельной поверхностью, наполнители, наряду с прямым химическим взаимодействием, влияют на физико-химические процессы у поверхности раздела фаз. Так, по мере образования конденсационно-кристаллизационной структуры происходит формирование эпитаксиальных контактов между клеящей массой и зёрнами наполнителя. На микроуровне растут эпитаксиальные контакты близкой химической природы при непосредственной достройке кристаллической решетки минералов наполнителя.

В соответствии с учением Гиббса—Фольмера, энергия образования зародышей кристаллов значительно уменьшается при наличии центров кристаллизации, которыми могут служить частицы наполнителя. Вероятность самопроизвольного образования зародышей кристаллов b_k может быть выражена уравнением [18]

$$b_k = e^{\frac{-\Delta W}{kT}}, \quad (1.2)$$

В КОТОРОМ
$$\Delta W = -\frac{4}{3} \pi r^3 (Q\Delta T/T) + 4\pi r^2 \sigma_{т.ж}, \quad (1.3)$$

где ΔW — изменение свободной поверхностной энергии между твердой и жидкой фазами; r — радиус частиц, участвующих в формировании кристаллов; k — постоянная Больцмана; T — температура; Q — скрытая теплота кристаллизации; ΔT — разность температур при переохлаждении; $\sigma_{т.ж}$ — поверхностное натяжение на границе «кристалл — жидкая фаза», t — время.

Уменьшая ΔW за счет энергии поверхностного раздела, наполнитель существенно ускоряет кристаллизацию новообразований. Из уравнения (1.2) следует, что в условиях тепловлажностной обработки наполненные цементные системы дают больший эффект, чем при твердении в нормальных условиях.

Кроме того, уменьшая диспергированием радиус зерен наполнителя и поверхностное натяжение на границе «кристалл — жидкая фаза» за счет электролитов и других ускорителей твердения, можно значительно повысить вероятность зарождения новой фазы. По мере роста кристаллов новообразований происходит заполнение микропор цементного геля. Это явление описано в работе [71], а механизм — в [69, 70]. В результате при оптимальной концентрации и дисперсности наполнителя образуется мелкозернистая структура связующего [44], что благоприятно отражается на технических свойствах искусственного камня. В исследованиях П. П. Будникова, В. П. Колбасова установлено, что при введении наполнителя в систему «портландцемент — вода» скорость твердения и прочность возрастают до тех пор, пока все зерна наполнителя остаются окруженными продуктами гидратации. Для кремнеземистых частиц степень наполнения можно определить по количеству СаО, которое может связать 1 г наполнителя [31, 39]. Степень наполнения, рассчитанная таким образом, колеблется от 5 до 10 % массы цемента.

Наряду с конструктивным, возможно и деструктивное влияние наполнителя. В случае, если параметры наполнения выходят за пределы оптимума, во всем объеме цементного камня или на отдельных его участках, что тоже вероятно, возникают (по А. Ф. Полаку) растягивающие напряжения

$$\Delta R_m = 0,5a\Delta h R_m / (\epsilon_m L), \quad (1.4)$$

где a — степень гидратации твердеющего участка вяжущего; Aft — толщина слоя из нескольких молекул, вклинивающихся в зазор между кристаллами и участвующих в достройке кристалла; R_m — прочность свободного кристалла; ϵ_m — относительная деформация; L — размер кристалла.

Таким образом, при избытке наполнителя с высокой дисперсностью зерен возникают участки самонапряжения, что по мере роста кристаллов может привести к образованию трещин и другим нарушениям однородности микроструктуры. Для снятия таких деструктивных напряжений необходимо включение в состав наполнителя частиц больших размеров, при котором возможно образование эпитаксиальных контактов нового типа, основанных на силах электростатического притяжения и механического защемления.

Мезоуровень характеризуется прежде всего физическим взаимодействием частиц наполнителя как между собой, так и с частицами гидратирующегося цемента. В гидратационных системах на физическом взаимодействии частиц существенно сказываются стесненные условия [23, 65], которые отличаются резким увеличением объемной концентрации твердой фазы и переводом части объемной воды в пленочную. Создание стесненных условий позволяет технологически обоснованно снизить водосодержание бетонной смеси. Применение наполнителей при постоянстве других параметров смеси способствует созданию таких условий на коагуляционной стадии структурообразования.

Имея размер на один — три порядка больше нижнего предела коллоидной дисперсности, частицы наполнителя фиксируются в пространственной сетке силами коагуляционных контактов. При достаточно тонкой прослойке дисперсионной среды они взаимодействуют друг с другом.

Силы сцепления частиц

$$F_c = \frac{2}{3} \pi B r / H^3, \quad (1.5)$$

где B — константа молекулярного взаимодействия; H — расстояние между частицами.

Однако их сближению препятствует поверхностное натяжение цементного теста $F_{ц.т}$, пропорциональное градиенту поверхностного натяжения и радиусу связывающего (цемента) $r_{ц}$;

$$F_{ц.т} = \pi r_{ц} (2\sigma_{т.ж} - \sigma_{т.в}), \quad (1.6)$$

где $\sigma_{т.ж}$, $\sigma_{т.в}$ — поверхностное натяжение на границе твердого тела с дисперсионной средой и вакуумом соответственно.

Особенностью коллоидных растворов является то, что они обладают сравнительно малой кинетической и агрегативной устойчивостью. Агрегативная неустойчивость связана с химическими превращениями в цементной среде при переходе к конденсационно-кристаллизационной структуре и потере пластичности.

Под кинетической устойчивостью [69, 70] понимают свойство частиц удерживаться поверхностными силами во взвешенном состоянии, не оседая под действием силы тяжести. Такая устойчивость обеспечивается, если выполняется условие

$$mg \leq \sum_{i=1}^n F_{c_i}, \quad (1.7)$$

где m — масса зерен наполнителя; n — число контактов; F_{c_i} — i -я сила сцепления.

На рис. 1.1 показано изменение сил при взаимодействии двух частиц наполнителя в цементном тесте. Для того, чтобы частицы попали в поле действия сил F_{c_i} , необходимо выполнение условия $F_{c_i} > F_{ц.т}$ либо чтобы была приложена внешняя сила $F_{вн}$, которая в сумме с силой сцепления F_c оказалась бы больше предельной вязкости теста. С другой стороны, F_c по (1.5) — параметр, зависящий, главным образом, от расстояния H . Среднее расстояние между частицами наполнителя определяется отношением среднего объема матрицы v_m к суммарной площади поверхности частиц:

$$H_{ср} = v_m / (v_n S_{уд}), \quad (1.8)$$

где v_n — объем наполнителя; $S_{уд}$ — удельная поверхность наполнителя.

Если принять для оценки степени наполнения цементно-водной матрицы величину $\phi = v_n / v_m$ и учесть, что для шарообразных частиц $S_{уд} = 3/r$, то

$$H_{ср} = r / (3\phi). \quad (1.9)$$

Подставляя H_{cp} (1.5), получаем значение средней силы сцепления для такого идеального наполнителя.

$$F_{c,cp} = \frac{2}{3} Br/(r/(3\varphi))^3 = 18B\varphi^3/r^2. \quad (1.10)$$

Средняя сила сцепления определяется, главным образом, двумя параметрами: радиусом частиц (или их дисперсностью) и степенью наполнения системы.

Кроме поверхностных сил, в наполненной цементно-водной системе действуют кулоновские силы. На поверхности зерен наполнителя имеется некомпенсированный электрический заряд. При одинаковой природе происхождения заряда он будет одного знака, и, начиная с некоторого расстояния, возникает дополнительная сила электростатического отталкивания F_9 . При различной природе связующего и наполнителя заряды не совпадают, вызывая дополнительную силу электростатического притяжения ($-F_9$), значение которой может быть вычислено по формуле

$$F_9 = q^2/(12rH), \quad (1.11)$$

где q — заряд; r — радиус частиц наполнителя; H — зазор между ними. В случае применения модельного наполнителя

$$F_{9,cp} = q\varphi/(4r^2). \quad (1.12)$$

График зависимости силового фактора от H показывает, что $F_{рез} > 0$ только в диапазоне расстояний $(H_2; H_1)$, а при $F_9 > 0$ в диапазоне $(0; H_1)$.

Без внешнего воздействия частицы наполнителя в указанные диапазоны попасть не в состоянии и, как следствие, максимальная прочность контакта не обеспечивается. Таким внешним воздействием могут служить интенсивные методы уплотнения наполненных систем. Однако они очень трудоемки и энергоемки, поэтому наиболее перспективным следует считать изменение параметров вязкости цементного теста за счет применения пластифицирующих поверхностно-активных добавок, в т. ч. особенно высокоэффективных — суперпластификаторов. Кроме уменьшения $\sigma_{T, \lambda}$, молекулы поверхностно-активных добавок, адсорбируясь на поверхности частиц наполнителя, экранируют их, изменяя или устраняя электростатическое взаимодействие. Реализация этих процессов обуславливает агрегирование частиц наполнителя при переводе связующего в тонкопленочное состояние.

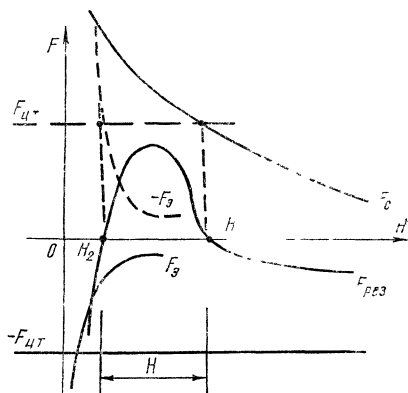


Рис. 1.1. Зависимость сил коагуляционного взаимодействия от расстояния H между частицами наполнителя в цементной матрице.

Переходя к рассмотрению n -го количества зерен наполнителя, следует учитывать, что силы сцепления, аддитивно увеличиваясь в соответствии с ростом числа элементарных контактов при уменьшении до определенных пределов толщины прослойки связующего, вызывают их агрегирование во всем мезообъеме. Этот теоретический вывод подтверждается экспериментально установленным фактом образования ассоциатов наполнителей или кластеров [61, 43].

Нельзя не согласиться с выводами работ [14, 62, 63], что образование кластеров приводит, наряду с улучшением организации структуры, к проявлению внутренних неоднородностей поверхностей раздела за счет концентрации нормальных и тангенциальных напряжений. Поэтому по мере увеличения степени наполнения повышается вероятность преобладания деструктивных процессов структурообразования. При переходе через некоторую критическую (предельную) степень наполнения происходит резкое изменение баланса процессов формирования прочности цементного камня и, как следствие, последняя резко уменьшается. Для предотвращения деструктивных процессов при вытеснении цементной матрицы из единицы объема следует заменить кластеры на минеральные частицы с размерами, равными или превышающими их на порядок. Такими частицами и служат зерна мелкого и крупного заполнителя.

Важно знать критический размер частиц наполнителя $r_{кр}$, который в случае коагуляционного контакта (при $10^{-9} \text{ м} < H < 10^{-7} \text{ м}$) образует кинетические системы. По расчетам Н. Б. Урьева, сделанным для коллоидно-цементных растворов, с учетом электромагнитного запаздывания дисперсионных сил он может находиться по формуле

$$r_{кр} = (4Br_{ц}/(g\rho H_{ср}^3)^{1/2}, \quad (1.13)$$

где ρ — плотность наполнителя.

При изменении зазора между частицами от 10^{-4} до 10^{-7} м и радиусе частиц, с которыми осуществляется контакт, от 10^{-7} до 10^{-4} м, $r_{кр}$ колеблется от $2,05 \cdot 1(\Gamma^4)$ до $0,98 \cdot 1(\Gamma^6)$ м.

Макроуровень характеризуется формированием цементных бетонов на двух подуровнях: 1) наполненное цементное тесто — заполнитель; 2) наполнитель — цементное тесто.

На макроуровне наполнитель должен обеспечить максимальную адгезионную прочность между связующим и заполнителем, максимальную когезионную прочность связующего, минимальную пустотность за счет вытеснения цементного теста в контактную зону и общую пустотность бетона в целом. При этом степень наполнения должна быть такой, чтобы на начальной стадии формирования структуры были обеспечены заданные реологические параметры смеси.

Прочность контактной зоны $R_{к}$ при прочих равных условиях является основным структурным показателем, который определяет прочность бетона в целом. Основным параметром, характеризующим $R_{к}$, принято считать толщину прослойки цементного камня $\delta_{ц,к}$,

формирование которой под влиянием энергетических полей поверхности и химико-минералогического состава заполнителя протекает иначе, чем в объеме. Оптимальная толщина $\delta_{цк}$ определяется из условия обеспечения максимальной объемной концентрации каркаса из частиц заполнителя при одновременном удовлетворении требований к реологическим и прочностным свойствам. Расстояние между смежными элементами жесткого каркаса регулируется, в основном, удельным содержанием цемента в бетоне и водоцементным отношением. В известных опытах Э. Р. Пинуса [46] было показано, что уменьшение межзерновых расстояний в растворах на кварцевом песке с 210 до 30 км позволяет в 1,5...2 раза увеличить твердость цементного камня, связывающего зерна заполнителя. Без наполнителя достичь столь тонкой прослойки цементного камня, близкой к удвоенной ширине контактного слоя, весьма затруднительно, поскольку требуется высокая степень отощения смесей, при которой значительно ухудшаются условия их приготовления и формирования.

По данным [40, 71] условно необходимая для склеивания зерен заполнителя минимальная толщина цементного теста составляет примерно $13 \cdot 10^{-6}$ м.

1.2. АКТИВАЦИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Анализ механизмов контактных взаимодействий в наполненных цементных системах позволяет наметить пути активации наполнителей с целью усиления их адгезии к связующему и повышения структурообразующей роли.

Все контактные системы делятся на равновесные и неравновесные. В равновесных системах химические потенциалы компонентов контактирующих фаз одинаковы, адгезионные связи локализуются на атомах у поверхности каждой фазы, происходит взаимонасыщение свободных валентностей граничных атомов тел (при близости природы и свойств последних), не сопровождающееся разрывом межатомных связей в объеме каждой фазы. В неравновесных системах на границе раздела протекает химическая реакция с частичным разрывом межатомных связей в объеме каждой фазы, образуются промежуточные соединения различных типов, происходит диффузия, растворение одной фазы в другой. При этом первоначальная граница между фазами размывается и часто формируется новая, например, между одной из фаз и слоем промежуточного химического соединения. При выборе наполнителей и определении путей их активации предпочтительно стремиться к образованию химических неравновесных систем с высокой адгезионной прочностью.

Создание достаточно прочных адгезионных контактов в системе «цемент — наполнитель» возможно лишь в том случае, если поверхностная энергия наполнителя значительно выше, чем цемента. Этот вывод базируется на термодинамической концепции адгезии [9], в соответствии с которой основная роль в формировании адгезионной прочности отводится соотношению значений поверхности

ной энергии адгезива $W_{ад}$ и субстрата $W_{суб}$. При этом обязательным является условие

$$W_{ад} < W_{суб}. \quad (1.14)$$

Определение поверхностной энергии твердых тел затруднительно. Для жидкостей эквивалентом понятия поверхностной энергии служит поверхностное натяжение, определяемое хорошо разработанными экспериментальными методами. О значении ее для твердых тел можно судить косвенно — с помощью ряда расчетных методов или измерения некоторых механических характеристик. Например, для оценки поверхностной энергии минералов распространены методы шлифования, сверления, царапания, затухающих колебаний. Применяют также методы, основанные на определении энергии разрушения, в основу которых положена теория Гриффитса.

Для оценки изменения поверхностной энергии при активами порошкообразных наполнителей интерес представляют методы, основанные на изучении смачивания в системе «твердое тело — жидкость», в частности, метод определения критического поверхностного натяжения σ_k (метод Зисмана), который предполагает экспериментальное определение косинуса угла смачивания твердого тела θ в зависимости от поверхностного натяжения жидкости σ_k . Определяют несколько значений σ_k с использованием различных смачивающих жидкостей и строят графическую, обычно линейную, зависимость $\cos \theta = f(\sigma_k)$. При ее экстраполяции при $\cos \theta = 1$ можно найти условный эквивалент поверхностной энергии твердого тела, основываясь на равенстве Юнга,

$$W_T = \sigma_{тж} + \sigma_{ж} \cos \theta. \quad (1.16)$$

При $\theta \rightarrow 0$

$$W_T = \lim_{\theta \rightarrow 0} \sigma_{ж} \cos \theta + \lim_{\theta \rightarrow 0} \sigma_{тж}, \quad (1.16)$$

где W_T — поверхностная энергия твердого тела; $\sigma_{ж}$ — поверхностное натяжение смачивающей жидкости; $\sigma_{т.ж}$ — межфазное поверхностное натяжение на границе «твердое тело — жидкость».

Предполагая $\lim_{\theta \rightarrow 0} \sigma_{т.ж} \rightarrow 0$, можно допустить, что

$$W_T = \sigma_k = \lim_{\theta \rightarrow 0} \sigma_{ж} \cos \theta. \quad (1.17)$$

Допущение о равенстве межфазовой поверхностной энергии нулю при $\theta \rightarrow 0$ не всегда, однако, является достаточно строгим, что может привести к искажению получаемой поверхностной характеристики W_T .

Рассмотренный выше метод Зисмана успешно применяется для оценки поверхностной энергии полимеров, использование его возможно и при исследовании твердых неорганических тел. Неорганические материалы характеризуются значительно более высокой поверхностной энергией, чем органические.

Интервал значений поверхностной энергии у разных материалов весьма широк: от $0,072 \text{ Дж/м}^2$ у воды при нормальной температуре до $1...2 \text{ Дж/м}^2$ у таких материалов, как алмаз или карбид кремния.

Пути физико-химической активации наполнителей в значительной мере вытекают из уравнения Дюпре — Юнга, учитывающего дополнительно влияние адсорбции паров и структурирующего эффекта твердой поверхности,

$$W_{ад} = W_{\tau} - W_{\tau}^* (m + \cos \theta), \quad (1.18)$$

где $W_{ад}$ — работа адгезии; W_{τ}^* — свободная поверхностная энергия твердого тела в атмосфере паров или газов;

$m = \sigma'_{ж}/\sigma'_{ж} > 1$ ($\sigma'_{ж}$ — поверхностное натяжение жидкости, ориентированной под влиянием силового поля твердой поверхности).

Поверхностная энергия является составной частью полной энергии твердого тела, которая определяется суммарным эффектом энергии колебания атомов, кинетической энергии хаотического поступательного и вращательного движения микрочастиц (молекул, атомов, ионов, свободных электронов и др.), потенциальной энергии взаимодействия этих частиц, энергии электронных оболочек атомов и ионов, внутриядерной энергии, энергии электромагнитного излучения.

В соответствии с уравнением Гиббса — Гельмгольца [18], свободная удельная поверхностная энергия определяется из уравнения

$$U = \sigma - T \partial \sigma / \partial T, \quad (1.19)$$

где U — полная поверхностная энергия; $T \partial \sigma / \partial T$ — теплота образования единицы поверхности.

Для кристаллических твердых тел удельная поверхностная энергия зависит от прочности решетки, а также от свойств среды, окружающей тело. Эффективным свойством активации наполнителей за счет увеличения поверхностной энергии является механо-химическая обработка. Увеличение поверхностной энергии вызывается, прежде всего, разрывом межатомных связей структуры. Это имеет место при дроблении, помоле, истирании твердых тел. Новые свежесформированные поверхности имеют значительно более высокие значения поверхностной энергии, что обуславливает их более высокую адгезионную активность. Особое энергетическое состояние новых поверхностей измельченных минеральных материалов — кварца, известняка, магнезита, гипса и др. можно объяснить образованием большого количества ненасыщенных валентных связей. Так, при измельчении кристаллов кварца в результате разрыва значительного количества связей Si — O на поверхности зерен образуются ионы Si^{4+} , O^{2-} [32].

Определенный вклад в повышение активности кварцевого наполнителя при измельчении дает также его поверхностная аморфизация. Толщина поверхностного аморфизованного слоя измельченного кварца достигает 150...400 Å. При измельчении карбонатных материалов происходит глубокое нарушение их кристаллической структуры вплоть до частичной диссоциации с выделением CO_2 .

Механические процессы при измельчении минеральных и органических материалов вызывают, наряду с увеличением их поверх-

ностной энергии, рост изобарного потенциала порошков и, соответственно, их химическую активность, что также способствует высокой адгезионной прочности при контакте их со связующими. Следует, однако, учитывать склонность молотых порошков к быстрому дезактивированию на воздухе в результате высокой адсорбционной способности и взаимной компенсации образованных зарядов. Время существования в воздушной среде радикалов, возникающих при механо-химической обработке, составляет всего $10^{-3} \dots 10^{-6}$ с [9]. Адсорбция свежемолотыми порошками паров влаги и углекислого газа из воздуха и насыщение некомпенсированных молекулярных сил приводит не только к «старению» поверхности наполнителей, но и служит дополнительным препятствием образованию надежных адгезионных контактов. В связи с этим механо-химическая активация наполнителей эффективна при создании на их зернах первичного контактного слоя структурированного связующего непосредственно в процессе измельчения. Положительный опыт такой активации минеральных порошков накоплен в технологии асфальтовых бетонов. Известно, что рост прочности полимерных композитов также достигается при механической обработке поверхности полимерного наполнителя в присутствии адгезива или мономера.

Активации адгезионной способности наполнителей за счет увеличения их свободной поверхностной энергии можно достичь воздействием электрического и магнитного полей, ультразвуковой обработкой, с помощью ионизирующих излучений.

Под действием внешнего электрического поля молекулы и ионы, слагающие твердое тело, поляризуются. Различают три механизма поляризуемости: электронный, ионный, ориентационный. Суммарная поляризуемость может быть найдена из условия аддитивности:

$$\alpha = \alpha_э + \alpha_н + \alpha_{ор}. \quad (1.20)$$

Для ионных кристаллических тел характерна электронная и ионная поляризация, неполярных веществ — только электронная.

Электронная (атомная) поляризуемость $\alpha_э$ представляет сумму поляризуемости всех электронов атома:

$$\alpha_э = e^2/m \sum_{i=1}^n \omega_i^{-2} \quad (1.21)$$

где e — заряд электрона; m — масса частицы; ω_i — собственная частота колебания i -го электрона.

Ионная поляризуемость $\alpha_н$ является функцией межатомного расстояния r_0 и потенциала отталкивания n :

$$\alpha_н = r_0^3/(n - 1). \quad (1.22)$$

Ориентационная поляризуемость $\alpha_{ор}$ является функцией диполя p_0 и температуры T :

$$\alpha_{ор} = p_0^2/(3KT). \quad (1.23)$$

Общая поляризуемость α может быть представлена в виде

$$\alpha = e^2/m \sum_{i=1}^n \omega_i^{-2} + r_0^3/(n-1) + p_0^2/(3KT). \quad (1.24)$$

Вследствие определенного смещения частиц под действием электрического поля образуются диполи. Дипольный момент

$$\mu = \alpha E, \quad (1.25)$$

где E — напряженность электрического поля.

Энергия взаимодействия двух индуцированных дипольных молекул

$$U_{\text{ин}} = -(\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2)/r^6. \quad \text{И.26}$$

Приобретение частицами заряда в электрическом поле может быть осуществлено тремя путями: контактной зарядкой на электроде; объемной зарядкой во взвешенном состоянии с помощью коронного разряда, трибозарядкой частиц, т. е. приобретением ими заряда за счет трения или разрушения агломерата.

Трибозарядка частиц происходит, например, в процессе измельчения и возникает как результат флуктуации ионов при дроблении. Наряду с механо-химическими процессами, она играет определенную роль в процессах активации минеральных веществ.

При *контактной* передаче от заряженного тела частицы, не проводящие электрический ток, приобретают заряд

$$q = N_e/\pi \sqrt{S_e/\pi} \varphi, \quad (1.27)$$

где N_e — число контактов частицы с заряженным телом; S_e — площадь контактной поверхности; φ — потенциал заряжающего тела.

Основным источником *объемной зарядки*, при которой происходит ионизация частиц между электродами за счет оседания электронов, является коронный разряд. Он может осуществляться в газе при резко неоднородном электрическом поле с помощью электродов в виде коаксиальных цилиндров, системы проводов или игл над плоскостью и т. д. Коронный разряд происходит при определенной критической напряженности поля $E_{\text{кр}}$. Ее можно рассчитать, например, для системы электродов типа коаксиальных цилиндров по формуле

$$E_{\text{кр}} = U'_{0\text{max}}/r_{\text{вн}} \ln r_{\text{внеш}}/r_{\text{вн}}, \quad (1.28)$$

где $U'_{0\text{max}}$ — напряжение начала зажигания короны на электроде с малым радиусом закругления $r_{\text{вн}}$; $r_{\text{внеш}}/r_{\text{вн}}$ — отношение радиусов внешнего и внутреннего цилиндров.

Для сферических частиц с радиусом больше 1 мкм заряд частиц в поле коронного разряда

$$q = \left(1 + 2 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right) \bar{E}_{\text{кр}} r^2 \frac{\pi n e b_i t}{1 + \pi n e b_i t}, \quad (1.29)$$

где ε — абсолютная диэлектрическая постоянная среды; $\bar{E}_{\text{кр}}$ —

вектор напряженности электрического поля; n — концентрация ионов вблизи частицы ($1,7 \cdot 10^8$ ионов в 1 см^3); e — элементарный заряд ($2,77 \cdot 10^{-10}$ Кл/см); b_i — подвижность ионов; t — время пребывания частиц в зоне коронного разряда, с.

Сила, действующая на частицу в электрическом поле, пропорциональна произведению ее заряда и напряженности поля.

При активации наполнителей в электрическом поле в присутствии связующего сила адгезии

$$F = q^2 / (12rH), \quad (1.30)$$

где r — радиус частицы; H — зазор между частицами и подложкой.

Положительному влиянию электрического поля на адгезионную прочность способствует уменьшение угла смачивания под воздействием электрического заряда, удаление следов влаги и воздуха с поверхности подложки, существенное ускорение скорости пропитки при использовании пористых материалов [9].

Из уравнения (1.14) очевидно, что для достижения высокой адгезионной прочности важно обеспечить необходимую смачиваемость наполнителя связующим.

Смачивание термодинамически возможно при условии

$$\sigma_T > \sigma_{T.ж}. \quad (1.31)$$

Эффективным путем уменьшения межфазной поверхностной энергии является обработка наполнителей поверхностно-активным веществом (ПАВ).

Уменьшение межфазной поверхностной энергии при создании адсорбционно-активной среды определяется уравнением [35]

$$\Delta W_{T.ж} = KT \int_0^c n_s(c) d \ln c, \quad (1.32)$$

где $\Delta W_{T.ж}$ — разность межфазной поверхностной энергии без ПАВ и в присутствии ПАВ с концентрацией c ; n_s — адсорбция, определяемая числом молекул ПАВ, адсорбированных на 1 см^2 поверхности раздела фаз; K — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура, °К.

Одним из основных параметров ПАВ по П. А. Ребиндеру может служить соотношение λ , характеризующее гидрофильно-лиофильный баланс:

$$\lambda = (b + \varphi_1 n_{CH_2}) / \alpha', \quad (1.33)$$

где $b + \varphi_1 n_{CH_2}$ — сродство неполярной части молекулы или иона ПАВ к углеводородной среде (n_{CH_2} — число звеньев CH_2); α' — сродство полярной группы к воде.

При выборе ПАВ должна учитываться химическая природа как наполнителя, так и связующего. В частности, если наполнителями служат соли щелочноземельных металлов (карбонаты, силикаты и алюмосиликаты кальция и магния,) для цементных и других систем с гидрофильным связующим целесообразно применение анионоактивных ПАВ.

Необходимым условием эффективности ПАВ является их способность к хемосорбционному взаимодействию с поверхностью частиц наполнителя. В общем случае для минеральных наполнителей кислотного характера наиболее эффективными являются ПАВ катионоактивного типа, а основного — анионоактивные.

Влияние адсорбционно-активной среды на значение AW растет с повышением дисперсности наполнителя и его концентрации, что связано с увеличением межфазной поверхности и, соответственно, с избыточной поверхностной энергией.

Минимальное значение поверхностной энергии на межфазной поверхности раздела достигается при условии близости молекулярной природы связующего и наполнителя. В соответствии с правилом Ребиндера $\sigma_{т.ж}$ тем ниже, чем меньше различие в полярности твердого тела и жидкости. Повышение химического сродства наполнителя к связующему может быть достигнуто модификацией его поверхности прививкой активных функциональных групп. Этот способ нашел применение для активации адгезионного взаимодействия полимеров, представляется перспективным и для неорганических наполнителей. Например, поверхность кварцевого песка, силикагеля в полимерных композитах часто модифицируют, используя их способность к реакции с различными силанами и силоксанами [32].

В результате этой реакции происходит прививка к поверхности кремнеземистых наполнителей органосилоксановых групп, становится возможным химическое взаимодействие кремнезема с полимерным связующим. Применение таких модифицированных кремнеземом наполнителей каучуков приводит к резкому улучшению физико-механических свойств полимерных композитов.

Улучшение смачиваемости наполнителей и, как следствие, снижение межфазной поверхностной энергии возможно в ряде случаев и другими способами модификации их поверхности: оксидированием, галогенированием, фосфатированием и др.

Применительно к минеральным материалам для очистки и химической активации поверхности предложена термическая обработка в огневой установке при температуре 800°C и более, сопровождающаяся разложением вредных примесей и образованием активной алюмосиликатной стеклофазы. В результате такой обработки в ряде случаев создаются условия для образования прочных химических связей между наполнителем и связующим, усиливается структурирующая роль наполнителя.

Одним из путей активации наполнителей является создание оптимального рельефа его поверхности. Увеличение шероховатости наполнителя не только способствует механическому заклиниванию связующего, но и повышает таким образом площадь поверхности контакта. Увеличение адгезионной прочности в этом случае идет и за счет улучшения условий смачивания. В соответствии с соотношением Вентцеля—Дерягина угол смачивания на реальной твердой поверхности θ' зависит от коэффициента шероховатости k — отношения истинной площади поверхности к кажущейся:

$$\cos \theta' = k \cos \theta. \quad (1.34)$$

Смачивающая жидкость растекается по твердой поверхности при условии

$$k \cos \theta > 1. \quad (1.35)$$

Благоприятное влияние развитого рельефа поверхности наполнителя на смачивание проявляется для лиофильных поверхностей, т. е. когда $\theta < 90^\circ$; для лиофобных поверхностей при $\theta > 90^\circ$ эффект шероховатости будет, очевидно, противоположным.

Форма частиц и рельеф их поверхности зависит от типа помольных агрегатов и природы материалов. Так, при грубом измельчении песка в вибромельнице крупные зерна получают округленными, а мелкие — более угловатыми. При измельчении в шаровой мельнице до размера частиц 0,15...0,6 мм преобладают круглые зерна. Дезинтеграторный помол преимущественно дает угловатые зерна песка.

Создание развитого микрорельефа и одновременно очистка поверхности наполнителей достигается при травлении его поверхности химическими реактивами и, в частности, кислотными или щелочными растворами [14]. Перспективной в этом плане является ультразвуковая обработка, при которой на материалы воздействует интенсивная кавитационная эрозия.

Наряду с путями активации адгезионного взаимодействия наполнителей со связующим, несомненный интерес представляют и способы активации наполнителей с целью интенсификации эпитаксиальной кристаллизации связующего. Отмечено, например, применительно к цементным системам [74, 40], что наполнители являются более предпочтительными подложками для образования зародышей гидратных новообразований, чем частицы исходного цемента. Двухмерные зародыши гидратов прочно фиксируются на поверхности наполнителя и интенсифицируют организованный рост структуры цементного камня в направлении, перпендикулярном поверхности частиц наполнителя [71]. Зародыши кристаллов новообразований, образуемые на частицах исходного цемента, в результате их растворения смываются водой и оказываются в ней во взвешенном состоянии, что способствует организации случайной, неорганизованной структуры цементного камня.

Эффективность наполнителей как подложек направленного кристаллообразования увеличивается по мере повышения их дисперсности [71], кристаллохимической близости к связующему, введения активирующих химических присадок. Такими активаторами, в частности, могут служить преимущественно соли — сульфаты, фосфаты, фториды кальция и вещества, содержащие элементы высоких степеней окисления [56].

Глава 2. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НАПОЛНЕННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ КСМ

2.1. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

При анализе контактных взаимодействий частиц в структуре наполненных цементных растворов и бетонов как высококонцентрированных *дисперсных* систем примем следующие *ограничения*: частицы дисперсной фазы представляют собой сферы известного диаметра; концентрация системы такова, что между расположенными рядом частицами возникает сила притяжения; сила связи между частицами больше силы тяжести частиц и не позволяет им участвовать в броуновском движении; в системе присутствуют «структурообразующие» частицы, отличающиеся от остальных массой, силой сцепления, размером и кривизной поверхности.

Свойства цементных растворов и бетонов в значительной степени определяются свойствами сухого цементного порошка. От их же свойств зависят технологические и физико-технические характеристики КСМ.

Важнейшее качество порошков — сцепление частиц — оценивают по их структурно-механическим характеристикам [26]: прочности на разрыв или аутогезии P_a ; структурной прочности P_c ; углу естественного откоса α ; насыпной плотности ρ_n ; размеру частиц d_i ; удельной поверхности $S_{уд}$. В наших опытах эти показатели определялись по методам, предложенным в [26].

Структурно-механические характеристики определяли для порошков следующих видов: бездобавочного цемента Ольшанского и Рыбницкого цементных заводов, кварцевого песка, молотого известняка, кремнегеля, гипса, извести, молотого металлургического шлака, золы-уноса Ладыжинской ГРЭС, молотых отходов литейного производства — горелой земли и шлака. Аутогезию определяли как для чистых порошков каждого вида, так и для смеси порошков различных видов. При исследовании влияния дисперсности порошков на их аутогезию производили рассев на фракции менее 80, 80...200 и 200...314 мкм.

Опыты показали, что сцепление порошков зависит от их вида и дисперсности.

Наибольшей аутогезией обладают частицы цемента, что может быть связано с их поверхностным натяжением σ , определяемым по методике [26]. Проведенные опыты подтвердили связь между аутогезией порошков определенной дисперсности и значением поверхностного натяжения.

Известно, что сила сцепления смеси двух порошков P_a связана со сцеплениями *видов* порошка P_1 и P_2 , составляющих смесь, зависимостью $P_a = \sqrt{P_1 P_2}$ [4], которая справедлива для смесей с примерно одинаковыми размерами частиц. В этих случаях наблюдается

снижение аутогезии смеси по мере увеличения содержания частиц с меньшей силой сцепления. Общая зависимость снижения P_a сохраняется для порошков различного вида. Вид порошков оказывает влияние на количественное значение аутогезии. Так, максимальной аутогезией обладают смеси, составленные из цемента и известняка, минимальной аутогезией — смеси кварцевого песка. При условии равномерного распределения частиц одной фракции между частицами другой вероятная поверхность разрушения пройдет по контактам между частицами с наименьшим сцеплением. С другой стороны аутогезия смеси порошков определяется по законам смеси. Можно записать, что аутогезия смеси P_a зависит от значений аутогезии образующих ее порошков и их содержания в смеси φ_1 и φ_2 :

$$P_a = P_{A_1} \varphi_1 + P_{A_2} \varphi_2 \quad (2.1)$$

В табл. 2.1 приведены результаты определения аутогезии смеси.

2.1. Влияние количества и дисперсности кварцевого наполнителя на сцепление порошков цемента, Па

Количество наполнителя, % по массе	Дисперсность кварцевого наполнителя		
	$d_H^{(1)}$	$d_H^{(2)}$	$d_H^{(3)}$
20	22,3/22,5	21,3/18,6	19,6/21,0
40	20,4/21,4	18,6/19,0	15,1/16,3
60	17,7/22,0	16,1/17,0	10,9/16,0
80	17,1/17,0	13,5/16,2	6,7/8,1

Примечание. В числителе — значение P_a , определенное по формуле (2.1), в знаменателе — экспериментальный результат (средний из 9-ти измерений)

Предложенная зависимость (2.1) справедлива для смесей порошков, состоящих из частиц примерно одинакового размера.

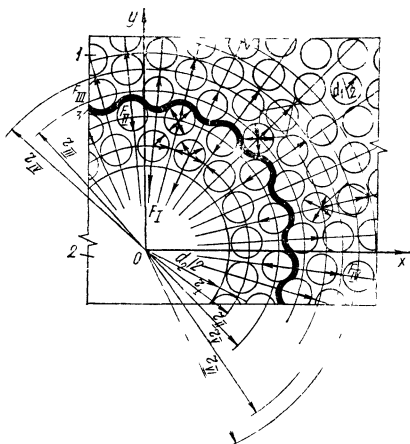
В случае значительного перепада размеров контактирующих частиц ($d_2/d_1 > 3$) аутогезия смешиваемых порошков изменяется на аутогезию смеси. Подобное изменение аутогезии смешанных порошков, когда этот показатель смеси выше показателей составляющих, связано, по нашему мнению, с качественно иными контактными взаимодействиями частиц.

Рассмотрим систему смешанных частиц, в которых 80 % объема занимают частицы мелкой фракции и 20 — крупной фракции. При этом соотношение размеров крупных частиц к мелким находится в пределах $d_2/d_1 = 5$. Будем исходить из предположения, что частицы равномерно распределены в объеме. Тогда расстояние между крупными частицами при $d_1 = 50$ мкм, а $d_2 = 250$ мкм составляет 66,7 мкм, или $2,67 d_2$.

Если смесь образована из частиц одного вида, поверхностное натяжение их на границе раздела с воздухом одинаковое. Рассмотрим фрагмент системы, включающей крупную частицу 2, окруженную мелкими 1 (рис. 2.1). В рассматриваемых смесях более вероятен контакт между разновеликими частицами, так как сила сцепления между ними больше силы сцепления частиц одного размера.

Рис. 2.1. Формирование поверхности разрушения в полидисперсных порошках:

1, 2 — частицы размером d_1 и d_2 ; 3 — поверхность разрушения; $r_I \dots r_{VI}$ — расстояние до I...VI слоя адсорбированных частиц; F_I — сила сцепления частиц d_1 и d_2 ; F_{II} , F_{III} , F_{IV} — равнодействующая сил взаимодействия между частицами 1.



Примем за единицу силу сцепления между мелкими частицами F_{III} . Тогда сила сцепления между разновеликими частицами в рассматриваемой системе $F_I = 41,7 F_{III}$. Под действием этой силы мелкие частицы плотно улягутся на поверхности крупной, и система частиц образует структурный агрегат — *кластер*.

Рассмотрим максимальную упаковку мелких частиц вокруг крупной. На каждую частицу ряда II в плоскости $x o$ у действует система сил. Равнодействующая возможных перемещений частиц и вектор силы сцепления в относительных величинах показывает, что частицы в рядах I—II притягиваются к центру структурного агрегата, или к «структурообразующей» частице, и формируют кластерную структуру, состоящую из системы многих частиц. Образование подобных структурных агрегатов ведет к изменению поверхности разрушения дисперсной системы. Граница разрушения пройдет по поверхностям раздела между структурными агрегатами, что увеличивает площадь разрушения. Поэтому, с учетом методики проведения опытов, наблюдается увеличение P_a до 30 % при добавлении к мелким частицам до 20 % крупных.

Изменение количества крупных частиц от 20 до 80 % практически не изменяет значение аутогезии. Поверхность разрушения таких дисперсных систем происходит по межкластерным поверхностям раздела, на границах которых наблюдается максимальное разупорядочение.

Резкое снижение аутогезии наблюдается при увеличении количества крупных частиц в системе от 80 до 100 %. В случае системы, состоящей только из крупных частиц, при разрыве нарушаются контакты между одинаковыми по размеру частицами.

При содержании мелких частиц более 5 % по объему в непосредственном контакте находятся частицы по схеме «крупная частица — мелкая — крупная». Значение аутогезии в этом случае резко возрастает и определяется ориентацией контактов по отношению к действию разрушающего напряжения. Увеличение содержания мелких частиц от 5 до 20 % практически не изменяет условия контактирования — происходит заполнение межзернового пространства и повышение насыпной плотности системы.

По результатам опытов, проведенных на фракционированных кварцевых порошках, построены диаграммы типа «состав — свойства» [74], анализ которых позволил установить, что при соотношении размеров частиц в системе $d_2/d_1 > 3$ изменение насыпной плотности смеси происходит неаддитивно содержанию фракций. Опыты, проведенные на модельных системах при соотношении размеров мелких и крупных частиц, равном 0,156, и попадании их в узлы межзернового пространства показали, что максимальная плотность может быть достигнута только в случае размеров мелких частиц более 500 мкм. При размерах мелких частиц до 500 мкм и их объемном содержании до 10 % происходит снижение насыпной плотности. Это связано с преобладанием силы сцепления между частицами над силой тяжести. В таких условиях частицы не могут занять «свободные» объемы под действием гравитационного поля. Они входят в энергетически выгодный контакт с крупными частицами, что ведет к изменению плотности системы. Поэтому рациональная упаковка частиц в случае $F_c > mg$ осуществляется путем межчастичных контактных взаимодействий, и при решении задач оптимизации фракционного состава дисперсных смесей необходимо учитывать не только их распределение согласно принятым способам упаковки, но и условия образования энергетически выгодных контактов между частицами. Таким образом, подбор смесей порошков должен производиться с обязательным учетом соотношения сил сцепления частиц и их массы.

Для дисперсных систем, составленных из порошков различных видов, аутогезионная прочность зависит от количественного соотношения видов порошка и их фракций. При практически постоянном размере зерен вяжущего аутогезионная прочность смешанных вяжущих зависит от объемного содержания каждого вида наполнителя и его дисперсности. Изменение последней при фиксированной объемной концентрации наполнителя позволяет управлять структурно-механическими характеристиками порошков цемента в широких пределах. Для получения заданных параметров порошков смешанных вяжущих можно применять различные по виду, количеству и дисперсности минеральные наполнители.

Структурно-механические характеристики смешанных вяжущих определяют условия транспортирования и хранения цементов, образование в них структурных агрегатов, их размер и устойчивость в условиях механических нагрузок, условия смешивания и гомогенизации смеси «цемент — вода» и «цементное тесто — мелкий и крупный наполнитель».

2.2. УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЕМ РАЗМЕРОВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Введение наполнителей, которые можно представить как частицы дисперсной фазы с иными значениями поверхностного натяжения, чем у структурных элементов связующего (СЭС), изменяет энергетическое состояние дисперсной системы. Можно выделить

два характерных случая влияния наполнителей на общую организацию структуры дисперсной системы: 1) $F_n \geq F_s$; 2) $F_n < F_s$, где F_n — поверхностная активность частиц наполнителя; F_s — поверхностная активность СЭС. В первом случае частицы наполнителя следует рассматривать как структурообразующие центры. Выделим достаточный объем дисперсной системы, где в качестве структурообразующих частиц выступают наполнители, размер которых удовлетворяет соотношению $d_n/d_s = 10$, объемное содержание — 20, 40 и 60 %.

Рассмотрим систему сил, действующих на СЭС в каждом адсорбированном слое (см. рис. 2.1). Максимальной упаковкой характеризуется первый адсорбированный слой. Это связано с тем, что энергия связи мелких частиц с крупной выше, чем мелких частиц друг с другом. Поэтому каждая мелкая частица стремится войти в контакт с крупной. Результирующая сила направлена к центру тяжести структурообразующей. Примем, что $\sigma_{т.т} > \sigma_{т.ж}$, т. е. частицы вступают в непосредственный контакт. Результирующая сила направлена к центру тяжести образующегося структурного агрегата.

В случае полного контакта между частицами плотность их упаковки, которую можно выразить через отношение площадей поверхности частиц и площади, на которой они размещены ($S_u/S_0 = c_i$), уменьшается. Так, для первого слоя $c_1 = 0,5$, в то время, как для второго адсорбированного слоя $c_2 = 0,4$. Отношение c_1/c_2 показывает количественную меру разуплотнения адсорбированных частиц (табл. 2.2).

2.2. Влияние объемного содержания структурообразующих частиц на сцепление и меру разуплотнения СЭС в системе

Объемное содержание жакет структурообразующих частиц, % при $d_n/d_s = 10$	№ адсорбированного слоя СЭС	Сила сцепления F_c относительных единиц	Мера разуплотнения c_i	Объемное содержание структурообразующих частиц, % при $d_n/d_s = 10$	№ адсорбированного СЭС	Сила сцепления F_c относительных единиц	Мера разуплотнения c_i
20	1	1,1	0,5	40	1	1,1	0,5
	2	0,94	0,4		2	0,94	0,4
	3	0,87	0,38		3	0,67	0,38
	4	0,65	0,33		60	1	1,4
40					2	0,94	0,4
					3	0,56	0,38

Изменением концентрации СЭС в различных адсорбированных слоях на поверхности частиц наполнителя при условии $F_n > F_s$ и $d_n/d_s > 1$ можно объяснить известный факт различной степени гидратации цементных минералов на границе с поверхностью твердого тела и в периферийных слоях. Более равномерная структура образуется при $d_n/d_s = 1$. В этом случае организация структуры происходит аналогично ненаполненным цементам с той разницей, что в качестве структурообразующей частицы выступают зерна наполнителя. При объемной концентрации таких частиц до 20 %

расстояние между ними составляет $\sim 2d_3$, т. е. практически каждая частица наполнителя образует смешанный кластер К-1. В силу того, что наполнитель не изменяет свой объем в процессе гидратации цементов, логично предположить снижение объемных деформаций смешанного кластера по сравнению с объемными деформациями кластера К-1, образованного СЭС. Уменьшение объема произойдет на ΔV_i СЭС. Это приведет к снижению усадочных деформаций за счет уменьшения объема системы «твердое — жидкость», снижения прироста объемов твердой фазы при гидратообразовании и, в итоге, к уменьшению ширины раскрытия межкластерной поверхности раздела (ПР). Критический объем смешанного кластера увеличится, что вызовет снижение площади внутренних ПР наполненной микроструктуры КСМ.

Уменьшение размеров частиц наполнителя до $d_n/d_3 < 1$ практически не изменит механизм образования кластерных структур. В качестве объединяющей выступит зерно СЭС, на которое в первую очередь осядут активные частицы наполнителя, так как $F_n \geq F_3$. Возможно несколько ситуаций организации структур на уровне «наполнитель — СЭС».

В силу принятого допущения $F_n > F_3$, частицы наполнителя могут при адсорбции на СЭС раздвигать их на размер своего диаметра d_n . Начальная аутогезия такой дисперсной системы увеличится при объемном содержании наполнителя не более 10 %. Для таких ситуаций целесообразно размещение частиц наполнителя в межзерновом пространстве СЭС. В этом случае частицы представляют собой активный центр, куда происходит сток материала СЭС. Это ведет к повышению степени гидратации и к упорядочению контактов между частицами.

Для подтверждения полученных результатов проводили опыты по активации кварцевого песка цементным тестом. Цементное тесто с В/Ц = 0,35 в количестве 5 % массы песка загружали в шаровую мельницу и производили совместный помол до значения удельной поверхности 50, 100, 200 и 300 м²/кг. После помола до заданной дисперсности активированный наполнитель вводили в состав цемента (на основе клинкера Ольшанского цементного завода) с $S_u = 300$ м²/кг. Из смешанного вяжущего готовили образцы размером 16 X 4 x 4 см с В/Ц = 0,24, испытания которых проводили на 28 сут нормального твердения. Опыты показали, что с увеличением дисперсности активированного наполнителя при его содержании 15 % по массе прочность бетона при сжатии $R_{сж}$ увеличивается от 58 до 69 МПа. При применении обычного кварцевого песка оптимальное соотношение между размерами наполнителя и СЭС находится в пределах $d_n/d_3 = 5...10$. Прочность при сжатии увеличивается до 12 %.

Можно сделать вывод, что при $F_n > F_3$ оптимальными являются размеры частиц наполнителя, обеспечивающие соотношение $d_n/d_3 = 1$. Дальнейшее увеличение крупности частиц активного наполнителя ($d_n/d_3 > 1$) ведет к разупорядочению и разуплотнению дисперсной системы, ее поврежденности внутренними ПР и сниже-

нию механических характеристик затвердевшей микроструктуры КСМ

При $F_n < F_s$ в качестве структурообразующих центров выступают СЭС. Происходит упорядочение структуры СЭС и образование кластеров К-1. В случае $d_n/d_s = 1$ частицы наполнителя препятствуют контактному взаимодействию и ведут к разупорядочению периодически организуемой структуры.

Увеличение крупности частиц наполнителя до $d_n/d_s = 3$ позволяет на правах самостоятельных элементов взаимодействовать с агрегатами К-1 с образованием новой структурной неоднородности — смешанного кластера К-2.

Анализ влияния размера частиц наполнителя на механические свойства затвердевших цементных композиций показал, что максимальной прочностью обладают образцы, содержащие частицы наполнителя, размеры которых удовлетворяют условию $d_n/d_s = 5...10$. Такие частицы способны взаимодействовать с кластерами К-2 и образовывать смешанные агрегаты.

В смешанных кластерных структурах наполнителя являются периферийными зонами агрегатов, что изменяет структуру кластеров по сравнению с кластерами, организованными при условии $F_n \geq F_s$, когда частицы наполнителя являются структурообразующими. Введение наполнителя в кластеры вызывает снижение их объемных деформаций, общей протяженности внутренних ПР и изменение физико-технических свойств готовых материалов.

Для подтверждения участия наполнителей в формировании структуры и механических свойств КСМ на уровне структурной неоднородности был проведен эксперимент, где в качестве объекта исследования принят гипс. Это связано с тем, что твердение гипсовых вяжущих идет значительно быстрее, чем цемента. Гипс представляет собой также более однородный, по сравнению с цементом, материал и удовлетворяют условию $F_n < F_s$ (опыты, проведенные с порошками гипса и молотого кварцевого песка одинаковых дисперсностей, показали, что P_a^r в 1,6 раза превышает аутогезию песка). В опытах использовали гипс марки Г 10 со средним размером частиц $d_3 = 2 \cdot 10^{-5}$ м и расseyяный по фракции речной кварцевый песок со средним размером частиц $d_1 = 2 \cdot 10^{-5}$ м, $d_2 = 6 \cdot 10^{-5}$ м, $d_3 = 16 \cdot 10^{-5}$ м, $d_4 = 20 \cdot 10^{-5}$ м. Количество кварцевого наполнителя составляло 10, 20, 30 и 40 % по массе. Опыт проводили на смесях равных подвижностей с расплывом конуса РК = 18 см по Сутгарду. Контролировали изменение соотношения В/Г при введении наполнителя, кинетику тепловыделения твердеющих гипсовых композиций, прочность на растяжение при изгибе и прочность при сжатии образцов, высушенных при 60°C до постоянной массы.

Структурообразование гипса как дисперсной системы можно условно разделить на два этапа. На первом этапе осуществляются контактные взаимодействия частиц с образованием структурных агрегатов по принятой ранее схеме в зависимости от d_n/d_s . Отличием может служить концентрация твердой фазы в системе: для гипса

расстояние между частицами составляет $1,3 \cdot 10^{-5}$ м, а для цементного теста — $6 \cdot 10^{-6}$ м. Одновременно с первым этапом структурообразования развивается второй, при котором происходит увеличение объема твердой фазы, направление перемещения частиц внутри агрегатных структур практически изменяется на противоположное. Увеличение структурных агрегатов в объеме ведет к межчастичным взаимодействиям на границе соседних блоков. Разрушение или нарушение непрерывности происходит не через образование межкластерных ПР, а через локальные межчастичные деформации и напряжения. Такой множественный характер нарушения сплошности ведет к критическому накоплению дефектов и достаточно низкой прочности затвердевшего гипса. Введение в такие системы дисперсных наполнителей позволяет управлять механизмом организации структуры как на первом, так и на втором этапах. Наполнители способствуют образованию и фиксации кластерных структур. Заполняя часть объема кластеров, наполнители снижают их собственные деформации и уменьшают тем самым вероятность преждевременного нарушения целостности.

Физико-химические процессы схватывания и твердения гипса сопровождаются экзотермическими эффектами, по интенсивности и кинетике которых можно судить о протекании химических реакций. Опыты по определению кинетики тепловыделения ненаполненного гипса и его наполненных композиций показали, что введение одинакового количества кварцевого песка различных дисперсностей практически не изменяет величину $\Delta T/\Delta t$ (рис. 2.2). Это свидетельствует о химической инертности кварцевого наполнителя в твердеющей среде гипсового теста и камня. В зависимости от количества и дисперсности наполнителя изменяется отношение В/Г при достижении постоянной подвижности (табл. 2.3).

2.3. Значения В/Г композиций в зависимости от количества и размера частиц наполнителя

d_n/d_3	Содержание наполнителя, % по массе			
	10	20	30	40
1	0,480	0,500	0,525	0,550
3...5	0,525	0,585	0,625	0,680
5...10	0,550	0,610	0,670	0,740

Увеличение количества и крупности частичек наполнителя ведет к повышению В/Г композиций в среднем на 16... 18 %.

Введение наполнителей, удовлетворяющих условию $d_n/d_3 = 1$, ведет к снижению прочности гипсовых композиций (рис. 2.3), что подтверждает их участие в дезорганизации начальной структуры. К оптимальным размерам следует отнести $d_n/d_3 = 5...10$ (кривая 3). Образуя смешанные кластеры, такие частицы наполнителя способствуют упорядочению структуры, снижению поврежденности и повышению механических характеристик гипсовых КСМ. Применение наполнителей позволяет повысить прочность материала

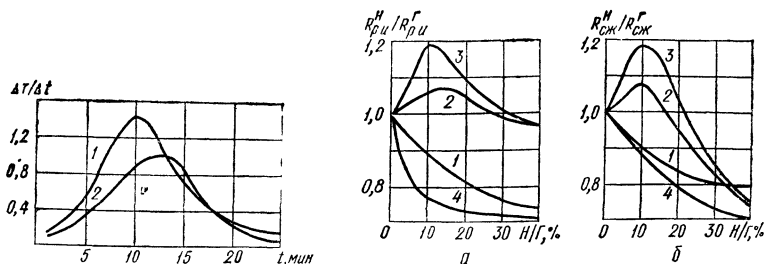


Рис. 2.2. Интенсивность изменения температуры твердеющих гипсового камня (1) и композиций на его основе (2) при расходе кварцевого наполнителя 20 % массы гипса.

Рис. 2.3. Зависимость прочностных характеристик гипсового камня от дисперсности кварцевого наполнителя:

$R_{р.н}^H/R_{р.н}^Г$, $R_{сж}^H/R_{сж}^Г$ — отношение прочности соответственно растяжения при изгибе (а) и сжатия (б) наполненного гипсового камня к ненаполненному; 1 — $d_n/d_p = 1$; 2 — 3...5; 3 — 5...10; 4 — >10.

до 20 % при снижении вяжущего до 18 % по массе или снизить расход вяжущего до 25 % при сохранении прочности на уровне бездобавочного гипса.

Таким образом, при $F_n < F_s$ к оптимальным размерам частиц наполнителя следует отнести размеры, удовлетворяющие условию $d_n/d_s = 5 \dots 10$. Такие наполнители участвуют в физико-механических процессах структурообразования микроструктуры КСМ и способствуют повышению их прочностных характеристик.

Назначение размеров наполнителей следует производить в зависимости от соотношения поверхностных активностей наполнителей и зерен вяжущего. При $F_n \geq F_s$ частицы наполнителя должны быть соизмеримы с СЭС ($d_n/d_s = 1$), а в случае $F_n < F_s$ — с кластерами К-1 и К-2 ($d_n/d_s = 5 \dots 10$). Применение таких наполнителей позволяет управлять процессами структурообразования и регулировать их механические свойства при снижении энерго- и материалоемкости КСМ.

2.3. ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

В опытах использовали бездобавочные цементы со средним размером зерен $d_s = 3 \cdot 10^{-5}$ м ($S_s = 300$ м²/кг) Ольшанского, Одесского и Рыбницкого цементных заводов. В качестве наполнителей применяли молотые и рассеянные на фракции кварцевый песок, известняк, гранулированный доменный шлак металлургического комбината (г. Кривой Рог), гранит. Размер фракций наполнителей подбирали из условия обеспечения $d_n/d_s = 1$; 3...5; 5...10. В отдельных опытах изменяли количество гипса в цементе от 3 до 7 % по массе. Изменение количества гипса связано с исследованием влияния наполнителей на системы, твердеющие с различной интенсивностью. Применение для этих целей химических добавок исклю-

чалось, так как они изменяют поверхностное натяжение на границе раздела дисперсной фазы с дисперсионной средой и механизм структурообразования системы.

Структурную прочность определяли модернизированным прибором МГУ [26], применение которого позволяет с точностью до 10^{-5} м измерить глубину погружения конуса Ребиндера в твердеющее цементное тесто.

При исследовании кинетики изменения структурной прочности использовали метод «временных сечений» для оценки вклада каждого фактора в фиксированный момент времени t_i . Опыты проводили по плану «смесь — технология — свойства» [24], позволяющему учитывать влияние смесевых (зависимых) факторов, характеризующих качественные особенности наполнителей и независимых рецептурно-технологических факторов. Независимыми факторами приняты содержание наполнителя ($x_2 = 20 \pm 20\%$ по массе) и количество двуводного гипса ($x_1 = 5 \pm 5\%$ массы клинкерной составляющей). По плану 3^2 был проведен комплекс исследований влияния крупности частиц кварцевого наполнителя на основные свойства цементных паст и цементного камня. Всего для данного эксперимента было реализовано 27 планов с наполнителями крупностью $d_n^{(1)} = 25$, $d_n^{(2)} = 75$, $d_n^{(3)} = 130$, $d_n^{(4)} = 235$ мкм.

Анализ кинетики изменения структурной прочности цементных композиций P_c с наполнителями различной крупности проводили с использованием коэффициента $\kappa = P_c^n/P_c^0$. Расчет коэффициентов моделей проводился в системе COMPREX [1;74]. По моделям были рассчитаны функции $P\{t_i\}$ изменения пластической прочности после 0...6 ч твердения (табл. 2.4, 2.5).

Анализ результатов позволил установить, что для смесей содержащих кварцевый наполнитель с размером частиц $d_n^{(1)}$, характерно замедление роста пластической прочности. Это может быть объяснено дезорганизующей ролью наполнителя неоптимального размера. При увеличении размера частиц кварцевого наполнителя до $d_n^{(3)}$ и $d_n^{(4)}$ происходит интенсификация структурообразования, что сказывается на увеличении абсолютных значений прочности. Анализ проведен при различных количествах двуводного гипса в наполненных цементных композициях. Опыты показали, что независимо от содержания гипса, наблюдается одинаковое влияние крупности наполнителя на изменение P_c — снижение при $d_n/d_3 = 1..3$ и повышение при $d_n/d_3 = 8..10$. Эти результаты являются подтверждением сделанных ранее выводов о воздействии дисперсности одного из компонентов дисперсной фазы на характер структурообразования дисперсной системы.

В зависимости от количества гипса изменяются абсолютные значения P_c при неизменном общем влиянии крупности наполнителя на кинетику схватывания. Варьируя только крупность частиц наполнителя от $d_n^{(1)}$ до $d_n^{(4)}$ можно управлять кинетикой и абсолютными значениями пластической прочности (замедлять схватывание

2.4. Коэффициенты оптимизационных моделей, описывающих свойства цементных паст с молотым кварцем фракции менее 50 мкм

Свойства	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
$V^{(1)}$	1,62	-0,08	—	-0,08	-0,08	-0,22
$V^{(2)}$	3,74	-0,46	-0,40	-0,74	-0,62	—
$V^{(3)}$	5,98	-0,25	-0,20	-2,47	-0,51	-0,38
$V^{(4)}$	5,01	-0,47	3,03	1,08	-1,17	-0,98
$V^{(5)}$	2,93	1,22	0,50	0,99	-0,77	-1,21
$V^{(6)}$	1,49	0,66	0,96	1,87	-0,27	-1,13
$\ln \{P_m^{(0)}\}$	3,105	0,286	-0,031	0,249	0,125	0,188
$\ln \{P_m^{(1)}\}$	3,676	0,066	—	0,388	0,047	0,028
$\ln \{P_m^{(2)}\}$	4,754	-0,018	-0,223	-0,223	-0,119	0,201
$\ln \{P_m^{(3)}\}$	5,242	0,182	-0,277	0,056	0,132	0,424
$\ln \{P_m^{(4)}\}$	5,748	—	-0,107	0,686	0,154	-0,126
$\ln \{P_m^{(5)}\}$	6,939	—	-0,499	0,336	0,597	0,408
$\ln \{P_m^{(6)}\}$	7,794	0,075	-0,359	0,289	0,541	0,206
$R_{p.и}^{(28)}$	7,16	-0,65	-0,63	0,97	1,55	0,34
$R_{сж}^{(28)}$	68,6	-7,1	-13,1	-8,5	2,8	-0,7
t_n	341	10	17	42	35	—
t_k	412	7	19	-5	-17	-15
$l_{тр}$	38	-10	-22	-6	8	10
$R_{p.и}^{(7)}$	7,25	-0,70	-0,77	-0,83	0,56	—
$R_{сж}^{(7)}$	48,7	-8,1	-12,9	-7,7	4,5	3,5
$V/Ц$	0,323	—	0,072	—	—	—

Примечание. Для выходных параметров $t_n b_{111} = -14$; $t_k b_{122} = -10$; $b_{11r} = 20$.

Условные обозначения

$V^{(t)}$	— относительное изменение объема образца в момент времени t ;
$\ln \{P_m^{(t)}\}$	— логарифм пластической прочности в момент t ;
$R_{сж}^{(7)}$, $R_{п.и}^{(7)}$, $R_{сж}^{(28)}$, $R_{п.и}^{(28)}$	— прочность образцов в возрасте 7 и 28 сут соответственно при сжатии и растяжении при изгибе;
t_n , t_k	— время начала и конца схватывания соответственно;
$l_{тр}$	— длина трещин;
$V/Ц$	— водоцементное отношение.

в среднем на 50 % или увеличивать начальную пластическую прочность P_c до 230 %).

Влияние количества и дисперсности шлакового наполнителя на изменение пластической прочности шлакопортландцементов производили с использованием частиц шлака размером $d_n^{(1)}$, $d_n^{(2)}$ и $d_n^{(3)}$. После реализации всех экспериментов по плану «смесь — технология — свойства» был получен комплекс моделей, описывающих P_c в зависимости от количества гипса x_1 и шлака x_2 .

2.5. Коэффициенты оптимизационных моделей, описывающих свойства цементных паст с молотым кварцем фракции 100... 160 мм

Свойства	b_0	b_2	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
$V^{(1)}$	3,93	0,65	0,37	- 1,22	- 1,28	—
$V^{(2)}$	6,11	0,35	—	- 1,76	- 1,91	0,45
$V^{(3)}$	10,03	0,41	—	- 4,26	- 2,96	- 0,80
$V^{(4)}$	9,14	0,18	0,94	- 2,24	- 3,90	- 1,09
$V^{(5)}$	7,11	0,70	1,36	- 1,07	- 2,73	- 0,75
$V^{(6)}$	4,23	1,56	0,76	- 0,45	- 1,66	- 0,15
$\ln \{P_m^{(0)}\}$	3,390	0,136	0,090	0,082	0,072	0,056
$\ln \{P_m^{(1)}\}$	4,629	- 0,234	0,265	0,104	- 0,452	- 0,170
$\ln \{P_m^{(2)}\}$	5,188	- 0,398	0,250	0,178	- 0,347	- 0,048
$\ln \{P_m^{(3)}\}$	5,570	- 0,216	- 0,075	0,164	- 0,066	0,122
$\ln \{P_m^{(4)}\}$	6,223	- 0,066	- 0,067	0,662	- 0,278	- 0,020
$\ln \{P_m^{(5)}\}$	7,827	- 0,141	- 0,492	- 0,095	—	0,285
$\ln \{P_m^{(6)}\}$	8,972	- 0,180	- 0,618	- 0,098	- 0,636	0,128
$R_{p,и}^{(7)}$	8,88	- 0,83	—	1,15	—	—
$R_{сж}^{(7)}$	57,2	- 10,0	- 6,4	- 9,2	3,6	—
$R_{p,и}^{(28)}$	9,90	- 0,91	—	—	—	—
$R_{сж}^{(28)}$	81,3	- 8,1	- 7,2	- 14,4	—	—
i_n	323	5	18	- 17	- 23	- 6
i_k	400	15	21	- 12	- 12	—
$i_{тр}$	58	- 15	- 15	- 13	—	9
$B/Ц$	0,267	—	0,033	—	—	—

Условные обозначения — см. в табл. 2.4.

Для анализа влияния количества и дисперсности шлакового наполнителя на пластическую прочность были построены диаграммы «гранулометрия — пластическая прочность» в координатах «время твердения — количество наполнителя».

Анализ показал, что размер частиц шлакового наполнителя определяет изменение пластической прочности. Наблюдается общая тенденция снижения прочности при увеличении количества шлака более 35 % по массе. При больших количествах шлака максимальными значениями пластической прочности обладают цементные композиции, составленные из частиц $d_{н1}^{(1)}$ и $d_{н2}^{(2)}$. Такое смещение в сторону более мелких частиц может быть связано с тем, что поверхностная активность шлака выше поверхностной активности кварца, т. е. применение активного наполнителя ведет к выполнению условия $F_n \geq F_s$. В этом случае, как было показано ранее, размер частиц наполнителя должен удовлетворять условию $d_n/d_s = 1$. Аналогичные результаты получены и для карбонатного наполнителя.

Проведенные исследования подтвердили влияние количества и крупности частиц наполнителя на изменение пластической прочности наполненных цементных композиций. Установлено, что при условии $F_n > F_s$ при размере частиц кварцевого наполнителя, удовлетворяющих соотношению $d_n/d_s = 1...3$, происходит замедление набора структурной прочности, а для наполнителей $d_n/d_s = 8...10$ — ускорение структурообразования цементных наполненных систем. Повышение поверхностной активности наполнителей (в нашем случае шлаковых и карбонатных) ведет к снижению размера частиц до $d_n/d_s = 3...5$ при максимальном повышении пластической прочности. Это позволяет в широких пределах управлять кинетикой структурообразования наполненных цементных композиций в зависимости от их назначения и технологических особенностей переработки.

Одной из косвенных характеристик процессов структурообразования цементных композиций являются их собственные объемные изменения в процессе схватывания и твердения. Ускорение или интенсификация начальных собственных изменений характеризует ускорение процесса внутренней самоорганизации дисперсной системы. Замедление объемных изменений сложносоставленной дисперсной системы по сравнению с моносистемой должно характеризовать дезорганизующую роль одного из компонентов твердой фазы. Для подтверждения этого были проведены опыты по изучению влияния вида, количества и размера частиц наполнителя на значение и кинетику собственных объемных изменений твердеющих наполненных цементных композиций.

Объемные деформации оценивали по показателю ΔV твердеющего цементного теста ($\text{мм}^3/\text{см}^3$).

Опыты показали, что абсолютное значение собственных объемных деформаций твердеющего цементного теста зависит от содержания в цементе двуводного гипса. Максимальными деформациями обладают пасты с 5 % гипса. Введение наполнителей с размером частиц $d_n^{(1)}$ и $d_n^{(2)}$ снижает начальные объемные изменения цементного камня. Увеличение размера частиц до $d_n^{(3)}$ и $d_n^{(4)}$ приводит к возрастанию ΔV в среднем в два раза по сравнению с объемными изменениями твердеющего бездобавочного цемента.

Таким образом, при условии $F_n > F_s$ частицы наполнителя с размером $d_n/d_s = 1$ сдерживают начальную организацию структуры, что характеризуется снижением собственных начальных объемных изменений. Увеличение размера частиц до удовлетворяющих соотношению $d_n/d_s = 5...10$ ведет к интенсификации процессов начального структурообразования, которые сопровождаются собственными объемными изменениями.

Увеличение количества наполнителей в системе до 40 % по массе практически не изменяет влияние дисперсности наполнителей на объемные деформации цементных систем.

Выявленные закономерности влияния крупности частиц наполнителя на значение и кинетику объемных деформаций цементных.

«композиций» сохраняются и при применении в качестве наполнителя молотого шлака. Опыты, проведенные по плану «смесь — технология — свойства» позволили получить полиномиальные модели и построить диаграммы «гранулометрия — объемные деформации».

Анализ диаграмм подтвердил преимущественное влияние дисперсности частиц наполнителя на кинетику и ΔV . При этом установлено, что максимальными значениями ΔV обладают пасты, содержащие частицы наполнителя с размером 130 мкм ($d_n/d_c = 6$). С увеличением количества наполнителя происходит снижение абсолютных значений собственных объемных изменений твердеющих наполненных цементных композиций.

Представляет интерес связь между кинетикой изменения пластической прочности P_c и собственными объемными деформациями твердеющих цементных систем. Анализ такой связи подтвердил влияние размера частиц наполнителя как на P_c , так и на ΔV . При этом сохраняется и воздействие количества наполнителя на структурно-механические характеристики твердеющих композиций.

Проведенные исследования показали, что кинетика изменения пластической прочности и собственные объемные деформации наполненных цементных композиций зависят от количества и дисперсности частиц наполнителя. Установлено, что при условии $F_n = F_s$ частицы с размером $d_n/d_s = 1$ замедляют структурообразование и снижают собственные объемные деформации твердеющих наполненных цементных паст. Изменение соотношения размеров частиц до $d_n/d_s = 5 \dots 10$ интенсифицирует набор структурной прочности и начальные деформации. Это позволяет направленно управлять структурно-механическими характеристиками цементных паст в зависимости от их назначения. Таким образом, корректировка механизмов структурообразования микроструктуры КСМ за счет направленного применения наполнителей ведет к уменьшению поврежденности материала наследственными дефектами и к изменению условий развития трещин в гетерогенной среде под действием внешних напряжений. Это вызывает повышение $R_{сж}$ и $R_{рн}$ при принятых условиях испытания.

Для повышения степени наполнения микроструктуры КСМ необходимо, чтобы кластеры содержали в себе частицы наполнителя различного размера. Тогда при сохранении общего количества структурных блоков увеличится количество наполнителя в системе. Достичь этого можно поэтапной организацией структуры, для чего строго определенное количество наполнителя требуемого размера поэтапно вводят в цементное тесто с последующим перемешиванием. Подвижность цементных паст во всех случаях должна быть постоянной.

Опыты показали, что при поэтапной организации структуры направленным применением наполнителей улучшаются механические характеристики в результате снижения поврежденности образцов наследственными дефектами. Это определяет коэффициент поврежденности k ($k = S_i/S_{об}$, где $S_{об}$ — площадь образца; S_i — площадь бездефектного участка). Полученные результаты показы

вают, что существует реальная возможность наполнить микроструктуру КСМ до соотношения по массе $\text{Ц} : \text{Н} = 1 : 2,7$. Прочность при сжатии при этом не ниже прочности образцов на бездобавочном цементе — $R_{\text{сж}} = 68 \text{ МПа}$.

Проведенный анализ изменения прочности и энергии разрушения КСМ с дисперсными наполнителями не позволил выявить основные закономерности механизма разрушения. Предложенные зависимости носят, как правило, эмпирический характер и присущи конкретной структуре или материалу. Даже с введением коэффициента поврежденности дать объективную оценку его влияния на механические характеристики композитов можно только сравнимым по структуре материалам или одному и тому же материалу при его усталостном нагружении [66]. Зависимости позволяют оценить размер структурных блоков, количество кластеров определенного масштабного уровня в материале, но не раскрывают механизм разрушения микроструктуры с различным количеством и дисперсностью наполнителя.

Влияние кварцевого наполнителя на $R_{\text{сж}}$ и $R_{\text{р.н}}$ цементного камня в возрасте 7 и 28 сут в системе *СОМРЕХ* представлено математическими моделями при $\alpha = 0,05$ (см. табл. 2.4, 2.5).

Анализ полученных моделей в координатах исследуемых факторов показал, что механические характеристики микроструктуры зависят от количества и дисперсности наполнителей.

Введение частиц наполнителя с размером $d_{\text{н}}/d_{\text{з}} = 1$ ($d_{\text{з}} = 25 \text{ мкм}$) ведет к снижению прочности наполненного цементного камня по сравнению с ненаполненным. Характерно, что при добавке 1 % наполнителя по массе прочность в среднем снижается также на 1%.

Увеличение размера частиц наполнителя до $d_{\text{н}} = 75 \text{ мкм}$ вызывает увеличение $R_{\text{р.н}}$ на 20 % как в возрасте 7, так и 28 сут; прочность при сжатии уменьшается незначительно. Применение в качестве наполнителей частиц, удовлетворяющих условию $d_{\text{н}}/d_{\text{з}} = 5 \dots 10$, позволяет повысить $R_{\text{р.н}}$ на 40 % в возрасте 28 сут и $R_{\text{сж}}$ на 10 %. Количество наполнителя при этом составляет 20 % по массе. Равновеликие прочности наполненных и ненаполненных цементных образцов можно получить при введении до 40 % по массе кварцевых наполнителей с соотношением $d_{\text{н}}/d_{\text{з}} = 10$.

Анализ поверхностей разрушения образцов показал, что при $d_{\text{н}}/d_{\text{з}} = 5 \dots 10$ на поверхности разрушения наблюдаются "ступени" и «ручейковый узор». Появление подобных шероховатостей свидетельствует о взаимодействии фронта движущейся трещины с преградами типа наполнителей оптимальной крупности. Таким образом, введение в состав цементов кварцевых наполнителей оптимальных значений крупности и количества повышает прочностные характеристики цементного камня. При сохранении заданных $R_{\text{сж}}$ и $R_{\text{р.н}}$ количество наполнителя можно довести до 40 % по массе.

Максимальное повышение прочности отмечается при введении 10 % наполнителя, составленного из смеси мелкой $d_{\text{н}}^{(1)}$ и средней $d_{\text{н}}^{(2)}$ фракций. Повышение эффективности наполнителя в этом случае

наблюдается за счет химической активности в условиях тепловой обработки (особенно мелкой фракции). Характерно, что при количестве шлакового наполнителя до 34 % по массе введение крупных частичек нецелесообразно. Повышение расхода наполнителя до 60 % превращает начальную дисперсную систему в смесь не цемента со шлаком, а шлака с цементом.

Аналогичные результаты получены для цементных композиций, в качестве наполнителей которых использован песок месторождений ССР Молдова. Опыты, проведенные по плану «смесь — технология — свойства» позволили определить оптимальные количества и дисперсность таких наполнителей для получения наполненного цементного камня, прочностные показатели которого не ниже, чем у образцов на бездобавочном цементе Рыбницкого завода.

Применение наполнителей, абсолютное значение поверхностной активности которых приближается к значению этого показателя для зерен вяжущего, полностью меняет характер зависимости влияния дисперсности наполнителей на прочностные характеристики цементного камня. К таким наполнителям можно отнести молотые известняки-ракушечники. Анализ диаграмм, построенных на основании математических моделей «смесь — технология — свойства», показал, что улучшение физико-механических характеристик наблюдается по мере приближения размера частиц наполнителя к размерам зерен цемента.

Эти опыты еще раз подтвердили вывод о существовании зависимости между механикой начальной организации структуры, поверхностной активностью и удельной поверхностью компонентов дисперсной фазы. В случае $F_n \geq F_s$ оптимальным является размер частиц наполнителя, удовлетворяющий условию $d_n/d_s = 1$.

Для получения количественных зависимостей влияния гранулометрии и содержания шлака на $R_{сж}^a$ и $R_{р.и}^a$, т. е. оценки активности цементов, был рассмотрен блок моделей «смесь — технология — свойства», коэффициенты которых приведены в табл. 2.6.

Анализ моделей проводили по диаграммам, полученным при помощи отражения «смесевых» треугольников в координатах технологических факторов. Полученные результаты показывают, что, изменяя гранулометрический состав шлакового наполнителя, можно в широких пределах варьировать его прочностные характеристики. При этом установлено, что для образцов нормального твердения повышение прочностных характеристик наблюдается при применении наполнителей, размер которых удовлетворяет требованиям $d_n/d_s = 5...10$. Количество наполнителя может достигать 60 % по массе при расходе гипса 4 % массы цемента. В условиях тепловой обработки количество двуводного гипса практически не влияет на $R_{р.и}^a$.

Оптимальная гранулометрия шлака зависит от его количества и содержания двуводного гипса в цементе. Установлено, что при добавке шлака до 10 % по массе можно получить цемент М500. Максимальное количество шлака (до 60 %) можно вводить при содержании гипса менее 5 % для получения требуемой марки цемента М400

2.6. Коэффициенты оптимизационных моделей, описывающих прочностные характеристики цементных паст и растворов, содержащих шлак

Коэффициент	Показатель							
	$R_{сж}^{то1}$	$R_{р.и}^{то1}$	$R_{сж}^{то28}$	$R_{р.и}^{то28}$	$R_{сж}^{нт}$	$R_{р.и}^{нт}$	$R_{сж}^a$	$R_{р.и}^a$
A_1	+71,6	+ 10,0	+ 102,2	+7,00	+ 103,5	+9,52	+38,50	+6,16
A_2	+68,5	+8,9	+ 100,3	+7,18	+ 103,5	+9,90	+34,54	+5,87
A_3	+72,1	+ 11,8	+ 103,4	+6,71	+ 105,3	+9,85	+32,16	+5,09
A_{12}	-17,7	—	—	-4,91	—	—	+ 15,10	+2,13
A_{13}	+24,7	—	+25,5	+5,55	—	+7,41	+0,93	-1,06
A_{23}	—	+ 10,8	—	+4,10	—	—	+6,64	+0,34
B_{12}	-8,4	-1,0	-7,4	+0,93	-2,4	—	-2,91	+0,26
B_{21}	-8,6	+0,8	-7,1	—	-3,6	—	-5,56	-0,25
B_{22}	-4,8	—	—	-0,72	-4,8	+0,84	-4,15	-0,10
B_{31}	—	-1,5	—	+ 1,79	—	—	+2,35	+0,25
B_{32}	—	-2,3	—	+ 1,01	—	+ 1,16	—	-0,03
b_{12}	—	-0,5	—	—	—	+0,91	+ 1,73	+0,06
b_{22}	-1,4	-0,7	—	—	-1,3	+0,54	+ 1,81	+0,31
$h_{..}$	+3,1	-0,4	—	—	—	—	+2,66	-0,02
h_{22}	-25	-0,3	—	+2,97	-4,8	—	+3,95	+0,05

Условные обозначения

- $R_{сж}^{то1}$, $R_{сж}^{то28}$ — прочность при сжатии после тепловлажностной обработки на 1:28 сут соответственно;
- $R_{сж}^{нт}$ — то же в нормальных условиях твердения образцов;
- $R_{сж}^a$ — то же для растворов по ГОСТ 310.4—81;
- $R_{р.и}^{то1}$, $R_{р.и}^{то28}$ — прочность на растяжение при изгибе после ТВО на 1; 28 сут соответственно;
- $R_{р.и}^{нт}$ — то же в нормальных условиях твердения образцов;
- $R_{р.и}^a$ — то же для растворов по ГОСТ 310.4—81

2.7. Составы наполненных цементов с оптимальной гранулометрией шлака

Цемент	Расход материалов, кг/т			Прочность, МПа		Экономический коэффициент в % к 1 шей, кг/т	
	клинкер	шлак		$R_{сж}$	R_p		
		$d_{н}^{(1)}$	$d_{н}^{(2)}$				всего
Шлакопортландцемент М400, выпускаемый Ольшанским цементным заводом	675	—	—	325	44,8	6,2	—
Рекомендуемый шлакопортландцемент М400	550	331	114	445	45,5	7,5	120
Портландцемент М500, выпускаемый Ольшанским цементным заводом	930	—	—	70	50,8	7,0	—
Рекомендуемый портландцемент М500	900	74	26	100	51,0	7,1	30

При этом оптимальная гранулометрия наполнителя имеет место при соотношении размеров частиц $d_n^{(1)} : d_n^{(2)} = 7 : 1$.

На основе проведенных опытов лабораторией Ольшанского цементного завода рекомендованы составы цементов М400 и М500, опытно-промышленное внедрение которых позволило получить экономию клинкерной составляющей для М400 — 120 кг/т цемента и для М500 — 30 (табл. 2.7),

Глава 3. ЗОЛА ТЭС - ЭФФЕКТИВНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ БЕТОНОВ И РАСТВОРОВ

3.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗОЛ

В нашей стране первые исследования золы были выполнены Н. А. Поповым, В. В. Суворовцем, В. В. Киндом [25] и направлены на изучение ее гидравлической активности и обоснование возможности получения смешанных зольных цементов и их применения в бетонах.

Еще в 1956 г. лабораторией бетона ВНИИГ им. Б. Е. Веденеева была разработана инструкция по применению золы в гидротехническом бетоне [22] и развернуто углубленное изучение этой проблемы. Уже в этом первом инструктивном материале указано на эффективность введения золы в бетон, особенно подвергаемой тепло-влажностной обработке. В последующий период издан ряд инструктивно-нормативных документов по применению золы в бетонах и растворах [25], завершившихся разработкой ГОСТ 25818—83.

Зола-унос (в дальнейшем — зола) — тонкодисперсный продукт высокотемпературной обработки минеральной части углей. Она образуется при их сжигании в пылевидном состоянии в топках котлов и осаждается улавливающими устройствами из дымовых труб. Наиболее эффективными золоуловителями являются электрофильтры, КПД которых 95...97 %. В качестве активной минеральной добавки яли наполнителя предпочтительны золы, уловленные и транспортируемые в сухом виде.

Основным компонентом золы (40...65 %) является стекловидная алюмосиликатная фаза в виде частиц шарообразной формы размером до 100 мкм [75]. Из кристаллических фаз в золах могут быть α -кварц и муллит, а при повышенном содержании Fe_2O_3 — также гематит. Количественное соотношение между α -кварцем и муллитом определяется соотношением SiO_2/Al_2O_3 , с увеличением которого содержание α -кварца в кристаллической фазе возрастает, а муллита — убывает. Соответственно возрастает активность зол по поглощению извести [25]. Золы, обогащенные оксидом железа, более легкоплавки, в них образуется больше стекла на поверхности частиц, активность по поглощению извести повышается.

Активность зо́лы зависит от содержания стекловидной фазы. Установлена тесная связь между прочностью раствора, содержащего зо́лу, и расчетной удельной поверхностью стекловидной фазы.

Стекло в зо́лах можно рассматривать [36] как материал, содержащий аморфиты — образования, близкие по составу и структуре соответствующим кристаллическим фазам, но с очень высокой удельной поверхностью, и неупорядоченные глиноземисто-кремнеземистые прослойки между ними. Способность стекловидной фазы к гидратации и гидролизу можно объяснить рыхлой субмикроструктурой и относительно высокой проницаемостью аморфитов, обусловленной наличием пустот между ионными группировками. Активность промежуточного вещества стекловидной фазы определяется соотношением глинозема и кремнезема: чем она больше, чем легче идет процесс гидратации зольного стекла в щелочной и сульфатно-щелочных средах; в нейтральной среде оно устойчиво. На гидравлическую активность кальциево-алюмосиликатного стекла, содержащегося в зо́ле, положительно влияют примеси магния, железа и некоторых других элементов [25].

Определенной гидравлической активностью в зо́лах, наряду со стекловидной фазой, обладает дегидратированное и аморфизованное глинистое вещество. Активность зависит от минералогического состава глин, входящих в минеральную часть топлива. С повышением в зо́ле содержания аморфизованного глинистого вещества увеличивается ее водопотребность [57].

В тех случаях, когда минеральная часть топлива имеет значительное содержание карбонатов, в зо́ле образуются низкоосновные силикаты, алюминаты и ферриты кальция, способные взаимодействовать с водой. Высококальциевой зольной частью обладают бурые и каменные угли ряда месторождений Средней Азии и Сибири. горючие сланцы.

В небольшом количестве зо́лы содержат примеси свободных оксидов кальция и магния, сульфатов, сульфидов и др.

В зо́лах, как правило, содержится углерод в виде различных модификаций коксовых остатков, содержание которых зависит от вида сжигаемого топлива: для бурых углей и горючих сланцев оно составляет менее 4 %, каменных углей — 3...12, а антрацита — 15...25 %. Содержание несгоревших углеродистых частиц (НУЧ) в тонкодисперсных фракциях зо́лы меньше, чем в грубодисперсных.

Химический состав зол колеблется в зависимости от месторождения углей (табл. 3.1).

Содержание основных оксидов в зо́лах различных ТЭС находится в пределах: SiO_2 — 37...63 %; Al_2O_3 — 9...37 %; Fe_2O_3 — 4...17 %; CaO — 1...32 %; MgO — 0,1...5 %; SO_2 — 0,05...2,5 %; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — 0,5...5 %. Потери при прокаливании, характеризующие содержание в зо́ле НУЧ, составляют 0,5.. 3 %.

Наиболее значительные по содержанию химические компоненты SiO_2 и Al_2O_3 находятся преимущественно в стекловидной фазе, значительная часть SiO_2 — в форме кварца, а Al_2O_3 — муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

3.1. Химический состав каменных углей

Угльное месторождение	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Донецкое	48,1	22,3		18,3	3,8	1,4	—	3,6	2,5
Кузнецкое	47,1	19,9	0,8	2,6	2,7	0,8	1,8	—	1,0
	60,9	26,4	—	14,9	11,3	3,6	3,5	0,5	5,3
Карагандинское	52	25,0	—	—	8,0	—	—	—	3,5
Экибастузское	64,7	27,7	0,7	4,6	1,7	0,2	0,6	0,1	0,3
Куу-Чекинское	57,0	34,3	—	5,5	1,0	0,8	—	0,7	0,7
Ленгерское	37,2	14,4	0,3	20,5	18,3	4,3	0,9	0,6	0,4
Подмосковное	46,9	36,5	—	7,8	5,3	0,7	—	—	2,8
Ирша-Бородинское	42,3	11,7	—	7,2	23,4	4,5	0,2	0,4	10,8
	47,0	13,0	—	8,0	26,0	5,0	—	—	—
Назаровское	25,0	11,1	—	15,3	27,2	4,3	0,2	0,4	15,0
	30,0	13,1	—	18,0	32,0	5,1	—	0,5	—
Печорское (Воркутинское)	58,8	21,5	0,5	8,3	4,2	1,8	1,8	0,9	2,4
Львовско-Вольнское	38,5	23,9	0,6	14,4	7,5	1,3	1,4	—	7,4
Ткварчельское	37,0	26,2	0,7	20,8	7,6	1,8	1,8	0,5	7,7
	54,0	30,0	1,1	5,5	3,5	0,4	0,5	0,1	3,0
	—	31,0	1,2	5,6	4,0	0,8	0,8	1,4	—
Кизеловское	45,6	31,2	—	18,8	1,2	0,9	—	—	0,8
Челябинское	48,6	23,4	—	14,4	4,9	2,9	—	2,0	3,8
Егоршинское	50,5	37,0	—	4,9	3,8	1,6	—	—	2,5
Богословское	45,6	30,7	—	8,7	6,0	2,9	—	—	1,2
Волчанское	47,2	38,9	1,0	5,3	4,3	1,3	1,0	0,3	0,5

Химический состав золы значительно изменяется даже при сжигании одного и того же топлива на одной электростанции. Средние значения химического состава золы каждой ТЭС обычно достаточно стабильны [28]. В табл. 3.2 приведен химический состав зол ТЭС Украины, работающих на донецком угле.

Важными показателями качества золы являются дисперсность и гранулометрический состав. Многочисленные исследования показывают, что прямой зависимости между этими двумя показателями нет.

Дисперсность золы выражается удельной поверхностью, определяемой методом воздухопроницаемости, а также остатком на ситах при просеивании; этот показатель колеблется от 1000 до 4000 см²/г, во многих случаях он приближается к удельной поверхности цемента. Золой, содержащей большое количество остатков несгораемого топлива, имеют более высокие значения удельной поверхности.

Гранулометрический состав зол различен. Размер зерен находится в пределах 1...200 мкм [13]. Содержание фракций более 85 мкм не превышает 20 %, размером 30... 40 мкм — около 50 %. Более крупные фракции золы образуются при повышенном содержании в минеральной части топлива оксидов-плавней CaO и Fe₂O₃.

Дисперсность золы зависит от тонкости измельчения пылевидного топлива, с уменьшением последней увеличивается количество несгоревших частиц. Наиболее дисперсная зола улавливается электрофильтрами, при этом для различных полей электрофильтров гранулометрический состав золы изменяется.

Различные фракции золы имеют различную истинную и среднюю плотность. Объясняется это различиями химико-минералогического состава и формы частиц. В более крупных фракциях содержание повышено. Плотность золы уменьшается с увеличением содержания коксовых частиц. Количество несгоревших частиц возрастает по мере увеличения крупности зерен. Так, в золе Приднепровской ГРЭС углеродистых частиц крупнее 85 мкм содержится 27 %, а доля фракций мельче 60 мкм — около 9 % [57].

Средняя насыпная плотность золы колеблется от 600 до 1100, истинная плотность — от 1800 до 2400 кг/м³.

Для золы характерно значительное содержание частиц, имеющих мелкие замкнутые поры. Они являются результатом вспучивания расплавленной минеральной массы газами, выделяющимися при дегидратации глинистых минералов, диссоциации частиц известняка, гипса и органических веществ. Поры могут достигать 60 % объема частиц золы. Высокое содержание микропор в золе обуславливает и высокое значение ее действительной удельной поверхности, измерения которой, выполненные по адсорбции азота [28], показали, что она на порядок выше удельной поверхности цемента. С высокой действительной удельной поверхностью золы связаны такие ее свойства, как адсорбционная способность, гигроскопичность, гидравлическая активность.

Классификация зол и шлаков предложена А. В. Волженским и Б. Н. Виноградовым [14]. В ее основе лежит принцип генезиса. В соответствии с этой классификацией золы относятся к третьей группе материалов, полученных путем твердофазовых реакций и взаимодействия твердых фаз с расплавом. Они делятся на *высококальциевые* (CaO \leq 20 %) и *низкокальциевые* (CaO > 20 %). Для первых преобладающими являются кристаллические фазы, для вторых — стекло и аморфизованное глинистое вещество. Высококальциевые золы делятся на *низкосульфатные* (SO₃ < 5 %), полученные при сжигании угля и торфа, и *сульфатные* (SO₃ > 5 %) — при сжигании сланцев.

По другой классификационной схеме золы, как и другие топливосодержащие отходы, предлагается делить [75]:

по виду ископаемого топлива — на получаемые от обогащения и сжигания бурого и каменного угля, антрацитов, горючих сланцев и торфа;

Электростанция		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Луганская ГРЭС	37,4...53,6	19...24
Дарницкая ТЭС	48...57	16...22
Днепродзержинская ГРЭС	36...57	13...20
Запорожская ГРЭС	53...57	18...22
Змиевская ГРЭС	37...49	20...27
Зуевская ГРЭС	39...54	19...23
Краматорская ТЭЦ	48...56	16...24
Криворожская ГРЭС-2	43...56	13...24
Кураховская ГРЭС	48...55	20...27
Ладьжинская ГРЭС	48...56	22...26
Лисичанская ТЭС	52	12...25
Мироновская ГРЭС	41...53	21...31
Николаевская ТЭС	38...49	19...23
Одесская ТЭС	48,5	18,2
Приднепровская ГРЭС	47...56	18...25
Северо-Донецкая ТЭЦ	49...53	20...28
Славянская ГРЭС	47...54	21...28
Старобешевская ГРЭС	40...62	17...26
Трипольская ГРЭС	45,5	19,4
Углегорская ГРЭС	41...53	21...28
Харьковская ГРЭС-2	43...56	13...19
Херсонская ТЭЦ	37...49	18...20
Черкасская ТЭЦ	49...51	21...24
Черниговская ТЭЦ	52	23
Штеровская ГРЭС	56...59	20...26

по числу пластичности — на высоко-, средне-, умереннопластичные и непластичные;

по содержанию горючей части — малому (до 5 %), среднему (5...20), большому (более 20 %);

по химическому составу — с высоким содержанием кислых оксидов и щелочей, оксидов кальция, магния и серы;

по степени плавкости — на тугоплавкие (температура плавления более 1400 °С), среднеплавкие (1250... 1400 °С) и легкоплавкие (менее 1250 °С);

по интервалу размягчения (т. е. разности температур плавления и начала деформации образцов) — с коротким интервалом размягчения (менее 50 °С) и длинным (более 50 °С);

по степени вспучиваемости — на слабо- или совсем не вспучивающиеся, средне- и сильновспучивающиеся.

Интегральной характеристикой химического состава зол служит *модуль основности* — отношение массовых долей основных оксидов к кислым

$$m = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + 4 \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (3.1)$$

Для основных зол $m > 0,9$, кислых — $0,6...0,9$, сверхкислых $m < 0,6$. В основных золах суммарное содержание CaO достигает

Химический состав, %					НУ Ч, %
FeO + Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	SO ₃	
6...13,5	2,4...4,0	0,7...2,4	1,1...2,5	0,6...2,9	20...26
6...13	2,4...4,0	0,2...0,9	1,6...2,0	0,13...0,34	8...20
6...13	2...3	1,4...1,9	2	0...0,05	16...26
17...20	2...3	1,2...1,6	2,7...3,0	2...4	2...3,5
6...17	2,3...3,3	1,5...2,7	2,4...5,5	0,15...3,0	9...16
7...14	2,5...3,0	0,7...1,9	2...5	0,7...3,6	22...24
13...16	2,6...3,4	1,8...2,6	2...5	1,8...2,6	18...28
12...20	1...4	1...2,5	2,1...4,1	0,2...0,4	18...27
10...17	1...4	1...2	2...5	2,2...3,8	2...10
9...14	1,3...3,2	1...5	0,5...5,5	1...6	1...13
11...14	3...5	0...4	3...9	2...4	1...4
6...12	2...5	0,7...2	2...5	1,2...2,2	1...15
6...10	1,8...2	1,4...1,6	2...5	1,4...1,7	10...28
9,5	4,2	1,4	3,8	0,7...1,1	7...20
14...20	2...4	1...1,6	3,2...4,5	0,1...0,8	14...26
16...20	2...4	1,2...1,6	2,5...3,5	2...4	1...2
8...14	2...5	1...2	2...5	0,8...1,3	1...9
6...12	1,5...3	1,1...2	2...5	1...2	13...16
8,8	3,24	0,35	2...5	1,3	8...12
8...15	2...5	1...2	2...5	1,2...2,2	1,5...8
5...14	0,9...2,5	1,5...2,4	2...5	0,4...2,5	15...27
4...15	1,5...2	1,0...1,1	2...5	0,3...0,7	18...33
11...16	1,3...2	0,6...2,2	24,7	1,1...3,7	8...12
√	4,3	0,9	5,2	1,3	18...40
9...13	1,4...1,8	0,71...1,1	2...5	4,5...6,17	5...10

50, а в сверхкислых—12 %. Последние являются наиболее распространенными.

Принято деление зон по содержанию НУ Ч, %, на 6 категорий:

1	2	3	4	5	6
До 5	6...10	И...15	16...20	21...25	Более 25

По значению удельной поверхности золы делят на тонко- ($S_3 > 4000 \text{ см}^2/\text{г}$), средне- ($S_3 = 2000...4000$) и грубодисперсные ($S_3 < 2000 \text{ см}^2/\text{г}$). При насыпной плотности менее $800 \text{ кг}/\text{м}^3$ золы считаются легкими; $800...1000$ — средней плотности и более $1000 \text{ кг}/\text{м}^3$ — тяжелыми.

Для характеристики зол как активных минеральных добавок существенной является их гидравлическая активность. Традиционными методами она определяется по поглощению извести из известкового раствора и способности зол проявлять вяжущие свойства во взаимодействии с гидратной известью.

Предложено гидравлическую активность зол определять с помощью микрокалориметрического метода по значению удельной теплоемкости (тепловыделения) при их смачивании в полярных, и неполярных жидкостях с учетом коэффициента гидрофильности и ряда других параметров [33].

Требования к золам как активным минеральным добавкам обусловлены физико-химическим механизмом их влияния на процессы твердения и структурообразования бетона.

Гидравлическая активность зол, как и других веществ пуццоланового типа, в значительной мере обусловлена химическим взаимодействием входящих в них оксидов кремния и алюминия с гидроксидом кальция, выделяющимся при гидролизе клинкерных минералов, с образованием гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. На гидравлическую активность зол существенно влияет скрытая теплота их расстекловывания, обнаруживаемая при дифференциально-термическом анализе. Гидратации зол способствует их стекловидная фаза, кристаллическая является практически инертной. Химическая активность зол непосредственно связана с их дисперсностью.

Прочность цементов и бетонов с добавкой золы зависит от толщины затронутого химическими процессами поверхностного слоя зольной частицы [25].

Различные факторы, в том числе дисперсность золы, содержание стекла и т. п., влияют постольку, поскольку они ускоряют поверхностную коррозию зольных частиц, помещенных в цементный камень.

Некоторые исследователи [35] положительный эффект влияния золы на структурообразование бетона относят за счет «эффекта мелких порошков», расширяющих свободное пространство, в котором осаждаются продукты гидратации, что ускоряет процесс твердения цемента.

В соответствии с ГОСТ 25818—83 по виду сжигаемого угля золы подразделяют на:

антрацитовые, образующиеся при сжигании антрацита, полуантрацита, тощего каменного угля;

каменноугольные, образующиеся при сжигании каменного (кроме тощего) угля;

буроугольные, образующиеся при сжигании бурого угля.

В зависимости от области применения золу подразделяют на виды: I — для железобетонных конструкций и изделий; II — для бетонных конструкций и изделий; III — для конструкций гидротехнических сооружений, а также на классы — для тяжелого (А) и легкого (Б) бетона.

Удельная поверхность золы класса А должна быть не менее 2800 см²/г, а золы класса Б — в интервале 1500...4000. Остаток на сите № 008 для золы класса А не должен превышать 15% по массе.

По химическому составу и влажности зола должна соответствовать требованиям, указанным в табл. 3.3.

ГОСТ 25818—83 требует, чтобы зола обеспечивала равномерность изменения объема смеси цемента и золы при испытании образцов кипячением в воде. Если обеспечивается равномерность изменения объема образцов при испытании их в автоклаве при давлении (2,1 ± 0,1) МПа, допускается содержание в золе свободных оксидов кальция и магния в количествах, превышающих указанные в

3.3. Требования к золе как добавке в бетоны

Показатель	Значение показателя для золы вида (класса)		
	I (А и Б)	II (А и Б)	III (А)
Содержание $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, % по массе, не менее, для золы:			
антрацитовой и каменноугольной	70	Не нормируется	70
буроугольной	50	То же	50
Содержание сернистых и сернокислых соединений в пересчете на SO_3 , % по массе, не более	3	3,5	3
Содержание свободного оксида кальция (CaO), % по массе, не более	3	5	2
Содержание оксида магния (MgO), % по массе, не более	5	5	5
Потери при прокаливании, % по массе, не более, для золы:			
антрацитовой	15	20	5
каменноугольной	7	10	5
буроугольной	5	5	3
Влажность, % по массе, не более	3	3	3

Примечание. В случае использования золы для изготовления конструкций, к которым предъявляются эстетические требования, содержание щелочных оксидов должно быть в пересчете на Na_2O , % по массе, не более, для золы:

антрацитовой и каменноугольной	3
буроугольной	1,5

табл. 3.3. Образцы считаются выдержавшими испытание, если значение их относительного удлинения не превышает для бетона на портландцементе 0,5, шлакопортландцементе — 0,2 %.

Большинством зарубежных стандартов на золу также ограничиваются ее влажность, химический состав и дисперсность. Устанавливаемые при этом значения основных показателей изменяются в определенных пределах [36]: влажность — не более 1...3 %, потери при прокаливании — не более 5...12, содержание SiO_2 — не менее 40...45, SO_3 — не более 2,5...5 %, дисперсность — не менее 1250...4250 $\text{см}^2/\text{г}$.

Во всех случаях, когда зола используется в бетонной смеси, приготовляемой на реакционноспособных заполнителях, должно учитываться содержание щелочей.

Наличие НУЧ в золе вызывает повышение водопотребности бетонной смеси. Отрицательное влияние углеродистых частиц на прочность бетона уменьшается по мере увеличения длительности твердения.

Установлено, что при использовании золы с содержанием углерода 2,9... 13,85 и 15,55 % прочность бетонов к 18 мес твердения оказывалась практически одинаковой [25].

Возможность применения золы при изготовлении бетонов рационально связывать не с содержанием НУЧ в золе, а с концентрацией их в золоцементном камне [57]. В этом случае представляется возможным применять золы с содержанием НУЧ до 20...35 %.

3.2, СОСТАВЫ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ С ДОБАВКОЙ ЗОЛЫ

Подбор составов бетона с добавкой золы должен заключаться в определении такого соотношения компонентов, при котором требуемые свойства бетонной смеси и бетона достигаются при минимальном расходе цемента.

В бетонной смеси зола выполняет роль не только активной минеральной добавки, увеличивающей общее количество вяжущего, но и микронаполнителя, улучшающего гранулометрию песка и активно влияющего на процессы структурообразования бетона [25]. Учитывая полифункциональный характер золы, введение ее лишь взамен части цемента или песка не позволяет решить задачу оптимизации составов.

Уменьшение расхода цемента при введении золы целесообразно при излишней активности цемента, т. е. в тех случаях, когда марка применяемого цемента выше рекомендуемой СНиП 5.01.23-83. При использовании золы допускается снижение минимальной типовой нормы расходов цемента для неармированных бетонных изделий до 150, армированных железобетонных — до 180 кг/м³, суммарный расход цемента и золы должен быть соответственно не менее 200 и 220 кг/м³.

Для определения количества золы при излишней активности цемента предложена расчетно-экспериментальная методика [22]. При близости нормальной густоты золы и цементного теста и твердении бетона в нормальных условиях предполагается, что количество золы должно назначаться пропорционально проценту снижения излишней активности цемента.

Если водопотребность золы превышает 30 %, количество вводимой добавки, полученной расчетом на основе прямой пропорциональности, должно быть уменьшено использованием коэффициента

$$K = V_{ц}/V_{з}, \quad (3.2)$$

где $V_{ц}$ — выход теста нормальной густоты на 1 г цемента, см³; $V_{з}$ — то же на 1 г золы.

Выход теста $V_{т}$ определяется по формуле

$$V_{т} = 1/\rho + K_{н.г}, \quad (3.3)$$

где ρ — истинная плотность цемента или золы, г/см³; $K_{н.г}$ — нормальная густота теста, доли единицы.

По данной методике рекомендуется произвести подбор четырех составов бетона для окончательного установления дозировки золы: с количеством золы на 5 % меньше и больше расчетного. Дозировка золы, при которой требуемые свойства бетона обеспечиваются при наименьшем расходе цемента, принимается оптимальной. Если расход цемента наименьший при максимальной дозировке золы, то подбирают еще один — два состава бетона, увеличивая содержание золы на 5...10 %. Главное положение, лежащее в основе данной методики, — пропорциональность расхода золы необходимому снижению активности цемента — является теоретически малообоснованным

что обуславливает существенные отклонения расчетных значений от полученных экспериментально.

Предложена методика подбора составов бетона с учетом коэффициента эффективности K_3 использования цемента [57]. При использовании золы

$$K_3 = \frac{R_{сж}}{Ц}, \quad (3-4)$$

где $R_{сж}$ — прочность бетона в заданном возрасте, МПа; $Ц$ — расход цемента, кг/м³.

Значение K_3 устанавливается эмпирическим путем.

K_3 Для пропаренных бетонов без золы в первые сутки с водо-вяжущим отношением в пределах 0,42...0,54 колеблется от 0,038 до 0,058 и при содержании золы 60 % — от 0,067 до 0,12; для бетонов нормального твердения в возрасте 28 сут K_3 возрастает соответственно от 0,065...0,085 до 0,067... 0,12 [57].

С целью получения равнопрочных бетонов при выбранном составе смешанного вяжущего расход цемента можно определить по формуле [57]

$$Ц = \frac{R_{сж}}{K_3}, \quad (3.5)$$

расход золы

$$З = \frac{Цm_3}{100 - m_3}, \quad (3.6)$$

где m_3 — массовая доля золы в смешанном вяжущем.

В настоящее время экспериментального материала для подтверждения предложенного метода определения количества и состава цементно-золяного вяжущего недостаточно.

В табл. 3.4 приведены значения K_3 при введении золы Ладыжинской ГРЭС в равнопрочные бетоны (осадка конуса ОК = 4... 5 см), изготовленные на портландцементе М400 Каменец-Подольского цементного завода. Цемент содержал до 20 % доменного гранулированного шлака, его нормальная густота 24...26 %, средняя активность при пропаривании 25 МПа. В качестве мелкого заполнителя применен Днепровский кварцевый песок с модулем крупности 1,4... 1,5. Крупный заполнитель — гранитный щебень, полученный смешиванием фракций 5...20 и 20...40 мм.

Химический состав и основные физические свойства золы Ладыжинской ГРЭС приведены в табл. 3.5.

Из табл. 3.4 следует, что для всех исследованных бетонов существенное повышение K_3 наблюдается по мере увеличения расхода золы до 150 кг/м³. Наиболее интенсивный рост K_3 получен при определении прочности пропаренных бетонов, особенно непосредственно после тепловой обработки. Относительно меньший прирост K_3 характерен для бетонов нормального твердения и по мере повышения проектной марки бетона. Независимо от марки максимальное значение K_3 при введении золы достигает 0,1...0,12. Значение коэффициента для бетонов без золы марок 100...200 составляет примерно 0,03, в то время как для бетонов М300 и более оно превышает 0,07.

§.4. Влияние расхода золы на прочность бетона

Расход, кг/м³		В/(Ц + З)	Прочность при сжатии, МПа			Коэффициент эффективности		
Цемент	Зола		После пропаривания $R_{сж}$	Через 28 сут после пропаривания $R''_{сж}$	Через 28 сут нормальной твердения $R'''_{сж}$	$R'_{сж}/Ц$	$R''_{сж}/Ц$	$R'''_{сж}/Ц$
150	—	1,12	4,4	6,4	7,8	0,029	0,043	0,052
150	50	0,87	9,7	11,6	11,4	0,065	0,077	0,076
150	75	0,78	11,6	14,0	10,6	0,077	0,093	0,072
150	100	0,70	14,2	14,9	12,5	0,095	0,099	0,083
150	125	0,63	14,4	16,1	15,6	0,096	0,107	0,104
150	150	0,58	15,7	16,6	14,7	0,105	0,110	0,098
150	175	0,54	15,6	16,8	15,3	0,104	0,112	0,102
150	200	0,50	16,1	17,3	16,6	0,107	0,115	0,11
250	—	0,72	8,5	12,5	13,3	0,034	0,050	0,053
250	50	0,60	11,5	15,4	13,9	0,046	0,062	0,056
250	100	0,52	24,0	26,6	24,2	0,096	0,106	0,097
250	150	0,45	26,1	29,1	25,4	0,104	0,116	0,102
250	200	0,40	27,0	29,6	26,6	0,108	0,118	0,106
370	—	0,45	29,1	37,7	34,5	0,079	0,102	0,098
370	75	0,40	37,9	46,0	47,1	0,102	0,124	0,127
370	100	0,38	38,2	43,7	44,6	0,103	0,118	0,120
370	125	0,37	33,9	38,0	32,3	0,092	0,103	0,087
370	150	0,35	40,8	43,7	39,5	0,110	0,118	0,106
370	175	0,35	35,0	39,2	33,4	0,095	0,106	0,090
370	200	0,33	37,8	37,6	34,2	0,102	0,101	0,092

3.5. Состав и свойства золы Ладыжинской ГРЭС

Показатель	По данным		
	ВТИ	Нис Гидропроект	ЦНИЛ Глав-Киевгорстрой
Химический состав, %:			
SiO ₂	56,3	54,43	55,3
TiO	1,1	—	1,4
Al ₂ O ₃	25,1	26,6	22,34
Fe ₂ O ₃	9,2	8,72	5,42
FeO	—	—	2,52
MgO	1,4	1,61	0,12
MnO	—	—	2,46
CaO	2,3	1,31	5,96
Na ₂ O	1,4	0,64	0,75
K ₂ O	2,7	3,84	2,46
SO ₃	0,5	0,31	0,38
P ₂ O ₅	—	—	0,33
Потери при прокаливании, %	1,6	0,53	0,24
Истинная плотность, г/см³	—	2,32	—
Удельная поверхность, см²/г	3432	3303	—
Остаток на сите № 008, %	—	18	—
Водопоглощаемость при нормальной густоте теста, %	—	15	—

3.6. Составы тяжелого бетона с добавкой золы

Марка бетона	Удобукладываемость смеси	Цемент		Расход материалов на 1 м ³ , кг					Вода
		M400	M500	Зола	Песок	Щебень фракций, мм			
						3...10	5...20	20...40	
100	1...3 см	200	—	—	710	—	540	800	150
	1...3 см	150	—	150	570	—	400	970	160
150	3...5 см	240	—	—	700	—	500	800	165
	3...5 см	200	—	150	570	—	400	880	180
200	3...5 см	290	260	—	600	—	560	800	165
	3...5 см	225	200	150	490	—	400	960	180
200	20...40 см	265	250	—	710	1280	—	—	110
	20...40 см	225	200	150	670	1250	—	—	105
200	7...9 см	330	360	—	620	—	1280	—	170
	6...8 см	280	250	150	460	—	1330	—	180
300	4...6 см	290	350	—	530	—	510	800	170
	5...7 см	340	310	150	400	—	400	940	180
300	7...9 см	420	380	—	540	—	1250	—	190
	5...7 см	370	370	150	400	—	1300	—	180
300	1...3 см	330	300	—	530	—	1280	—	180
	1...3 см	300	270	150	400	—	400	970	175

Примечание Бетон нормального твердения рекомендован с добавкой ЛСТ 0,2 % массы цемента

3.7. Рост прочности бетона с добавкой золы

Расход материалов, кг/м ³						Прочность при сжатии, МПа				
Цемент	Зола	Песок	Щебень фракции 5-20 мм	Вода	ЛСТ	Нормальное твердение, сут			Пропаривание	
						28	90	180	После пропаривания	28 сут
104	—	635	1310	160	—	13,5	17,1	17,9	—	—
150	150	600	1240	155	0,2	18,5	20,8	24,1	—	—
198	—	645	1340	158	0,2	15,3	19,5	20,8	—	—
150	150	620	1280	160	0,2	19,5	27,9	30,8	—	—
200	—	650	1350	165	0,2	17,6	24,2	23,9	—	—
150	150	600	1240	165	—	—	—	—	20,5	22,6
200	—	650	1340	178	—	—	—	—	10,4	15,8
150	150	630	1280	160	—	—	—	—	17,5	19,1

Примечание. Активность портландцемента 40,2 МПа

В табл. 3.6 приведены рекомендации тресту «Южатоэнергострой» номинальные составы бетона с добавкой золы, позволяющие обеспечить требуемые проектные марки бетонов как при нормальном твердении, так и при тепловой обработке. В последнем случае после пропаривания достигается 70 %-ная отпускная прочность бетона.

Анализ приведенных составов показывает, что введение золы позволяет экономить до 25 % цемента в равнопрочных бетонах. При

этом следует отметить, что нижний предел расхода цемента в бетонах с добавкой золы не менее 150 кг/м^3 , установленный по СНиП 5.01.12-83, может быть уменьшен. В примерных составах тяжелого бетона, рекомендованных НИИЖБ и ПромстройНИИпроектом [53], при введении 150 кг/м^3 золы, применении гранитного щебня крупностью 10...20 мм и мелкозернистого кварцевого песка в условиях тепловой обработки для смесей с осадкой конуса 2...5 см установлен расход портландцемента 115...130 кг/м^3 , а с жесткостью 30...60 с (по техническому вискозиметру) — 90... 100 кг/м^3 . О существенном запасе прочности в бетонах с проектной маркой 100 при расходе портландцемента М400 150 кг/м^3 и введении золы можно судить по данным лаборатории треста «Южатомаэнергострой» (табл. 3.7).

3.3. ВЛИЯНИЕ ЗОЛЫ НА СТРОИТЕЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕТОНА

Введение в бетонную смесь золы, в отличие от других активных минеральных добавок, не ухудшает, а улучшает удобоукладываемость. Уже первыми исследователями [25] было установлено, что зависимость подвижности бетонной смеси от содержания в смеси золы имеет экстремальный характер, и оптимальное содержание ее должно быть не более 30 %. На пластифицирующий эффект золы влияет форма, состояние поверхности частиц, их дисперсность. Удобоукладываемость бетонной смеси улучшается при введении золы за счет остоковой поверхности слагаемых ее частиц, которые уменьшают внутреннее трение в бетонной смеси и снижают вязкость.

Ряд исследователей считают, что шарообразные частицы золы могут рассматриваться как твердые «шарикоподшипники» в смеси, аналогично тому, как пузырьки эмульгированного воздуха при использовании воздухововлекающих добавок оказывают пластифицирующее действие на бетонную смесь, являясь своеобразными воздушными «шарикоподшипниками». Более крупные фракции содержат больше НУЧ, обладающих повышенным водопоглощением, и частиц неправильной формы [41]. Поэтому водопотребность при использовании зол повышенной дисперсности существенно снижается.

Повышение дисперсности зол и снижение их водопотребности могут быть достигнуты отбором их из последних ступеней электрофильтров или помолом, разрушающим входящие в них органические агрегаты. Уменьшение водопотребности золы при помолу объясняется уменьшением количества капиллярной воды, удерживаемой агрегированными частицами, что ведет к более значительному эффекту, чем имеющее место по мере увеличения удельной поверхности возрастание количества адсорбированной пленочной воды

Введение золы способствует снижению водоотделения бетонной смеси [13]. Пластифицирующая и водоудерживающая способность золы обуславливает перспективность ее применения в легких бетонах.

Бетонные смеси с оптимальной добавкой золы имеют достаточно высокую жизнеспособность и пригодны для транспортирования на

дальние расстояния [25]. Вместе с тем имеется утверждение [131], что повышенное содержание золы способствует ускорению сроков схватывания.

Влияние золы на прочность бетона зависит от ее свойств и дисперсности, содержания и химико-минералогического состава цемента, возраста и условий обработки бетона. Для оценки влияния золы на прочность бетона введено понятие ее «цементирующей эффективности», которое характеризуется коэффициентом $K_{ц,э}$ [25]. При прогнозировании прочности бетона предложено находить приведенное цементно-водное отношение по формуле

$$(\text{Ц}/\text{В})_{\text{пр}} = \frac{\text{Ц} + K_{ц,э} m_3}{\text{В}}, \quad (3.7)$$

где Ц — расход цемента в золосодержащем бетоне; В — расход воды; m_3 — массовая доля золы в смешанном вяжущем.

По данным работы [25] ни содержание углерода, ни удельная поверхность не могут быть использованы для оценки $K_{ц,э}$ золы. Золо, имеющие самые низкие значения удельной поверхности и различное содержание углерода, показали наиболее высокие значения коэффициента [58]. В целях определения значения $K_{ц,э}$ можно установить для данного цемента экспериментальную зависимость $R_6 = f(\text{Ц}/\text{В})$, затем по значениям прочности бетона с добавкой золы определить $(\text{Ц}/\text{В})_{\text{пр}}$. Например, используя данные табл. 3.8, полученные в лаборатории треста «Южатоэнергострой» при применении портландцемента активностью 40,5 МПа Каменец-Подольского цементного завода и золы Ладыжинской ГРЭС, установлено, что значение коэффициента при нормальном твердении для бетона в возрасте 28 сут составляет 0,02...0,90, при пропаривании сразу после тепловой обработки — 0...2,00, а в возрасте 28 сут — 0...1,44.

Определив значение $(\text{Ц}/\text{В})_{\text{пр}}$ и задав оптимальное содержание золы с известным $K_{ц,э}$, можно найти требуемое $\text{Ц}/\text{В}$ золосодержащих

3.8. Цементирующая эффективность золы

Расход, кг/м ³		Ц/В	Прочность при сжатии, МПа					
Цемент	Зола		28 сут нормального твердения $R'_{сж}$	После пропаривания $R''_{сж}$	28 сут после пропаривания $R'''_{сж}$	$K'_{ц,э}$	$K''_{ц,э}$	$K'''_{ц,э}$
200	—	1,12	14,2	10,4	15,8	—	—	—
140	—	1,45	18,8	15,9	20,2	—	—	—
340	—	1,89	25,7	17,1	27,5	—	—	—
420	—	2,33	35,7	29,9	35,1	—	—	—
150	150	0,94	—	17,5	19,1	—	0,74	0,41
200	150	1,21	23,9	22,0	25,5	0,54	0,70	0,58
200	75	1,18	21,9	17,6	22,3	0,90	1,07	0,85
280	75	1,87	26,6	21,1	25,6	0,02	0	0,06
370	150	2,05	38,6	40,6	41,7	0,71	2,0	1,44

бетонов и проектировать их составы. Для достижения одинаковой удобоукладываемости требуется [53], чтобы отношение объема свободной воды, взятой сверх количества, необходимого для придания порошкам золы и цемента консистенции нормальной густоты, к объему всего вяжущего у сравниваемых бетонных смесей было одинаково. Кроме того, в смесях одинаковой удобоукладываемости должно быть одинаковым отношение объемов теста на основе цементно-зольного вяжущего и заполнителя.

Наиболее благоприятно влияние добавки золы на прочность бетона при относительно небольшом расходе вяжущего. Это обусловлено заметным снижением водопотребности «тощих» бетонных смесей при замене части цемента золой [25]. Введение золы Красноярской ТЭЦ в бетоны с расходом вяжущего 150...160 кг/м³ привело к повышению прочности бетона даже в начальные сроки твердения, в более «жирных» бетонах эффект оказался значительно слабее [64].

Большинство исследователей отмечают положительное влияние повышения дисперсности золы на прочность бетона. Установлено, что активность золы существенно повышается при доведении размеров ее частиц до 5...30 мкм [85]. Произведение удельной поверхности золы на содержание в ней стекловидной фазы близко к коэффициенту K в формуле Фере, с которым прямо пропорционально связана прочность бетона. В соответствии с формулой Фере прочность бетона на сжатие в возрасте 28 сут

$$R_{\text{сж}}^{(28)} = K \left(\frac{V'_{\text{ц}}}{V'_{\text{ц}} + V_{\text{в}} + A} \right)^2, \quad (3.8)$$

где $V'_{\text{ц}}$ — объем цемента; $V_{\text{в}}$ — объем воды; A — объем воздуха.

Исследовав прочность растворов из цементов, полученных смешиванием клинкера и золы, измельченных до значений удельной поверхности 2500...6400 и 3000...8000 см²/г соответственно, М. Венюа установил необходимое соответствие между гранулометрическим составом золы и тонкостью помола клинкера [20]. Наиболее значительно повышение дисперсности золы сказывается на прочности бетона в раннем возрасте.

По сравнению с отдельным помолом лучшие результаты получены [25] при совместном измельчении цемента и золы. Бетон на вяжущем с 30 % золы Ангарской ТЭС с удельной поверхностью 5000 см²/г в возрасте 28 сут имел более высокую прочность при сжатии и растяжении, чем бетон на портландцементе без добавки. Даже при замене золой 40 % цемента прочность бетона через 28 сут была близка к прочности бетона без добавки, а через 60 сут — практически сравнялась с ней.

Совместный помол позволил обосновать возможность получения трехкомпонентного вяжущего (35 % цемента — 25 золы — 40 шлака), прочность которого при сжатии составляет через 60 сут 84, при растяжении — 90 % прочности бетона на цементе без добавок [25].

Значительный эффект от повышения дисперсности наблюдается после тепловлажностной обработки бетона, который к 28-суточному возрасту ослабляется [57].

Характерно, что влияние дисперсности золы на прочность бетона проявляется заметно сильнее, чем цемента. Это обусловлено заметным пластифицирующим эффектом тонких фракций золы на бетонные смеси, несмотря на увеличение нормальной густоты золосодержащих элементов.

При значениях водоцементного отношения, принятых для испытания цементов, достаточно выраженная зависимость между дисперсностью зол и прочностью растворов не обнаруживается [25]. Этот эффект позволил сделать вывод, что тонкость помола золы должна быть достаточной только для разрушения или «обдирания» стекловидной оболочки на поверхности частиц [34].

Для достижения высокой прочности золосодержащих бетонов определенное значение имеет химико-минералогический состав клинкера. В раннем возрасте росту прочности бетона способствует повышенное содержание в клинкере щелочей, ускоряющих химическое взаимодействие золы и цемента [36]. В более позднем возрасте для проявления пуццолановой реакции золы предпочтительны цементы с повышенным содержанием алита, которые при гидролизе образуют значительное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Благоприятна добавка зол к бетонам на портландцементе с высоким содержанием минералов — силикатов [25]. Показано, что при замене 30 % Сухоложского портландцемента золой увеличение прочности пропаренных бетонов составляло 40 %, в то время как прочность пропаренных бетонов на цементах с меньшим содержанием силикатов оставалась на уровне прочности бетонов без золы. Эти же авторы показали, что близкими по свойствам к бетонам на клинкерных цементах в условиях тепловлажностной обработки являются бетоны на известково-зольном вяжущем. В состав последнего входит 20 % портландцемента или 30 шлаке портландцемента, 16 извести-кипелки, 4 гипса и 50...60 % воды. При пропаривании тяжелые бетоны на вяжущем указанного состава с расходом 400...430 кг/м³ имеют прочность 3,5...30 МПа.

Для пропаренных золосодержащих бетонов важен выбор оптимальных режимов тепловлажностной обработки, который должен производиться с учетом особенностей золы и применяемого цемента. В общем случае при использовании смешанных вяжущих, содержащих золу или шлак, предпочтительны высокотемпературные режимы пропаривания. В опытах прочность золосодержащего бетона, пропаренного при 95 °С, на 12... 15 % превышала прочность бетона, пропаренного при 80 °С. Повышение температуры позволило на 1...2 ч сократить время тепловой обработки.

Для бетонов с добавкой золы характерен сравнительно интенсивный рост прочности в поздние сроки твердения. По данным японских исследователей [36] прочность при сжатии бетонов, содержащих 190 и 240 кг/м³ цемента и 30 %-ную добавку золы в 10-летнем возрасте, соответственно в 1,44 и 1,43 раза превышает прочность бетона

в возрасте 3 мес. Отмечается возможность и более интенсивного роста прочности при сжатии. При испытании кернов из бетонного дорожного покрытия, в котором 30 % цемента заменено золой, наблюдалась прочность при сжатии 37 МПа через 3 мес и 61 МПа — через 9,5 лет.

В табл. 3.9 приведены данные о росте прочности бетонов нормального твердения, изготовленных на портландцементе Каменец-Подольского завода с добавкой золы Ладыжинской ГРЭС.

3.9. Интенсивность роста прочности бетонов во времени

Расход, кг/м ³		Прочность при сжатии, МПа/Относительное возрастание прочности по сравнению с прочностью бетона в возрасте 28 сут		
Цемент	Зола	28 сут	90 сут	180 сут
198	—	153	195/1,27	208/1,35
150	150	195	279/1,43	308/1,58
230	—	187	234/1,25	305/1,63
200	100	229	288/1,26	350/1,53
320	—	286	384/1,34	413/1,44
270	100	239	347/1,45	420/1,76
400	—	376	488/1,3	510/1,36
350	100	379	465/1,23	482/1,27

Из таблицы видно, что в период 28... 180 сут интенсивность роста прочности при сжатии золосодержащих бетонов примерно такая же или выше, чем у бетонов, не содержащих золу.

В некоторых работах отмечается, что при длительном твердении интенсивно растет прочность золосодержащих бетонов при растяжении и изгибе. Образцы в виде стержней и брусков, вырезанных из опытной бетонной кладки, показали прочность при изгибе золосодержащих бетонов через 3 мес — 80, а через 10 лет — 150 % прочности контрольного бетона. У бетонов с золой, так же как и с другими активными минеральными добавками, более высокое отношение прочности на растяжение к прочности на сжатие [36].

Для золосодержащих бетонов значительный эффект дает введение добавок ПАВ и ускорителей твердения. Пластифицирующие ПАВ оказывают дефлокулирующее действие на высокодисперсные золы, склонные к агрегированию [57]. Доля флокул в золе составляет 10... 15 %, и они поглощают на каждые 100 кг 6...9 л воды.

Представляет интерес влияние на прочность бетона добавок ускорителей твердения, в частности хлорида кальция. В работе [57] отмечается, что введение 1,2...1,5 % хлорида кальция от массы смешанного вяжущего позволило увеличить прочность золосодержащего бетона в 7-суточном возрасте на 18...25 %, а в возрасте 28 сут — на 10... 15 %.

Замещение части цемента золой приводит к уменьшению усадочных деформаций бетона [35], которое проявляется при снижении водопотребности бетонной смеси. Уменьшение усадки объясняется

тем, что зола адсорбирует из цемента растворимые щелочи и образует устойчивые, нерастворимые алюмосиликаты [3].

Зола способствует повышению сульфатостойкости цементных бетонов так же, как и другие активные минеральные добавки. Результаты 10-летних испытаний показали [35], что бетон, содержащий зольный цемент, более стоек к воздействию морской воды даже по сравнению с бетоном на шлакопортландцементе.

Наиболее значительное улучшение сульфатостойкости отмечается для бетонов на портландцементе с высоким содержанием C_3A . В опытах [25] коэффициент стойкости цемента после 6 мес воздействия раствора составлял 0,33, в то время как при добавлении золы он превышал 1, что свидетельствует о полном отсутствии коррозии образцов. Наилучшие результаты отмечены для бетонов при введении зол с наибольшим содержанием $SiO_2 + Al_2O_3$, т. е. наиболее кислых по химическому составу. Введение золы не позволило добиться повышения стойкости бетонов при сульфатно-магнезиальной агрессивности и агрессивности выщелачивания. Незначительно отражается добавка золы на стойкости бетона к углекислой, общекислой и магнезиальной агрессии.

По рекомендации НИИЖБ [53] при использовании в бетонной смеси реакционноспособных заполнителей, содержащих опал, халцедон, кремниевые сланцы, вулканические туфы и т. п., зола может быть применена лишь в том случае, если суммарное содержание щелочных оксидов в вяжущем в пересчете на Na_2O будет не более 0,6 % по массе. В золах сухого отбора обычно содержится 1...5 % щелочных оксидов, использование их в соответствии с рекомендациями [53] возможно при добавке в практически бесщелочные цементы. В то же время ряд исследований [85] показал, что замещение цемента всеми видами золы уменьшает взаимодействие между щелочами и заполнителями. В работе [25] верхний допустимый предел возможного суммарного содержания щелочных оксидов в цементно-зольном вяжущем рекомендуется 1,5 %.

Снижение расхода цемента при введении в бетонную смесь золы приводит к уменьшению тепловыделения бетона и его разогреву в начальный период. Детальные исследования применения зольных цементов в гидротехнических бетонах показали, что тепловыделение в бетоне на цементах с 25 % золы Иркутской и Красноярской ТЭЦ на 15...25 % ниже тепловыделения бетона на цементе без добавок.

Анализ показал, что введение в состав цементов или непосредственно в бетонные смеси значительного количества минеральных добавок для уменьшения тепловыделения оправдан лишь в тех случаях, когда они не вызывают повышения водопотребности [25]. К таким добавкам, наряду с доменным шлаком, относится зола. Наблюдается 50 %-ное уменьшение экзотермии твердеющего бетона в возрасте 28 сут при использовании золы [35].

В мировой практике гидротехнического строительства имеется множество примеров [25], когда введение золы положительно сказалось на термической трещиностойкости массивных бетонных сооружений. В частности, известен положительный опыт успешного

применения золы на строительстве гидроузла Орлик в Чехо-Словакии. Теплота гидратации использованного здесь смешанного вяжущего, содержащего 75 % цемента и 25 золы, в возрасте 28 сут составляла 285,6 Дж/г, в то время как цемента без золы — 361,2 Дж/г. В табл. 3.10 приведены сравнительные данные испытаний бетона плотины гидроузла Орлик.

ЗЛО. Свойства бетона плотины Орлик

Показатель	Бетон	
	без золы	с золой
Расход вяжущего, кг/м ³	170	130+50 (цемент + зола)
Наибольший прирост температуры, °С, в условиях: производственных лабораторных адиабатических на образце объемом 1 м ³	24	14
Относительный рост модуля упругости (натурные исследования) в возрасте, сут:		
30	100	100
90	121	151
360	128	187
Расширение бетона в теле плотины (натурные данные) в возрасте 60 сут, мм/м	0,05...0,06	0,03...0,035

При возведении плотины этого гидроузла добавка 25...30 % золы к вяжущему позволила отказаться от искусственного охлаждения кладки и обеспечить необходимую трещиностойкость массивных бетонных блоков.

С применением золы удалось также понизить экзотермию при строительстве арочной пластины Ранью в Испании высотой 101 м. Введением в бетонную смесь 30 % золы теплота гидратации цемента здесь была понижена в 7-и 28-суточном возрасте с 331,8 и 355,4 Дж/г соответственно до 195,7 и 331,8 Дж/г. Снижение температуры бетона в ядре плотины составило 7,5, а в контрфорсе — 6,5 °С.

При укладке бетонной смеси с добавкой 15 % золы от массы вяжущего на строительстве Братской ГЭС разогрев бетона в блоках был применен на 6 °С ниже, чем без добавки наполнителя.

Зола, как и другие активные минеральные добавки, при умеренном содержании в бетонной смеси повышает водонепроницаемость бетона. Это объясняется гидравлическими свойствами зол и улучшением метрического состава бетонной смеси. Коэффициент водонепроницаемости бетона в возрасте 6 мес, у которого 30 % цемента замещено золой, равен $1/5$, а при замещении 50 % цемента — уменьшается до $1/1,2$ [351].

Исследование бетона, приготовленного на цементно-зольном вяжущем с 40 % золы, показало, что в возрасте 28 сут марка бетона

водонепроницаемости W_9 , а в возрасте 180 сут — W_{11} . Бетоны, приготовленные на вяжущем с добавкой 60 и 70 % золы, имели марку по водонепроницаемости W_2 и W_3 в возрасте 28 сут и соответственно W_8 и W_3 в возрасте 180 сут. Значительно повысило водонепроницаемость введение в бетон воздухововлекающей добавки СНВ и хлористого кальция. Наиболее эффективным оказалось совместное введение двух добавок. Водонепроницаемость бетона в этом случае повысилась уже в возрасте 28 сут до W_{12} .

К отрицательным последствиям введения золы в бетонную смесь можно отнести снижение стойкости к истиранию и кавитации.

Добавка золы в бетон не рекомендуется при производстве работ в осенне-зимний период методом «термоса», так как она замедляет твердение бетона при низких температурах. При строительстве в районах с жарким и сухим климатом уход за бетоном, имеющим в своем составе золу, должен быть более длительным, чем в районах с умеренным климатом [53].

В соответствии с рекомендациями ВНИИГ [25], в бетоны, к которым предъявляются требования по морозостойкости выше F_{50} , а также в подвергаемые попеременному увлажнению и высушиванию, введение золы допускается после проведения специальных исследований. В рекомендациях НИИЖБ [53] не отвергается применение золы для морозостойких методов, но требуется необходимое экспериментальное обоснование.

Для выяснения причин понижения морозостойкости бетонов при введении в них добавок золы были проведены специальные исследования по изучению структуры цементного камня [20] с применением золы Ладыжинской ГРЭС, соответствующей классу А по ГОСТ 25818—83. Установлено, что при дозировке золы 30...40 % массы смешанного вяжущего наблюдается резкое увеличение капиллярного подсоса и водопоглощения, особенно в начальные сроки испытаний, что свидетельствует о повышении абсолютного объема открытых капиллярных пор, заполнение которых водой происходит под действием сил гидростатического давления; при этом общая пористость хотя и возрастает, но в значительно меньшей степени. Измерения показали, что при замене цемента золой существенно уменьшается объем контракционных пор. По мере возрастания содержания золы соотношение между капиллярной и контракционной пористостью меняется. Капиллярное водопоглощение с добавлением к цементу золы повышается примерно на 10...20 % на каждые добавки золы [15].

Степень снижения морозостойкости бетонов при введении в них зол различна и зависит от их характеристик. К значительному разбросу основных физико-механических свойств бетона, в том числе и морозостойкости, приводит неоднородность состава и свойства золы.

Значительное повышение морозостойкости золосодержащих бетонов достигается введением добавок ПАВ. Так, для обеспечения проектной морозостойкости бетона сооружений Днестровского гидроузла, содержащего 20...30 % золы Ладыжинской ГРЭС, была

... цемента [45]. Прочность обычных и золосодержащих бетонов после 200 циклов замораживания в этом случае оказалась одинаковой. В работе [20] наилучшие результаты получены за счет применения комплексных поверхностно-активных добавок, содержащих пластифицирующий (ЛСТ) и гидрофобизирующий (кубовые остатки синтетических жирных кислот, компоненты в соотношении 1:1 (по массе)).

В строительной лаборатории Братскгэстроя сравнение морозостойкости пропаренных золосодержащих бетонов с добавками ЛСТ и СПД показало предпочтительность последней [25]. Ранее было показано, что снижение морозостойкости при введении золы может быть компенсировано воздухововлекающей добавкой СНВ. При повышенном содержании в золе углеродистых частиц требуется увеличение количества этой добавки, что объясняется адсорбцией углеродистых частиц воздушными пузырьками, приводящей к уменьшению эффекта от введения добавки.

Бетоны на основе композиционных клинкерных цементов (шлакопортландцемента и пуццоланового портландцемента) обеспечивают щелочность межфазной жидкости в бетоне, достаточную для пассивирования стали. Однако такие бетоны быстрее карбонизируются, чем на портландцементе. Этот вывод справедлив также для бетонов на портландцементе, но с введением добавки золы. Результаты многолетних исследований [2] показали, что при замещении 30 % цемента карбонизация бетона протекает на значительно большей глубине по сравнению с бетоном без золы. Показано, что между В/Ц и средней глубиной карбонизации существует линейная зависимость. В ходе опытов, проведенных японским обществом инженеров-строителей [36], большое количество образцов золосодержащего бетона с арматурными стержнями хранилось в естественных условиях на воздухе, в том числе в районах с суровой зимой, на морском побережье, в пресной воде и т. д. Одновременно проводилось исследование портовых сооружений, построенных 5...13 лет назад из бетона с добавкой золы. Установлено, что глубина карбонизации в бетоне обратно пропорциональна его прочности в момент начала атмосферного воздействия. Результаты долгосрочных испытаний показали, что при использовании золы не должно возникать особых опасений из-за коррозии стальной арматуры, если соблюдены общие требования, предъявляемые к проектированию и изготовлению железобетона.

Испытания бетонов длительными нагрузками показали [25], что введение золы значительно снижает ползучесть бетона. Так, при испытании в течение 240 сут ползучесть бетона с добавками золы оказалась на 34,5 % ниже показателя контрольного бетона. При введении добавки ПАВ деформации ползучести золосодержащих бетонов мало отличаются от деформаций бетонов без золы. После испытаний бетона с ЛСТ в течение 300 сут ползучесть при отсутствии добавок золы составила $59,2 \cdot 10^{-5}$ и $59,5 \cdot 10^{-5}$ — при 20 % золы.

Исследованиями выявлено [25], что золы снижают коэффициент линейного температурного расширения растворной части бетона в

воздушно-сухом состоянии, приближая его к значениям, которые характерны для заполнителей. Так, при температуре 20 °С коэффициент линейного расширения для обычных растворов равен 8,8, растворов с 25 % золы и добавкой ПАВ — 5,8, гранита — 3,8. Эти данные показывают, что введение золы в бетон должно повышать его термическую трещиностойкость.

Глава 4. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ ПАСТ С АКТИВНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

4.1. МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ ПАСТ

Первостепенное значение в процессе структурообразования наполненного цементного камня имеет стадия формирования коагуляционной структуры. Отмечается зависимость между начальной (коагуляционной) и конечной (кристаллизационной) прочностью структуры [69, 70]. По кинетике изменения реологических и структурно-механических параметров цементных паст можно количественно и качественно оценить влияние наполнителей на протекание процесса.

Выполнено исследование кинетики изменения структурно-механических и реологических свойств цементных паст с использованием четырех видов наполнителей: золы (З) с $S_{уд} = 4100 \text{ см}^2/\text{г}$; золы, молотой до $S_{уд} = 5500 \text{ см}^2/\text{г}$ (ЗМ); отходов производства ферросилиция (ОПФ) с $S_{уд} = 31\,000 \text{ см}^2/\text{г}$; молотого до $S_{уд} = 1800 \text{ см}^2/\text{г}$ мартеновского шлака (ШМ). В качестве пластифицирующей добавки использовали суперпластификатор С-4 — "Дофен". Цикл опытов проводили с применением методом статистического планирования эксперимента [48, 50].

Варьировали три технологических фактора:

$$c_1 = \frac{V_{ц}}{V_{ц} + V_{н}} \quad \text{— объемная концентрация цемента в смешанном вяжущем;}$$

$$c_2 = \frac{V_{ц} + V_{н}}{V_{ц} + V_{н} + V_{в}} \quad \text{— объемная концентрация твердого компонента (вяжущего и наполнителя) в наполненном цементном тесте;}$$

$$c_3 = \frac{V_{д}}{V_{д} + V_{в}} = \frac{V'_{д}}{V_{в}} \quad \text{— объемная концентрация добавки суперпластификатора в затворителе, т. е. водном растворе, содержащем, поверхностно-активное вещество.}$$

Переход от объемных концентраций к объемам компонентов смеси осуществляли по формулам

$$V_{ц} = c_1 c_2; \quad (4.1); \quad V_{н} = (1 - c_1) c_2; \quad (4.2)$$

$$V_{в} = 1 - c_2; \quad (4.3); \quad V_{д} = c_3 V_{в}.$$

Здесь $V_{ц}$, $V_{н}$, $V_{з}$, $V_{д}$, $V_{в}$ — объем соответственно цемента, наполнителя, затворителя, добавки суперпластификатора и воды.

Уровни варьирования каждого фактора выбраны с учетом вида наполнителя (табл. 4.1).

4.1. Условия планирования экспериментов

Фактор натуральный (кодированный)	Наполнитель (№)					
	Зола (I)		J	Молотая зола (II)		
	Уровни варьирования					
	-1	0	+1	-1	0	+1

$c_1 (x_1)$	0,55	0,66	0,77	0,55	0,66	0,77
$c_2 (x_2)$	0,45	0,525	0,60	0,45	0,525	0,60
$c_3 (x_3)$	0	0,0125	0,025	0	0,0125	0,025

Фактор натуральный (кодированный)	Наполнитель (№)					
	Отходы производства ферросилиция (III)			Молотый мартовский шлак (IV)		
	Уровни варьирования					
	-1	0	+1	-1	0	+1

$c_1 (x_1)$	0,65	0,825	1,0	0,6	0,8	1,0
$c_2 (x_2)$	0,4	0,475	0,55	0,42	0,5	0,58
$c_3 (x_3)$	0	0,0125	0,025	0	0,0125	0,025

При моделировании преследовалась цель получения мультипликативных математических зависимостей вида [48]

$$f(x_1, x_2, x_3) = A f_1(x_1) f_2(x_2) f_3(x_3), \quad (4.5)$$

где $A = \text{const}$.

Матрицы экспериментов и составы цементных паст приведены в табл. 4.2.

Вязкими параметрами служили: вязкость предельно разрушенной структуры τ , Па · с; предельное напряжение сдвига τ , Па; динамическая вибровязкость η_v , Па · с. Кроме того, измеряли сроки схватывания, скорость прохождения ультразвука и удельную электропроводность цементного теста.

Измерение вибровязкости τ осуществляли на вискозиметре Десова. Сущность измерения состоит в фиксации времени всплытия шарика постоянной плотности (10^3 кг/м^3) и диаметра (15 мм). В этом случае вибровязкость определяется по формуле

$$\eta_v = k_m (p - \rho_{ш}) t, \quad (4.6)$$

где k_m — константа прибора; p , $\rho_{ш}$ — значение плотности исследуемой системы и шарика, кг/м^3 , t — время всплытия шарика, с.

Константу прибора находили, используя формулу Стокса для определения вязкости:

$$\eta = \frac{F}{6\pi r v}, \quad (4.7)$$

где F — выталкивающая сила; r — радиус шарика; v — скорость всплытия в вязкой среде.

Приравняв (4.6) и (4.7), заменив при этом радиус на диаметр, а v — на l/t , получим уравнение для определения константы прибора

$$k = \frac{gd^2}{18l}. \quad (4.8)$$

Зная диаметр шарика и высоту l в выбранной емкости, приняв в опытах 10 см, находим $k = 1,226 \cdot 10^{-3}$ м/с.

Измерение вязкости η и предельного напряжения сдвига x осуществляли ротационным полусферо-цилиндрическим вискозиметром РВ-8 м, основной особенностью которого является возможность учета донных и концевых эффектов.

Вязкость материала и напряжение сдвига определяли по формулам

$$\eta = k \frac{P - P_0}{N} t; \quad (4.9)$$

$$x = k' P, \quad (4.10)$$

где k, k' — константы прибора (по техническому описанию прибора); N — число оборотов; t — время за которое произошло N оборотов; P — масса грузов; P_0 — холостой ход прибора.

Измерение электропроводности осуществляется аналоговым методом при прямом контакте электродов с исследуемой средой при постоянной частоте тока $f = 50$ Гц и напряжении $U = 10$ В. Измерения проводились каждые 30 мин в течение 24 ч с использованием компенсационной схемы измерения. Связь между измеряемыми величинами имеет вид

$$\frac{1}{\alpha} = \rho = \frac{RS}{l_6}. \quad (4.11)$$

Если R известно, то

$$\rho = \left(\frac{U}{I} - R_a \right) \frac{S}{l_6} = \frac{US}{Il_6} - \frac{R_a S}{l_6}, \quad (4.12)$$

где α — удельная электропроводность, Ом $^{-1}$ · м $^{-*1}$; ρ — удельное сопротивление, Ом · м; R_a — сопротивление исследуемого участка, Ом; l_6, S — базовая длина участка и площадь его поперечного сечения, м 2 .

Измерение времени прохождения ультразвуковых волн осуществляли с помощью прибора УК-10П на частотах 60 кГц импульсным методом с точностью $\pm (0,8... 1) \%$, т. е. 0,25...0,5 мкс. Измерение проводилось на свежетоформованных составах из цементного теста для образцов кубов 7,07 × 7,07 × 7,07 см в специально приспособленных формах. Замеры проводились при твердении образцов в нормальных условиях при постоянной температуре 22 ± 2 °С в течение 24 ч каждые 30 мин.

Время $t_{зв}$ и скорость ультразвука v определяли по формулам

$$t_{зв} = f_2 - f_1; \quad (4.13)$$

$$v_y = l_6 t_{зв} = l_6 (f_2 - f_1), \quad (4.14)$$

Номер строки матрицы	Факторы					
	Кодированные			Натуральные		
	x_1	x_2	x_3	c_1	c_2	c_3

I — II. Зола и зола

1	+	0	0	0,77	0,525	0,0125
2	-	0	0	0,55	0,525	0,0125
3	0	+	0	0,66	0,600	0,0125
4	0	-	0	0,66	0,450	0,0125
5	0	0	+	0,66	0,525	0,0250
6	0	0	-	0,66	0,525	0,0000
7	0	0	0	0,66	0,525	0,0125
8 *				1,00	0,525	0,0125

III. Отход производства

1	+	0	0	1,000	0,475	0,0125
2	-	0	0	0,650	0,475	0,0125
3	+	+	0	0,825	0,550	0,0125
4	0	-	0	0,825	0,400	0,0125
5	0	0	+	0,825	0,475	0,0250
6	0	0	-	0,825	0,475	0,0000
7	0	0	0	0,825	0,475	0,0125

IV. Молотый марленов

I	+	0	0	1,0	0,50	0,0125
2	-	0	0	0,6	0,50	0,0125
3	0	+	0	0,8	0,58	0,0125
4	0	-	0	0,8	0,42	0,0125
5	0	0	-	0,8	0,50	0,0250
6	0	0	-	0,8	0,50	0,0000
7	0	0	0	0,8	0,50	0,0125

Примечание. В качестве контрольного рассмотрен состав * (№ 8) без наполнителя.

где l_6 — базовая длина 7,07 см; $f_2 - f_1$ — разность частот (или сдвиг фаз), равная времени прохождения ультразвука через образец.

Для получения моделей реологических свойств цементных паст на начальной стадии структурообразования был учтен вид математической зависимости, описывающий большинство кривых. Выходные параметры η_v , τ , r описываются уравнением

$$P_j = L_j(x_i) e^{D_j(x_i)t}, \quad (4.15)$$

где P_j — j -й реологический параметр; $L_j(x_i)$ — значение j -го реологического параметра в начальный момент времени $t_0 = 0$ в зависимости от i -го фактора состава; $D_j(x_i)$ — степенной параметр j -го реологического параметра от i -го фактора состава, характеризующий интенсивность процесса схватывания паст во времени; t — время.

Определение $L_j(x_i)$ и $D_j(x_i)$ в общем виде осуществляется по формулам (4.5) и (4.15), значения приведены в табл. 4.3.

ния экспериментов

Объемное содержание компонентов в 1 м ³			Расход материалов на 1 м ³			
Цемент	Наполнитель	Вода и добавка С-4	Цемент	Наполнитель	Года	Добавка С-4
$V_{\text{ц}}$	$V_{\text{н}}$	$V_{\text{з}}$	Ц	Н	Г	Д

молотая (3 и 3М)

0,404	0,121	0,475	1253	266	469	7,1
0,289	0,236	0,475	895	520	469	7,1
0,396	0,204	0,400	1228	449	395	6,0
0,297	0,153	0,550	921	337	543	8,0
0,347	0,179	0,475	1074	393	463	14,4
0,347	0,179	0,475	1074	393	475	0
0,347	0,179	0,475	1074	393	469	7,1
0,525	0,000	0,475	1628	0	469	7,1

ферросилиция (ОПФ)

0,475	0,000	0,525	1473	0	519	7,1
0,309	0,166	0,525	958	349	519	7,1
0,454	0,096	0,450	1407	202	446	6,8
0,330	0,050	0,600	1023	105	592	9,0
0,392	0,059	0,525	1215	124	513	14,2
0,392	0,059	0,525	1215	124	525	0
0,392	0,059	0,525	1215	124	519	7,1

ский шлак (ШМ)

0,500	0,000	0,500	1500	0	494	7,5
0,300	0,200	0,500	930	640	494	7,5
0,463	0,116	0,420	1438	371	414	6,3
0,336	0,084	0,580	1042	269	573	8,7
0,400	0,100	0,500	1240	320	487	15,0
0,400	0,100	0,500	1240	320	500	0
0,400	0,100	0,500	1240	320	484	7,5

В ходе статистической обработки результатов получены адекватные мультипликативные модели основных реологических свойств наполненных пластифицированных цементных паст.

I. — 3

- $\eta_{\text{в}} = L_1 e^{D_1 t}$, где $D_1 = 0,237 (-0,240x_2^2 + 0,150x_2 + 1) (-0,138x_3^2 + 0,134x_3 + 1)$;
 $L_1 = 9,0 (0,670x_1 + 1) (1,205 \cdot 10^{0,992x_2}) (0,941x_3^2 - 1,222x_3 + 1)$.
- $\tau = L_2 e^{D_2 t}$, где $L_2 = 518 (e^{1,049x_1 + 1,384x_2 - 0,938x_3})$;
 $D_2 = 0,511 (-0,383x_1^2 - 0,013x_1 + 1) (-0,474x_2^2 - 0,102x_2 + 1) (-0,507x_3^2 - 0,036x_3 + 1)$.
- $\eta_s = L_3 e^{D_3 t}$ где $L_3 = 7,27 (1,459x_2^2 + 2,177x_2 + 1) (-0,191x_3^2 - 0,627x_3 + 1)$;
 $D_3 = 0,194 (-0,603x_1^2 + 0,09x_1 + 1) (-0,418x_2^2 - 0,278x_2 + 1) (0,376x_3^2 + 0,629x_3 + 1)$.

II. — 3M

4. $\eta_v = L_1 e^{D_1 t}$, где $D_1 = 0,291 (-0,349x_2 + 0,969)$,
 $L_1 = 11,52 (0,336x_1^2 + 1,006x_1 + 1) (0,995 \cdot 10^{x_2} + 1) (0,567x_3^2 - 0,742x_3 + 1)$.
5. $\tau = L_2 e^{D_2 t}$, где $D_2 = 0,469 (-0,220x_1^2 + 0,04x_1 + 1) (-0,365x_2^2 - 0,203x_2 + 1) (-0,232x_3^2 + 0,021x_3 + 1)$;
6. $\eta = L_3 e^{D_3 t}$, где $D_3 = 0,178 (-0,225x_1^2 + 0,188x_1 + 1) (0,107x_2^2 - 0,567x_2 + 1) e^{0,425x_3}$;
 $L_3 = 8,86 (0,186x_1^2 - 0,359x_1 + 1) (0,822x_2^2 + 1,681 \times x_2 + 1) (0,410x_3^2 - 1,157x_3 + 1)$.

III. — ОПФ

7. $\eta_v = L_1 e^{D_1 t}$, где $D_1 = 0,357 (-0,546x_1^2 + 0,432x_1 + 1) (0,126x_2^2 + 0,193x_2 + 1) (-0,095x_3^2 - 0,154x_3 + 1)$;
 $L_1 = 19,5 (0,078 \cdot 10^{-2,09x_1} + 0,923) (0,544 x_3^2 - 0,846x_3 + 1) e^{0,595x_2}$.
8. $\tau = L_2 e^{D_2 t}$, где $D_2 = 0,354 (-0,153 x_1^2 - 0,003 x_1 + 1) (0,168 x_3^2 + 0,413 x_3 + 1)$;
 $L_2 = 2464 (0,117x_1^2 - 0,112x_1 + 1) (0,302x_2^2 + 0,929x_2 + 1) e^{1,025x_3}$.
9. $\eta = L_3 e^{D_3 t}$, где $D_3 = 0,172 (0,163x_1^2 - 0,017x_1 + 1) (-0,154x_2 + 1,023) \times (0,265x_3 + 1,023)$;
 $L_3 = 14,53 (-0,134x_1^2 + 0,062x_1 + 1) (0,532x_2^2 + 1,017x_2 + 1) e^{-1,011x_3}$.

IV. — ШМ

10. $\eta_v = L_1 e^{D_1 t}$, где $D_1 = 0,268 (0,530x_1^2 - 0,1127x_1 + 1) 1,037 e^{0,294x_2}$;
 $L_1 = 22,1 (-0,522x_1^2 + 0,231x_1 + 1) (0,235x_2^2 + 0,696x_2 + 1) (0,441x_3^2 + 0,821x_3 + 1)$.
11. $\tau = L_2 e^{D_2 t}$, где $D_2 = 0,341 (0,194x_1 + 1) (-0,117x_2^2 - 0,038x_2 + 1) \times (-0,317x_3^2 + 0,179x_3 + 1)$;
 $L_2 = 1422 e^{0,991x_1} (0,801x_2^2 + 1,608x_2 + 1) (2,09x_3^2 - 2,382x_3 + 1)$.
12. $\eta = L_3 e^{D_3 t}$, где $D_3 = 0,292 (-0,219x_1^2 - 0,212x_1 + 1) (-0,432x_2^2 - 0,212x_2 + 1) (-0,298x_3^2 - 0,332x_3 + 1)$;
 $L_3 = 5,35 (0,714x_1^2 + 1,039x_1 + 1) (1,660x_2^2 + 2,107 + 1) (2,086x_3^2 - 2,542x_3 + 1)$.

Анализируя полученные модели кинетики структурообразования и изменения реологических свойств цементных паст с наполнителями и суперпластификаторами в целом, можно заключить, что процесс гидратации происходит по известной схеме: возникновение коллоидной структуры и развитие на ее основе конденсационно-кристаллизационной структуры [10, 21]. Продолжительность стадий и характер изменения свойств цементных паст зависит от вида наполни-

теля, параметров состава, наличия поверхностно-активных веществ, времени от момента затворения и момента приложения внешних воздействий.

Сравнительное влияние эффектов отдельных факторов x_i на выходные значения реологических свойств целесообразно проводить при значении $t \rightarrow 0$ по уравнениям $L_j = f(x_i)$. В этом случае реологические характеристики зависят только от L_j , так как экспоненциальный множитель стремится к 1. Полученные математические модели при этом описывают только коагуляционное состояние цементных паст.

4.3. Параметры $L_j(x_i)$ и $D_j(x_i)$ для построения моделей реологических свойств наполненных цементных паст

№ строки матрицы	Вибровязкость η_v , Па·с		Напряженность сдвига τ , Па		Вязкость η , Па·с	
	L_1	D_1	L_2	D_2	L_3	D_3

I. — 3

1	15,0	0,238	1369	0,309	13,6	0,095
2	3,10	0,228	164	0,322	15,0	0,060
3	115,6	0,224	1943	0,217	30,6	0,070
4	1,2	0,150	122	0,321	2,1	0,220
5	6,5	0,245	217	0,271	1,7	0,272
6	28,5	0,179	1416	0,234	11,1	0,145
7	90	0,246	504	0,511	7,5	0,194
8 *	26,7	0,365	7269	0,176	13,6	0,159

II. — 3 М

1	26,0	0,295	1312	0,386	14,8	0,092
2	3,8	0,330	454	0,346	73,2	0,091
3	114	0,179	3829	0,203	31,0	0,096
4	1,1	0,361	260	0,393	1,3	0,298
5	9,5	0,251	731	0,370	2,3	0,274
6	26,6	0,277	1069	0,350	2,8	0,117
7	11,5	0,289	409	0,469	8,9	0,178

III. — ОПФ

1	18,0	0,316	2476	0,292	14,2	0,197
2	204	0,07	3028	0,294	12,3	0,203
3	36,5	0,426	5648	0,362	39,0	0,153
4	11,1	0,378	769	0,353	7,9	0,206
5	13,6	0,268	878	0,431	4,9	0,225
6	52,6	0,427	6824	0,377	37,4	0,134
7	19,5	0,357	2464	0,346	15,3	0,172

IV. — Ш М

1	15,7	0,376	3785	0,275	14,7	0,166
2	5,5	0,443	522	0,405	3,6	0,290
3	24,5	0,217	4847	0,228	25,5	0,105
4	1,8	0,391	274	0,344	3,0	0,228
5	13,7	0,251	1006	0,294	2,9	0,302
6	58,7	0,261	7781	0,173	0,2	0,108
7	22,1	0,269	1422	0,341	5,4	0,292

* (см. примечание к табл. 4.2.)

Далее приведены примеры некоторых сечений поверхности отклика для вязкости предельно разрушенной структуры, вибровязкости и предельного напряжения сдвига, представляющих технологический интерес. Для каждого сечения показаны семейства кривых с одинаковым значением выходного параметра, позволяющего получить представление о влиянии каждой пары факторов при фиксации остальных на определенном уровне.

Влияние суперпластификатора на цементные пасты описано в [5, 7, 31], минеральных добавок — в [13, 54], однако их совместное влияние на реологические свойства изучено недостаточно.

Суперпластификаторы несколько замедляют период формирования структуры цементного камня по сравнению с исходными пастами в условиях одинакового водосодержания [5, 24]. В случае обеспечения равной консистенции ввиду того, что суперпластификаторы значительно снижают водосодержание, процесс формирования структуры может ускоряться по сравнению с контрольным [7]. Имеются данные, когда и в этом случае наблюдается некоторое замедление начала схватывания с последующим нарастанием темпов структурообразования [24]. Большинство исследователей сроки схватывания пластифицированного цементного теста связывают с тонкостью помола исходного цемента, его химико-минералогическим составом. С увеличением содержания C_3A процесс схватывания ускоряется, а увеличение содержания C_2S приводит к замедлению процесса. При постоянном начальном водосодержании введение наполнителей вызывает рост структурной прочности, особенно в начальный момент схватывания, затем процесс замедляется и к суточному возрасту начинает отставать по сравнению с контрольными пастами [13, 54].

При обеспечении равной консистенции наполненные пасты характеризуются, в большинстве случаев, значительным водосодержанием. При этом процессы схватывания существенно замедляются [54]. Исключением служат пасты, наполненные *золы*, у которых водоудерживающая способность частиц равна или меньше, чем у частиц цемента. Поэтому применение золы-уноса не должно ухудшать реологические свойства при уменьшении концентрации портландцемента в пастах. Однако имеются данные, указывающие на замедление периода схватывания с последующим нарастанием темпов структурообразования [25].

4.2. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Анализ результатов эксперимента позволяет отметить, что совместное влияние суперпластификатора и минеральных наполнителей на продолжительность и характер процессов структурообразования цементных паст определяется концентрацией этих компонентов.

При применении золы в условиях неизменного водосодержания и расхода суперпластификатора период формирования структуры цементного теста при переходе в коагуляционно-кристаллизационную фазу существенно увеличивается. Например, при замене 45 % цемента золой (состав 1-2 и $x_2 = 0,55$) этот период превышает 14 ч.

Сокращение времени схватывания может быть достигнуто, если объемная концентрация золы в смешанном вяжущем не превышает 23...24 %. Механическая активация золы путем ее домола приводит к ускорению сроков схватывания вяжущего в среднем на 1...1,5 ч, однако общий характер влияния наполнителя на формирование структуры остается таким же, что и для неактивированной золы. Так, при прочих равных условиях, с увеличением объемной концентрации молотой золы, не превышающей по x_1 0,66 и по x_2 0,525, т. е. составляющей около 40 % массы условной единицы объема смешанного вяжущего, сроки схватывания выходят за пределы, установленные стандартом.

Введение в качестве наполнителя ОПФ может значительно ускорять процесс схватывания. Исключения составляют цементные системы с высоким водосодержанием. Во всех остальных случаях сроки схватывания сокращаются или остаются примерно одинаковыми с контрольным составом (7,5...8,5 ч в зависимости от концентрации суперпластификатора и начального водосодержания).

Сроки схватывания паст с ШМ несколько увеличиваются по сравнению с контрольными. Только в случае повышенного содержания этого наполнителя процесс ускоряется и составляет 6...6,5 ч. Как и следовало ожидать, наибольший период формирования структуры характерен для случаев высокого водосодержания или расхода суперпластификатора, а наименьший — для минимального водосодержания или отсутствия суперпластификатора.

Кинетику формирования коагуляционной структуры и ее переход к кристаллизационной исследовали по изменению времени прохождения ультразвука, удельной электропроводности и изменению реологических параметров.

Составы цементных паст, содержащих все исследованные наполнители, качественно отличаются от контрольных, не содержащих наполнителей, кинетикой набора структурной прочности. Так, при исследовании времени прохождения ультразвука на графиках отмечается ярко выраженный горизонтальный участок. Эта особенность видна на рис. 4.1, а, где кривая 1-8 — контрольная. В отличие от контрольной кривой на графике наполненного состава 1-5 имеется участок *AB*, свидетельствующий об упругих свойствах теста на ранних стадиях гидратации. Перегибы в точках *C* и C_1 свидетельствуют о потере тестом пластичности.

Для составов, не содержащих наполнителя, процессы формирования коагуляционной сетки и кристаллообразования начинаются одновременно, тогда как в наполненном цементном тесте, содержащем 3 и 3М (рис. 4.1, а, б), кристаллообразование происходит определенным замедлением, а ШМ и ОПФ (рис. 4.1, в, г) — при определенном сочетании факторов (кривые III-2, III-4, IV-3, IV-5, IV-6).

Изучение кинетики электропроводности цементных паст с наполнителями той же дисперсности позволило выявить (рис. 4.2), что наибольшей электропроводностью, как и следовало ожидать, обладают составы (I-1...IV-1) с максимальной концентрацией цемента при постоянном водосодержании, а при постоянной концентрации

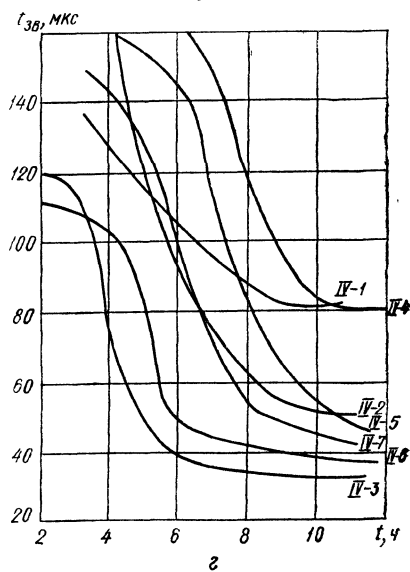
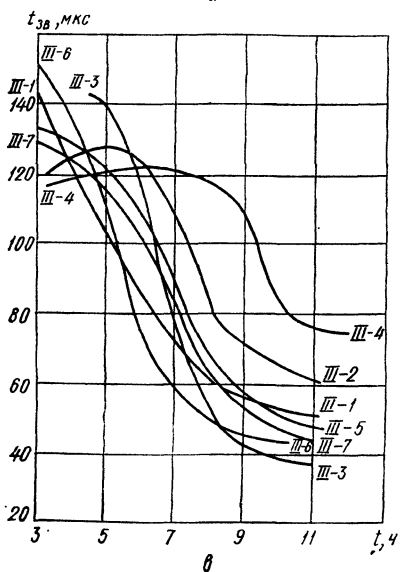
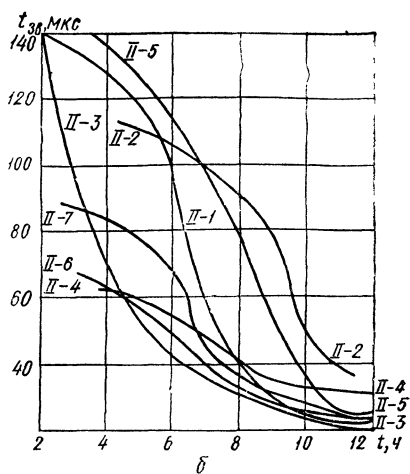
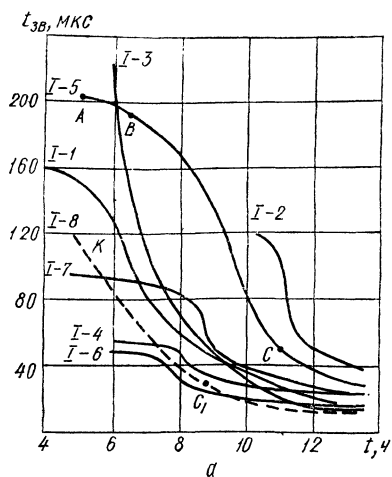


Рис. 4.1. Кинетика изменения времени прохождения ультразвука в цементных пастах, наполненных:

а — золой; **б** — молотой золой; **в** — молотым шлаком; **г** — ОПФ.

цемента — составы с максимальным водосодержанием (I-4...IV-4). Увеличение концентрации суперпластификатора при прочих равных условиях существенно не изменяет электропроводности.

Все кривые имеют четко выраженный максимум электропроводности, опережающий начало схватывания в среднем на 30 мин.

Рост электропроводности в начальный период до точки O_1 (рис.4.2, а) связан с возрастанием концентрации токопроводящих ионов в единицу времени по мере увеличения растворимости цемент-

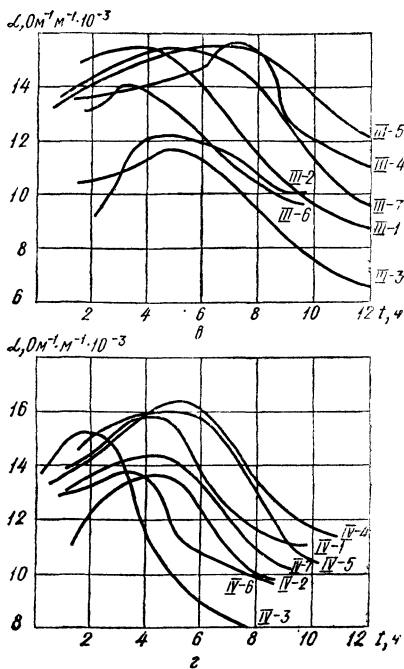
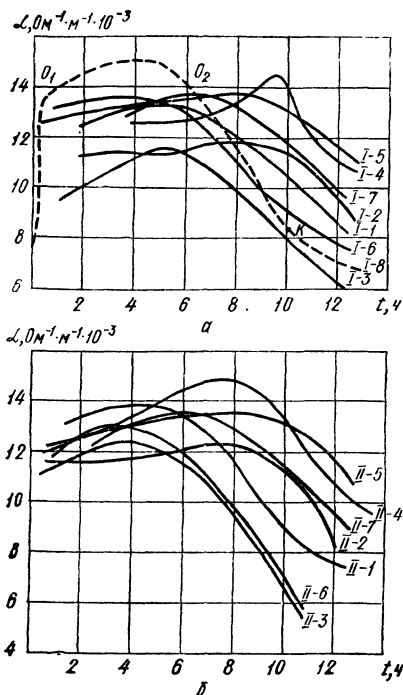


Рис. 4.2. Кинетика изменения электропроводности цементных паст, наполненных: а — золой; б — молотой золой; в — молотым шлаком; а — ОПФ.

ных минералов. Этот процесс идет, вероятно, по экспоненте от времени. Падение электропроводности обусловлено, с одной стороны, связыванием ионов — носителей тока, а с другой — связыванием молекул воды при гидратации. Этот процесс может быть также описан экспонентой. Участок между O_1 и O_2 характеризует равновесный период между количеством образующих ионов и ионов, связываемых в нерастворимые соединения. Учитывая, что портландцемент относится к полиминеральной системе с разной растворимостью минералов, возможно увеличение отрезка O_1O_2 и появление дополнительных пиков.

Следует заметить, что с применением как активированного, так и неактивированного наполнителя зафиксировать четкий переход кривых (рис. 4.2) в горизонтальный участок, характерный для контрольной кривой 1-8, не удалось.

В теоретическом аспекте это явление до конца еще не изучено. Предполагается, что оно связано с качественным переходом проводимости от электроосмоса к электрофорезу [5, 6]. Действительно, в период, когда не сформировался жесткий каркас, перенос зарядов осуществляется в жидкой фазе, главным образом, за счет движения ионов. В дальнейшем, по мере формирования кристаллического каркаса образуется твердый камень, в котором движение зарядов

осуществляется переносом жидкости. Можно предположить, что в условиях наполнения данный процесс носит более плавный характер перехода электроосмоса в электрофорез. При введении в цементное тесто золы характерно уменьшение электропроводности в первый период времени после достижения максимума, т. е. связывание токопроводящих ионов в таких системах (рис. 4.2, а) идет менее интенсивно, чем у ненаполненных. В дальнейшем электропроводность достигает уровня этого показателя у контрольного состава.

Графики рис. 4.2, б показывают, что активация золы ее измельчением приводит к более плавному переходу от фазы формирования коагуляционной структуры к фазе интенсивного кристаллообразования. Видно, что кривые П-5.. П-7 не имеют явно выраженных горизонтальных участков, хотя их уклон в начальный период имеет более пологий вид, чем у неаполненной цементной пасты.

В случае применения в качестве наполнителя ОПФ (рис. 4.2, з) сохраняются тенденции, выявленные при использовании золы, особенно активированной механическим способом.

Следует обратить внимание на тот факт, что к 12...24 ч наполненные ОПФ цементные системы имеют значительно меньшие, по сравнению с контрольным составом, значения электропроводности и времени прохождения ультразвука, что косвенно подтверждает получение более плотной и прочной структуры на конечной стадии структурообразования.

Ускорение процесса кристаллообразования (отмечаемое по уклону линий изменения прохождения ультразвука во времени) наблюдается и на начальной стадии структурообразования.

Характер влияния добавки молотого мартеновского шлака показывает, что по воздействию на структурообразование он занимает промежуточное положение (рис. 4.2 в) между молотой золой и ОПФ. Изменение реологических параметров свидетельствует, что шлак повышает (хотя и незначительно) пластичность смесей, особенно в начальный период.

Главной отличительной чертой использования мартеновского шлака в качестве наполнителя следует считать достижение очень плотной структуры цементного камня. Это хорошо видно по времени прохождения ультразвука, так как практически все кривые располагаются в одной зоне (рис. 4.1 в). Действительно, плотность частиц шлака превышает плотность частиц цемента, но при этом частицы шлака, обладая меньшей способностью к растворению в воде, формируют плотный каркас и с началом гидратации вытесняют воду в тонкопленочном состоянии к частицам цемента. В результате пластичность цементных паст повышается (рис. 4.1 в) и процесс формирования коагуляционной структуры замедляется (кривые III-2, III-4, III-7).

4.3. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Анализ уравнений регрессии показал, что характер изменения реологических параметров η_v , τ и η от факторов x_2 и x_3 для всех наполнителей остается практически таким же, как для ненаполненных цементных систем. С увеличением x_2 — объемной концентрации твердого компонента c_2 — показатели η_v , τ и η возрастают, а с увеличением x_3 — объемной концентрации суперпластификатора в затворителе c_3 — резко уменьшаются.

Что касается влияния фактора x_1 , то здесь можно констатировать следующее.

Для цементных паст с золой с возрастанием концентрации наполнителя (фактор x_1) при постоянном водосодержании x_2 и концентрации суперпластификатора вибровязкость η_v и напряжение сдвига τ уменьшаются в 3...4 раза. При этом вязкость предельно разрушенной структуры остается на одном уровне. Такое явление можно объяснить тем, что состояние коллоидной системы в момент максимального разрушения коагуляционных контактов не изменяется при различных условиях наполнения золой. В то же время сила коагуляционного контакта зависит от объемной концентрации наполнителя.

Чем меньше золы, тем больше прочность коагуляционной структуры. Аналогичный вывод можно сделать и для цементных систем с молотой золой. Однако состояние предельно разрушенной коллоидной системы несколько отличается. Помол золы приводит к повышению водоудерживающей способности частиц золы и, как следствие, значения τ ; особенно это проявляется при высоких концентрациях наполнителя. При небольших концентрациях $x_1 \geq 0,8$ значение τ становится равным значению этой величины для пасты с исходной золой. Уравнения регрессии показывают, что реологические показатели паст, содержащих молотую золу, несколько больше, чем у паст с золой. Однако общие тенденции изменения η , τ , η_v от x_1 остаются одинаковыми.

Для цементных паст, содержащих в качестве наполнителя ОПФ и ШМ, наблюдаются следующие зависимости. С увеличением концентрации ОПФ имеет место значительный рост предельного напряжения сдвига τ и вибровязкости η_v при $x_1 < 0,8$, а при $x_1 \geq 0,8$ значения τ и η_v остаются постоянными и такими же, как для контрольного состава без ОПФ. В отличие от паст с золой для паст с ОПФ рост степени наполнения при $x_1 < 0,8$ приводит к некоторому падению вязкости предельно разрушенной структуры η . Такое поведение наполненных цементных паст показывает, что они обладают более выраженными тиксотропными свойствами. При приложении меньшей нагрузки, вызывающей предельное разрушение структуры, цементные пасты с ОПФ обладают сеткой коагуляционных контактов более высокой прочности. Когда внешняя нагрузка разрушает структуру паст, цементная система с ОПФ становится более текучей по сравнению с ненаполненными.

4.4. Значения x_i для максимальных параметров D_j , характеризующих интенсив

№ пп	Реологический параметр	I. - 3			II. - 3М	
		x_1	x_2	x_3	x_1	x_2
		1	η_v	—	0,313	0,356
2	η	0,127	—0,333	1,00	0,417	—1
3	x	—0,017	—0,108	—0,036	+0,427	—0,278
	Среднее значение x_i	0,055	—0,043	0,44	0,422	—0,759

Поведение цементных паст с молотым мартеновским шлаком по характеру изменения фактора x_1 занимает промежуточное положение. По изменению η_v пасты, содержащие молотый мартеновский шлак, существенно отличаются от паст с другими наполнителями. В этом случае дифференцируя $L_j(x_1)$, зону максимальной вибровязкости наблюдаем при $x_1 = 0,85...0,9$. При $x_1 < 0,7$ значение η_v падает в 4...5 раз (до 5,48 Па · с), а при $x_1 > 0,9$ — в 1,5...2 раза (до 15,7 Па · с). Эти результаты представляют интерес тем, что при высокой степени наполнения шлаком смешанного вяжущего ($x_1 = 0,6...0,7$) пасты на их основе в условиях вибрации обладают меньшей вибровязкостью по сравнению с контрольными ненаполненными ($x_1 = 1$).

Частицы шлака тяжелее частиц цемента, воздействие вибрации приводит к большему уплотнению тяжелых частиц и, как следствие, большему вытеснению жидкой фазы, поэтому шлакоцементные пасты становятся более текучими.

Представляет интерес характер изменения параметра D_j , описывающего кинетику нарастания структурной прочности и интенсивность потери пластических свойств. Для количественной оценки влияния наполнителей на изменение значений D_j было произведено дифференцирование по всем x_i и определены оптимальные параметры составов паст, обеспечивающие наибольшую интенсивность формирования данной структуры. Результаты представлены в табл. 4.4. Из таблицы следует, что максимальная интенсивность потери пластических свойств паст наблюдается при различном сочетании значений факторов x_i . Это обусловлено различным качественным состоянием паст в момент испытаний. Естественно, конденсационно-кристаллизационные процессы в таких условиях будут проявляться по-разному. Наибольшая интенсивность по D_j паст с 3М и ОПФ имеет место при значениях $x_1 \geq 0,4$, тогда как для составов с обычной золой и ШМ — при $x_1 \rightarrow 0$, т. е. при средних уровнях наполнения. Эти данные позволяют расставить наполнители в ряд по их активности в процессах гидратации, принимая в качестве главного критерия показатель минимальной степени наполнения, при которой достигается максимум D_j . По среднему значению (см. табл. 4.4) наибольшей активностью в процессах нарастания структурной прочности обладают частицы ОПФ, далее следуют частицы молотой золы,

ность формирования конденсационно-кристаллизационной структуры

Наполнитель						
x_3	III.— ОПФ			IV.— ШМ		
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
—	0,396	+ 1	—0,811	—1	+1	—
+ 1	+1	—1	+1	—0,484	—0,245	—0,557
0,045	—0,01	—	+1	+1	—0,162	0,287
0,522	0,462	0	0,396	—0,161	0,198	—0,135

за ней — обычной золы с молотого мартеповского шлака. Эти данные хорошо согласуются с известными представлениями об активности перечисленных наполнителей. Кроме этого можно отметить, что молотая зола по своим свойствам приближается к активности ОПФ. Очевидно, следует ожидать и достижения аналогичного эффекта прироста прочности.

Влияние водосодержания x_2 на интенсивность процессов конденсации показывает, что при введении золы, ОПФ и ШМ максимум D_j находится при средних значениях $x_2 = -0,043...0,198$. В то же время для паст с ЗМ максимум потери пластичности наступает при высокой степени водосодержания $x_2 = -0,759$. Представляет интерес влияние суперпластификатора С-4 на кинетику конденсационных процессов в наполненных цементных системах. Для большинства наполнителей $x_{3opt} = 0,396...0,522$, только для мартеповского шлака $x_{3opt} = -0,135$. Данные результаты показывают, что оптимальный расход добавки по техническим условиям совпадает с ее расходом, обеспечивающим наиболее интенсивную кинетику структурообразования.

Общий характер нарастания структурной прочности цементных паст с различными наполнителями одинаков, так как кривые, описывающие изменение вязкости предельно разрушенной структуры, вибровязкости, предельного напряженного сдвига, продолжительности уплотнения в зависимости от времени, подчиняются общей экспоненциальной зависимости. Различия между ними заключаются в абсолютных значениях фиксируемых величин.

Вязкость предельно разрушенной структуры η является характеристикой теста в период наибольшего его разжижения под действием механической нагрузки. Она, как и следовало ожидать, неоднозначно зависит от вида наполнителя и значений технологических факторов.

В соответствии с уравнением регрессии L_3 количество золы не влияет на абсолютное значение η . В случае наполнения цемента золой вязкость зависит от изменения начального водосодержания и концентрации суперпластификатора (рис. 4.3).

Помол золы приводит к тому, что вязкость золоцементных паст возрастает (рис. 4.4). Однако при введении суперпластификатора это различие практически исчезает.

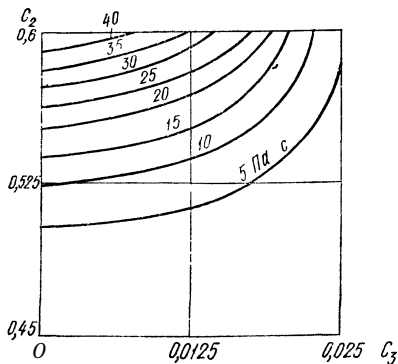


Рис. 4.3. Вязкость предельно разрушенной структуры цементного теста, наполненного золой, в момент формирования $t = 0,1$ ч.

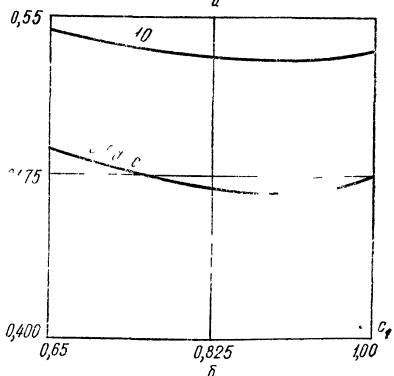
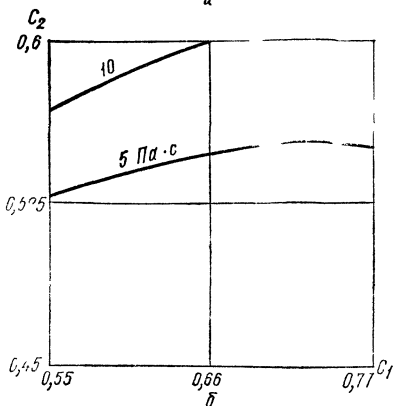
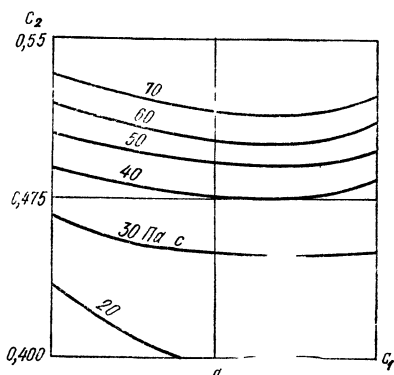
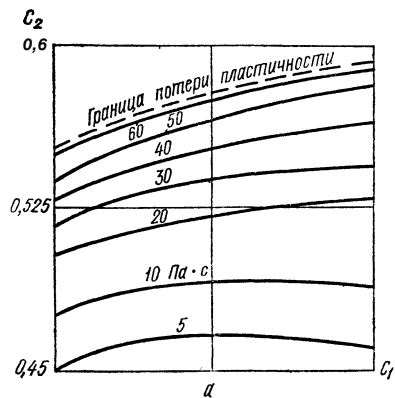


Рис. 4.4. Вязкость предельно разрушенной структуры цементных паст, содержащих молотую золу, в момент формирования $t = 0,1$ ч при объемной концентрации суперпластификатора С-4:

$a - c_3 = 0$; б — 0,025.

Рис. 4.5. Вязкость предельно разрушенной структуры цементного теста, наполненного ОПФ, при $t = 0,1$ ч и объемной концентрации суперпластификатора С-4:

$a - c_3 = 0$; б — 0,025.

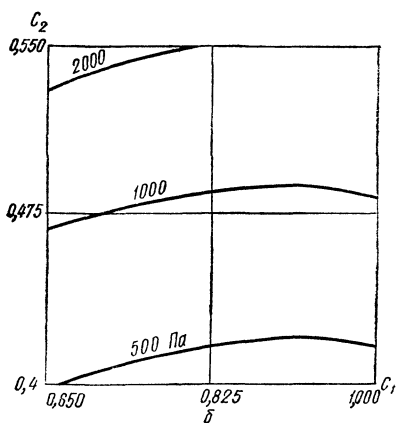
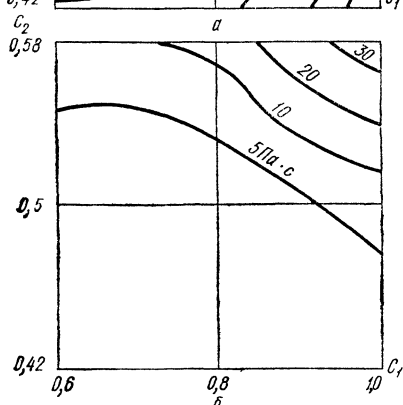
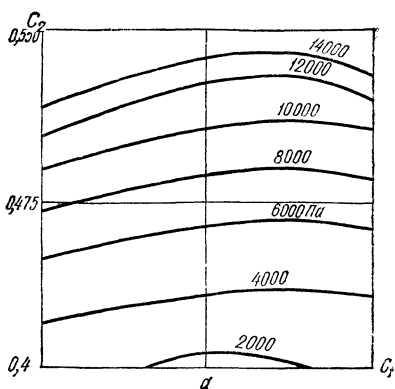
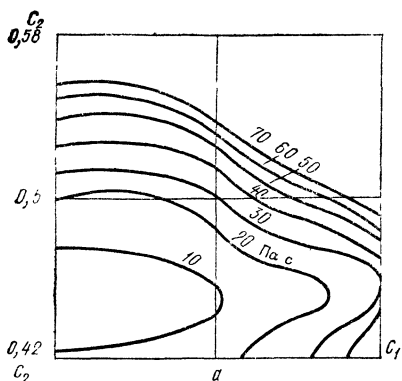


Рис. 4.6. Вязкость предельно разрушенной структуры цементного теста, наполненного молотым шлаком, при $t = 0,1$ ч и объемной концентрации супер пластификатора С-4:

$a - c_3 = 0$; $b - 0,025$.

Рис. 4.7. Предельное напряжение сдвига цементных паст с ОПФ в момент формирования структуры ($t = 0,1$ ч) при объемной концентрации суперпластификатора С-4:

$a - c_3 = 0$; $b - 0,025$.

Влияние ОПФ проявляется в некотором повышении вязкости. Чтобы устранить этот нежелательный процесс, необходимо увеличить расход воды или супер пластификатора (рис. 4.5).

Аналогичные тенденции наблюдаются и в случае применения молотого мартеновского шлака (рис. 4.6).

По сравнению с другими наполнителями, зола уменьшает предельное напряжение сдвига цементных паст. Особенно это характерно для пластифицированного цементного теста. Только когда концентрация добавки суперпластификатора незначительна, наблюдается область, где t теста с золой несколько больше, чем у теста с молотой золой. Главным фактором, влияющим на изменение напря-

жения сдвига для золоцементных паст, является начальное водо-
содержание.

Характер влияния ОПФ и ШМ существенно иной. Добавка ОПФ увеличивает напряжение сдвига примерно в 1,5...2 раза, оно становится более значительным при уменьшении водосодержания или концентрации суперпластификатора. В таких случаях напряжение сдвига возрастает в 4...7 раз (рис. 4.7).

Введение ШМ в условиях пластификации теста вызывает уменьшение предельного напряжения сдвига в 4...И раз (рис. 4.8). При

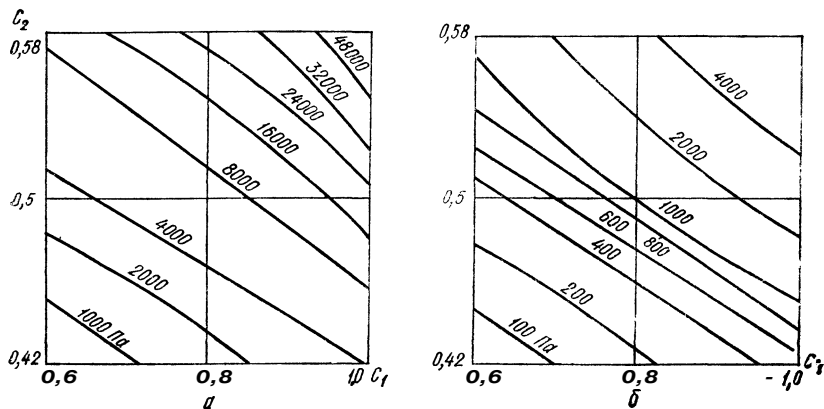


Рис. 4.8. Предельное напряжение сдвига цементных паст с молотым шлаком в момент формирования структуры ($t = 0,1$ ч) при объемной концентрации суперпластификатора C_4 :

$a - c_2 = 0$; $b - 0,025$.

уменьшении водосодержания или концентрации суперпластификатора предельное напряжение возрастает в 16...48 раз.

Вибровязкость η_v — одна из важнейших характеристик формоустойчивости паст. По абсолютной величине наибольшее значение η_v имеет паста, содержащая ОПФ при $x_2 = 0,16$. Несколько ниже вибровязкость паст, наполненных золой; при $x_2 = 0,45$ она не превышает 1,1 Па · с. К этому значению приближается вибровязкость пасты, наполненной мартеновским шлаком ($\eta_v = 1,8$ Па · с), но при $x_2 = 0,4$, т. е. при большем водосодержании.

Описанные выше экспериментальные данные о реологических свойствах не позволяют в достаточной степени точно перейти к традиционным технологическим факторам. Поэтому на примере зольно-цементных систем рассмотрим вопрос о совместном влиянии содержания золы и ее дисперсности, изменяемой при измельчении, на реологические свойства цементно-зольного теста, в особенности содержащего добавки суперпластификатора.

Исходными материалами служили: поргладцемент Каменец-Подольского цементного завода М400 с нормальной плотностью (НГ) 24,5 % и удельной поверхностью $S_u = 3160$ см²/г, зола Ладыжинской ГРЭС с плотностью $\rho_3 = 2,5$ г/см³, насыпной плотностью

$\rho_3^{\text{а}} = 1160 \text{ кг/м}^3$, содержанием несгоревшего угля 0,62 % и $S_3 = 2900 \text{ см}^2/\text{г}$ *, суперпластификатор "Дофен" с содержанием активного вещества 45... 50 %.

С использованием метода статистического планирования экспериментов [50] были получены математические модели, общий вид которых представлен формулой

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_ix_i + \dots + b_nx_n + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \dots + b_{ii}x_i^2 + \dots + b_{nn}x_n^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + \dots + b_{i1}x_1x_i + b_{ij}x_ix_j + \dots + b_{i-1i}x_{i-1}x_i, \quad (4.16)$$

где y — выходной параметр; $x_1 \dots x_i \dots x_n$ — факторы эксперимента, b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij} — коэффициенты.

Определены уравнения, характеризующие соответственно диаметр распыла теста и логарифм эффективности вязкости:

$$y_1 = 27,04 + 2,86x_1 - 1,02x_4 - 2,29x_1^2 + 0,93x_1x_4 + 0,45x_2^2 - 1,25x_2x_4 + 0,2x_3^2 + 0,7x_4^2;$$

$$y_2 = 3,24 - 1,03x_2 + 0,53x_4 + 0,48x_1^2 - 0,18x_1x_4 - 0,05x_2^2 - 0,19x_2x_4 - 0,16x_3^2 + 0,3x_4^2.$$

Условия планирования эксперимента приведены в табл. 4.6.

4.5 Условия планирования эксперимента

Фактор, вид	Кодированный	Уровни варьирования			Интервал варьирования
		-1	0	+1	
Отношение В/(Ц + 3)	x_1	0,24	0,28	0,32	0,04
Доля золы C_3 по массе в смеси цемента и золы, %	x_2	20	40	60	20
Содержание суперпластификатора С-4, %	x_3	0,6	0,8	1,0	0,2
$(Ц + 3)$	x_4	2900	3900	4900	1000
Удельная поверхность золы $S_3, \text{см}^2/\text{г}$					

В результате анализа математических моделей получены значения изоуровней (табл. 4.7) и построены их диаграммы для диаметра распыла и эффективной вязкости (рис. 4.9, 4.10).

Как видно из диаграмм, пластифицирующий эффект золы и ее влияние на значение эффективной вязкости не могут быть однозначно обусловлены введением в цементное тесто количества золы с добавкой суперпластификатора, а в значительной степени зависят от дисперсности золы. Так, изменение содержания золы от 20 до 60 % при $S_3 = 2900 \text{ см}^2/\text{г}$ приводит к увеличению подвижности на

* Более высокие значения удельной поверхности золы получали домолом её в шаровой мельнице.

4.6. Значения изоуровней на диаграммах расплыва конуса и логарифма эффективной вязкости цементно-зольного теста

№ изоуровня	Изоуровни значений диаметра расплыва, см	Изоуровни логарифма эффективной вязкости, Па·с	№ изоуровня	Изоуровни значений диаметра расплыва, см	Изоуровни логарифма эффективной вязкости, Па·с
1	26,41	2,30	4	29,19	3,17
2	27,33	2,69	5	30,12	3,46
3	28,26	2,88			

Примечание. Приведены средние значения диаметра расплыва конуса и логарифма эффективной вязкости при отклонениях соответственно в пределах изоуровней 0,46 см и 0,145 Па·с.

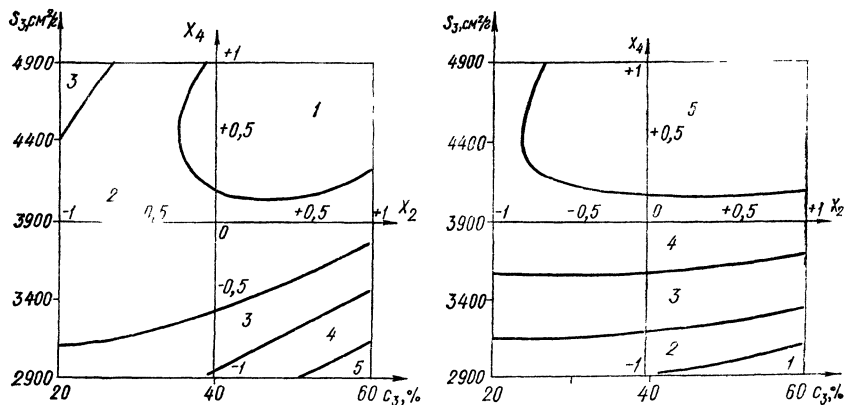


Рис. 4.9. Зависимость подвижности золоцементного теста от удельной поверхности S_3 и дозировки золы c_3 :

1...5 — см табл. 4.6

Рис. 4.10. Зависимость вязкости золоцементного теста от удельной поверхности S_3 и дозировки золы c_3 :

1...5 — см. табл. 4.6.

2 см (значение d_p возросло от 28 до 30 см) и уменьшению эффективной вязкости (значение $\ln \eta$ изменилось от 2,69 до 2,3); при $S_3 = 3900 \text{ см}^2/\text{г}$ увеличение содержания золы в указанном интервале не приводит к изменению подвижности ($d_p = 27,33 \text{ см}$) и эффективной вязкости ($\ln \eta = 3,17$); при $S_3 = 4900 \text{ см}^2/\text{г}$ наблюдается падение подвижности (d_p уменьшается до 23) и увеличение эффективной вязкости ($\ln \eta$ возрастает от 3,17 до 3,46). Влияние дисперсности на исследуемые характеристики сказывается в большой степени при увеличении содержания золы в цементном тесте. Так, при содержании золы в количестве 20 % изменение ее дисперсности от 2900 до 4900 $\text{см}^2/\text{г}$ приводит к увеличению $\ln \eta$ от 2,69 до 3,17, подвижность же теста практически не изменилась ($d_p = 28 \text{ см}$), при 60 % — возрастание эффективной вязкости проявляется еще в большей степени — значение $\ln \eta$ изменяется от 2,30 до 2,46, подвижность же падает от 30 до 26 см.

Следовательно, можно заключить, что подвижность и эффективная вязкость цементно-золяного теста находятся в непосредственной зависимости как от количественного содержания золы, так и от ее дисперсности. Такие зависимости обусловлены изменением водопотребности золы при увеличении ее удельной поверхности домол (при $S_3 = 2900 \text{ см}^2/\text{г}$ НГ золы равна 16,75 %, при $S_3 = 3900 \text{ см}^2/\text{г}$ — 25,25 % и при $S_3 = 4900 \text{ см}^2/\text{г}$ — 28,25 %) и, как следствие, — неоднозначным эффектом при введении ее в цементное тесто в различных количествах.

На увеличение подвижности цементно-золяного теста и повышение значения его эффективной вязкости оказывает влияние и добавки ПАВ. Согласно [57], пластифицирующие добавки разрушают золяные и цементные флокулы и оказывают стабилизирующее действие, препятствующее расслоению золоцементных композиций в результате седиментационных явлений. Вместе с тем имеются данные [57] о том, что суперпластификаторы практически не изменяют текучести золяного теста, так как не обеспечивают диспергирование крупных конгломератов золы.

Результаты проведенной работы позволяют заключить, что увеличение дозировки суперпластификатора С-4 в исследуемых интервалах приводит к практически неощутимому изменению подвижности и эффективной вязкости, что подтверждает целесообразность выбора оптимального количества добавки для цементно-золяного теста, обусловленного конечным эффектом его воздействия.

Решающее влияние на изменение подвижности и эффективной вязкости цементно-золяного теста оказывает отношение $V/(Ц + З)$, с ростом которого происходит увеличение подвижности и снижение эффективной вязкости.

Как следует из анализа модели, увеличение подвижности с ростом водотвердого отношения наблюдается до определенного его значения. При более высоких значениях $V/(Ц + З)$ может происходить падение подвижности, обусловленное ограниченной водоудерживающей способностью цементно-золяного теста. С увеличением водопотребности цементно-золяного теста по мере роста удельной поверхности золы одновременно повышается его связность и седиментационная устойчивость. Поэтому эффективным способом повышения подвижности теста при высоких значениях $V/(Ц + З)$ является предварительный домол золы.

Таким образом, правильный подбор параметров наполнения, водосодержания и пластификации позволяет получить наполненные цементные пасты, по основным реологическим свойствам не уступающие ненаполненным.

Глава 5. НАПОЛНИТЕЛИ В МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ И ЛИТЫХ БЕТОНАХ

Введение наполнителей в сочетании с добавками суперпластификаторов представляет особый интерес для технологии мелкозернистых бетонов (МЗБ) и обычных бетонов из литых смесей *. МЗБ характеризуется высокой удельной поверхностью и межзерновой пустотностью заполнителей, литые бетоны — высоким водосодержанием исходных смесей, что в конечном итоге приводит к повышенному расходу цемента.

Эффективность совместного введения в МЗБ наполнителей и суперпластификаторов изучали с помощью математических моделей, построение которых производили в два этапа. На первом этапе (предпланирование) определяли область варьирования факторов и основные тенденции изменения исследуемых свойств, на втором — выполняли алгоритмизированные факторные эксперименты, по результатам которых получали уравнения регрессии и подвергали их технологическому анализу.

5.1. ПРЕДПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения математических моделей, описывающих основные свойства МЗБ, была произведена серия экспериментов с целью определения пределов факторного пространства. Задача заключалась в определении диапазонов изменения степени наполнения Н/Ц,

5.1. Химический состав и физические

Наполнитель	Содержание			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO + + Fe ₂ O ₃	MnO
Шлак маргеновский	18	5,07	14,8	5,4
Зола Бурштынской ГРЭС	54	23,75	13,8	—
Зола Ладьжинской ГРЭС	55,3	22,34	5,4	2,46
ОПФ	83,5	1,2	0,8	—

расхода цемента Ц, цементно-водного отношения Ц/В, расхода пластифицирующих ПАВ, позволяющих получить приемлемые показатели прочности бетонов и подвижности исходной смеси.

В качестве наполнителей применялись зола Бурштынской и Ладьжинской ГРЭС, маргеновский молотый шлак завода «Красный Октябрь», отход производства ферросилиция (ОПФ) Стахановского завода ферросплавов, химический состав и основные физико-механические показатели которых приведены в табл. 5.1.

Эффективность наполнителей определяли по прочности бетона на сжатие и изгиб по ГОСТ 310.4—81*, распылу конуса и времени

* Бетоны из литых смесей далее будут называться литыми бетонами.

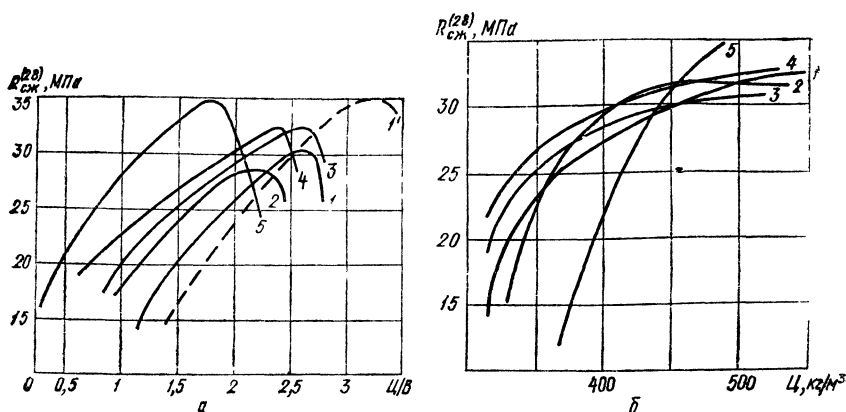


Рис. 5.1. Зависимость прочности МЗБ от цементно-водного отношения (а) и расхода цемента (б):

1 и 1' — ненаполненных бездобавочных и с добавкой С-3 соответственно; наполненных: 2 — молотым шлаком ($H/C = 0,4$); 3 и 4 — золой Ладыжинской и Бурштынской ГРЭС соответственно ($H/C = 0,4$); 5 — ОПФ ($H/C = 0,15$).

уплотнения. Предварительный подбор составов обычных песчаных бетонов проводили по рекомендациям [55].

Для бетонов с прочностью при сжатии 20 и 30 МПа на портландцементе М400 необходимые цементно-водные отношения составляют соответственно 1,68 и 2,3. Количество наполнителя в составе мел-

свойства наполнителей

оксидов, %					Плотность, г/см ³		Удельная поверхность, см ² /г
MgO	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O + Na ₂ O	Истинная	Средняя	
6,96	43,6	0,08	0,45	—	3,33	1,20	2000
1,91	4,98	0,53	—	0,13+0,12	2,21	0,87	4191
0,12	5,96	0,38	0,33	2,46	2,32	0,91	3300
0,5	1,4	—	—	—	2,22	0,30	31 000

козернистых бетонов принимали на теоретически обоснованных уровнях 0,1..0,3 с увеличением содержания в случае получения положительного эффекта до 0,9.

Предварительные результаты эксперимента показали, что обеспечение заданных прочностных свойств МЗБ может быть достигнуто при более низких, чем расчетные, цементно-водных отношениях (рис. 5.1, а). Так, при наполнении МЗБ золами значение Ц/В для бетона (расход цемента 460 кг/м³) с прочностью при сжатии 15...30 МПа находится в пределах 0,8...2,1, молотым мартеновским шлаком — 0,7...2,3, а ОПФ — 0,4... 1,7; для ненаполненных МЗБ этот диапазон — 1,2...2,7.

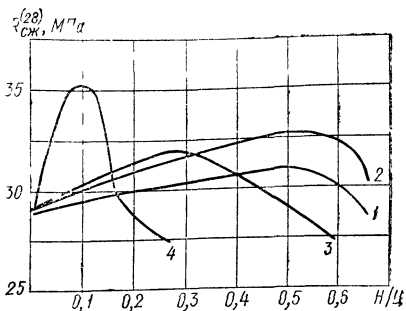


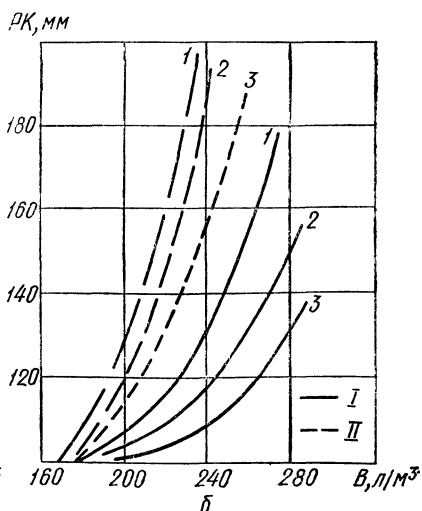
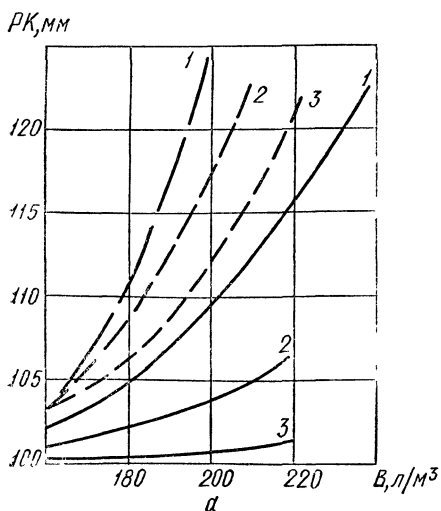
Рис. 5.2. Зависимость прочности МЗБ от степени наполнения (расход цемента 430 кг/м^3 , Ц/В = 2,0), наполнитель: 1 — зола Ладыжинской ГРЭС, 2 — молотый шлак; 3 — зола Бурштынской ГРЭС; 4 — ОПФ.

При низких значениях расхода цемента ($300...350 \text{ кг/м}^3$) достигается предельное значение Ц/В, равное 2,2...2,4, превышение которого при идентичных условиях формования из-за недоуплотнения смесей приводит к резкому падению прочности.

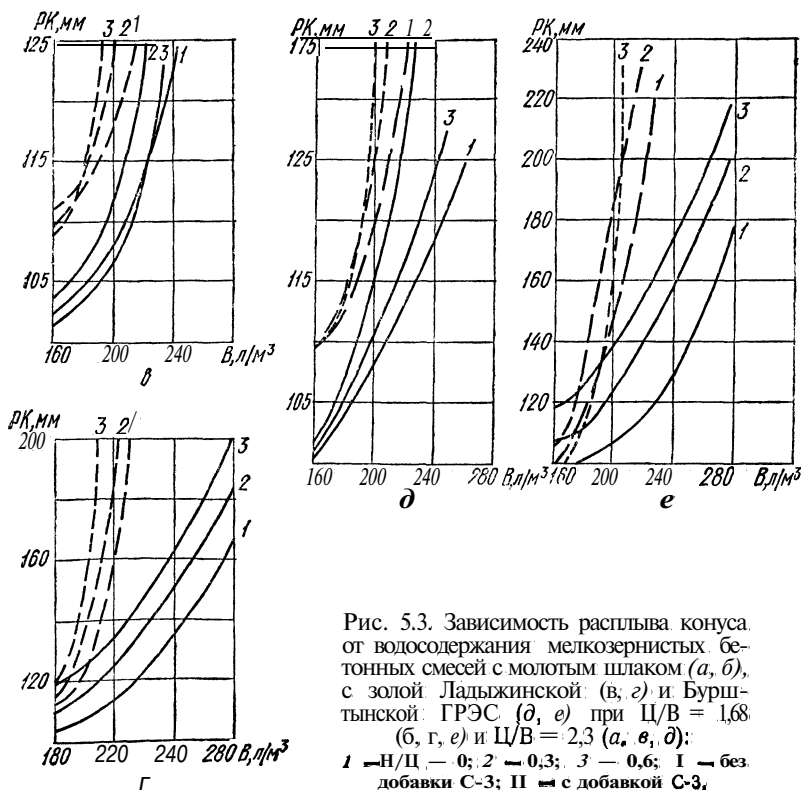
Для ненаполненных МЗБ максимально допустимый расход цемента $550...600 \text{ кг/м}^3$, а для бетонов, содержащих активные наполнители — $450...500 \text{ кг/м}^3$ (рис. 5.1 б).

Наибольшее значение оптимальной степени наполнителя $(H/C)_{\text{опт}}$ характерно при применении золы и составляет $0,4...0,6$, а наименьшее при ОПФ — $0,06...0,15$. Молотый мартеновский шлак занимает промежуточное положение $(H/C)_{\text{опт}} 0,2...0,3$ (рис. 5.2). Это объясняется различным влиянием наполнителя на формирование прочности в процессе гидратации, т. е. различной влагоемкостью частиц, растворимостью минералов, химической активностью наполнителей по отношению к продуктам гидролиза клинкерных минералов и т. д. При моделировании свойств МЗБ с различными наполнителями нецелесообразно устанавливать единый диапазон степени наполнения, в каждом случае его назначали с учетом особенностей конкретного наполнителя.

Реологические свойства бетонной смеси оценивали по распылу конуса на встряхивающем столике и времени уплотнения на стандартной виброплощадке.



Значение показателей удобоукладываемости мелкозернистых бетонных смесей в зависимости от расхода воды, содержания добавки суперпластификатора и степени наполнения приведены на рис. 5.3. Анализ позволяет оценить водосодержание смесей в зависимости от вида и количества наполнителей. Так, введение молотого шлака в бетоны приводит к необходимости увеличения расхода воды для получения заданного расплыва конуса, а также увеличения времени уплотнения. Для обеспечения, например, расплыва конуса РК-120 мм ($OK = 1...2\text{см}$) при расходе шлака $H/C = (0,5...0,6)$ C и $C/V = 1,68$ (рис. 5.3 б) требуется увеличить расход воды по сравнению с ненаполненными бетонами на $40...50\text{ л/м}^3$. При $C/V = 2,3$ (рис. 5.3 а) заданную удобоукладываемость бетонной смеси обеспечить не удастся. При $C/V = 2,3$ и расходе шлака $(0,3...0,5)$ C удобоукладываемость бетонной смеси $50...70\text{ с}$. Введение золы Бурштынской ГРЭС (рис. 5.3 д, е) в количестве $(0,5...0,6)$ C при $C/V = 1,68$ обеспечивает рас плав конуса 120 мм при снижении расхода воды по сравнению с ненаполненными бетонами на $30...40\text{ л/м}^3$ и уменьшает время уплотнения на $10...15\text{ с}$. При $C/V = 2,3$ и $H/C = 0,5...0,6$ для достижения заданной удобоукладываемости смеси требуется увеличение расхода воды на $5...10\text{ л/м}^3$ и времени уплотнения на 5 с .



Введение золы Ладыжинской ГРЭС в количестве (0,5...0,7) Ц при Ц/В = 1,68 (рис. 5.3 з) для обеспечения заданного расплыва конуса уменьшает расход воды на 10... 15 л/м³ и время уплотнения на 5... 10 с. При Ц/В = 2,3 и расходе золы (0,5...0,6) Ц достижение необходимой удобоукладываемости влечет за собой увеличение расхода воды на 15...20 л/м³ и времени уплотнения на 5...10 с.

Таким образом, полученные результаты показывают, что наиболее эффективным наполнителем из исследованных на стадии планирования оказалась зола Бурштынской ГРЭС. Введение ее в количестве (0,5...0,7) Ц для бетона М200 и (0,8...0,9) Ц для М300 позволяет снизить расход цемента соответственно на 90...110 и 50...70 кг/м³ без ухудшения реологических свойств смеси. Применение молотого шлака в количестве (0,5...0,6) Ц для бетона М200 и (0,2...0,5) Ц для М300 и ОПФ в количестве до 0,1 Ц снижает расход цемента соответственно на 40...70 и 70...00 кг/м³.

Введение ОПФ в количестве до 0,15 Ц при низких значениях Ц/В = 1,68 увеличивает прочность в 1,5 раза, однако обеспечить расплыв конуса ПО мм и более не удастся. При высоких значениях Ц/В = 2,3 достичь повышения прочности можно при очень низких Н/Ц (Н/Ц < 0,1). Смеси становятся очень жесткими, практически неформуемыми без пригруза.

Водопотребность смесей, содержащих ОПФ, возрастает при Н/Ц $\geq 0,15$ на 40 л/м³ и более, поэтому применять этот наполнитель без пластификатора в МЗБ неэффективно.

5.2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ БЕТОНОВ

Для оценки совместного влияния наполнителей и пластифицирующих добавок на свойства МЗБ были выполнены алгоритмизированные эксперименты с использованием молотого мартеновского шлака, зол Бурштынской и Ладыжинской ГРЭС, а также ОПФ в сочетании с пластификаторами С-3, С-4. Исследования проводили с использованием методов математического планирования эксперимента [50]. В качестве плана эксперимента был использован B_4 .

Основными факторами, влияющими на свойства МЗБ, на основании проведенных ранее исследований приняты: расход добавки, степень наполнения цемента Н/Ц, расход цемента, цементно-водное отношение Ц/В (табл. 5.2).

Выходными параметрами служили прочность на сжатие в возрасте 28 сут, МПа и расплыв конуса, мм, на встряхивающем столике, определяемые по ГОСТ 310.4-81*.

Статистическая обработка экспериментальных данных позволила получить адекватные модели указанных свойств. В условном обозначении выходного параметра первая цифра индекса характеризует вид наполнителя (1 — мартеновский шлак; 2 и 3 — зола Ладыжинской и Бурштынской ГРЭС соответственно; 4 — ОПФ), вторая — вид добавки пластификатора (1 — С-4; 2 — С-8), третья — свойство бетона (/ — прочность при сжатии; 2 — расплыв конуса).

5.2. Условия планирования эксперимента

Фактор	Уровни варьирования		
	-1	0	+1

x_1 — расход добавки, % массы цемента:

С-4	0	0,5	1
С-3	0	0,5	1

x_2 — степень наполнения Н/Ц:

мартековский шлак 0 0,25 0,5

зола Буриштынской и Ладъжинской

ГРЭС 0 0,45 0,9

ОПФ 0 0,15 0,3

x_3 — расход цемента, кг/м³

336 398 460

x_4 — Ц/В

1,68 1,89 2,30

Наполнитель — молотый мартековский шлак

1. $y_{111} = 30,80 + 1,31x_1 + 1,88x_2 + 6,89x_3 - 2,00x_1^2 - 1,75x_2^2 - 3,50x_3^2 - 2,55x_2^2 - 1,58x_2x_3 + 3,46x_3x_4;$
2. $y_{112} = 124,5 + 13,8x_1 - 8,00x_2 + 22,2x_3 - 21,2x_4 - 3,2x_1^2 + 1,3x_2^2 + 3,8x_3^2 + 5,3x_4^2 + 7,8x_1x_2 - 5,5x_1x_4 - 6,0x_2x_3 + 4,0x_2x_4 - 13,9x_3x_4;$
3. $y_{121} = 29,6 + 2,21x_2 + 6,54x_3 + 1,17x_4 - 2,2x_1^2 - 1,7x_2^2 - 2,45x_3^2 - 2,65x_4^2 + 1,66x_1x_2 - 1,39x_1x_3 + 1,57x_2x_3 + 3,02x_3x_4;$
4. $y_{122} = 129,7 + 12,1x_1 - 5,1x_2 + 20,8x_3 - 19,8x_4 + 2,1x_1^2 - 2,9x_2^2 + 3,1x_3^2 - 3,9x_4^2 + 5,8x_1x_3 - 4,7x_1x_4 - 3,2x_2x_3 - 13,4x_3x_4.$

Наполнитель — зола Ладъжинской ГРЭС

5. $y_{211} = 32,6 + 1,36x_1 + 2,81x_2 + 5,94x_3 + 1,52x_4 - 2,11x_1^2 - 1,51x_2^2 - 5,86x_3^2 - 1,31x_4^2 + 3,66x_3x_4;$
6. $y_{212} = 184,6 + 27,1x_1 + 11,3x_2 + 27x_3 - 26x_4 + 18,1x_1^2 - 38,9x_2^2 + 9,12x_3^2 - 22,4x_4^2 + 4,4x_1x_2 + 7,3x_1x_3 - 6,1x_1x_4 - 3,4x_2x_3 - 10,1x_3x_4;$
7. $y_{221} = 31,36 + 2,65x_2 + 5,38x_3 + 1,32x_4 - 1,09x_1^2 - 3,99x_2^2 - 2,44x_3^2 - 2,94x_4^2 - 1,45x_1x_3 + 3,41x_3x_4;$
8. $y_{222} = 169,1 + 16x_1 + 13,9x_2 + 23,9x_3 - 25,2x_4 - 13,9x_1^2 - 0,9x_2^2 - 6,4x_3^2 - 3,9x_4^2 + 5,1x_1x_2 + 5,1x_1x_3 - 4,8x_1x_4 - 11,4x_3x_4.$

Наполнитель — зола Буриштынской ГРЭС

9. $y_{311} = 35,77 + 4,93x_2 + 5,22x_3 - 0,61x_1^2 - 4,46x_2^2 - 5,86x_3^2 - 0,71x_4^2 + 1,47x_1x_4 + 3,7x_3x_4;$
10. $y_{312} = 155,0 + 19,1x_1 + 2,5x_2 + 26,5x_3 - 28,8x_4 - 2,7x_1^2 - 18,2x_2^2 - 3,2x_3^2 + 11,3x_4^2 + 10,7x_1x_3 - 8,2x_1x_4 - 4,1x_2x_4 - 16,1x_3x_4;$
11. $y_{321} = 34,15 + 5,1x_2 + 5,07x_3 + 0,26x_1^2 - 4,34x_2^2 - 5,54x_3^2 - 1,04x_4^2 + 1,51x_1x_2 - 1,57x_1x_3 + 1,24x_1x_4 - 1,16x_2x_4 + 3x_3x_4;$

5.3. Влияние технологических фак

№ п/п	Выходной параметр	x_1	x_2	x_3	x_4	x_{12}	x_{13}	x_{14}
1	#III	4,3	6,1	22,4	0	0	0	0
2	y_{121}	0	7,5	22,1	4,0	5,6	-4,7	0
3	#2II	4,2	8,6	18,2	4,7	0	0	0
4	y_{221}	0	8,5	17,2	4,2	0	-4,6	0
5	y_{311}	0	13,8	14,6	0	0	0	4,1
6	#32I	0	14,9	14,9	0	4,4	-4,6	3,6
7	#с.л.	2,8	14,2	30,5	0,9	4,6	-2,7	0
8	#42I	3,3	13,0	29,8	0,	+4,6	-2,9	0

5.4. Влияние технологических факторов, %, на

№ п/п	Выходной параметр	x_1	x_2	x_3	x_4	x_{12}	x_{13}	x_{14}
1	#112	11,1	-6,4	17,8	-17,0	0	6,3	-4,4
2	#122	9,3	-3,9	16,0	-15,3	0	4,5	-3,6
3	#212	14,7	6,1	14,6	14,1	2,4	4,0	-3,3
4	#222	9,5	8,2	14,1	14,9	3,0	3,0	-2,8
5	#312	12,3	1,6	17,1	-18,6	0	6,9	5,3
6	#322	11,5	5,7	14,9	-16,9	5,9	4,8	-3,8
7	#412	13,4	-12,6	16,2	-17,2	0	8,8	-5,5
8	#422	12,5	-11,8	16,2	-13,6	0	9,3	-6,2

$$12. y_{322} = 161,4 + 18,5x_1 + 9,2x_2 + 24x_3 - 27,2x_4 - 5,6x_1^2 - 24,1x_2^2 - 7,1x_3^2 + 16,4x_4^2 + 9,6x_1x_2 + 7,7x_1x_3 - 6,1x_1x_4 - 6,4x_2x_4 - 11,1x_3x_4.$$

Наполнитель — ОПФ

$$13. y_{411} = 33,97 + 0,94x_1 + 4,81x_2 + 10,35x_3 + 0,32x_4 - 0,61x_1^2 - 2,06x_2^2 + 1,94x_3^2 - 6,76x_4^2 + 1,55x_1x_2 - 0,93x_1x_3 + 3,34x_2x_3 + 3,99x_3x_4;$$

$$14. y_{413} = 113,6 + 15,2x_1 - 14,3x_2 + 18,8x_3 - 19,5x_4 + 19,3x_1^2 + 9,8x_2^2 - 10,7x_3^2 - 5,7x_4^2 - 2,6x_1x_2 + 10x_1x_3 - 6,3x_1x_4 - 8,4x_2x_3 + 6,4x_2x_4 - 12,25x_3x_4;$$

$$15. y_{421} = 33,26 + 1,07x_1 + 4,34x_2 + 9,91x_3 - 1,46x_1^2 - 2,86x_2^2 + 1,39 \times x_3^2 - 4,81x_4^2 + 1,53x_1x_2 - 0,95x_1x_3 - 3,46x_2x_3 - 0,36x_2x_4 + 3,39x_3x_4;$$

$$16. y_{423} = 114,0 + 14,3x_1 - 13,4x_2 + 18,5x_3 - 15,5x_4 + 15,3x_1^2 + 11,8x_2^2 - 10,2x_3^2 - 5,7x_4^2 - 1,8x_1x_2 + 10,6x_1x_3 - 7,06x_1x_4 - 7,3x_2x_3 + 5,6x_2x_4 + 4,1x_3x_4.$$

Технологический анализ моделей выполнен с помощью сечений поверхностей отклика установлением степени влияния фактора и другими интерполяционными расчетами.

Сравнение воздействия отдельных факторов на прочность МЗБ в избранных интервалах варьирования определялось по методике

торов на прочность бетона

x_{23}	x_{24}	x_{24}	x_{11}	x_{22}	x_{33}	x_{44}	$\Sigma x_{ij} $	Σx_{ij}
5,1	0	11,2	-6,5	-5,7	-11,4	8,3	81,0	17,2
5,3	0	10,2	-7,4	-5,7	-8,3	9,0	90,0	19,6
0	0	11,2	-6,5	-4,6	-18,0	-4,0	80,0	13,8
0	0	10,9	-3,5	-12,7	-7,9	-9,4	78,9	2,8
0	0	10,3	1,7	-12,5	-16,4	-2,0	75,4	13,6
0	-3,4	8,8	0,8	-16,2	-12,7	-3,0	87,3	7,5
9,8	0	11,7	-1,8	-6,2	5,6	-19,9	110,7	49,5
10,4	-4,4	10,2	-4,4	-8,6	4,2	-14,5	107,0	44,0

распływ конуса мелкозернистых бетонных смесей

x_{23}	x_{24}	x_{24}	x_{11}	x_{22}	x_{33}	x_{44}	$\Sigma x_{ij} $	Σx_{ij}
-4,8	3,2	-11,2	-2,5	1,0	3,1	4,3	93,2	0,4
-2,5	0	-10,3	1,6	-2,2	2,4	-3,0	74,6	-7,0
-1,8	0	-5,5	9,8	-21,1	4,9	-12,1	114,4	-1,4
0	0	-6,7	-8,2	-0,5	-3,8	-2,3	77	-1,4
0	-2,6	-10,4	-17,4	-11,7	-2,1	7,3	113,3	-22,9
0	-4,0	-6,9	-3,5	-14,9	-4,4	10,2	107,4	-1,4
-7,4	5,6	-10,8	17,0	8,6	-9,4	-5,0	138	2,0
-6,4	4,9	3,6	13,4	10,4	-8,9	-5,0	122	18,4

[23, 24], сущность которой заключается в вычислении отношений $b_i : b_0$; $b_{ij} : b_0$; $b_{ii} : b_0$.

Результаты расчета влияния технологических факторов x_i , x_{ii} , x_{ij} на прочность бетона и расплыва конуса представлены в табл. 5.3 и 5.4. Кроме того, для технологической интерпретации многофакторных уравнений регрессии построены двухмерные сечения, которые получены при решении уравнений регрессии относительно двух переменных и заданных значений функции отклика, при фиксировании других факторов на определенном уровне.

На каждом сечении показаны семейства кривых одинаковой прочности, позволяющих получить представление о влиянии факторов x_2 и x_3 при фиксировании остальных на основных уровнях. Изолинии характеризуют возможное соотношение факторов, обеспечивающих одинаковую прочность.

Особенности изменения прочности. Влияние молотого мартеновского шлака на прочность МЗБ описано уравнениями y_{111} и y_{121} соответственно для бетонов с суперпластификатором С-4 и С-3. Анализ коэффициентов регрессии этих уравнений показывают, что характер зависимости прочности бетона от исследуемых факторов носит нелинейный характер. В зависимости от степени воздействия по абсолютному значению факторы в избранных интервалах варьирования располагаются в следующей последовательности для бето-

нов с добавкой:

С-4 — $\text{Ц} > \text{Н/Ц} > \text{расход добавки}$;

С-3 — $\text{Ц} > \text{Н/Ц} > \text{Ц/В}$.

Наиболее сильными взаимодействиями оказались следующие: «расход цемента — цементно-водное отношение», «степень наполнения — расход цемента»; в уравнении y_{121} ощутимо взаимодействие «расход суперпластификатора С-3 — расход цемента».

Квадратичные эффекты с отрицательным знаком в табл. 5.3 свидетельствуют о том, что увеличение значения каждого фактора от минимума -1 до максимума $+1$ при прочих равных условиях с некоторого момента вызывает снижение прочности, т. е. обнаруживается зона оптимума прочности в исследуемом факторном пространстве.

Особый интерес представляет характер зависимости прочности МЗБ от степени наполнения шлаком. Дифференцирование по x_2 позволяет получить уравнения оптимума:

для С-4

$$x_{2,\text{опт}} = 1/3,5 (1,88 - 1,58x_3); \quad (5.1)$$

для С-3

$$x_{2,\text{опт}} = 1/3,4 (2,21 + 1,68x_1 + 1,57x_3). \quad (5.2)$$

Оптимальная степень наполнения $(\text{Н/Ц})_{\text{опт}}$ МЗБ мартеновским шлаком в сочетании с С-4 зависит только от расхода цемента и уменьшается с ростом последнего. В то же время при добавке в МЗБ С-3 зависимость $(\text{Н/Ц})_{\text{опт}}$ от воздействия факторов усложняется, так как проявляется влияние как расхода суперпластификатора, так и расхода цемента. Рост $(\text{Н/Ц})_{\text{опт}}$ в этом случае может быть обеспечен только одновременным увеличением расхода С-4 и цемента. Влияние Ц/В (x_4) и расхода цемента (x_3) практически не отличается от описанного на стадии предпланирования.

Расчет оптимального расхода суперпластификатора показывает, что для добавки С-4 $x_{1,\text{опт}} = 0,33$, что составляет 0,665 % массы цемента, С-3 $x_{1,\text{опт}} = 0$, т. е. 0,5 %. На рис. 5.4 наличие зоны оптимальной прочности четко вырисовывается при значениях $R > 30$ МПа; она характеризуется следующими параметрами состава МЗБ:

- 1) $\text{Ц} = 460...410 \text{ кг/м}^3$, $\text{Н/Ц} = 0,125...0,5$;
 $\text{Ц/В} = 1,99...2,3$, С-4 - 0,655 %;
- 2) $\text{Ц} = 460...444 \text{ кг/м}^3$; $\text{Н/Ц} = 0,375...0,5$;
 $\text{Ц/В} = 2,19...2,3$, С-3 — 0,5 %.

Для оценки совместного влияния технологических факторов построены также графики прочности в зависимости от степени наполнения Н/Ц и расхода добавок С-3 и С-4 при фиксированных значениях расхода цемента и цементно-водного отношения (см. рис. 5.4). При использовании молотого мартеновского шлака при $\text{Ц/В} = 1,68$ в установленном факторном пространстве отмечается зона оптимального расхода наполнителя и добавки, при котором обеспечивается наибольшая прочность. При $\text{Ц/В} = 1,68$ и расходе цемента 336...460 кг/м^3 оптимальная степень наполнения растет с увеличением расхода

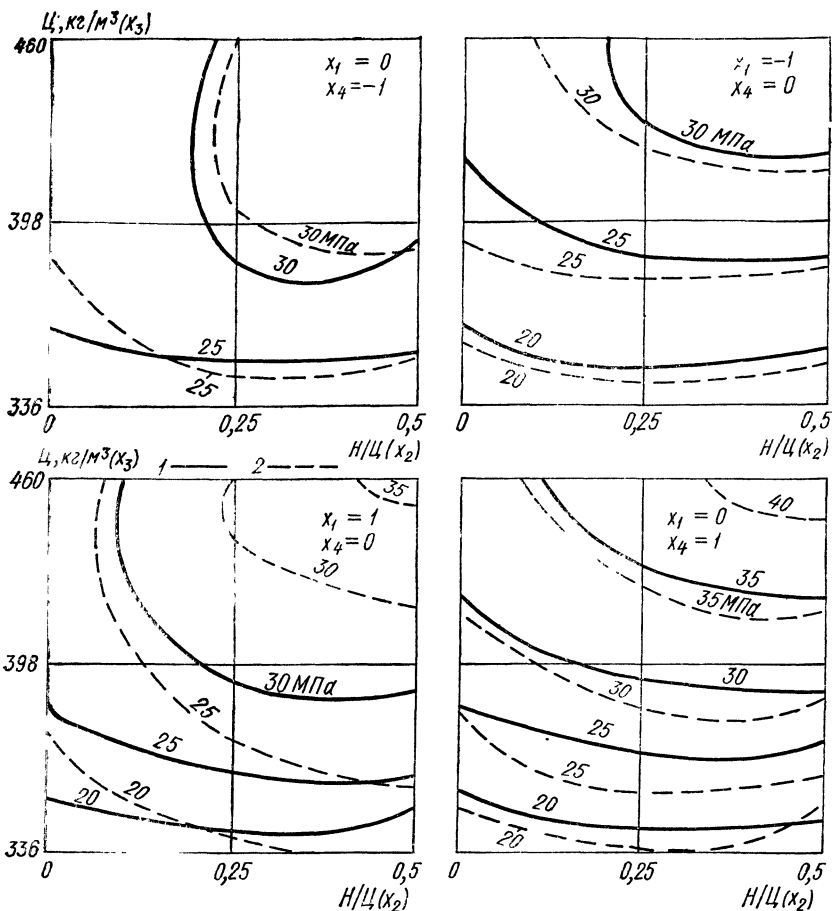


Рис. 5.4. Изолинии прочности при сжатии в возрасте 28 сут МЗБ с молотым шлаком в зависимости от степени наполнения $H/C(x_2)$ и расхода цемента (x_3) при использовании супер пластификаторов:

1 — С-4; 2 — С-3.

суперпластификаторов С-3 и С-4. В случае без добавок пластификаторов $(H/C)_{\text{опт}} = 0,25...0,35$, при расходе супер-пластификаторов до 0,5 % массы цемента $(H/C)_{\text{опт}} = 0,35...0,45$, а 0,5...1 % — $(H/C)_{\text{опт}} = 0,45...0,55$. При $C/B = 2,3$ (рис. 5.4) и расходе цемента 336...460 кг/м³ оптимальная степень наполнения не растет с увеличением расхода суперпластификатора, а зависит только от расхода цемента. Расход суперпластификатора в этих условиях имеет оптимальное значение 0,45...0,65 % массы цемента. Это объясняется тем, что при $C/B = 2,3$ необходимое водосодержание смеси данной подвижности не обеспечивается. В таких условиях пластифицирующие добавки только устраняют отрицательное влияние наполнителей на реологические параметры бетонной смеси

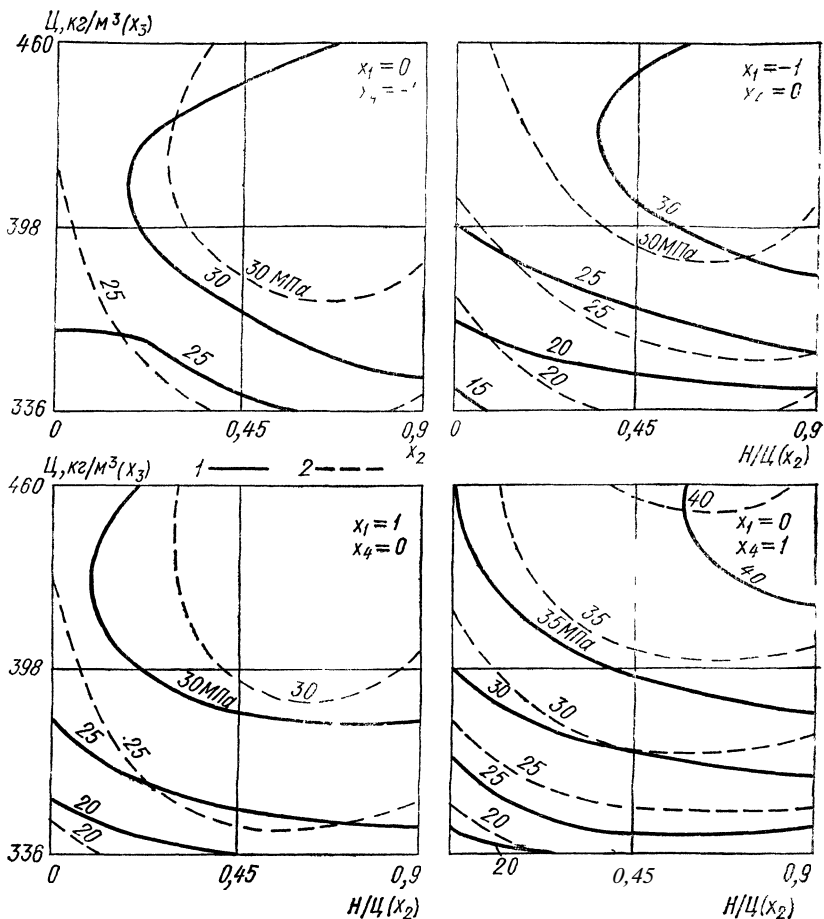


Рис. 5.5. Изолинии прочности при сжатии в возрасте 28 сут МЗБ с золой Ладыжинской ГРЭС в зависимости от степени наполнения H/C (x_2) и расхода цемента (x_3) при использовании суперпластификаторов:
1 — С-4; 2 — С-3.

Совместное применение молотого мартеновского шлака и суперпластификаторов позволяет увеличить прочность бетона на 10...20 % по сравнению с непластифицированными наполненными МЗБ и на 20...30 % по сравнению с пластифицированными бетонами без наполнителей.

Характер влияния золы Ладыжинской и Бурштынской ГРЭС на прочностные свойства МЗБ по данным уравнений $y_{211}, y_{221}, y_{311}, y_{321}$ представлен на рис. 5.5 в табл. 5.3. Как видно из таблицы, зависимость прочности МЗБ от исследуемых факторов носит нелинейный, ярко выраженный квадратичный характер. Результаты расчетов позволяют сделать ряд технологических выводов.

В случае применения золы Ладыжинской ГРЭС факторы x_j располагаются в следующей последовательности для бетонов с добавкой:

С-4 — $\rho > H/\rho > \rho/V >$ расход добавки;

С-3 — $\rho > H/\rho > \rho/V >$ расход добавки.

При применении золы Бурштынской ГРЭС эта последовательность отличается равным влиянием факторов расхода цемента и степени наполнения.

Для бетонов с золой Ладыжинской ГРЭС практически отсутствует влияние взаимодействия факторов на конечную прочность. При использовании золы Бурштынской ГРЭС с суперпластификатором С-4 проявляется отрицательное взаимодействие расхода добавки и цементно-водного отношения на прочность. Когда применяется добавка С-3, в равной степени проявляется взаимодействие ее расхода со степенью наполнения, с расходом цемента и с цементно-водным отношением. Квадратичные эффекты для данных наполнителей свидетельствуют, что так же, как в случае применения молотого мартевского шлака, имеется зона оптимума по каждому исследуемому фактору. На рис. 5.5 в качестве примера представлено влияние золы Ладыжинской ГРЭС на прочность МЗБ. Характер изолиний подчиняется определенным закономерностям. Видно, что с увеличением степени наполнения при постоянном расходе цемента прочность увеличивается до некоторого значения, а затем остается постоянной. Очевидно, уменьшение прочности будет наблюдаться за пределами факторного пространства при $H/\rho > 0,9$.

Представляет интерес проанализировать полученные частные зависимости. Так, из рис. 5.5 следует, что увеличение расхода цемента в области варьирования по-разному может влиять на прочность бетона при постоянном ρ/V . Положительное влияние расхода цемента «затухает» по мере увеличения его в бетонной смеси. В некоторой области при $\rho/V \leq 1,99$ и высоком расходе добавки С-4 (С-3) наблюдается отрицательный эффект. Данные о снижении прочности при увеличении расхода цемента в условиях постоянного V/ρ подтверждает ряд исследователей [22]. Характер полученных нами кривых совпадает с данными НИИЖБ [22]. В работах НИИЖБ установлено, что с увеличением расхода цемента более 500 кг/м^3 при постоянном V/ρ прочность существенно и неизменно уменьшается. Снижение прочности в этом случае вытекает из ее связи с капиллярной пористостью. Увеличение расхода цемента более 400 кг/м^3 при высокой степени наполнения золой и постоянном ρ/V вызывает повышение водосодержания и, как следствие,— капиллярной пористости.

Кроме того, при формировании структуры бетона важное значение имеет прочность контактных слоев цементного камня на границе с заполнителем. С позиций современных представлений Физико-химической механики бетона [40, 46, 71] прочность цементного камня в контактных слоях на границе с зёрнами кварцевого песка в 1,5 раза и более превышает прочность камня в объеме. При этом влияние контактных слоев на прочность бетона увеличивается по мере сближения зёрен заполнителей, т. е. прочность зависит от

соотношения размеров контактного слоя и расстояния между зернами, а также от объемной концентрации мелкого заполнителя. Отсюда следует, что увеличение количества цементного теста с определенного момента начинает неблагоприятно сказываться на структуре и, следовательно, прочности бетона.

Характер влияния цементно-водного отношения на прочность МЗБ с зольным наполнителем достаточно хорошо совпадает с соответствующим участком классической кривой $R_c = f(C/V)$ при параллельном смещении самой зависимости в сторону меньших значений C/V . Поиск оптимальных параметров наполненных золой МЗБ показывает, что обеспечить прочность бетона при сжатии 35...40 МПа можно в широком диапазоне степени наполнения. При этом минимальное значение H/C соответствует максимальному значению C/V и расходу цемента более 429 кг/м³, а максимальное значение — $C/V = 1,99...2,3$ и среднему расходу цемента 398...430 кг/м³. На рис. 5.5 видна зона оптимального расхода суперпластификатора С-4.

Если для золы Ладыжинской ГРЭС $x_{1opt} = 0,32$, т. е. 0,66 % массы цемента, то для золы Бурштынской ГРЭС x_{1opt} зависит от цементно-водного отношения. Чем выше значение C/V , тем ниже x_{1opt} . Это можно объяснить тем, что золы обладают пластифицирующим эффектом в некотором оптимальном диапазоне степени наполнения [39], поэтому возможны случаи, когда присутствие суперпластификатора ухудшает прочностные показатели бетона. Иными словами, определение оптимальной дозировки добавки в случае применения зольного наполнителя необходимо увязывать не только с прочностью, но и с параметрами подвижности.

При использовании золы Ладыжинской ГРЭС наблюдается другая закономерность: в пределах установленного факторного пространства зона оптимальной степени наполнения и расхода пластифицирующей добавки характерна для высоких значений — $C/V \geq 2,3$. При $C/V = 1,68$ оптимальные параметры наполнения и пластификации просматриваются только при невысоких значениях расхода цемента — 336...398 кг/м³. В случае $C = 460$ кг/м³ зона оптимума уходит за пределы факторного пространства. Тем не менее, при $C/V = 1,68$ наибольшая прочность бетона достигается при $H/C = 0,6...0,7$ и расходе суперпластификатора 0,5...0,6 % массы цемента.

При $C/V = 2,3$ оптимум прочностных МЗБ совпадает во всем диапазоне расхода цемента и находится в пределах средних уровней наполнения ($V/C = 0,4...0,5$) и повышенного расхода суперпластификатора — 0,6...0,8 % (см. рис. 5.5). Совместное применение золы Ладыжинской ГРЭС и суперпластификатора С-3 или С-4 дает существенный эффект роста прочности при высоких значениях C/V . По сравнению с ненаполненными пластифицированными составами, прочность МЗБ растет на 30...50 %, а по сравнению с наполненными золой без добавок ПАВ — на 25...40 %. При $C/V = 1,68$ существенный эффект достигается только по сравнению с пластифицированными составами, прочность возрастает на 30...40 %.

Характер совместного влияния наполнителя — золы Бурштынской ГРЭС и суперпластификаторов С-3 и С-4 такой же, как при введении золы Ладыжинской ГРЭС. Как и в случае с золой Ладыжинской ГРЭС, оптимальные параметры наполнения и пластификации четко выражены при высоких значениях $\text{Ц/В} = 2,3$, для которых $(\text{Н/Ц})_{\text{опт}} = 0,6...0,7$, а оптимальный расход супер пластификаторов колеблется в пределах $0,5...0,6$ % массы цемента. Наибольший относительный эффект наполнения и пластификации достигается при сравнительно небольших расходах цемента ($\text{Ц} = 336 \text{ кг/м}^3$), прочность по сравнению с пластифицированными составами возрастает на $40...50$ % а по сравнению с наполненными — на $30...40$ %.

При значениях $\text{Ц/В} = 1,68$ оптимум прочности при сжатии находится за пределами факторного пространства — $(\text{Н/Ц})_{\text{опт}} = 0,9$. Необходимо отметить, что рост прочности при введении золы Бурштынской ГРЭС характерен как при пластификации составов, так и без нее. Однако эффективность применения золы выше в случае добавки суперпластификаторов. Так прочность при сжатии в условиях совместного введения золы и добавок С-3 или С-4 растет на $60...100$ %, только одной золы — на $60...80$ %.

В завершение остановимся на особенностях влияния ОПФ на прочностные свойства МЗБ, описанных уравнениями y_{411} и y_{421} . Включение в состав МЗБ указанного наполнителя и суперпластификатора позволило получить бетоны с высокой прочностью — 55 МПа и более.

Сопоставление уравнений и анализ коэффициентов регрессии показывает следующее.

Влияние факторов в избранных интервалах варьирования при введении в бетонные смеси добавки ОПФ практически такое же, как и других наполнителей. Наиболее сильными взаимодействиями факторов оказались такие: расход цемента — водоцементное отношение, степень наполнения — расход цемента, т. е. в случае применения ОПФ влияние расхода цемента и наполнителя становится более существенным.

Квадратичные эффекты (см. табл. 5.3) свидетельствуют о наличии, как и в случаях применения других наполнителей, выраженной зоны оптимума прочности. Графическое изображение этой зоны можно увидеть на рис. 5.6, где показано влияние ОПФ и добавки супер пластификатора С-4 на прочность МЗБ.

Эффективность ОПФ достаточно известна по данным из публикаций отечественных и зарубежных авторов последних лет. Тем не менее специалисты не пришли к единству в оценке оптимальной дозировки наполнителя; большинство их считает, что $(\text{Н/Ц})_{\text{опт}} = 0,1...0,2$.

По нашим результатам оптимальную степень наполнения ОПФ можно довести до $0,3$ и более.

По характеру кривых на рис. 5.6 видно, что высокие значения НЦ приводят к росту прочности с увеличением расхода цемента при постоянных значениях Ц/В и расхода добавки супер пластификатор а, а при постоянном расходе цемента и Ц/В — с увеличением расхода пластифицирующей добавки.

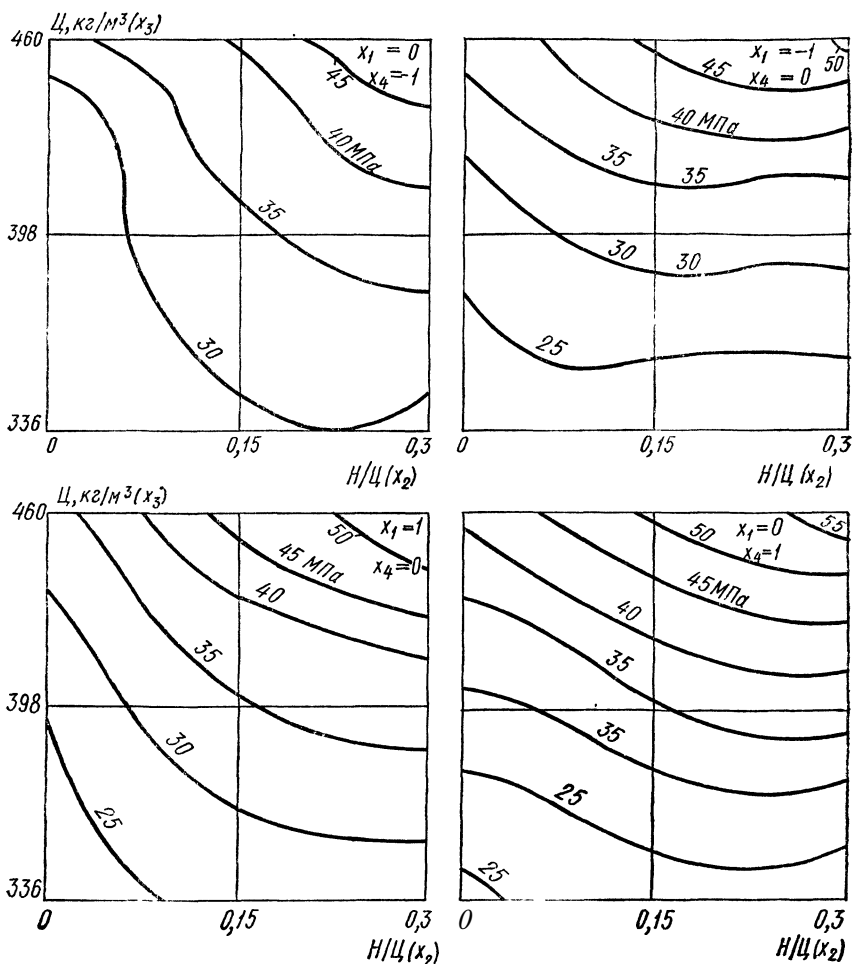


Рис. 5.6. Изолинии прочности при сжатии в возрасте 28 сут МЗБ с ОПФ в зависимости от степени наполнения H/C (x_2) и расхода цемента (x_3) при использовании суперпластификатора С-4.

Влияние цементно-водного отношения на прочность МЗБ в условиях наполнения смеси ОПФ достаточно хорошо совпадает с законом $R_c = f(C/B)$ при высоких расходах цемента (более 400 кг/м³). При низких расходах цемента, как видно из рис. 5.6, прочность бетона падает, несмотря на рост C/B . Это свидетельствует о том, что снижение прочности бетона связано не только с качеством, но и с количеством цементного камня. При низких расходах цемента для МЗБ, у которых пустотность заполнителей выше, чем у обычных бетонов, достичь оптимального распределения цементного клея, особенно при высоких значениях C/B , не удастся. Пустотность бетона возрастает с ростом C/B и, как следствие, прочность падает. Аналогичная кар-

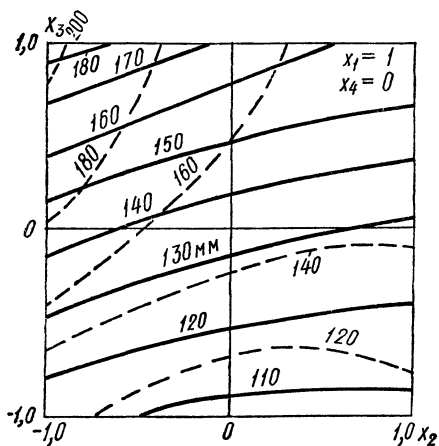
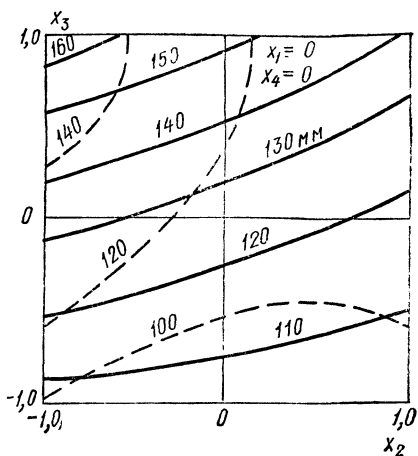
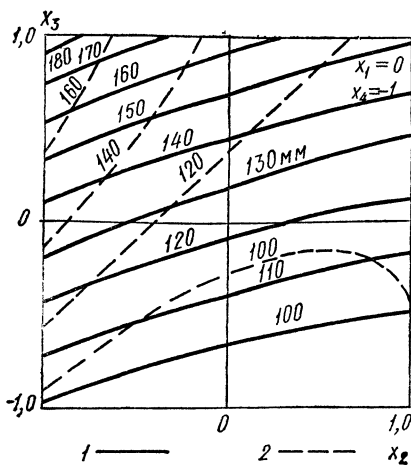


Рис. 5.7. Изолинии расплыва конуса мелкозернистых бетонных смесей с суперпластификатором С-4, наполненных молотым шлаком (1) и ОПФ (2), в зависимости от Н/Ц (x_2) и расхода цемента (x_3).

тина наблюдается и для других наполнителей, различие состоит лишь в абсолютном значении «порогового» расхода цемента. Оптимальными параметрами состава МЗБ с ОПФ являются следующие: Ц = 400...460 кг/м³; Н/Ц = 0,2...0,3; Ц/В = 1,99...2,3, расход суперпластификатора 0,5. 1 % массы цемента.

Изменение параметров подвижности. Влияние молотого мартеповского шлака и суперпластификаторов С-4 и С-3 описано уравнениями y_{112} и y_{122} . По данным табл. 5.4 можно заключить, что с ростом расхода цементного теста или добавки суперпластификатора увеличивается подвижность смеси, а увеличение цементно-водного отношения или степени наполнения уменьшает расплыв конуса. При этом данные зависимости действительны как для добавки С-4, так и для С-3.

На основании показателя суммарного влияния факторов как по абсолютному значению $2|x|$, так и с учетом знака корреляционной

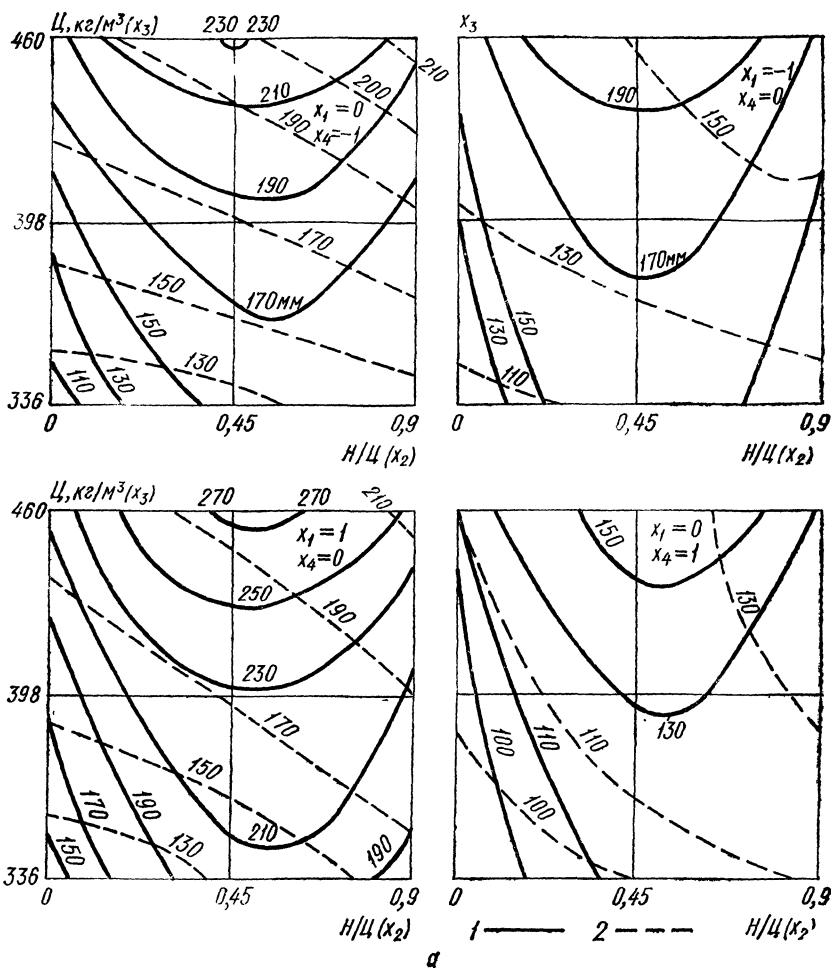
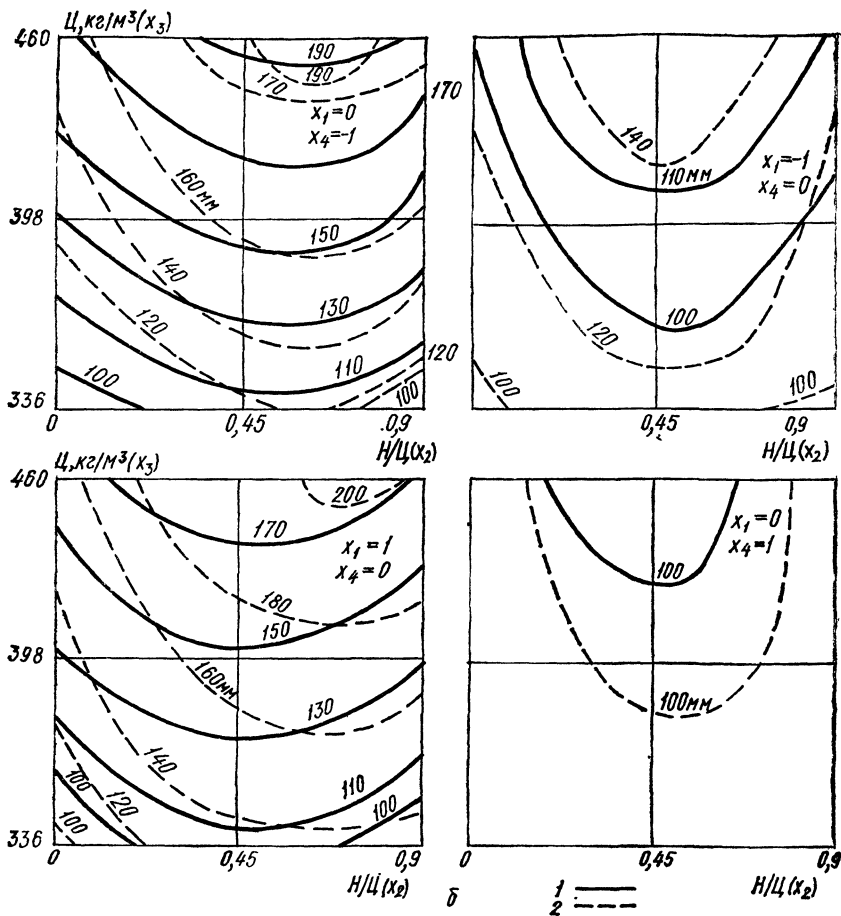


Рис. 5.8. Изолинии расплыва конуса мелкозернистых бетонных смесей с золой $H/C(x_2)$ и расхода цемента (x_3)

связи Σx , можно утверждать, что суперпластификатор С-4 обладает более сильным пластифицирующим эффектом в сочетании с наполнителем — мартеновским шлаком. Наиболее значительным фактором, вызывающим падение подвижности, является взаимодействие расхода цемента и цементно-водного отношения, повышение подвижности — расход добавки и цемента. Расход добавки и степень наполнения взаимно компенсируют влияние каждого из этих факторов на параметры подвижности смеси и не изменяют последние при совместном действии.

Представляет интерес графическое изображение уравнений регрессии. Например, на рис. 5.7 (1) представлена поверхность отклика расплыва конуса смесей, содержащих шлак и суперпластифи-



Ладыжинской (а) и Бурштынской ГРЭС (б) в зависимости от степени наполнения с добавкой С-4 (1) и С-3 (2).

катор С-4. Здесь можно увидеть, что эффективность применения суперпластификаторов с ростом степени наполнения падает. Это подтверждает факт большей водопотребности частиц шлака по сравнению с частицами цемента. Чем меньше степень наполнения, тем выше подвижность смеси. Однако эта тенденция несколько нарушается, если судить по наклону изолиний при высоких значениях расхода цемента и низких — $\text{Ц}/\text{В}$.

Сопоставление зависимости прочности и расплыва конуса позволяет установить, что главной причиной падения прочности МЗБ с мартеновским шлаком происходит из-за недоуплотнения смеси. Оптимальный расход суперпластификатора С-4 находится на максимальной границе факторного пространства. Аналогичные тенденции

выявлены при использовании в качестве наполнителя ОПФ (см. рис. 5.7 (2)). Следует заметить, что ухудшение реологических свойств МЗБ в этом случае происходит и при значительных расходах суперпластификатора. Обеспечить удобоукладываемость бетонов с ОПФ можно при уменьшении степени наполнения или дополнительном увеличении расхода добавки С-4 выше рекомендуемых пределов, г. е. более 1 % массы цемента.

Характер зависимости распыла конуса при использовании золы в сочетании с суперпластификатором резко отличается от характера рассмотренной выше (рис. 5.8). По уровню значимости факторы, улучшающие подвижность бетонных смесей с золами Ладыжинской и Бурштынской ГРЭС, можно разместить в следующей последовательности:

$\text{Ц} \geq \text{расход С-4 или С-3} > \text{Н/Ц}$.

Анализ взаимодействий однозначно показывает: наибольшее ухудшение подвижности происходит при увеличении расхода цемента и наполнителя в сочетании с ростом Ц/В, а улучшение — при взаимодействии расхода добавки суперпластификатора с расходом цемента или со степенью наполнения. Из-за отрицательного знака большинства квадратичных эффектов можно сделать вывод о наличии зоны оптимума распыла конуса МЗБ с золами как Ладыжинской, так и Бурштынской ГРЭС.

Для этих зол оптимальной степенью наполнения можно считать 0,45...0,55 при добавке С-4, 0,5...0,65 — при добавке С-3. Данный оптимум сохраняется при различных значениях Ц/В, с ростом расхода цемента имеется тенденция к его уменьшению не более чем на 0,05...0,1. Это согласуется с известными закономерностями [19, 25] в обычных бетонах без пластификаторов.

Синергетический эффект пластификации наблюдается в результате взаимодействия эффектов введения добавок наполнителей и суперпластификаторов, значимость фактора b_{12} в уравнениях Y_{212} , Y_{222} , Y_{321} является количественным доказательством данного вывода. Для золы Бурштынской ГРЭС этот эффект менее выражен. Очевидно, это связано с более высокой водопотребностью частиц данной золы по сравнению с золой Ладыжинской ГРЭС. Определение оптимального расхода суперпластификатора и золы усложняется ввиду значимости большинства коэффициентов регрессии, связанных с этими факторами. Расход супер пластификатора должен находиться с учетом Н/Ц, Ц и расхода воды.

Таким образом, совместное введение в состав бетонной смеси наполнителей и суперпластификаторов во всех случаях является эффективным приемом повышения прочности и снижения расхода цемента в МЗБ.

5.3. ПОЛИСТРУКТУРНЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ СВОЙСТВ МЗБ

На основе полиструктурного подхода наполненные МЗБ необходимо рассматривать на 2-х уровнях структуры:

мелкий наполнитель — наполненное цементное тесто;

цементное тесто — наполнитель.

Для получения плотной структуры на первом уровне наполненное цементное тесто должно заполнить все пустоты мелкого заполнителя, покрыв его зерна пленкой, толщина которой на начальной стадии структурообразования должна обеспечить необходимые реологические параметры смеси, а на конечной стадии — наибольшую прочность.

Цементное тесто в бетоне расходуется на заполнение пустот заполнителя и смазку зерен слоем некоторой толщины δ . Для подсчета его объемной концентрации c , как правило, применяется формула

$$c = p + S_{уд}\delta, \quad (5.3)$$

где p — пустотность заполнителя в рыхлом состоянии; $S_{уд}$ — удельная поверхность его зерен.

С учетом того, что p и $S_{уд}$ — константы применяемого заполнителя, данное соотношение можно трактовать как функциональную зависимость c от δ . При $\delta = 0$ раздвижка зерен заполнителя не происходит, и объемная концентрация цементного теста совпадает с пустотностью заполнителя — $c = p$.

Однако с увеличением δ формула (5.3) перестает описывать реальное положение вещей, так как уже при $\delta > (1 - p) / S_{уд}$ значение c превышает 1, что противоречит ее функциональному смыслу. В этой связи важно получить выражение концентрации цементного теста, справедливое для всего диапазона

$$0 \leq c \leq 1. \quad (5.4)$$

Рассмотрим модельную ситуацию. При применении в качестве заполнителя одинаковых зерен — шаров радиуса R и занимающего некоторый объем V_a , пустотность p и общий объем V вычисляются по формулам:

$$p = 1 - V_a/V \quad (5.5)$$

и

$$p = (V - V_a)/V, \quad (5.6)$$

откуда следует, что

$$V = V_a/(1 - p). \quad (5.7)$$

Оставляя центры шаров на прежних местах, мысленно уменьшим их радиус на толщину δ и, пользуясь формулой (5.6), вычислим пустотность p' полученной среды

$$p' = p + (1 - p) [1 - (1 + \delta/r)^{-3}], \quad (5.8)$$

где $r = R - \delta$.

Перейдя в (5.8) от радиусов к диаметрам, получим формулу для объемной концентрации цементного теста, заполнившего пустоты заполнителя с диаметром частиц d и смазавшего каждую частицу

слоем δ ,

$$c = 1 - (1 - p) (1 + 2\delta/d)^{-3}. \quad (5.9)$$

Выражение имеет следующий смысл: если p — пустотность заполнителя, то $(1 - p)$ — его объемная концентрация, которая уменьшается в $(1 + 2\delta/d)^{-3}$ раз при раздвижке зерен на расстояние 2δ . При этом объем, не занятый заполнителем, заполняет цементное тесто. Формула (5.9) справедлива во всех случаях, в том числе при $\delta = 0$ и $\delta \rightarrow \infty$ и иллюстрирует зависимость концентраций от двух независимых параметров — p и $2\delta/d$, так как при заданной упаковке зерен пустотность заполнителя не зависит от их диаметра.

Объемная концентрация наполненного цементного теста $c_{\text{цт}}$ может быть определена по формуле

$$c_{\text{цт}} = 1 - (1 - p_{\text{зп}}) (1 + 2\delta_{\text{цт}}/d_{\text{з}})^{-3}. \quad (5.10)$$

На втором уровне структуры «цементное тесто — наполнитель» объемная концентрация наполнителя в цементном тесте

$$c_{\text{н}}^{\text{цт}} = (1 - p_{\text{н}}) (1 + 2\delta_{\text{цт}}/d_{\text{н}})^{-3}, \quad (5.11)$$

где $p_{\text{зп}}$, $P_{\text{и}}$ — пустотность соответственно мелкого заполнителя и наполнителя; $\delta_{\text{цт}}$, $\delta_{\text{н}}$ — толщина обмазки частиц мелкого заполнителя и наполнителя тестом и цементного теста между частицами наполнителя; $d_{\text{з}}$, $d_{\text{н}}$ — средний диаметр частиц мелкого заполнителя и наполнителя.

Необходимая объемная концентрация наполнителя $c_{\text{н}}$ и его объем в МЗБ

$$c_{\text{н}} = c_{\text{н}}^{\text{цт}} c_{\text{цт}}; \quad (5.12); \quad V_{\text{н}} = c_{\text{н}} V_{\text{б}}, \quad (5.13)$$

где $V_{\text{б}}$ — объем бетона.

В результате можно рассчитать объемную концентрацию песка и цементного теста в бетонной смеси:

$$c_{\text{п}} = 1 - c_{\text{цт}}; \quad (5.14); \quad c_{\text{цт}} = (1 - c_{\text{н}}) c_{\text{цт}}. \quad (5.15)$$

При расчете состава на 1000 дм³

$$V_{\text{п}} = 1000 c_{\text{п}}; \quad (5.16); \quad V_{\text{цт}} = 1000 c_{\text{цт}}. \quad (5.17)$$

Зная $V_{\text{цт}}$ и Ц/В расход воды

$$B = \frac{V_{\text{цт}} \rho_{\text{ц}}}{\rho_{\text{ц}} + \text{Ц/В}}. \quad (5.18)$$

Далее определяем цементно-водное отношение. Для этого принимаем во внимание, что в условиях наполнения МЗБ зависимость $R_{\text{б}} = f(\text{Ц/В})$ изменяется и приобретает более сложный вид. Влияние активности наполнителя учитываем, вводя в формулу Болломея — Скрамтаева коэффициент активности k , определяемый экспериментально:

$$R = 0,4 R_{\text{ц}} (\text{Ц/В} - 0,43 + k c_{\text{н}}). \quad (5.19)$$

Отсюда Ц/В МЗБ

$$\text{Ц/В} = \frac{R}{0,4 R_{\text{ц}}} + 0,43 - k c_{\text{н}}. \quad (5.20)$$

В результате экспериментов с применением золы и молотого мартеновского шлака определены значения предельных концентраций наполненного цементного теста и наполнителя в МЗБ. Критериями оценки свойств смеси и бетона являлись расплыв конуса и предел прочности на сжатие бетона в возрасте 28 сут. Объемную концентрацию увеличивали до предельного значения, обеспечивающего уплотнение бетонной смеси на стандартной виброплощадке по ГОСТ 310.2—81. Применение суперпластификаторов позволяет существенно увеличить предельное содержание наполнителя в МЗБ.

По экспериментальным данным были рассчитаны параметры $\delta_{\text{шт}}$ и $\delta_{\text{дт}}$, значения которых приведены далее.

Методика подбора составов с использованием критерия k и параметра S в качестве примера представлена в гл. 6.

Нельзя в полной мере согласиться с утверждением [381], что эффект повышения прочности наполненных бетонов вступает в противоречие с законом водоцементного фактора, хотя он действительно осложняется многоплановым воздействием наполнителей. Активные наполнители увеличивают общую массу вяжущего и при постоянном значении V/C улучшают качество цементного клея. Для бетонов с активными наполнителями правильнее говорить о законе приведенного V/C или C/V — некоторого условного значения, обеспечивающего такую же прочность, как и без наполнителей:

$$(C/V)_{\text{пр}} = \frac{C + K_{\text{ц.э}}N}{V}, \quad (5.21)$$

где $N \leq N_{\text{опт}}$; $C > C_{\text{min}}$.

Здесь $K_{\text{ц.э}}$ — коэффициент «цементирующей эффективности» наполнителя, введенный А. Э. Смитом [58] применительно к золе-уносу; $N_{\text{опт}}$ — оптимальное значение расхода наполнителя, превышение которого приводит к снижению прочности бетона.

Коэффициент $K_{\text{ц.э}}$ можно рассматривать как цементный эквивалент наполнителя, характеризующий его расход, заменяющий в бетоне 1 кг цемента. При $K_{\text{ц.э}} < 1$ замещение цемента таким же расходом наполнителя приводит к снижению прочности бетона, а при $K_{\text{ц.э}} > 1$ — повышению. Значение $K_{\text{ц.э}}$ зависит от вида наполнителя, условий твердения, возраста бетона, вида цемента и ряда других факторов. Например, для золы Бурштынской ГРЭС $K_{\text{ц.э}} = 0,19...0,75$, ОПФ Стахановского металлургического завода — $0,9...3$. В обоих случаях $K_{\text{ц.э}}$ имеет оптимум, связанный с длительностью и условиями твердения. При применении тепловлажностной обработки отчетливо видно, что данный коэффициент имеет более высокое значение. Для ориентировочных расчетов составов наполненных бетонов можно принимать усредненные значения коэффициента.

Коэффициент $K_{\text{ц.э}}$ можно использовать и для расчета критерия целесообразности использования наполнителей в бетоне $K_{\text{ц.ин}}$, выразив его в стоимостных показателях:

$$K_{\text{ц.ин}} = \frac{C_{\text{ц}}\Delta C}{C_{\text{н}}N + C_{\text{доп}}} \bullet \quad (5.22)$$

где $C_{ц}$ и $C_{н}$ — приведенные удельные затраты на производство соответственно цемента и наполнителя; ДЦ — достигаемая экономия цемента; $C_{доп}$ — дополнительные приведенные удельные затраты, связанные с использованием наполнителя (подготовка, дозирование, активизация и т. п.). Использование наполнителей в бетоны целесообразно в тех случаях, когда $K_{цнн} > 1$.

Важным структурным параметром цементного камня и бетона, связанным с их прочностью, является пористость. Зависимость прочности материала R_6 от пористости p описывается уравнением экспоненциального типа

$$R_6 = R_0 e^{-Bp}, \quad (5.23)$$

где R_0 и B — константы, которые для наполненных цементных композитов зависят от комплекса факторов, определяющих физико-химическую активность наполнителя.

Обосновываясь на известных формулах, расчетное выражение общей пористости бетона p_6 , содержащего гидравлически активный наполнитель, можно записать

$$p_6 = \frac{B - 0,212a}{1000} (\text{Ц} + \text{Н}) \quad (5.24)$$

Здесь степень гидратации a характеризует отношение суммарного количества гидратированного цемента и химически связанного с ним наполнителя к общему расходу цемента и наполнителя.

Общую пористость наполненного бетона можно снизить либо повышением химической активности наполнителя, либо уменьшением расхода воды. Наиболее рационально с позиции снижения пористости и повышения прочности бетона применение высокоактивных наполнителей и суперпластификаторов, что подтверждается на практике.

Правильный учет факторов состава и физико-химических условий формирования структуры позволяет значительно повысить эффективность применения мелкозернистых бетонов.

5.4. ЛИТЫЕ ЗОЛОСОДЕРЖАЩИЕ БЕТОНЫ

В строительстве все более широкое применение находят литые самоуплотняющиеся бетонные смеси, позволяющие существенно повысить производительность труда. Эти смеси характеризуются высокой подвижностью, способностью под действием собственной массы беспрепятственно обтекать арматуру, проходки и закладные части, полностью заполнять формы сложной конфигурации.

Получение литых бетонов в производственных условиях технологически сложнее, чем приготовление обычных бетонов нормальной консистенции. Они требуют повышенного расхода цемента, склонны к водоотделению и расслоению [24, 25]. Поэтому для обеспечения связности литых бетонных смесей и повышения сопротивления к расслоению в их состав рекомендуется вводить специальные водоудерживающие добавки [12]. Особенно эффективным является введение добавки золы совместно с пластифицирующим ПАВ.

При получении зольных цементов и золосодержащих бетонов одной из главных технологических задач является выбор такого содержания золы, которое обеспечивает минимальную водопотребность растворов и бетонных смесей.

Влияние основных технологических факторов на свойства литых бетонных смесей и бетонов изучали с применением планирования эксперимента. Для постановки эксперимента был выбран план Ha_5 , близкий по свойствам к Д-оптимальному [50], условия планирования приведены в табл. 5.5.

5.5. Условия планирования эксперимента при изучении свойств литых бетонных смесей и бетонов

Фактор, вид		Уровень варьирования			Интервал варьирования
Натуральный	Кодированный	-1	0	+1	
В/Ц	x_1	0,5	0,6	0,7	0,1
Расход воды В, кг/м ³	x_2	180	190	200	10
Доля песка в объеме песка и щебня	x_3	0,34	0,41	0,48	0,07
$c_{п} = \frac{V_{п}}{V_{п} + V_{щ}}$					
Расход золы З, кг	x_4	50	150	250	100
Удельная поверхность золы S_3 , см ² /г	x_5	2900	3900	4900	1000

Заданную подвижность бетонной смеси ОК = 20...26 см обеспечили введением в ее состав суперпластификатора С-3. Перемешивание смеси проводилось механическим способом в лабораторной бетономешалке. Уплотнение литых смесей осуществляли под действием их веса без вибрации.

Определение водоотделения бетонной смеси производили по ГОСТ 10181.4—81. Расслаиваемость устанавливали двумя способами. Первый заключается в определении раствороотделения бетонной смеси, при этом уплотнение проводится 20-кратным встряхиванием при подъеме формы на 1 см и ее сбрасывании, после чего смесь подвергается виброуплотнению в течение 5 с. По второму способу для определения расслаиваемости определяют тангенс угла внутреннего трения φ , характеризующий устойчивость смеси к расслоению [57]:

$$\operatorname{tg} \varphi (30 - \text{ОК}) / 0,5D_p, \quad (5.25)$$

где ОК — осадка стандартного конуса;

D_p — диаметр расплыва того же конуса.

Согласно [28], критерием нераслаиваемости смеси является условие $\operatorname{tg} \varphi \geq 0,2$.

Воздухововлечение литых бетонных смесей измеряли компрессионным методом по ГОСТ 10181.3—81.

Обработка полученных результатов позволила построить следующие математические модели, адекватно описывающие экспериментальные данные при доверительной вероятности 0,95.

Прочность на сжатие $R_{сж}$ при твердении в естественных условиях в возрасте 28 сут

$$y_1 = 26,1 - 4,57x_1 - 0,65x_3 + 2,52x_4 - 2,17x_5 + 1,78x_1^2 + \\ + 3,68x_2^2 + 2,43x_3^2 - 6,21x_4^2 - 4,71x_5^2 - 1,74x_1x_3 + \\ + 1,28x_2x_5 - 0,63x_3x_5. \quad (5.26)$$

Водоотделение

$$y_2 = 0,365 + 0,514x_1 + 0,755x_2 - 0,559x_3 - 0,45x_4 - 0,348x_5 + \\ + 0,151x_1^2 - 0,571x_2^2 - 0,148x_3^2 + 0,231x_4^2 - 0,148x_5^2 + 0,231x_4^2 - \\ - 0,148x_5^2 + 0,41x_1x_2 - 0,327x_1x_3 - 0,284x_1x_4 + 0,085x_1x_5 - \\ - 0,322x_2x_3 - 0,315x_2x_4 - 0,085x_2x_5 + 0,197x_3x_4 - 0,215x_4x_5. \quad (5.27)$$

Раствороотделение

$$y_3 = 5,65 + 0,945x_1 - 2,479x_3 - 0,627x_4 + 1,279x_5 - 0,434x_1^2 - \\ - 0,429x_2^2 + 1,37x_3^2 + 1,23x_4^2 - 1,564x_5^2 - 0,483x_1x_2 + 0,455x_1x_4 + \\ + 0,698x_1x_5 + 0,56x_2x_3 - 0,558x_2x_4 + 0,806x_3x_4 - 0,533x_3x_5. \quad (5.28)$$

Объем вовлеченного воздуха

$$y_4 = 0,862 - 0,241x_1 - 0,998x_2 + 1,035x_3 - 0,599x_4 + 1,401x_5 - \\ - 0,2x_1^2 + 0,909x_2^2 + 0,794x_4^2 + 0,049x_5^2 + 0,533x_1x_3 - 0,537x_1x_5 - \\ - 0,646x_2x_5 - 0,345x_3x_4 + 0,412x_3x_5 - 0,586x_4x_5 \quad (5.29)$$

Коэффициент эффективности использования цемента

$$K_9 = \frac{R_{сж}}{\Pi}$$

$$y_5 = 0,082 - 0,003x_2 + 0,008x_4 - 0,007x_5 + 0,012x_2^2 + 0,007x_3^2 - \\ - 0,019x_4^2 - 0,015x_5^2 - 0,002x_1^2 - 0,005x_1x_2 - 0,0027x_1x_5 + \\ + 0,0046x_2x_5 - 0,002x_3x_5. \quad (5.30)$$

Для анализа моделей были построены диаграммы изоуровней свойств бетонной смеси и бетона. Характеристики диаграмм изоуровней прочности и водоотделения приведены в табл. 5.6. Совмещенная диаграмма изоуровней прочности R в зависимости от В/Ц и 3 представлена на рис. 5.9. Интервал возможных значений расхода золы при повышении как прочности бетона, так и его водоцементного отношения сужается и для получения литых высокомарочных бетонов значительно меньше, чем для низкомарочных. Так, для получения золосодержащего бетона с $R_{сж}^{(28)} = 25,6$ МПа при В/Ц = 0,5 количество вводимой золы может колебаться от 78 до 250 кг/м³, для бетона $R_{сж}^{(28)} = 29,2$ МПа при том же значении водоцементного отношения возможные значения расхода золы находят-

5.6. Значения изоуровней прочности бетона и водоотделения

№ изоуровня	Изоуровни			водоотделения
	прочности бетона, МПа, при $S_{уд}$, см ² /г			
	2900	3900	4900	
0	12,8	15,4	8,5	0,05
1	14,7	17,2	10,3	0,25
2	16,5	19,0	12,1	0,45
3	18,3	20,8	13,9	0,65
4	20,1	22,6	15,7	0,85
5	21,9	24,5	17,6	1,05
6	23,7	26,3	19,4	1,25
7	25,6	28,1	21,2	1,45
8	26,9	29,9	23,0	1,65
9	29,2	31,7	24,8	1,85

Примечание. Приведены средние значения прочности бетона и водоотделения бетонных смесей при отклонениях в пределах изоуровней соответственно 0,9 МПа и 0,08 г/л.

ся в интервале от 118 до 222 кг/м³. Для достижения одинаковой подвижности при изменении расхода золы требуется корректирование расхода супер пластификатора. Анализ диаграмм позволяет осуществлять выбор оптимальных значений расхода золы и ее дисперсности. Область оптимальных значений расхода золы по мере увеличения В/Ц несколько сужается (см. рис. 5.9). Однако для практических целей оптимальный расход золы можно назначать единым во всем

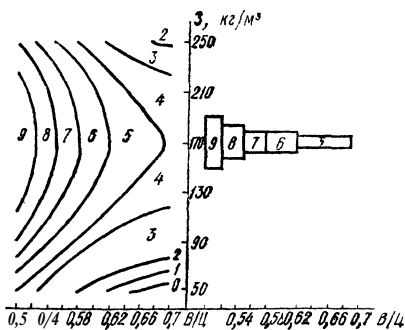


Рис. 5.9. Диаграмма изоуровней прочности бетонов при сжатии в возрасте 28 сут в зависимости от расхода золы Z и В/Ц (0...9 — номера изоуровней по табл. 5.6).

диапазоне марок бетона; его можно найти аналитически из модели прочности, определив частную производную $\frac{d\sigma}{dx_4} = 2,52 - 12,4x_4$. Для принятых условий $x_4^{opt} = 0,2$, т. е. $Z_{opt} = 170$ кг/м³.

В ряде работ отмечается неуклонное повышение прочности бетона с повышением дисперсности золы [36, 57].

Вместе с тем в некоторых исследованиях [25] повышение дисперсности золы при постоянном водоцементном отношении не привело к увеличению прочности. Очевидно, что характер влияния дисперсности наполнителя на прочность бетонов и растворов зависит от совокупности факторов: исходной подвижности, водовязущего отношения, пустотности заполнителей и др.

С одной стороны, увеличение дисперсности золы должно приводить к возрастанию ее химической активности, что оказывает положительное влияние на рост прочности бетона. С другой — увеличение дисперсности золы увеличивает водосодержание смеси и вязкость растворной составляющей. Последняя при достижении значений, превышающих допустимые, приводит к внешнему расслоению. Следует учесть, что на прочность бетона влияет гранулометрический состав исходных компонентов. Чрезмерное увеличение мелких фракций золы может привести к разуплотнению литого золосодержащего бетона [24]. Таким образом, можно ожидать, что положительное влияние от увеличения дисперсности золы на прочность литого золосодержащего бетона должно сказываться до некоторого (оптимального) значения удельной поверхности.

Анализ модели y_1 показывает, что при постоянных водоцементном отношении и расходе золы влияние ее дисперсности на прочность литого золосодержащего бетона носит экстремальный характер.

В отличие от оптимального значения расхода золы, ее оптимальная дисперсность существенно зависит от расхода воды и доли песка в смеси заполнителей.

Аналитическое выражение для оптимальной удельной поверхности при принятых условиях моделирования

$$x_{5\text{опт}} = (1,28x_2 - 0,63x_3 - 2,17)/9,42. \quad (5.31)$$

Из него следует, например, что при $x_2 = 0$ ($B = 190 \text{ кг/м}^3$), $x_3 = 0$ ($C_n = 0,41$), $x_5 = -0,23$ ($S_3 = 3670 \text{ см}^2/\text{г}$), а при $x_2 = 1$ ($B = 200 \text{ кг/м}^3$), $x_3 = -1$ ($C_n = 0,34$), $x_5 = 0$ ($S_3 = 3970 \text{ см}^2/\text{г}$).

Расход цемента в литых золосодержащих бетонах при оптимальных значениях расхода золы и ее дисперсности значительно ниже, чем в обычных пластифицированных литых бетонах. Например, для достижения литым бетоном с добавкой супер пластификатора прочности в возрасте 28 сут — $R_{сж} = 31 \text{ МПа}$ при $B = 180 \text{ кг/м}^3$, $B/\Pi = 0,5$ и $C_n = 0,43$ расход цемента составил 360 кг/м^3 [24]. Эту же прочность литой золосодержащий бетон достиг при расходе цемента 300 кг/м^3 , когда содержание золы с удельной поверхностью $2900 \text{ см}^2/\text{г}$ составило 150 кг/м^3 .

Необходимо отметить, что чрезмерное увеличение как расхода золы, так и ее дисперсности приводит к повышению водопотребности бетонной смеси, что отрицательно сказывается на технологических характеристиках смеси и на физико-механических свойствах бетона.

Анализ диаграмм изоуровней водоотделения (рис. 5.10 а) показывает, что эффективность добавки золы возрастает с уменьшением водоцементного отношения. Так, при расходе золы 90 кг/м^3 и $B/\Pi = 0,5$ значение водоотделения составляет всего $0,25 \text{ г/л}$, а с увеличением водоцементного отношения до $0,7$ водоотделение возрастает до $1,45 \text{ г/л}$. При постоянном водоцементном отношении рост расхода золы приводит к уменьшению водоотделения. Например, при $B/\Pi = 0,7$ увеличение расхода золы от 50 до 150 кг/м^3

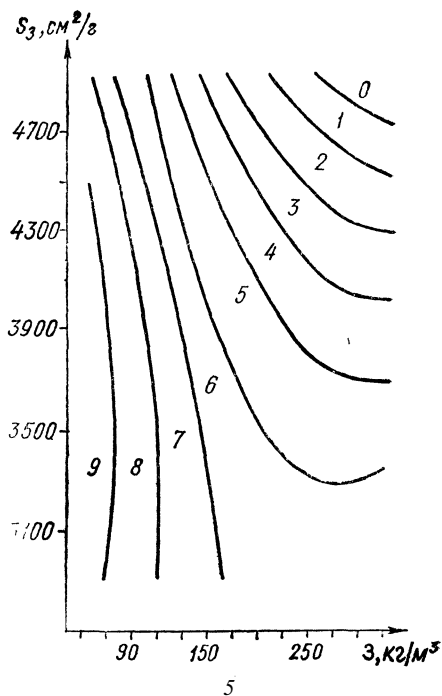
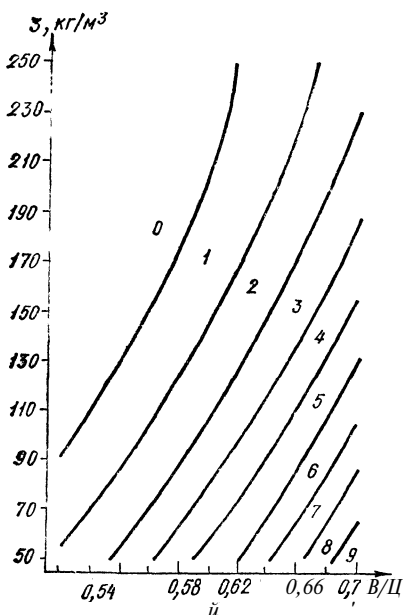


Рис. 5.10. Диаграмма изоуровней водоотделения литых бетонных смесей в зависимости от расхода золы Z и В/Ц (я), удельной поверхности золы S_3 (б):
0...9 номера изоуровней по табл. 5.6.

снижает водоотделение от 1,85 до 1,05 г/л. Дальнейшее возрастание расхода золы до 250 кг/м³ позволяет уменьшить водоотделение до 0,45 г/л.

Положительное влияние на водоотделение литых золосодержащих бетонов оказывает как увеличение расхода золы, так и повышение ее дисперсности (рис. 5.10 б). Например, при расходе золы с удельной поверхностью 2900 см²/г, составляющем 250 кг/м³, водоотделение достигает 0,45 г/л, при увеличении дисперсности золы до значения удельной поверхности 3900 см²/г снижается до 0,15 г/л.

Из анализа математической модели водоотделения литого золосодержащего бетона (5.27) можно заключить, что на значение водоотделения влияние расхода золы сказывается в большей степени при одновременном увеличении доли песка в смеси заполнителей.

Необходимо обратить внимание на то, что области оптимальных значений расхода золы и ее дисперсности для различных характеристик литого золосодержащего бетона различны. Так, для водоотделения эти значения находятся в области повышенных расходов золы и ее дисперсности, а для прочности — приближаются к средней части исследуемых интервалов. Поэтому выбор оптимальных значений расходов золы и ее дисперсности следует производить с

учетом обеспечения всех требуемых свойств литого бетона — прочности, водоотделения, расслоения, объема вовлеченного воздуха и др. Например, для равнопрочных бетонов ($R_{сж} = 25,7$ МПа) при $V/C = 0,6$, $V = 190$ кг/м³, $c_n = 0,41$ при расходе золы 170 кг/м³ с удельной поверхностью 3100 см²/г водоотделение составляет 0,49 г/л, а с возрастанием удельной поверхности до 4200 см²/г — уменьшается в три раза и составляет 0,16 г/л. Следовательно, для обеспечения как необходимой прочности литого бетона, так и его водоотделения целесообразно применить золу со значением удельной поверхности 4200 см²/г.

Особенностью литых смесей является возможность внутреннего и внешнего расслоения. Первое обусловлено действием силы тяжести уменьшается по мере увеличения вязкости растворной части и уменьшения крупности зерен заполнителя [8]. Второе возникает в результате недостаточного сцепления щебня и растворной составляющей, то может быть обусловлено чрезмерно высокой вязкостью последней или повышенным содержанием щебня [25].

На основании анализа математических моделей раствороотделения и тангенса угла внутреннего трения можно заключить, что добавка золы оказывает положительное влияние на снижение расслаиваемости литого золосодержащего бетона. Следует отметить, что характер этого воздействия объясняется тем, что оптимальному расходу золы соответствует оптимальная гранулометрия составляющих смеси. Для получения нераслаивающейся смеси оптимальной считается непрерывная гранулометрия [8].

Чрезмерно высокой вязкостью растворной составляющей обусловлено повышение расслаиваемости литого золосодержащего бетона при увеличении дисперсности золы. Однако при подборе оптимальных составов литых бетонных смесей с добавками золы расслаиваемость не выходит за допустимые пределы ($tg \varphi \geq 0,2$).

Одним из важнейших требований, предъявляемых к литым бетонам многих конструкций и сооружений, является морозостойкость, находящаяся в непосредственной зависимости от воздухоудержания. Литые бетоны обеднены воздухом вследствие его быстрой потери, что обуславливает необходимость введения в их состав, наряду с суперпластификатором, воздухововлекающей добавки [25]. Поэтому изучение влияния расхода золы и ее дисперсности на воздухоудержание литого бетона вызывает определенный интерес.

На основании анализа математической модели объема вовлеченного воздуха y_4 можно заключить, что увеличение расхода золы обеспечивает уменьшение воздухоудержания. Например, при $V/C = 0,5$, $V = 180$ кг/м³; $c_n = 0,41$, $S_3 = 2900$ см²/г и расходе золы $3 = 20$ кг/м³ объем вовлеченного воздуха составляет 7 %, при $3 = 150$ кг/м³ — 5,2, а при $3 = 250$ кг/м³ — 4,2 %.

Повышение удельной поверхности золы обеспечивает увеличение объема вовлеченного воздуха. Эта зависимость носит линейный характер.

Следствием чрезмерного воздухоудержания является, как известно, потеря прочности бетона. Согласно [25], прочность бетона

снижается на 5... 10 % в расчете на каждый процент вовлеченного воздуха. Поэтому, как указывалось ранее, повышение удельной поверхности золы сверх оптимальных значений приводит к потерям прочности литого золосодержащего бетона. Так, при $V/C = 0,5$, $V = 180 \text{ кг/м}^3$, $c_n = 0,48$ и $3 = 150 \text{ кг/м}^3$ возрастание удельной поверхности золы от 2900 до 4900 $\text{см}^2/\text{г}$ приводит к увеличению объема вовлеченного воздуха от 1 до 4 %, т. е. до такого количества, которое достаточно для обеспечения высокой морозостойкости. В то же время прочность литого бетона соответственно падает: при $3 = 150 \text{ кг/м}^3$ — от 25,8 до 17,2 МПа, при $3 = 50 \text{ кг/м}^3$ — от 34,2 до 26,9 МПа.

Анализ уравнения, характеризующего коэффициент эффективности использования цемента в литом золосодержащем бетоне, позволяет заключить, что влияние расхода и дисперсности золы на этот критерий также носит экстремальный характер. Например, при $V/C = 0,6$, $V = 190 \text{ кг/м}^3$, $c_n = 0,41$, $S_s = 3900 \text{ см}^2/\text{г}$ и расходе золы $3 = 50 \text{ кг/м}^3$ $K_s = 0,0547$, при $3 = 150 \text{ кг/м}^3$ — 0,0823, однако дальнейшее изменение расхода золы до 250 приводит к падению коэффициента до 0,0707. При тех же значениях V/C , V , c_n и $3 = 150 \text{ кг/м}^3$ увеличение удельной поверхности золы от 2900 до 3900 и 4900 $\text{см}^2/\text{г}$ изменяет значение K_s от 0,0747 до 0,0823 и 0,0601 соответственно.

Разжижающее действие суперпластификаторов сохраняется лишь в течение 30...60 мин, что во многих случаях является сдерживающим фактором их применения в литых бетонных смесях [24].

Дополнительно были проведены исследования для изучения влияния добавки золы на жизнеспособность литых бетонных смесей, содержащих супер пластификатор. Для постановки экспериментов выбран план H_{16} .

Анализ результатов позволил сделать вывод о положительном влиянии золы на жизнеспособность литых бетонных смесей с супер пластификаторами. Введение оптимального количества золы позволяет и через 1.. 2 ч после приготовления литых бетонных смесей сохранять их подвижность 18 см и более, т. е. такую подвижность, при которой уплотнение смеси осуществляется практически без внешнего воздействия — под действием собственной силы тяжести.

5.5. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ БЕТОНОВ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Для исследования структурно-фазовых характеристик бетона были использованы физико-химические методы: световая микроскопия, рентгенофазовый и дифференциально-термический (ДТА) анализы, порометрия *. Изучены образцы, твердевшие 7 и 28 сут в нормальных условиях. Для изготовления образцов применялись походные материалы:

* Работа проведена П. Н. Чернявским под руководством канд. техн. наук В. Г. Дымченко.

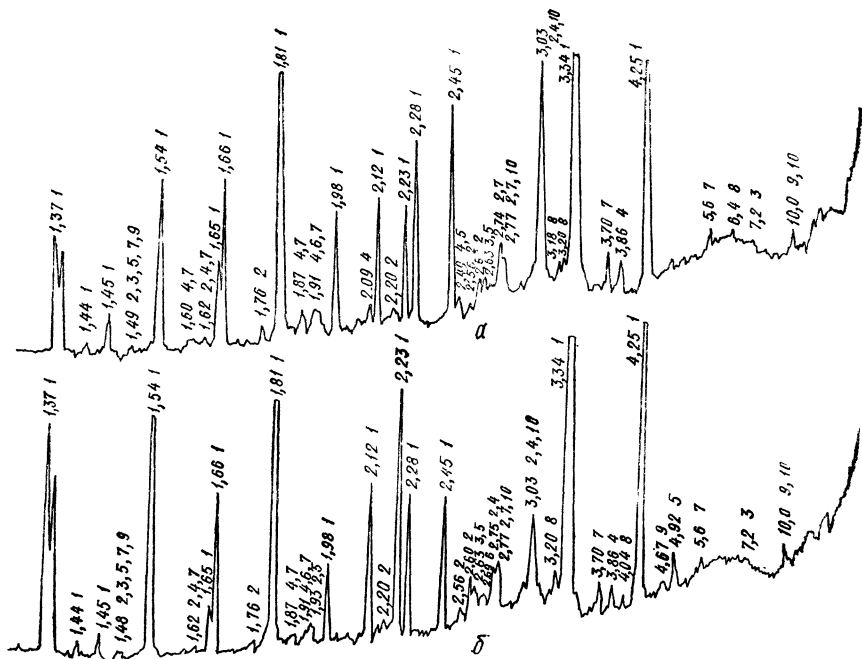


Рис. 5.11. Рентгенограммы бетона смолотым шлаком (а), и добавкой С-4 (б) на 7 сут твердения:

1 — кварц; 2 — C,S; 3 — C₄AF; 4 — кальцит; 5 — Ca(OH)₂; 6 — C₃A; 7 — C₂S; 8 — полевой шпат; 9 — гидрослюда; 10 — CSH(B).

портландцемент Здолбуновского ЦШК М500, НГ = 27,4 %;
 песок Полянского месторождения с модулем крупности 2,1...2,2;
 зола Бурштынской ГРЭС, $S_{уд} = 4100 \text{ см}^2/\text{г}$;
 то же молотая, $S_{уд} = 5500 \text{ см}^2/\text{г}$;
 ОПФ Стахановского завода, $S_{уд} = 25000 \text{ см}^2/\text{г}$;
 молотый мартеновский шлак Волгоградского завода «Красный Октябрь», $S_{уд} = 1500 \text{ см}^2/\text{г}$.

Микроструктура изучалась с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 в параллельных и скрещенных николях при увеличении от 17,5 до 1350 раз.

ДТА проводили пирометром марки ФПК-55 со скоростью подъема температуры 15...17 °С/мин до 1000 °С.

Для рентгенофазового анализа использовали дифрактомер ДРОН-3М с ионизационной регистрацией интенсивности рентгеновских лучей.

Гидродинамическая дифференциальная порометрия производилась измерением параметров поглощения образцами смачивающей жидкости при их непрерывном одноосном капиллярном насыщении.

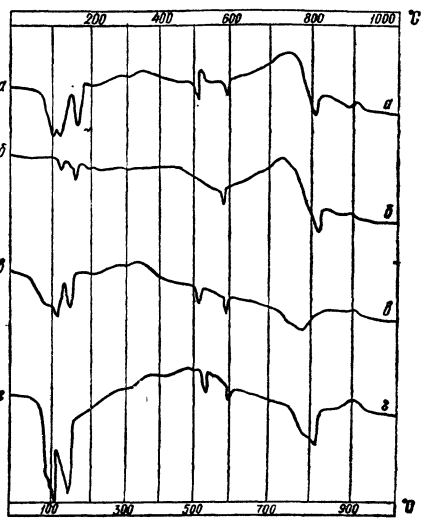
Как показали минер ало-петрографические исследования, введение добавки С-4 приводит к некоторому начальному замедлению

гидратации цемента, что способствует предотвращению появления микротрещин, улучшению деформативных характеристик наполненных цементных бетонов. В дальнейшем, к 28 сут, добавка способствует формированию более однородной субмикрористаллической структуры с относительно равномерным распределением частиц заполнителя и наполнителя. Наблюдается частичная кольматация гидратными новообразованиями шарообразных замкнутых пор, возникающих в результате введения суперпластификатора. На шлифах наблюдается улучшенный характер адгезии между зернами кварца, наполнителями и цементирующими веществами.

Характерным для изучаемых образцов является также то, что использование ОПФ и молотых наполнителей (мартеновского шлака и золы) приводит к формированию более компактной высокодисперсной структуры, появлению большого количества кристаллической фазы

Рис. 6.12. Кривые нагревания (ДТА) бетона на 7 сут твердения:

в — с золой б — то же и С-4; ;в — с молотой золой; г — то же и С-4.



в цементирующем веществе. Это объясняется повышенной реакционной способностью тонкомолотых минеральных наполнителей, что подтверждается кривыми нагревания (ДТА) и рентгенограммами, указывающими на увеличение содержания высокоосновных и, особенно, низкоосновных — типа $CSH(V)$ — гидросиликатов кальция (рис. 5.11).

На кривых ДТА (рис. 5.12) и рентгенофазового анализа (рис. 5.13) можно отметить, кроме клинкерных минералов, наличие кварца, кальцита, полевого шпата, гидрослюда, $Ca(OH)_2$ и низкоосновных гидросиликатов типа $CSH(V)$. При включении в состав МЗБ суперпластификатора С-4 наблюдается уменьшение количества гидроалюминатов кальция и $Ca(OH)_2$. На рентгенограмме с золой и добавкой С-4 (рис. 5.13) наблюдается резкое уменьшение интенсивности линии с $d = 4,93$ $Ca(OH)_2$ и отсутствие $CSH(V)$.

При введении в бетон молотой золы и добавки С-4 (рис. 5.14 б) отмечается большее по сравнению с обычной золой количество низкоосновных гидросиликатов кальция.

По результатам ДТА для МЗБ с ОПФ в большей мере, чем с другими наполнителями, наблюдается увеличение количества низкоосновных гидросиликатов кальция, особенно для бетонов с С-4, и уменьшение эндозффекта $Ca(OH)_2$ при $510^\circ C$. Рентгенофазовый анализ (рис. 5.15) также свидетельствует об уменьшении количест-

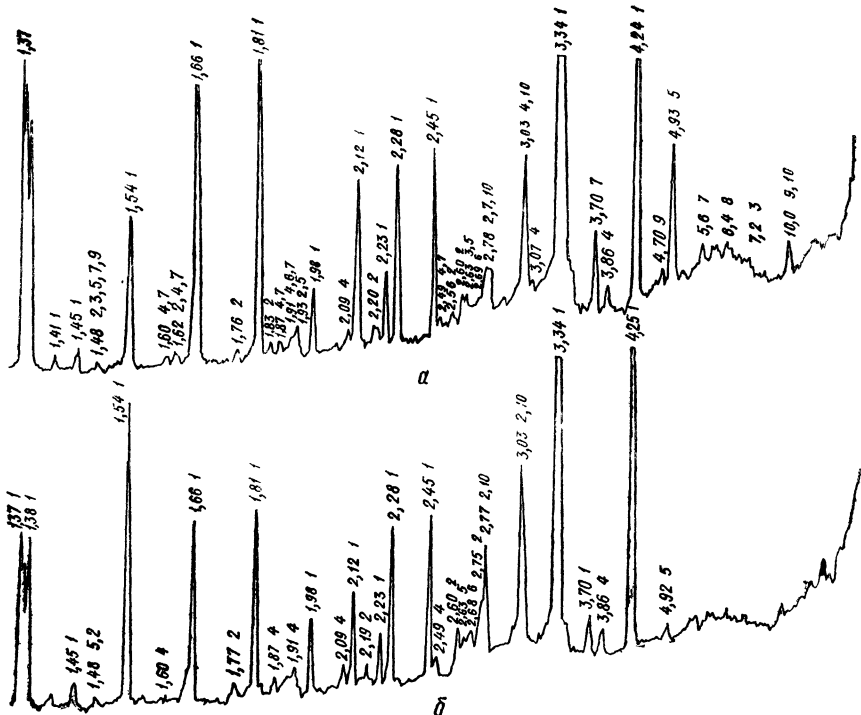


Рис. 5.13. Рентгенограммы бетона с золой (а) и добавкой С-4 (б) на 7 сут твердения:
1...10 — см. рис. 5.11.

ва $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 4,93 \text{ \AA}$) и увеличении содержания низкоосновных гидросиликатов по пикам с $d = 14,0 \text{ \AA}$.

Результаты исследования пористости представлены в табл. 5.7 и на рис. 5.16. Они показывают, что наблюдается уменьшение общей открытой пористости при одновременном включении в состав бетона наполнителей и суперпластификатора С-4, характерно также уменьшение эквивалентного радиуса $R_{\text{экв}}$. Во всех случаях введение добавки С-4 приводит к увеличению гидравлической удельной поверхности открытых капиллярных пор.

Из анализа дифференциальных кривых распределения размеров пор бетона следует, что совместное введение в состав бетона наполнителей и С-4 приводит к увеличению объема мелких пор в интервале $5 \cdot 10^{-6} \dots 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ (см. рис. 5.16).

Таким образом, можно заключить, что характер формирования поровой структуры наполненных бетонов является результатом двух процессов — с одной стороны, увеличения пористости за счет воздухововлечения при введении супер пластификаторов, а с другой — интенсивной кольматации пор продуктами гидратации цемента в присутствии наполнителей.

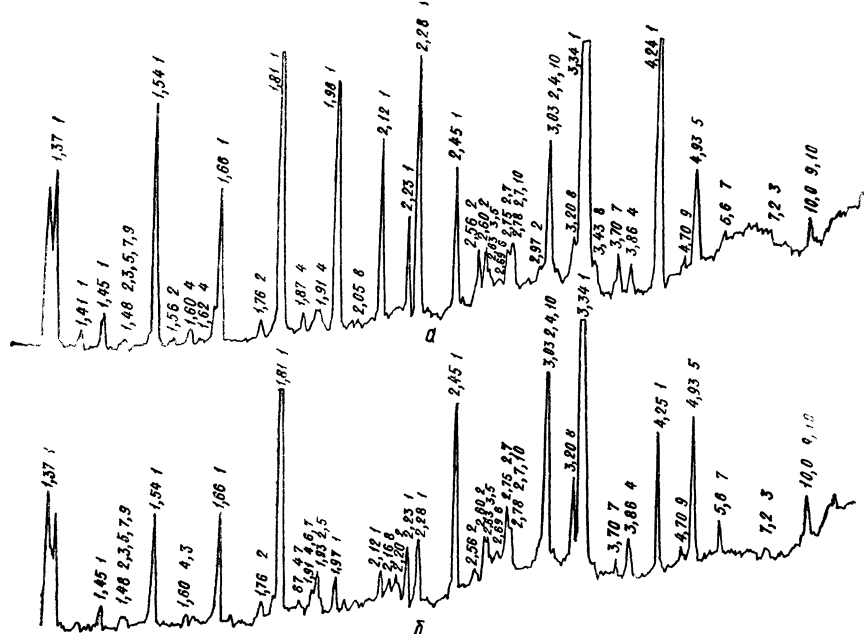


Рис. 5.14. Рентгенограммы бетона с молотой золой (а) и добавкой С-4 (б) на 7 сут твердения:

1...10 — см. рис. 5.11.

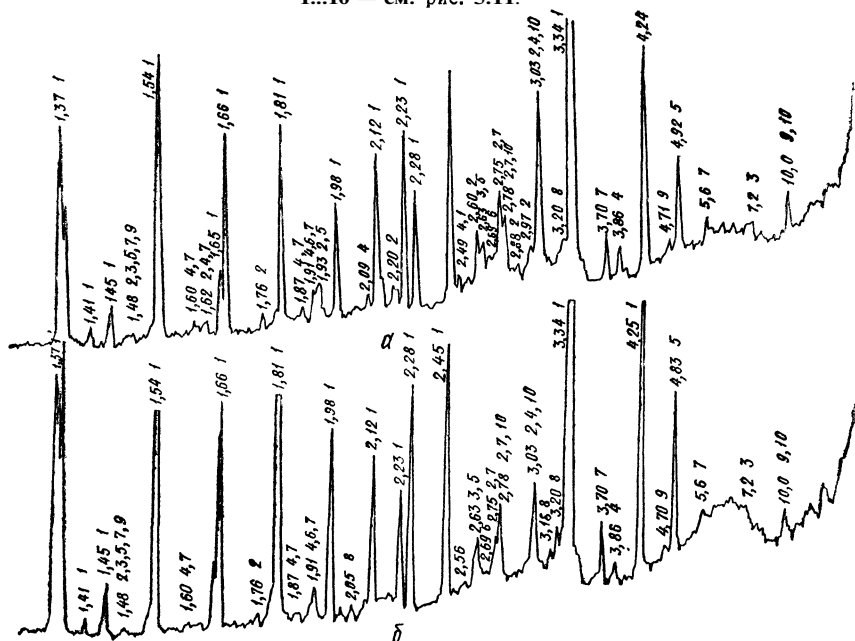


Рис. 5.15. Рентгенограммы бетона с ОПФ (а) и добавкой С-4 (б) на 7 сут твердения :

1.10 — см рис. 5.11.

5.7. Параметры пористости образцов бетонов

№ п/п	№ об- разца	Состав					Параметры				
		Зола молотая	Зола молотая	Мартеновский шлак молотый	ОПФ	С-4, % массы	Воды	Р, г/см ³	Пор.к. %	Р _{акв} × 10 ⁷ , см	S _v , м/см ²
1	6	—	—	—	—	—	1,86	17,0	23,3	7,3	
2	5	—	—	—	—	2,5	2,00	15,7	3,08	50,9	
3	7	171	—	—	—	—	1,85	18,2	18,9	9,6	
4	1	141	—	—	—	2,4	1,91	14,9	7,7	19,4	
5	8	—	154	—	—	—	1,91	15,0	11,6	12,9	
6	3	—	139	—	—	2,5	1,84*	14,9	4,64	32,1	
7	9	—	—	—	9,5	—	1,62*	23,7	8,25	28,7	
8	2	—	—	—	84	2,5	2,03	14,7	1,34	54,5	
9	10	—	—	119	—	—	1,90	18,3	7,35	24,8	
10	4	—	—	109	—	1,4	1,84	15,3	6,16	24,8	

* Имеются неоднородности по плотности.

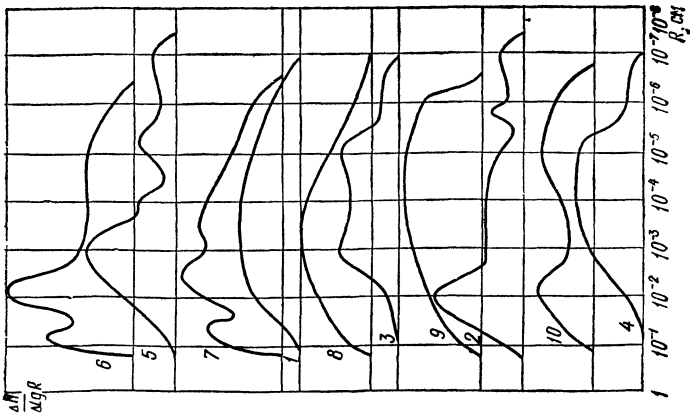


Рис. 5.16. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам для на-
полненных бетонов с добавкой С-4;
1...10 — номера образцов по табл. 5.7.

Глава 6. ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВОВ НАПОЛНЕННЫХ БЕТОНОВ

6.1. ПОЛИСТРУКТУРНЫЙ МЕТОД

Данный метод позволяет рассчитать состав бетона заданной подвижности ОК и прочности R при известных характеристиках исходных материалов: активности цемента $R_{ц}$, истинной плотности цемента $\rho_{ц}$, наполнителя $\rho_{н}$, песка $\rho_{п}$ и щебня $\rho_{щ}$, значениях средней плотности компонентов $\rho_{о.ц}$, $\rho_{о.н}$, $\rho_{о.п}$, $\rho_{о.щ}$ и диаметра зерен $d_{н}$, $d_{п}$, $d_{щ}$ наполнителя, песка и щебня.

Полиструктурный подход основан на теоретических предпосылках полиструктурной теории К С М [17, 46, 60]:

оптимально подобранная структура на начальной стадии структурообразования при прочих идентичных условиях является оптимальной и на конечной его стадии;

для получения оптимальной структуры в начальной стадии достаточно оптимизировать ее на принятых структурных подуровнях.

В структуре цементных бетонов, рассматриваемых как дисперсные системы, можно выделить три качественных подуровня:

Дисперсная фаза

1. Наполнитель
2. Песок
3. Щебень

Дисперсионная среда

- Цементное тесто
- Наполненное цементное тесто
- Растворная часть

На каждом подуровне дисперсная фаза должна максимально заполнять объем с учетом необходимой для обеспечения требуемых свойств бетона и бетонной смеси толщины клеевой обмазки, создаваемой дисперсионной средой.

Объемную концентрацию дисперсионной среды $c_{ср}$ в зависимости от пустотности дисперсной фазы $p_{ф}$ в условной единице объема можно найти по формуле

$$c_{ср} = 1 - (1 - p_{ф}) (1 + 2\delta/d_{ф})^{-3}, \quad (6.1)$$

где δ — средняя толщина обмазки частиц фазы средой; $d_{ф}$ — средний диаметр частиц фазы.

Пустотность фазы

$$p_{ф} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \cdot \quad (6.2)$$

где ρ и ρ_0 — соответственно истинная и средняя плотность в уплотненном состоянии фазы.

Средние диаметры частиц фазы можно рассчитать по значению удельной поверхности $S_{уд}$ или по данным гранулометрического состава:

$$h = -\frac{X^{d,m}}{i} \cdot \frac{1}{(b+3) \cdot \Gamma(\frac{3}{2})} = -n \cdot \left(6 \sum_{i=1}^{i=4} m_i \right)$$

где m_i — масса i -й фракции; d_i — минимальный диаметр i -й фракции.

Измерять среднюю толщину обмазки б, обеспечивающую максимальную прочность на конечной стадии гидратации, затруднительно. Поэтому в расчетах можно принимать средние обобщенные значения б, представленные в табл. 6.1.

6.1. Значение средней толщины обмазки

Структурный подуровень	Вид фазы	Значение средней толщины обмазки, мкм в учете различной подвижности бетонной смеси, см			
		0...1	1...4	4...15	Более 15
1	Зола	1	1,5	2	4
	ОПФ	0,1	0,5	0,8	1
	Зола молотая ($S_{уд} = 5000...7000 \text{ см}^2/\text{г}$)	0,5	1	1,5	3
2	Мартеновский шлак молотый ($S_{уд} = 1000...3000 \text{ см}^2/\text{г}$)	2	2,5	3	4
	Песок:	8	15	20	25
	мелкий средний	10	20	30	35
3	крупный	10	25	30	40
	Щебень фракции:				
	10	90	100	120	150
	20	120	160	150	180
	30	140	200	260	330
	40	180	260	340	470
	70	260	370	480	650

Объемная концентрация компонентов смеси на подуровнях составит:

первом — для фазы

$$c_n^{(1)} = \frac{V_n}{V_n + V_v + V_c}; \quad (6.5)$$

для среды

$$c_{цт}^{(1)} = 1 - c_n^{(1)}; \quad (6.6)$$

втором — для фазы

$$c_n^{(2)} = \frac{V_n}{V_n + V_v + V_c + V_p}; \quad (6.7)$$

для среды

$$c_{цтн}^{(2)} = 1 - c_n^{(2)}; \quad (6.8)$$

третьем — для фазы

$$c_{щ}^{(3)} = \frac{V_{щ}}{V_{щ} + V_n + V_r + V_c + V_v}; \quad (6.9)$$

для среды

$$c_p^{(3)} = 1 - c_{щ}^{(3)}; \quad (6.10)$$

где V_n , V_v , V_c , $V_{щ}$, V_p — соответственно объемы наполнителя, воды, цемента, щебня и песка.

Чтобы определить объемную концентрацию наполнителя, песка, щебня в условной единице объема всей смеси, например 1000 дм³, необходимо использовать зависимости

$$c_{\text{н}} = V_{\text{е}} (c_{\text{н}}^{(1)} c_{\text{п}}^{(2)} c_{\text{р}}^{(3)}) \Rightarrow V_{\text{н}}; \quad (6.11)$$

$$c_{\text{п}} = V_{\text{е}} (c_{\text{п}}^{(2)} c_{\text{р}}^{(3)}) \Rightarrow V_{\text{п}}; \quad (6.12)$$

$$c_{\text{щ}} = V_{\text{е}} c_{\text{щ}}^{(3)} \Rightarrow V_{\text{щ}}. \quad (6.13)$$

Объем цементного теста в 1 м³ (1000 дм³)

$$V_{\text{цт}} = 1000 - V_{\text{н}} - V_{\text{п}} - V_{\text{щ}} - V_{\text{в.в.}}, \quad (6.14)$$

где $V_{\text{в.в}}$ — объем вовлеченного воздуха, принимается 5...30 дм³.

Расход воды определяем, зная объем цементного теста в единице объема всей смеси и Ц/В:

$$B = \frac{V_{\text{цт}} \rho_{\text{ц}}}{\rho_{\text{ц}} + \text{Ц/В}}. \quad (6.15)$$

Необходимое значение цементно-водного отношения устанавливаем по общепринятой формуле

$$R_{\text{с}} = A R_{\text{ц}} (\text{Ц/В} \pm B), \quad (6.16)$$

где А, В — константы: для МЗБА = 0,4; В = 0,43, для обычных тяжелых бетонов В = 0,5; $R_{\text{ц}}$ — активность цемента.

Влияние активности наполнителя учитываем введением коэффициента активности k , определяемого экспериментально (табл. 6.2). Окончательно формулы принимают вид

$$R_{\text{с}} = A R_{\text{ц}} (\text{Ц/В} - 0,5 + k c_{\text{н}}); \quad (6.17)$$

$$R_{\text{МЗБ}} = 0,4 R_{\text{ц}} (\text{Ц/В} - 0,43 + k c_{\text{н}}). \quad (6.18)$$

Расчет на 1 м³ бетонной смеси производится в следующей последовательности.

1. Объемная концентрация наполнителя и цементного теста в наполненном цементном тесте

$$c_{\text{н}}^{(1)} = (1 - p_{\text{н}}) \left(1 + \frac{2\delta^{(1)}}{d_{\text{н}}} \right)^{-3}, \quad (6.19)$$

где $\delta^{(1)}$ — оптимальная толщина цементного теста, определяемая по табл. 6.1 исходя из требуемых значений удобоукладываемости бетона;

$$c_{\text{цт}} = 1 - c_{\text{н}}^{(1)}. \quad (6.20)$$

2. Объемная концентрация песка и наполненного цементного теста в растворе

$$c_{\text{п}} = (1 - p_{\text{п}}) \left(1 + \frac{2\delta^{(2)}}{d_{\text{п}}} \right)^{-3}, \quad (6.21)$$

где $\delta^{(2)}$ — оптимальная толщина наполненного цементного теста (см. табл. 6.1);

$$c_{\text{цнт}}^{(2)} = 1 - c_{\text{п}}^{(2)}. \quad (6.22)$$

6.2. Значения осадки конуса и коэффициента активности для бетонов с различными наполнителями

Наполнитель	Марка бетона по прочности и на сжатие, МПа · 10 ⁻¹	Тяжелые крупнозернистые бетоны			МЗБ			
		ОК, см	с суперпластификатором	с суперпластификатором	Распływ конуса, мм	без суперпластификатора	с суперпластификатором	
			k	k'				
Мартеновский шлак молотый	М200	1...4	3,85	2,45	115...140	4,0...3,6	3,9...3,3	
		4...15	4,10	2,68	140...180	2,2...1,8	4,0...4,3	
	М300	1...4	5,69	5,31	115...140	1,8...1,3	4,4...4,0	
			<u>4,19</u>	<u>5,0</u>		1,5...1,1	2,0...1,6	
	M400	1...4	7,23	6,33	115...140	<u>3,9...3,5</u>	<u>4,6...4,3</u>	
		4...15	4,88	4,74	140...180	2,3...2	3,1...2,8	
	M500	1...4	7,36	6,52	115...140	—	—	
		4...15	2,56	2,46	140...180	3,4...3,0	3,7...3,0	
	Зола $S_{уд} = 2000...4500$ см ² /г	М200	1...4	3,89	3,43	115...140	2,3...3,4	3,3...2,7
			4...15	3,93	3,48	140...180	2,5...2,8	3,7...3,3
		М300	1...4	<u>5,38</u>	<u>5,04</u>	115...140	<u>1,3...0,8</u>	<u>2,3...1,9</u>
			4...15	4,37	4,15	140...180	1,1...0,5	1,8...1,2
M400		1...4	7,10	6,40	115...140	<u>3,9...3,7</u>	<u>4,3...3,8</u>	
		4...15	1,90	1,58	140...180	0,8...0,6	2,3...2,0	
M500		1...4	7,18	6,55	140...180	<u>3,7...3,5</u>	<u>4,5...4,1</u>	
		4...15	2,44	1,66	140...180	0,9...0,7	1,3...0,7	
M300		1...4	3,21	3,00	115...140	<u>1,6...1,3</u>	<u>4,0...3,6</u>	
		4...15	0,27	0,20	140...180	3,1...2,8	3,6...3,1	
M400		1...4	3,34	3,15	115...140	<u>1,3...1,1</u>	<u>4,4...4,0</u>	
		4...15	0,31	0,26	140...180	2,4...1,9	3,8...3,3	
ОПФ $S_{уд} = 16000...35000$ см ² /г	М200	1...4	3,0	2,05	115...140	8,7...7,5	13,6...12,5	
		4...15	3,10	2,14	140...180	8,2...7,1	13,9...12,9	
	М300	1...4	<u>8,59</u>	<u>8,06</u>	115...140	<u>8,3...7,6</u>	<u>16,3...13,4</u>	
		4...15	5,27	4,19	140...180	9,1...8,0	16,2...15,2	
	M400	1...4	<u>8,70</u>	<u>8,12</u>	115...140	<u>8,0...7,1</u>	<u>16,7...13,6</u>	
		4...15	5,37	4,23	140...180	9,8...8,6	16,3...15,3	
	M500	1...4	<u>14,0</u>	<u>12,0</u>	115...140	<u>7,2...6,2</u>	<u>16,9...16,6</u>	
		4...15	5,67	4,71	140...180	14,3...13,9	15,3...15,0	
	M600	1...4	15,2	12,5	140...180	7,0...6,0	17,2...16,8	
		4...15	5,71	4,76	140...180	13,1...13,6	15,6...15,2	

Наполнитель	Марка бетона по прочности на сжатие, МПа	Тяжелые крупнозернистые бетоны			МЗБ		
		ОК, см	без суперпластификатора	с суперпластификатором	Распльв конуса, мм	без суперпластификатора	с суперпластификатором
			<i>k</i>			<i>k'</i>	
М500	1..4	<u>38,0</u>	<u>24,0</u>	115...140	<u>8,2...7,0</u>	<u>14,6...10,1</u>	
		7,67	5,72		14,1...13,4	15,5...15,1	
	4...15	<u>42,0</u>	<u>25,0</u>		<u>8,1...7,4</u>	<u>14,2...11,3</u>	
		8,12	5,85		13,7...13,5	15,2...14,9	

Примечание. 1. В числителе — значение коэффициента k при использовании цемента М400, в знаменателе — М500. 2. Для молотой золы коэффициент k принимается в 2 раза превышающим соответствующий коэффициент исходной золы.

3. Объемная концентрация щебня и наполненного цементного раствора в бетоне

$$c_{щ} = (1 - p_{щ}) \left(1 + \frac{2\delta^{(3)}}{d_{щ}} \right)^{-3}, \quad (6.23)$$

где $\delta^{(3)}$ — оптимальная толщина растворной составляющей (см. табл. 6.1);

$$c_p^{(3)} = 1 - c_{щ}^{(3)}. \quad (6.24)$$

4. Объемная концентрация наполнителя и песка в смеси

$$c_n = c_n^{(1)} c_{цгн}^{(2)} c_p^{(3)} \quad (6.25); \quad c_p = c_p^{(2)} c_p^{(3)}. \quad (6.25)$$

5. Объем наполнителя, песка и щебня

$$V_{щ} = c_{щ}^{(3)} \cdot 1000 \text{ дм}^3; \quad (6.27); \quad V_p = c_p \cdot 1000 \text{ дм}^3; \quad (6.28);$$

$$V_n = c_n \cdot 1000 \text{ дм}^3. \quad (6.29)$$

6. Объем цементного теста

$$V_{цт} = 1000 - (V_{щ} + V_p + V_n + V_{в.в}), \quad (6.30)$$

где $V_{в.в}$ — объем вовлеченного воздуха — 5...30 дм³/м³ (меньшее значение принимаем в случае отсутствия воздухововлекающих ПАВ).

7. Ц/В находим по формулам:

для обычного тяжелого бетона

$$U/B = R_6 / AR_{цт} + 0,5 - kc_n; \quad (6.31)$$

для МЗБ

$$ц/в = R_{МЗБ} / AR_{цт} + 0,43 - k'c_n. \quad (6.32)$$

8. Расход воды и цемента

$$B = \frac{V_{цт} \rho_{цт}}{\rho_{цт} + Ц/В}; \quad (6.33); \quad Ц = (V_{цт} - B) \rho_{цт}. \quad (6.34)$$

9. После контрольного замеса проводится корректировка состава по известной методике [55].

Пример. Рассчитать состав тяжелого бетона с осадкой конуса 12 см и прочностью при сжатии в возрасте 28 сут 30 МПа.

Для приготовления бетона используют:

портландцемент М400 ($\rho_{\text{ц}} = 3,1$ кг/дм³); щебень ($\rho_{\text{щ}} = 2,6$ кг/дм³, $\rho_{\text{щ}} = 38$ %) с преобладающей фракцией 20 мм; наполнители: зола Бурштынской ГРЭС ($\rho_{\text{з}} = 2,3$ кг/дм³, $\rho_{\text{з}} = 63$ %, $d_{\text{з}}^{\text{ср}} = 15$ мкм), ОПФ Стахановского завода (РОПФ = 2,2 кг/дм³, $\rho_{\text{ОПФ}} = 80$ %, $d_{\text{ОПФ}}^{\text{ср}} = 4$ мкм), молотая зола ($\rho_{\text{зм}} = 2,4$ кг/дм³, $\rho_{\text{зм}} = 65$ %, $d_{\text{зм}}^{\text{ср}} = 9$ мкм); пластифицирующая добавка — суперпластификатор С-4, «Дофен»; песок кварцевый ($\rho_{\text{п}} = 2,62$ кг/дм³; $\rho_{\text{оп}} = 1,6$ кг/м³).

1. Определяем состав бетона с золой.

Пустотность песка

$$\rho_{\text{п}} = \frac{\rho_{\text{п}} - \rho_{\text{оп}}}{\rho_{\text{оп}}} = \frac{2,62 - 1,6}{2,62} = 0,389.$$

Находим объемную концентрацию золы, песка и щебня, наполненного цементного теста и раствора, соответственно на 1, 2, 3 уровне структуры по формулам (6.19), (16.21), (6.22); (6.23) и (6.24):

$$c_{\text{з}}^{(1)} = (1 - 0,63) \left(1 + \frac{2 \cdot 2}{15} \right)^{-3} = 0,182;$$

$$c_{\text{п}}^{(2)} = (1 - 0,389) \left(1 + \frac{2 \cdot 30}{316} \right)^{-3} = 0,359;$$

$$c_{\text{цтн}}^{(2)} = 1 - 0,354 = 0,640;$$

$$c_{\text{щ}}^{(3)} = (1 - 0,38) \left(1 + \frac{2 \cdot 150}{2000} \right)^{-3} = 0,408;$$

$$c_{\text{р}}^{(3)} = 1 - 0,408 = 0,592.$$

Концентрация золы и песка на 1 м³ бетонной смеси по формулам (6.11) и (6.12)

$$c_{\text{з}} = c_{\text{зу}}^{(1)} c_{\text{цтн}}^{(2)} c_{\text{р}}^{(3)} = 0,182 \cdot 0,640 \cdot 0,592 = 0,069;$$

$$c_{\text{п}} = c_{\text{п}}^{(2)} c_{\text{р}}^{(3)} = 0,354 \cdot 0,592 = 0,212.$$

Определяем расход золы, песка и щебня для 1 м³ бетонной смеси

$$V_{\text{з}} = 0,069 \cdot 1000 = 69 \text{ дм}^3/\text{м}^3;$$

$$Z = V_{\text{р}} \rho_{\text{зу}} = 69 \cdot 2,3 = 159 \text{ кг/м}^3;$$

$$V_{\text{п}} = 0,212 \cdot 1000 = 212 \text{ дм}^3/\text{м}^3;$$

$$П = 212 \cdot 2,62 = 555 \text{ кг/м}^3;$$

$$V_{\text{щ}} = 0,408 \cdot 1000 = 408 \text{ дм}^3/\text{м}^3;$$

$$Щ = 408 \cdot 2,6 = 1061 \text{ кг/м}^3.$$

Объем цементного теста по формуле (6.14)

$$V_{\text{цт}} = 1000 - V_{\text{з}} - V_{\text{п}} - V_{\text{щ}} - V_{\text{в.в}} = 1000 - 69 - 212 - 408 - 18 = 295 \text{ дм}^3/\text{м}^3.$$

Цементно-водное отношение для тяжелого бетона по формуле (6.31)

$$Ц/В = 30,0/0,6 \cdot 40,0 + 0,5 - 3,15 \cdot 0,069 = 1,53.$$

Водосодержание бетонной смеси по формуле (6.33)

$$В = V_{\text{цт}} \rho_{\text{ц}} / (Ц/В + Рд) = 295 \cdot 3,1 / (1,53 + 3,1) = 197 \text{ кг/м}^3.$$

Расход цемента

$$Ц = Ц/В \cdot В = 300 \text{ кг/м}^3.$$

2. Определяем состав бетона с наполнителем ОПФ.

Определяем объемную концентрацию наполнителя на I-м уровне структур**3

$$c_{\text{н}}^{(1)} = (1 - \rho_{\text{н}}) (1 + 2\delta/d_{\text{н}})^{-3} = (1 - 0,8) (1 + 2 \cdot 0,8/4)^{-3} = 0,073;$$

$$c_{\text{н}} = c_{\text{н}}^{(1)} c_{\text{цтн}}^{(2)} c_{\text{р}}^{(3)} = 0,073 \cdot 0,640 \cdot 0,592 = 0,0279;$$

$$H = V_{\text{н}} \rho_{\text{н}} = 0,0279 \cdot 1000 \cdot 2,2 = 61,3 \text{ кг/м}^3.$$

Расход щебня и песка — см. пример 1.

Объем цементного теста

$$V_{\text{цт}} = 1000 - 27,9 - 212 - 408 - 18 = 334 \text{ дм}^3/\text{м}^3;$$

$$\text{Ц/В} = \frac{R_{\text{б}}}{0,6R_{\text{ц}}} + 0,5 - kc_{\text{н}} = 1,75 - 8,12 \cdot 0,0279 = 1,52,$$

Водосодержание бетонной смеси

$$B = \frac{V_{\text{цт}} \rho_{\text{ц}}}{\text{Ц/В} + \rho_{\text{ц}}} = \frac{334 \cdot 3,1}{1,52 + 3,1} = 224 \text{ кг/м}^3.$$

Расход цемента

$$\text{Ц} = (V_{\text{цт}} - B) \rho_{\text{ц}} = (334 - 224) 3,1 = 340 \text{ кг/м}^3.$$

3. Определяем состав бетона с наполнителем — молотой золой.

Объемная концентрация молотой золы

$$c_{\text{зм}}^{(1)} = (1 - 0,65) \left(1 + \frac{2 \cdot 1,5}{9}\right)^{-3} = 0,148.$$

Концентрация щебня, песка — см. пример 1.

Объем и расход молотой золы на I м³ смеси

$$c_{\text{зм}} = c_{\text{зм}}^{(1)} c_{\text{цтн}}^{(2)} c_{\text{р}}^{(3)} = 0,148 \cdot 0,646 \cdot 0,592 = 0,056.$$

$$V_{\text{зм}} = 0,056 \cdot 1000 = 56 \text{ л/м}^3; \quad 3\text{М} = 56 \cdot 2,4 = 136 \text{ кг/м}^3.$$

Расход щебня и песка — см. пример 1.

Объем цементного теста

$$V_{\text{цт}} = 1000 - 56 - 212 - 408 - 18 = 1000 - 694 = 306 \text{ дм}^3/\text{м}^3.$$

$$\text{Ц/В} = \frac{R_{\text{б}}}{0,6R_{\text{ц}}} + 0,5 - kc_{\text{н}} = 1,75 - 6,30 \cdot 0,056 = 1,4.$$

Водосодержание бетонной смеси

$$B = \frac{V_{\text{цт}} \rho_{\text{ц}}}{\text{Ц/В} + \rho_{\text{ц}}} = \frac{306 \cdot 3,1}{1,4 + 3,1} = 211 \text{ кг/м}^3,$$

Расход цемента

$$\text{Ц} = (V_{\text{цт}} - B) \rho_{\text{ц}} = (306 - 211) 3,1 = 295 \text{ кг/м}^3.$$

6.2. РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД С УЧЕТОМ «ЦЕМЕНТИРУЮЩЕЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ» ЗОЛЫ

Метод может быть использован для назначения состава золосодержащих бетонов с заданной прочностью и подвижностью смеси при известных характеристиках исходных материалов.

На основании проведенных экспериментальных исследований и рекомендаций [29] была получена зависимость влияния золоцементного отношения на расход цемента для получения бетона требуемое

прочности (см. рис. 5.7). Как видно на первом участке кривых, некоторое снижение качества цементного клея за счет разбавления цемента золой компенсируется увеличением общего объема вяжущего, что позволяет уменьшить расход цемента.

При достижении для бетона требуемой прочности некоторой оптимальной толщины клеевого слоя на зернах заполнителя дальнейшее увеличение объема вяжущего не приводит к увеличению прочности. Возрастание при этом золоцементного отношения вызывает ухудшение качества клея, увеличение водосодержания смеси и, соответственно, снижение прочности. Обеспечение требуемой прочности бетона, как видно на втором участке кривой, достигается увеличением расхода цемента.

Для бетона определенной прочности, изготовленного из смеси заданной подвижности, минимально возможному значению Ц/В соответствует оптимальное значение З/Ц. С увеличением подвижности бетонной смеси и прочности бетона Ц/В возрастает, а З/Ц — снижается. При этом из полученных нами и имеющихся экспериментальных данных [9, 54] следует, что

$$\frac{(\text{Ц/В})_1}{(\text{Ц/В})_2} = \frac{(\text{З/Ц})_2}{(\text{З/Ц})_1}, \quad (6.55)$$

где $(\text{Ц/В})_1$ и $(\text{З/Ц})_1$ — соответственно цементно-водное и золоцементное отношение для бетона одного класса или марки по прочности, а $(\text{Ц/В})_2$ и $(\text{З/Ц})_2$ — другого класса или марки.

Таким образом, для определенной прочности бетона Ц/В X X З/Ц = const. В области постоянства водопотребности бетонных смесей из условия (6.35) вытекает

$$\frac{\text{Ц}_1}{\text{Ц}_2} = \frac{(\text{З/Ц})_2}{(\text{З/Ц})_1}, \quad (6.36)$$

т. е. $\text{З}_1 = \text{З}_2$.

При разработке метода расчета составов в качестве основной предпосылки было принято условие, что в области постоянства водопотребности бетонных смесей оптимальный расход золы для различных марок бетона колеблется незначительно и изменяется в основном с изменением подвижности смеси и условий твердения. Эта предпосылка, обоснованная экспериментально, позволяет положить в основу традиционный расчетно-экспериментальный метод, используемый при проектировании составов обычных тяжелых бетонов.

Расчет состава золосодержащих бетонов производится в следующей последовательности. В зависимости от заданных значений подвижности бетонной смеси, марки цемента и условий твердения по табл. 6.3 устанавливаем расход золы З и по известным рекомендациям — расход воды В_0 . Для требуемой марки по прочности R_6 в соответствии с классом бетона при заданной активности цемента $\text{Z}_{\text{ц}}$ и качестве заполнителей А вычисляем приведенное цементно-водное отношение

$$(\text{Ц/В})_{\text{пр}} = \frac{R_6 \pm 0,5AR_{\text{ц}}}{AR_{\text{ц}}}. \quad (6.37)$$

6.3. Рекомендуемый расход золы

ОК, см	Марка цемента	Расход золы, кг/м³, для бетона		ОК, см	Марка цемента	Расход золы, кг/м³, для бетона	
		Пропаренного	Нормального твердения			Пропаренного	Нормального твердения
1...4	400	170	150	10...14	500	200	180
	500	180	150		400	210	190
5...9	400	190	170		500	215	200

В качестве $(Ц/В)_{пр}$ принимают цементно-водное отношение золосодержащего бетона, обеспечивающее прочность при сжатии, идентичную прочности бетона без золы. Его значение можно определить также по формуле

$$(Ц/В)_{пр} = \frac{Ц + K_{ц,з}Z}{V}, \quad (6.38)$$

где Ц и В — соответственно расход цемента и воды в золосодержащем бетоне; $K_{ц,з}$ — коэффициент цементирующей эффективности золы.

Показатель $K_{ц,з}$ зависит от особенностей золы и должен определяться экспериментально для каждой золы. В табл. 6.4 приведены значения $K_{ц,з}$ для золы Бурштынской ГРЭС.

6.4. Значение коэффициента цементирующей эффективности золы Бурштынской ГРЭС

Марка бетона по прочности	$K_{ц,з}$ для бетона			
	Пропаренного	Нормального твердения при марке цемента		
		600	500	400
150	0,50	0,45	0,38	0,31
200	0,40	0,34	0,28	0,20
250	0,37	0,32	0,25	0,18
300	0,33	0,29	0,22	0,15
350	0,25	0,22	0,16	0,10
400	0,2	0,18	0,13	0,08

После установления $(Ц/В)_{пр}$ из условия (6.37) корректируем водосодержание бетонной смеси с учетом расхода золы

$$V = V_0 + V_1, \quad (6.39)$$

где V_1 — поправка на водопотребность золы. При применении золы Бурштынской ГРЭС при $(Ц/В)_{пр} = 1,2... 1,5$ V_1 составляет 0...5 л/м³, при 1,5...2,0 — 5...10, при 2,0...2,5 — 10...15 л/м³. Отдельные виды

золы могут не вызывать увеличения водопотребности смеси. При применении добавок необходимо учитывать их влияние на водопотребность смеси (табл. 6.5).

6.5. Зависимость снижения водопотребности золосодержащей бетонной смеси от расхода добавок

Добавка	Расход добавки, % массы цемента	Снижение водопотребности, %	Добавка	Расход добавки, % массы цемента	Снижение водопотребности, %
С-3	0,4...0,5	20...25	С-4	0,5...0,6	15...20
	0,7...0,8	25...30		ЛСТ	0,8...1,0
	0,9...1,0	33...35	0,25...0,3		5...10

Из условия (6.37) определяем расход цемента

$$\text{Ц} = \text{В} (\text{Ц}/\text{В})_{\text{пр}} - \text{К}_{\text{ц,з}} \text{З}. \quad (6.40)$$

Расход песка и щебня устанавливаем по известным формулам метода абсолютных объемов. Коэффициент раздвижки зерен определяем в зависимости от общего цементно-золяного вяжущего:

Расход цементно-золяного вяжущего,

кг/м ³	250	300	350	400	450	500
Коэффициент раздвижки	1,38	1,44	1,52	1,64	1,72	1,8

Пример расчета состава золосодержащего бетона. Рассчитать состав бетона класса В20 прочностью 30,0 МПа, подвергнутого тепловлажностной обработке ($\tau = 14$ ч). Подвижность бетонной смеси должна составлять 1...4 см.

Для приготовления бетона используют следующие материалы: портландцемент с минеральными добавками М400 ($\rho_{\text{ц}} = 3,1$ кг/дм³), кварцевый песок ($B_{\text{п}} = 7$ %, $\rho_{\text{п}} = 2,6$ кг/дм³), гранитный щебень фракции 5...20 мм ($\rho_{\text{щ}}^0 = 1450$ кг/м³, $\rho_{\text{щ}} = 2,6$ кг/дм³). Применяется зола Бурштынской ГРЭС ($\rho_{\text{з}} = 2,3$ кг/дм³).

По табл. 6.3 устанавливаем расход золы: $\text{З} = 170$ кг/м³. В зависимости от подвижности смеси ($\text{ОК} = 1...4$ см) и крупности щебня (20 мм) определяем [9] расход воды $\text{В}_0 = 185$ кг/м³.

Приведенное цементно-водное отношение находим по формуле (6.37):

$$(\text{Ц}/\text{В})_{\text{пр}} = \frac{30,0 + 0,5 \cdot 0,55 \cdot 40,0}{0,55 \cdot 40,0} = 1,86.$$

С учетом поправки на расход воды 8 л/м³ общее водосодержание бетонной смеси составляет $\text{В} = \text{В}_0 + \text{В}_1 = 185 + 8 = 193$ кг/м³.

$\text{К}_{\text{ц,з}}$ устанавливаем по табл. 6.4 $\text{К}_{\text{ц,з}} = 0,33$, тогда по формуле (6.40)

$$\text{Ц} = 1,86 \cdot 193 - 0,33 \cdot 170 = 303 \text{ кг/м}^3.$$

Коэффициент раздвижки находим интерполяцией в зависимости от расхода цементно-золяного вяжущего — $\alpha = 1,76$.

Расход щебня и песка составляет соответственно

$$\text{Щ} = \frac{1000}{\frac{0,44 \cdot 1,76}{1,45} + \frac{1}{2,6}} = 1100 \text{ кг/м}^3;$$

$$\text{П} = 1000 - \left(\frac{303}{3,1} + 193 + \frac{170}{2,3} + \frac{1100}{2,6} \right) 2,6 = 552 \text{ кг/м}^3.$$

6.3. НОМОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Номографический метод основан на нахождении ключевых параметров бетонной смеси — цементно-водного отношения, водосодержания, оптимальной доли песка в смеси заполнителей — с помощью номограмм, полученных при графической аппроксимации результатов анализа математических моделей. Возможно комбинированное нахождение ключевых параметров — таблично- или расчетно-номографическое.

Пример 1. Подобрать состав золосодержащего бетона класса В25 ($R_b = 30$ МПа) с осадкой конуса 1.. 4 см.

Для приготовления бетона используют следующие материалы: портландцемент с минеральными добавками М400 и нормальной густоты (ИГ) 28,8 % ($\rho_{ц} = 3,1$ кг/дм³);

зола Бурштынской ГРЭС с удельной поверхностью — 4000 см²/г,

$$\rho_3 = 2,2 \text{ кг/дм}^3;$$

песок кварцевый ($\rho_п = 2,6$ кг/дм³, $B_п = 6$ %, $M_{кр} = 2,0$);

щебень гранитный ($d_{\max} = 20$ мм, $\rho_{щ} = 2,65$ кг/дм³).

Применяется суперпластификатор С-4 в количестве 0,8...0,9 % массы цемента по сухому веществу.

Последовательность расчета:

По табл. 6.6 выбираем золоцементное отношение. Устанавливаем, что заданную совокупность свойств золосодержащего бетона можно обеспечить при $3/Ц = 0,5$.

6.6. Значения степени золосодержания бетонов

$R_{сж}^{(28)}$ МПа	ОК см	Рекомендуемое золоцементное отношение бетона		$R_{сж}^{(28)}$ МПа	ОК. €М	Рекомендуемое золоцементное отношение бетона	
		с суперпластификатором	без суперпластификатора			с суперпластификатором	без суперпластификатора
10,0	4	0,7	0,7	30,0	0...4	0,5	0,5
	4...15	0,7	0,7		4...15	0,5	0,3
20,0	Более 15	0,7	0,5	40,0	Более 15	0,3	0,3
	0...4	0,7	0,5		0...4	0,5	0,3
	4...15	0,5	0,5		4...15	0,3	0,3
	Более 15	0,5	0,5		Более 15	0,3	0,1

Примечание. Расход суперпластификатора принят при оптимальной дозировке.

По номограмме (рис. 6.1) определяем необходимое значение Ц/В, которое составляет 1,8.

Необходимое водосодержание бетонной смеси при добавке суперпластификатора 0,8 % массы цемента по сухому веществу определяем по номограмме (рис. 6.2): $V = 152$ кг/м³.

Находим расход цемента и золы:

$$ц = Ц/В \cdot V = 1,8 \cdot 152 = 274 \text{ кг/м}^3;$$

$$3 = Ц \cdot 3/Ц = 136 \text{ кг/м}^3.$$

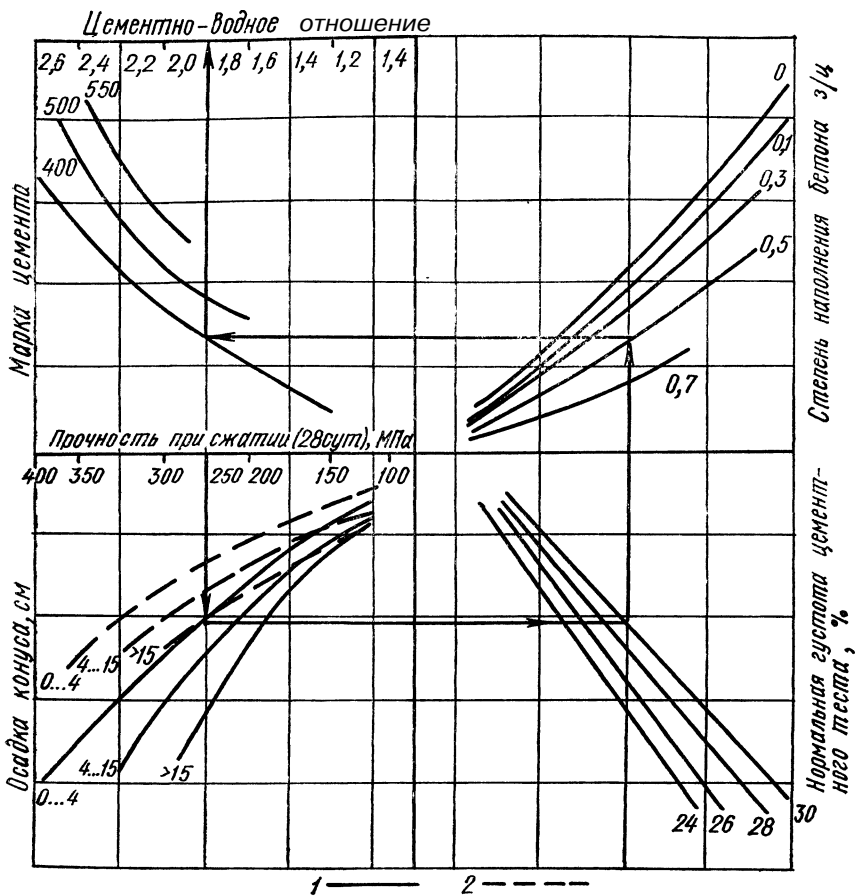


Рис. 6.1. Номограмма для определения цементно-водного отношения бетонов, содержащих золу:

/ — с добавкой С-3 (С-4); 2 — без суперпластификатора.

По номограмме (рис. 6.3) определяем оптимальную долю песка в смеси заполнителя: $c = 0,33$.

Объем заполнителя

$$V_s = 1000 - (Ц/\rho_{ц} + З/\rho_z + V_{в} + V_{в.в}) = 1000 - (88 + 62 + 152 + 20) = 678 \text{ дм}^3/\text{м}^3.$$

Расход песка и щебня определяется так:

$$V_{п} = cV_s = 0,33 \cdot 678 = 224 \text{ дм}^3/\text{м}^3;$$

$$\Pi = V_{п}\rho_{п} = 224 \cdot 2,6 = 582 \text{ кг}/\text{м}^3;$$

$$V_{щ} = (1 - c) V_s = (1 - 0,33) 678 = 454 \text{ дм}^3/\text{м}^3;$$

$$\Psi = V_{щ}\rho_{щ} = 454 \cdot 2,65 = 1204 \text{ кг}/\text{м}^3.$$

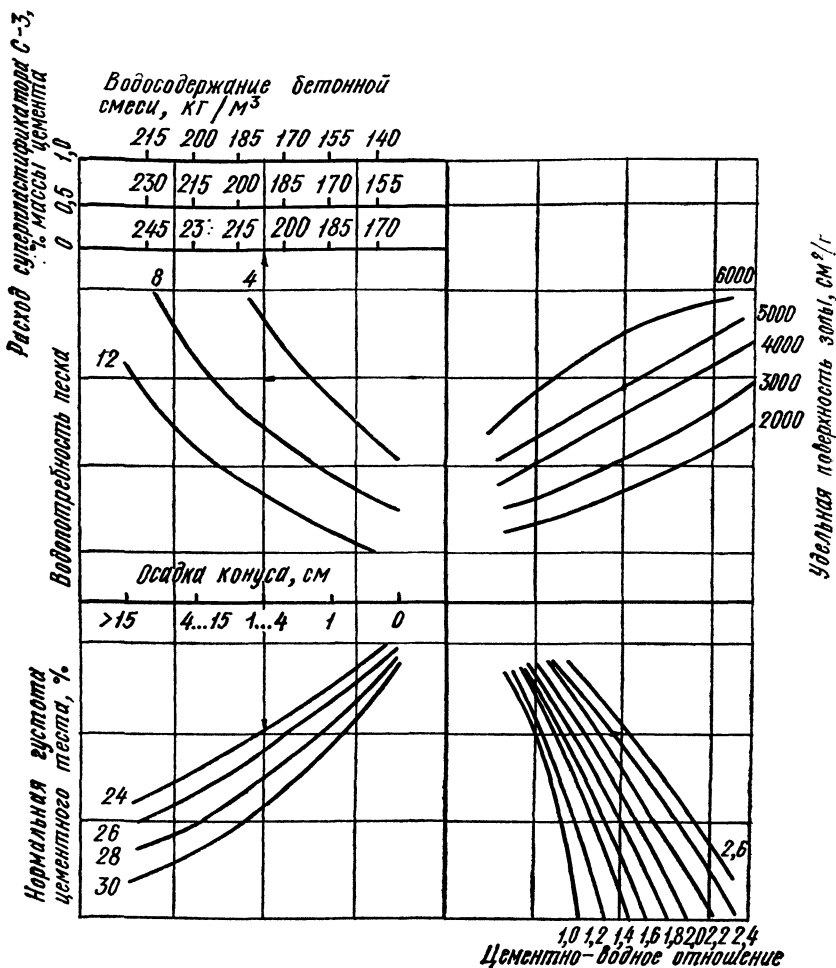


Рис. 6.2. Номограмма для определения водосодержания бетонной смеси, наполненной золой.

Пример 2. Подобрать состав бетона класса В25 ($R_{\sigma} = 30,0$ МПа) с наполнителем ОПФ. Подвижность бетонной смеси — 1..4 см. Исходные данные — см. пример 1.

По табл. 6.7 устанавливаем, что заданные свойства можно обеспечить при $H/C = 0,2$ и расходе воды $B = 170$ кг/м³.

По номограмме (рис. 6.4) определяем значение $C/B = 1,3$.
Расход цемента и наполнителя

$$C = C/B \cdot B = 1,3 \cdot 170 = 221 \text{ кг/м}^3;$$

$$H = C \cdot H/C = 221 \cdot 0,2 = 44,2 \text{ кг/м}^3.$$

Расход цемента, кг/м³
180 230 280 350 580 450 480 530 580

Модуль крупности песка

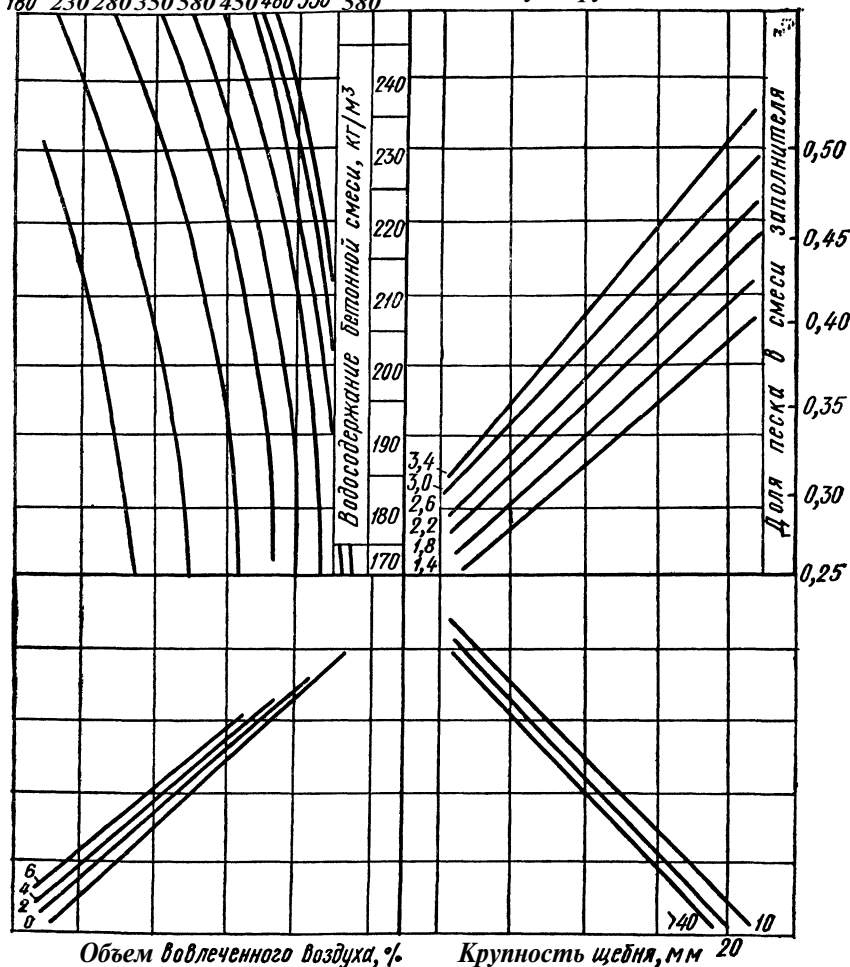


Рис. 6.3. Номограмма для определения доли песка в смеси заполнителей для бетонов с золой.

Объем заполнителя

$$V_s = 1000 - (\Pi/\rho_n + H/\rho_n + V_b + V_{b.b}) = 1000 - (71 + 20 + 170 + 20) = 719 \text{ дм}^3/\text{м}^3.$$

По номограмме (рис. 6.5) определяем долю песка в смеси заполнителей — $c = 0,43$.

Расход песка и щебня устанавливаем следующим образом:

$$V_n = cV_s = 0,43 \cdot 719 = 309 \text{ дм}^3/\text{м}^3;$$

$$\Pi = V_n \rho_n = 309 \cdot 2,6 = 805 \text{ кг/м}^3;$$

8.7. Значения степени наполнения и водосодержания бетонов с ОПФ

$R_b^{(28)}$ МПа	ОК. см	Степень наполнения бетона		Водосодержание смеси, кг/м ³	
		о суперпластификатором	без суперпластификатора	с суперпластификатором	без суперпластификатора
10,0	4	0,30	0,30	160	185
	4...15	0,30	0,25	170	195
	Волее 15	0,25	0,20	175	200
20,0	0...4	0,25	0,25	165	190
	4...15	0,25	0,20	175	200
	Волее 15	0,20	0,20	180	210
30,0	0...4	0,20	0,15	170	190
	4...15	0,15	0,15	180	200
	Волее 15	0,15	0,10	190	210
40,0	0...4	0,15	0,15	180	195
	4...15	0,15	0,10	190	205
	Волее 15	0,10	0,10	200	215
50,0	0...4	0,15	0,10	185	200
	4...15	0,10	0,10	190	210
	Волее 15	0,10	0,05	195	215

Примечание. Расход суперпластификатора принят при оптимальной дозировке.

$$V_{щ} = (1 - c) V_3 = (1 - 0,43) 719 = 410 \text{ дм}^3/\text{м}^3;$$

$$\text{Щ} = V_{щ} \rho_{щ} = 410 \cdot 2,65 = 1090 \text{ кг/м}^3.$$

Пример 3. Подобрать состав золосодержащего МЗБ класса В20 ($R_b = 25$ МПа) с ОК = 4...15 см: Для приготовления МЗБ применяются: портландцемент М400, НГ = 25 %, $\rho_c = 3,1$ кг/дм³; зола Бурштынской ГРЭС с $S_{уд} = 4000$ см²/г, $\rho_3 = 2,3$ кг/дм³, песок с $M_{кр} = 2,2$, $\rho_n = 2,6$ кг/дм³, $B_n = 6$ %; суперпластификатор С-4.

По табл. 6.8 устанавливаем, что заданную совокупность свойств литого золосодержащего бетона можно обеспечить при $3/\text{Щ} = 0,69$.

По номограмме рис. 6.6 $\text{Щ}/\text{В} = 1,9$, рис. 6.7 — водосодержание бетонной смеси $\text{В} = 195$ кг/м³. Определяем расход цемента и золы

$$\text{Щ} = \text{Щ}/\text{В} \cdot \text{В} = 1,9 \cdot 195 = 371 \text{ кг/м}^3;$$

$$3 = \text{Щ} \cdot 3/\text{Щ} = 371 \cdot 0,69 = 259 \text{ кг/м}^3.$$

Объем золоцементного теста

$$\begin{aligned} V_{щт} &= \text{Щ}/\rho_c + 3/\rho_3 + \text{В} = 371/3,1 + 259/2,3 + 195 = \\ &= 445 \text{ дм}^3/\text{м}^3. \end{aligned}$$

Расход песка определяем так:

$$V_n = 1000 - V_{щт} - V_{в.в} = 1000 - 445 - 20 = 535 \text{ дм}^3/\text{м}^3;$$

$$\text{П} = V_n \rho_n = 535 \cdot 2,6 = 1392 \text{ кг/м}^3.$$

Пример 4. Подобрать состав МЗБ с наполнителем ОПФ. Исходные данные аналогичные примеру 1, плотность ОПФ — 2,2 кг/дм³. По табл. 6.9 устанавливаем, что требуемые свойства могут быть обеспечены при $\text{Н}/\text{Щ} = 0,175$.

Цементно-Водное отношение
22 2,0 (Я 1,6 1,4 1,2 1,0 0,8)

Степень наполнения

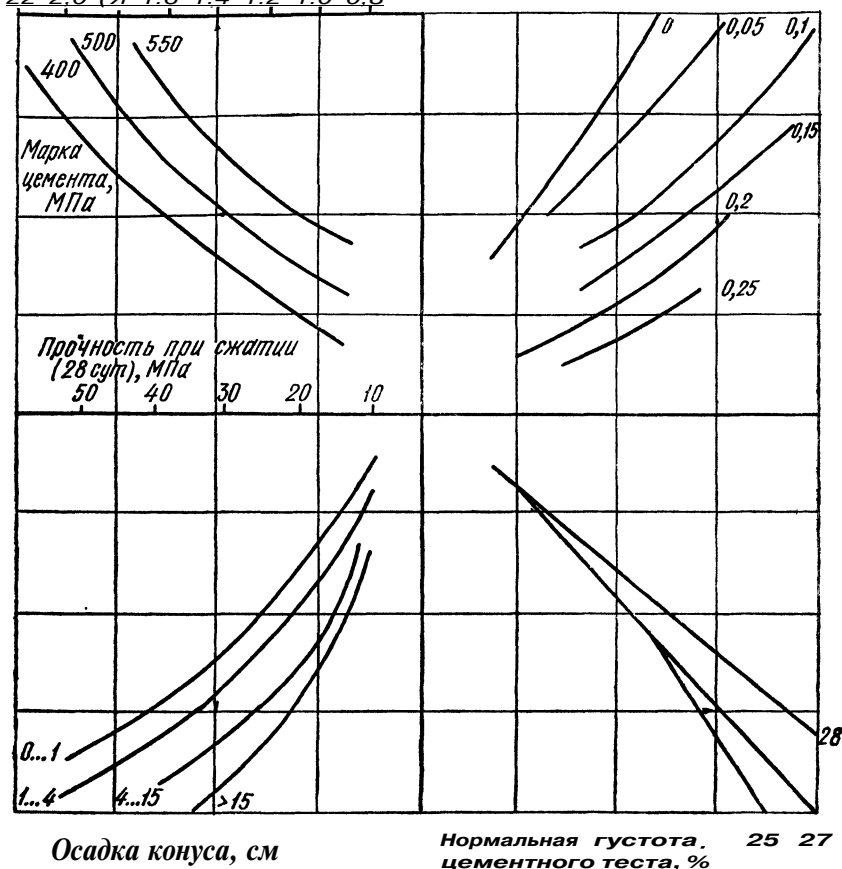


Рис. 6.4. Номограмма для определения цементно-водного отношения бетонов, содержащих ОПФ.

6.8. Значения степени наполнения золой МЗБ

$R_{сж}^{(28)}$, МПа	ОК, см	Степень наполнения бетонной смеси		$R_{сж}^{(28)}$, МПа	ОК, см	Степень наполнения бетонной смеси	
		с суперпластификатором	без суперпластификатора			с суперпластификатором	без суперпластификатора
10,0	1...4	0,90	0,90	30,0	1...4	0,60	0,60
	4...15	0,90	0,75		4...15	0,60	0,60
	Более 15	0,75	0,75		Более 15	0,60	0,45
20,0	1...4	0,75	0,75	40,0	1...4	0,60	0,45
	4...15	0,75	0,60		4...15	0,45	0,30
	Более 15	0,60	0,60		Более 15	0,45	0,15

Примечание. Расход суперпластификатора принят при оптимальной дозировке.

Расход цемента, кг/м³
180 230 280 330 380 430 480 530 580

Модуль крупности песка

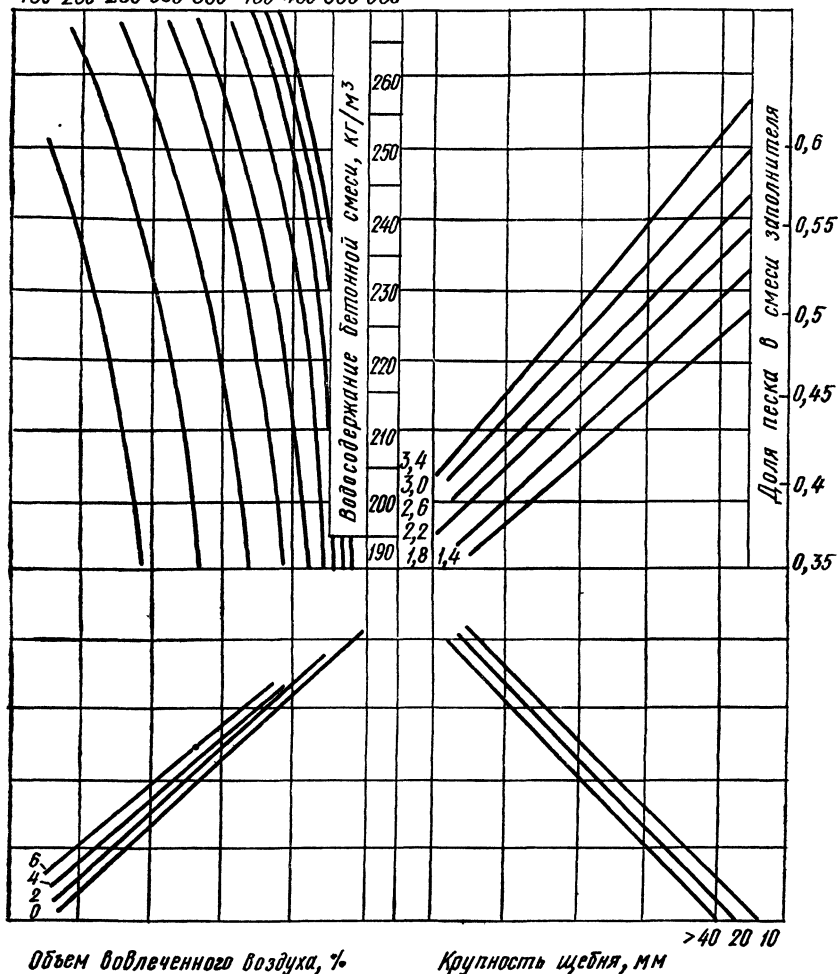


Рис. 6.5. Номограмма для определения доли песка в смеси заполнителей для бетонов с ОПФ.

6.9. Значения степени наполнения МЗБ с применением ОПФ

$R_{сж}^{(28)}$, МПа	ОК. см	Степень наполнения бетонной смеси		$R_{сж}^{(28)}$, МПа	ОК. см	Степень наполнения бетонной смеси	
		с суперпластификатором	без суперпластификатора			с суперпластификатором	без суперпластификатора
10,0	1...4	0,25	0,25	40,0	1...4	0,15	0,15
	4...15	0,25	0,25		4...15	0,15	0,10
	Более 15	0,25	0,20		Более 15	0,10	0,10

R _{сж} (28), МПа	ОК, см	Степень наполнения бетонной смеси		R _{сж} (28), МПа	ОК, см	Степень наполнения бетонной смеси	
		с суперпластификатором	без суперпластификатора			с суперпластификатором	без суперпластификатора
20,0	1...4	0,25	0,20	50,0	1...4	0,15	0,10
	4...15	0,20	0,20		4...15	0,10	0,10
30,0	Более 15	0,20	0,15	Более 15	Более 15	0,10	0,05
	1...4	0,20	0,20				
	4...15	0,15	0,15				
	Более 15	0,15	0,10				

Примечание. Расход супер пластификатора принят при оптимальной дозировке.

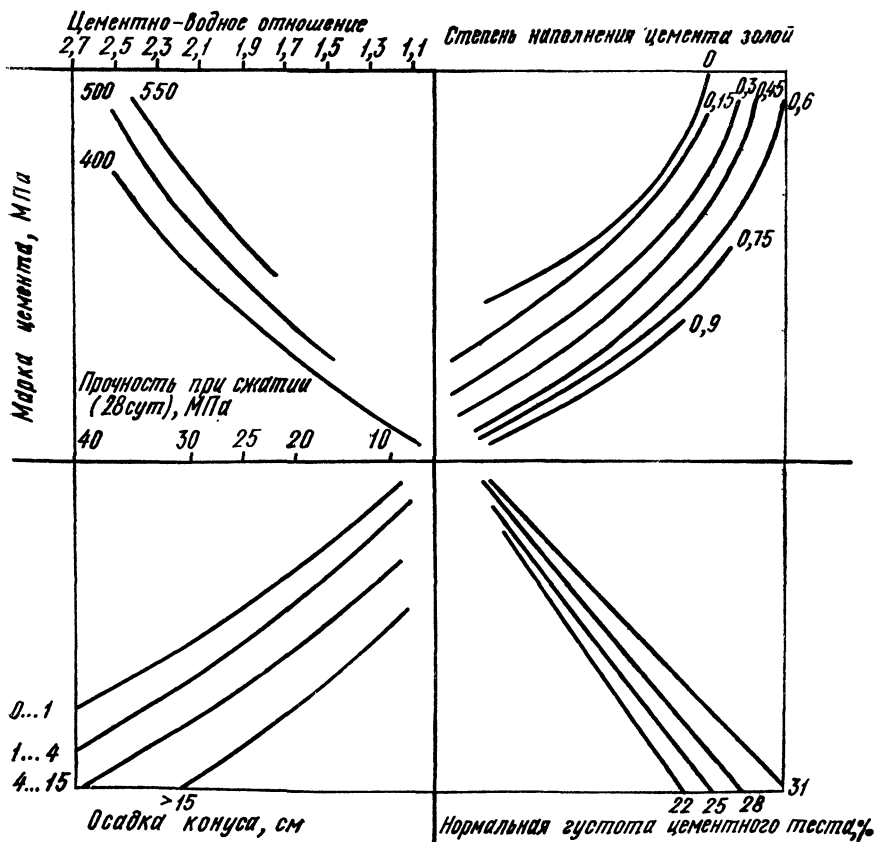


Рис. 6.6. Номограмма для определения цементно-водного отношения наполненных золой МЗБ.

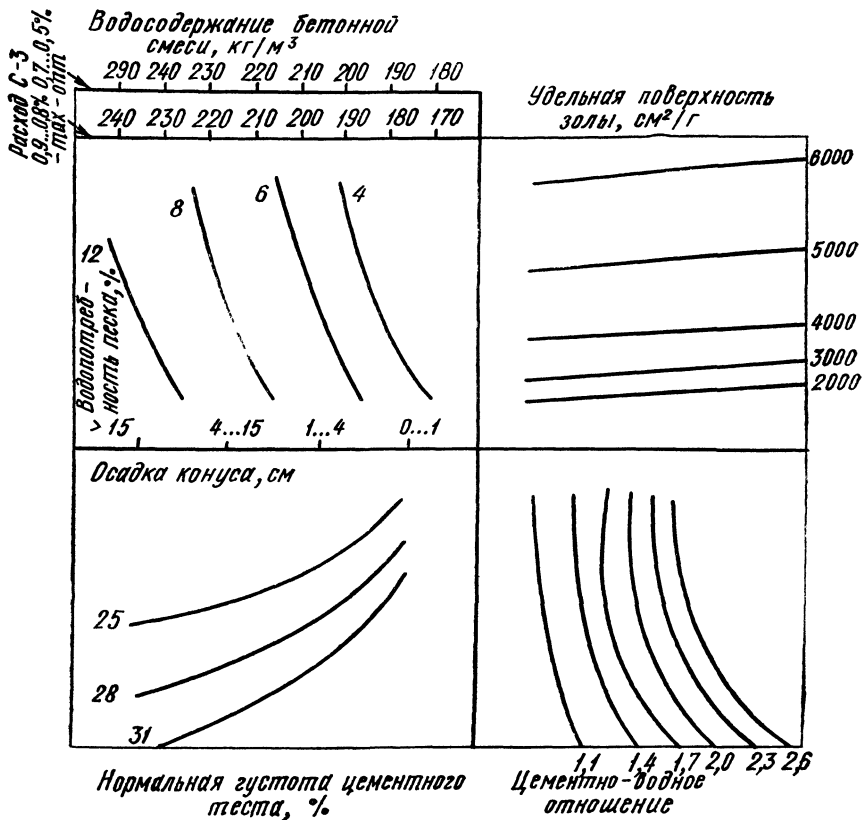


Рис. 6.7. Номограмма для определения водосодержания смесей МЗБ с золой.

По номограмме рис. 6.8 определяем, что Ц/В = 1,6.

Необходимое водосодержание бетонной смеси определяем по номограмме рис. 6.9:

$$B = 235 \text{ кг/м}^3.$$

Устанавливаем расход цемента и ОПФ:

$$\text{Ц} = \text{Ц/В} \cdot \text{В} = 1,6 \cdot 235 = 376 \text{ кг/м}^3;$$

$$\text{ОПФ} = \text{Ц} \cdot \text{Н/Ц} = 376 \cdot 0,175 = 66 \text{ кг/м}^3.$$

Объем наполненного цементного теста

$$\begin{aligned} V_{\text{цтн}} &= \text{Ц}/\rho_{\text{ц}} + \text{ОПФ}/\rho_{\text{н}} + \text{В} = 376/3,1 + 66/2,2 + 235 = \\ &= 394 \text{ дм}^3/\text{м}^3. \end{aligned}$$

Расход песка определяем следующим образом:

$$V_{\text{п}} = 1000 - V_{\text{цтн}} - V_{\text{в.в}} = 1000 - 394 - 20 = 584 \text{ дм}^3/\text{м}^3;$$

$$\text{П} = V_{\text{п}} \rho_{\text{п}} = 584 \cdot 2,6 = 1523 \text{ кг/м}^3.$$

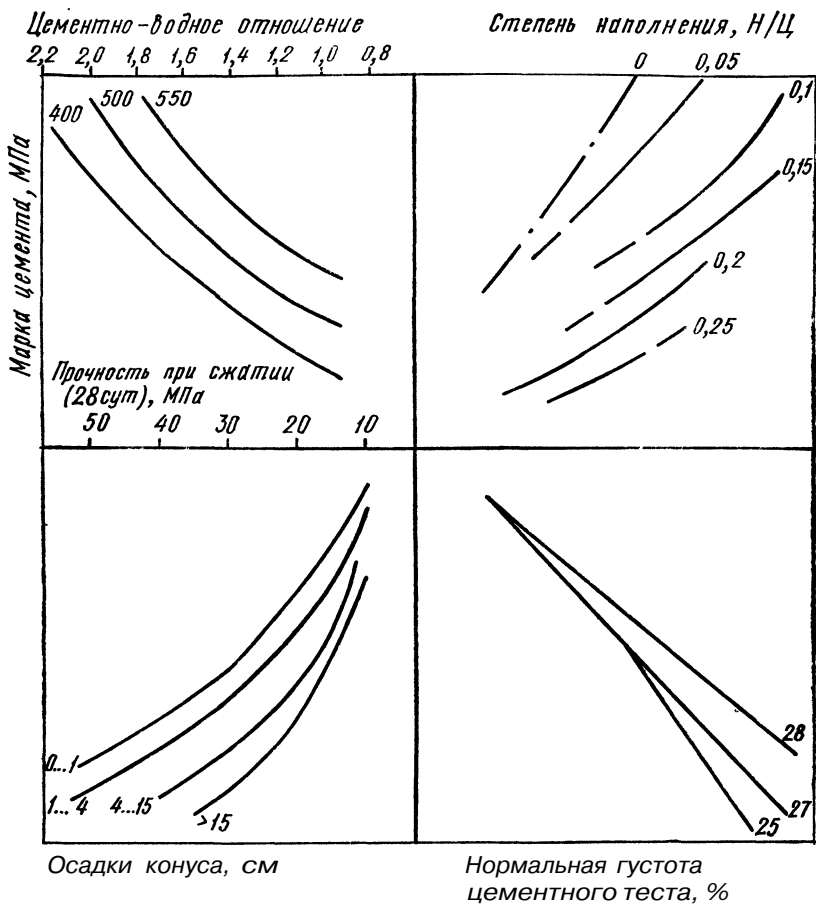


Рис. 6.8. Номограмма для определения цементно-водного отношения МЗБ, наполненных ОПФ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абакумов В. В. Анализ и оптимизация наполнителей в цементных пастах и бетонах.: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.— Ростов н/Д., 1985.— 24 с.
2. Лбе Х., Нагатаки Н., Цукияма Р. Дискуссия // Пятый Международный конгресс по химии цемента.— М. : Стройиздат, 1973.— С. 416—418.
3. Активность кремнеземосодержащих веществ / И. Б. Удачкин, Л. А. Драгми-рещкая, А. С. Семидидько и др.// Строит, материалы и конструкции.— 1986.— № 4.— С. 25.
4. Андрианов Е. И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов.— М. : Химия, 1982.— 256 с.
5. Ахвердов И. Н. Основы физики бетона.— М. : Стройиздат, 1981.— 464 с.
6. Ахвердов И. Н., Маргулис Л. Н. Неразрушающий контроль качества бетона по электропроводности,— Минск : Наука и техника, 1975.— 176 с.

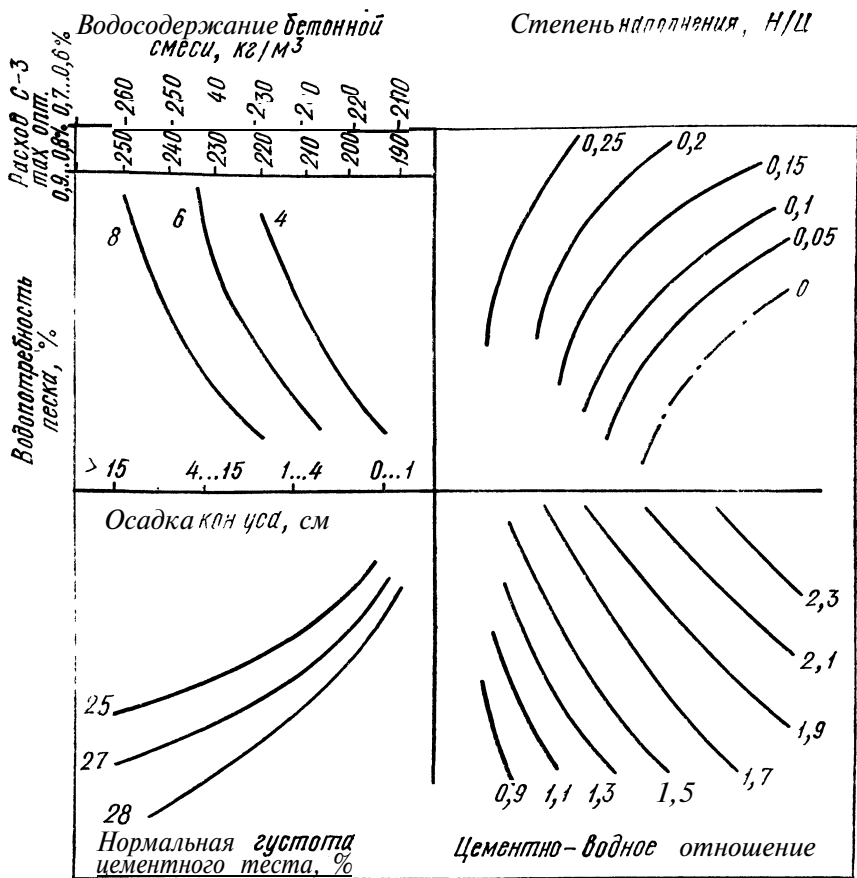


Рис. 6.9. Номограмма для определения водосодержания смесей МЗБ с ОПФ.

7. Бабаев Ш. Г., Комар А. А. Энергосберегающая технология железобетонных конструкций из высокопрочного бетона.— М. : Стройиздат, 1987.— 240 с.
8. Бабичев Георги Я. Зола и шлаки в производстве строительных материалов.— К. : Будівельник, 1987.— 136 с.
9. Басин В. Е. Адгезионная прочность.— М. : Химия, 1981.— 208 с.
10. Бетоны на основе новых видов малоэнергоемких цементов // Обзор, информ./ Госстрой СССР. Сер. 8.04.— М., 1987.— Вып. 4.— 80 с.
11. Бетоны с эффективными суперпластификаторами: Сб. науч. тр./НИИЖБ; Под ред. Ф. М. Иванова.— М., 1979.— 228 с.
12. Бехтина Г. К., Затворницкая Т. А., Шаркунов С. В. Литые бетоны на строительстве АЭС// Энергет. стр-во.— 1982.— № 8.— С. 16—18.
13. Венюа М. Цемент и бетоны в строительстве.— М. : Стройиздат, 1980.— 415 с.
14. Виноградов Б. Н. Влияние заполнителей на свойства бетона.— М. : Стройиздат, 1979.— 224 с.

15. *Волженский А. В., Попов Л. Н.* Высокопрочные мелкозернистые бетоны на песчаных цементах // Бетон и железобетон.— 1980.— № 2.— С. 51—55.
16. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии.— М. : Химия, 1975.— 512 с.
17. *Выровой В. Н.* Механизм формирования внутренних поверхностей раздела при твердении строительных композиционных материалов // Применение цементных и асфальтовых бетонов в Сибири: Сб. науч. тр./ СибАДИ, - Омск, 1983.— С. 2—10.
18. *Гиббс Д.* Термодинамические работы — М. : Гостехиздат, 1950.— 492 с.
19. *Гольденберг Л. Б., Оганесянц С. Л.* Применение зол ТЭС для улучшения свойств мелкозернистых бетонов//Бетон и железобетон.— 1987.— № 1.— С. 15—17.
20. *Горчаков Г. И., Набоков А. Б., Пригула С. Ф.* Структура и морозостойкость гидротехнического бетона с добавкой золы-уноса ТЭС // Материалы конф. и совещ. по гидротехнике.— Л. : Энергия. Ленингр. отд-ние, 1978.— Вып. 118.—С. 80—85.
21. *Гранковский И. Г.* Структурообразование в минеральных вяжущих системах.— К. : Наук. думка, 1984.— 300 с.
22. *Дворкин Л. И.* Оптимальное проектирование составов бетонов.— Львов : Вища шк. Изд-во при Львов, ун-те, 1989.— 160 с.
23. *Дворкин Л. И.* Эффект активных наполнителей в пластифицированных цементных бетонах // Изв. вузов. Стр-во и архитектура.— 1988.— № 9.— С. 53—57.
24. *Дворкин Л. И., Кизима В. П.* Эффективные литые бетоны.— Львов : Вища шк. Изд-во при Львов, ун-те, 1986.— 144 с.
25. *Дворкин Л. И., Пресман И. Г.* Использование золы-уноса ТЭС для приготовления бетонов и растворов при строительстве АЭС / Информэнерго.— М., 1987.—52 с.
26. *Зимон А. Д., Андрианов Е. И.* Аутогезия сыпучих материалов.— М. : Металлургия, 1978.— 287 с.
27. *Зоткин А. Г., Балтаков Р. Ф.* Назначение составов бетонов с золой // Бетон и железобетон.— 1988.—№ 1.—С. 31—33.
28. *Иванов И. Л.* Легкие бетоны на основе зол электростанций.— 2-е изд.— М. : Стройиздат, 1986.— 136 с.
29. Использование золы-уноса ТЭС для приготовления бетонов и растворов при строительстве АЭС // Энергетика и электрификация.— Сер. 3.— Вып. 2.— М., 1987.—С. 23—25.
30. *Караханди С. Г.* Зола-унос ТЭС — активная минеральная добавка // Цемент.- 1987.—№ 3.—С. 18—19.
31. *Кикас В. Х., Пунтес Р. Х.* Изменение свойств цементной пасты и мелкозернистого бетона в зависимости от состава сланцевольного поргланццемента и расхода добавки С-3// Тр./ Таллиннский политехи, ин-т.— Таллинн, 1984.— № 573.—С. 11—26.
32. *Кингери У. Д.* Введение в керамику.— М. : Стройиздат, 1987.— 500 с.
33. *Книгина Г. И.* Микрокалориметрическая классификация пылевидных зол ТЭС//Изв. вузов. Стр-во и архитектура.— 1976.—№ 4.—С. 90—94.
34. *Ковач Р.* Процессы гидратации и долговечности зольных цементов // Шестой Международный конгресс по химии цементов.— М. : Стройиздат, 1976.— Т. 3.— С. 99—102.
35. *Кокубу И. М.* Зола и зольные цементы // Пятый Международный конгресс по химии цемента.- М. : Стройиздат, 1973.—С. 405—416.
36. *Кокубу И. М., Ямада Д.* Цементы с добавкой воды // Шестой Международный конгресс по химии цемента.— М. : Стройиздат, 1976.— Т. 3.— С. 83—94.
37. Композиционные материалы.-М. : Мир, 1978.—Т. 1.—438 с; Т. 2.—564 с; Т. 5.— 484 с; Т. 6.— 294 с.
38. *Красный И. И.* О механизме повышения прочности бетона при введении микронаполнителя// Бетон и железобетон.— 1988.— № 10.—С. 9—11.
39. *ЛеуШинский М. Ю.* Влияние золы-уноса на свойства бетона // Строит, материалы и конструкции.— 1986.— № 2.— С. 18.
40. *Любимова Т. Ю., Михайлов Н. В., Ребиндер Я. Л.* Влияние кварцевого за-

- полнителя на кинетику твердения минеральных вяжущих веществ // Докл./ АН СССР.—Т. 162.—№ 1.— 1968.—С. 144—147.
41. *Люр Х. П., Эфас Я.* Влияние гранулометрического состава зол с низкими потерями при прокаливании на рост прочности бетона // Шестой Международный конгресс по химии цемента.— М. : Стройиздат, 1976.— Т. 3.— С. 103—112.
 42. *Мчедлов-Петросян О. П.* Физико-химическая механика строительных материалов // Физико-химическая механика дисперсных структур: Сб. науч. тр./ АН УССР, ИКХХВ. - К. : Наук. думка, 1983.—С. 146—149.
 43. Некоторые аспекты кластерообразования в композиционных материалах / В. И. Соломатов, Н. Н. Ракина, А. К. Далевский, Н. Л. Подемко // Изв. вузов. Стр-во и архитектура.— 1986.— № 3.— С. 52—56.
 44. О механизме влияния тонкомолотых добавок на свойства цементного камня / Ф. Д. Овчаренко, В. И. Соломатов, В. М. Казанский и др.// Докл./ АН СССР. - Т. 284.— № 2.— 1985.— С. 318—403.
 45. *Осинов А. Л.* Пути эффективного использования золошлаковых отходов в энергостроительстве // Энергетич. стр-во.— 1983.— № 12.— С. 3—7.
 46. *Линус Э. Р.* Контактные слои цементного камня в бетоне и их значение // Структура, прочность и деформации бетона.— М. : Стройиздат, 1966.— С. 290—294.
 47. *Полак А. Ф.* Твердение мономинеральных вяжущих веществ: Вопросы теории.— М. : Стройиздат, 1966.— 208 с.
 48. Проектирование и управление составами композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, В. В. Гусев, Л. И. Дворкин, В. С. Гиль // Работоспособность композиционных строительных материалов на основе и с применением отходов промышленности местного сырья / КХТИ.— Казань, 1987.—С. 8—13.
 49. Разрушение. Т. 7. Разрушение неметаллов и композиционных материалов.— М. : Мир, 1976.— Ч. 1.— 634 с; Ч. 2.— 470 с.
 50. Рекомендации по применению методов математического планирования эксперимента в технологии бетона / НИИЖБ.— М., 1982.— 103 с.
 51. Рекомендации по применению суперпластификатора Дофен при изготовлении бетонных и железобетонных конструкций / Промстройиниипроект.— Донецк, 1982.— 14 с.
 52. Рекомендации по применению полифункциональных модификаторов на основе суперпластификатора С-3 при изготовлении морозостойких бетонов из высокоподвижных и литых смесей / НИИЖБ.— М., 1983.— 29 с.
 53. Рекомендации по применению в бетонах золы, шлака и золошлаковой смеси тепловых электростанций / НИИЖБ.— М., 1986.— 78 с.
 54. *Рояк С. М., Рояк Г. С.* Специальные цементы: Учеб.пособие для вузов.— 2-е изд., перераб. и доп.— М. : Стройиздат, 1983.— 279 с.
 55. *Рыбьев И. А.* Строительные материалы на основе вяжущих веществ.— М. : Высш. шк., 1978.—309 с.
 56. *Сватовская Л. Б., Сычов М. М.* Активированное твердение цементов.— Л. : Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1983.— 160 с.
 57. *Сергеев А. М.* Использование в строительстве отходов энергетической промышленности.— К.: Будівельник, 1984.— 120 с.
 58. *Смит Л. Э.* Современный подход к применению золы уноса в бетоне//Технология товарной бетонной смеси / Под ред. Р. Джера.— М. : Стройиздат, 1981.— С. 18—24.
 59. Современные методы оптимизации композиционных материалов / В. А. Вознесенский, В. Н. Выровой, В. Я. Керш и др.; Под ред. В. А. Вознесенского.— К. : Будівельник, 1983.— 144 с.
 60. *Соломатов В. И.* Развитие полиструктурной теории композиционных материалов//Изв. вузов. Стр-во и архитектура.— 1985.— № 8.— С. 58—64.
 61. *Соломатов В. И., Борбышев А. П., Прошин Н. П.* Кластеры в структуре и технологии композиционных строительных материалов // Изв. вузов. Стр-во и архитектура.— 1983.— № 4.— С. 56—61.
 62. *Соломатов В. И.» Выровой В. Н.* Кластерообразование композиционных строительных материалов // Технол. механика бетона / РПИ.— Рига, 1985.— С. 5—21,

63. *Соломатов В. И., Выровой В. И., Сиренко А. В.* Механизм образования дискретных структур при структурообразовании цементных композиций как высококонцентрированных систем // *Материалы конф. по физико-химии получения и применения промывочных жидкостей, дисперсных систем и тампонажных растворов/ИКХХВ АН УССР.* - К., 1985.—С. 128.
64. *Стольников В. В.* Использование золы-уноса от сжигания пылевидного топлива на тепловых электростанциях.— Л. : Энергия. Ленингр. отд-ние, 1989.— 50 с.
65. *Сычев М. М.* Перспективы повышения прочности цементного камня // *Цемент.*— 1987.— № 9.— С. 17—19.
66. *Темчук В. Я., Куженко В. С.* Микромеханика разрушения полимерных материалов.— Рига : Зинатне, 1978.— 294 с.
67. *Тимко И. А., Костенко В. П.* Направленное регулирование основных строительно-технических свойств тяжелых бетонов в процессе изготовления // *Обзор, информ./УкрНИИНТИ.* Сер. 42.— К., 1984.— Вып. 1.—80 с.
68. Использование отходов производства ферросилиция / *В. Я. Трофимов, С. П. Горбунов, Л. Я. Крамар и др.*// *Бетон и железобетон.*— 1987.— № 4.— С. 39—41.
69. *Урьев Н. В.* Высококонцентрированные дисперсные системы.— М. : Химия, 1980.— 320 с.
70. *Урьев Н. В., Дубинин И. С.* Коллоидно-цементные растворы.— Л. : Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1980.— 192 с.
71. *Физико-химическая механика дисперсных структур / Под ред. П. А. Ребиндера.*— М. : Наука, 1966.— 400 с.
72. *Физика быстропротекающих процессов:* В 2 т.— М. : Мир, 1971.— Т. 2.— 225 с.
73. *Шейнин А. Е., Чеховский Ю. В., Бруссер М. И.* Структура и свойства цементных бетонов.— М. : Стройиздат, 1979.— 344 с.
74. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов / *В. А. Вознесенский, Г. В. Ляшенко, И. П. Иванов, И. И. Николаев;* Под ред. *В. А. Вознесенского.*— К. : Будивальник, 1989.— 240 с.
75. *Элинзон М. П., Васильков С. Г.* Топливосодержащие отходы промышленности в производстве строительных материалов.— М. : Стройиздат, 1980.— 234 с.
76. *Asgersson H.* Silica fume in cement and silane for counteracting of alkalisilica reaction in olnceland // *Cement and Concrete Research.*— 1986.— Vol. 16.— №3. P. 423—428.
77. *Bedard C. Aitcin pierri-Claude:* A la recherche d'un beton de 150 MPa // *Canadian Journal of civil Engineering.*- 1983.— Vol. 10.— № 4.— P. 600—613.
78. *Besgue R., Demish J.* Highway Research // *Board Bulliting.*— 1980.— Vol. 41.—№ 239.—P. 41—45.
79. *Buil M., Paillere A. M.* Use of ultrafine fillers in concretes // *Bulletin of the Intern. Association of Engineering Geology (BIAEG).*- 1984.— № 30.— P. 193—196.
80. *Buil M., Paillere A. M., Poussel B.* High strength mortars containing condensed silica fume//*Cement and Concrete Research.*— 1984.—Vol. 14.— №5.— p. 693—704.
81. *Feldman R. F.* Dependence of the durability of motars and sand / cement ration and micra-silica (silica fume) addition // *Durability of Bulding Materials.*— 1986.—Vol. 4.—№ 2.—P. 137—149.
82. *Feldman R. F.* The effect of sand cement ration and silica fume on the microstructure of mortars//*Cement and Concrete Reseach.*-1986.—Vol. 16.— P. 31—39.
83. *Sehgal P., Chattin J.* High stength concrete control // *Concrete.*— 1986.— Vol. 50.— № 7.— P. 30—33.
84. *Sinclair W., Groves G. W.* The microstructure of Portland cement-silica fume pastes//*Journal of Materials Science Letters.*—1986.—Vol. 5.— № 1.— P. 101—102.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Наполнители — активные компоненты цементных композиционных строительных материалов.	5
1.1. Взаимодействие в системе «цемент — наполнитель»	5
1.2. Активация наполнителей	19
Глава 2. Физико-механические процессы формирования структуры наполненных цементных КСМ.	19
2.1. Структурно-механические характеристики наполнителей	19
2.2. Управление процессами структурообразования изменением размеров наполнителей	22
2.3. Влияние наполнителей на физико-механические свойства цементного камня.	27
Глава 3. Зола ТЭС — эффективный наполнитель бетонов и растворов	36
3.1. Общая характеристика зол	36
3.2. Составы бетонных смесей с добавкой золы	44
3.3. Влияние золы на строительно-технические свойства бетона	48
Глава 4. Структурно-механические и реологические свойства цементных паст с активными наполнителями.	57
4.1. Моделирование свойств наполненных цементных паст	57
4.2. Структурно-механические свойства	64
4.3. Реологические свойства	69
Глава 5. Наполнители в мелкозернистых и литых бетонах	78
5.1. Предпланирование эксперимента	78
5.2. Математические модели свойств наполненных бетонов	82
5.3. Полиструктурный подход к исследованию свойств МЗБ	97
5.4. Литые золосодержащие бетоны	100
5.5. Особенности структуры бетонов с наполнителями	107
Глава 6. Проектирование составов наполненных бетонов	113
6.1. Полиструктурный метод	113
6.2. Расчетно-экспериментальный метод с учетом «цементирующей эффективности» золы	119
6.3. Номографический метод	123
Список использованной литературы	134

Монография

Дворкин Леонид Иосифович, Соломатов Василий Ильич,
Выровой Валерий Николаевич, Чудновский Сергей Михайлович

ЦЕМЕНТНЫЕ БЕТОНЫ С МИНЕРАЛЬНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Художник обложки *Б. А. Прокопенко*. Художественный редактор *Б. В. Сушко*.
Технический редактор *О. Г. Манилова*. Корректор *Г. Я. Василишина*


ИБ № 3481

Сдано в набор 12.02.91. Подписано в печать 14.05.91. Формат 60X90 1/16. Бумага для массовых изданий. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 8,5. Усл. кр.-отт. 9. Уч.-изд. л. 9,44. Тираж 2000 экз. Заказ 1—1057. Цена 3 р. 50 к.

Издательство «Будивэльнык». 254053 Киев, ул. Обсерваторная, 25.

Отпечатано с матриц *Головного* предприятия республиканского производственного объединения "Полиграфкнига" на Киевской фабрике печатной рекламы им XXVI съезда КПСС. 252067 Киев, ул. Выборгская, 84.

РАЗРЕШАЮ Ружкинскому С.И.
ОЦИФРОВАТЬ И ВЫЛОЖИТЬ В
ОТКРЫТЫЙ ДОСТУП В ИНТЕРНЕТ
НА САЙТЕ allbeton.ru
СВАННУЮ КНИГУ


11.10.06.

Параметры О С R

Оригинал издания предоставил Леонид Иосифович Дворкин

Оцифрованный вариант издания хранится в "Электронной Библиотеке Строителя"

Доступ к "Электронной Библиотеке Строителя" свободный, беспарольный и без каких либо предварительных условий по электронному адресу в Интернете www.allbeton.ru

Оцифровку издания осуществляли:

*Сергей Ружинский
Юрий Ружинский
Александр Раенко
Александр Воробьев*

*МП "Городок"
ул. Чкалова 1
г. Харьков
Украина
61070*

*+38 (057) 315-32-63
E-mail: ryginski@aport.ru*

Дата последней редакции - 23.12.06