

АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ СООРУЖЕНИЙ

Инж. Л. С. КУНИЦКИЙ

САМОУПЛОТНЕНИЕ ЦЕМЕНТОВ
ПРИ ТВЕРДЕНИИ
И ЕГО КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Ташкент—1955 год

Центральная лаборатория строи-
тельных материалов

В реферируемой работе рассматриваются объемные изменения в цементно-водных системах, обусловленные составом вяжущего и ходом взаимодействия его с водой.

На основе выяснения влияния этих изменений на плотность образующегося цементного камня выбирается опытно определяемый „показатель самоуплотнения“, который может служить для сопоставления между собой различных партий цемента, дополняя данные стандартных испытаний и являясь ориентировочным критерием предпочтения или выбраковки цементов, предназначенных для плотных гидротехнических бетонов.

Работа представлена на 99 страницах машинописи, содержит 22 иллюстрации в виде графиков и фотографий, список использованной литературы (89 названий) и приложение, включающее 15 таблиц цифрового (опытного и расчетного) материала на 20 листах.

Экспериментальная часть выполнена в лаборатории строительных материалов Среднеазиатского Научно-Исследовательского Института Иригации (САНИИРИ) и Центральной Лаборатории строительных материалов треста „СРЕДАЗГИДРОЭНЕРГОСТРОЙ“ в гор. Ташкенте в 1951—1954 г.г.

97875
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. Н. Киргизской ССР

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее эффективное использование различных видов цемента может быть обеспечено при достаточно полном изучении всех важнейших свойств цемента, процессов, происходящих при его твердении и хорошо поставленном лабораторном контроле.

Свойства цементного камня, образующегося из цементного теста в результате сложного комплекса процессов взаимодействия цемента с водой затворения, в значительной мере определяют собой и основные свойства строительных растворов и бетонов. В этом комплексе процессов превращения цементного теста в цементный камень большое значение имеют объемные изменения в цементно-водной системе, ведущие к самоуплотнению цементного камня.

Учитывая и контролируя различие в способности цементов к самоуплотнению при твердении, повидимому можно будет правильно объяснить, а следовательно и предотвращать случаи образования в гидротехнических бетонах недостаточно плотного цементного камня при всех, казалось-бы, одинаковых условиях, но при использовании различных видов или партий цемента.

Имея показатель для достаточно приближенной сравнительной оценки отдельных партий цементов по различной способности их к самоуплотнению, можно будет проектировать и осуществлять мероприятия по повышению стойкости бетонов и растворов с учетом индивидуальных особенностей каждой партии цемента. Такой показатель даст возможность более полно контролировать свойства используемых цементов в строительных лабораториях или лабораториях цементных заводов при выпуске цементов необходимого качества.

Целью реферируемой работы и было исследование объемных изменений в цементно-водной системе, обусловливаемых составом цемента и взаимодействием его с водой, выяснение влияния этих изменений на плотность образующегося цементного камня и на основе этого—выбор показателя для

сравнительной оценки обычных силикатных цементов по их способности к самоуплотнению при твердении.

Ввиду такой целенаправленности работы, основным автору представлялся вопрос, поставленный доктором технических наук проф. В. Н. Юнгом в труде „Основы технологии вяжущих веществ“ (Промстройиздат, 1951 г. стр. 387)— „о сравнительных размерах первоначального суммарного объема зерен вяжущего и воды и объема полученных затвердевших новообразований“.

Задача работы ограничивалась рассмотрением объемных изменений, обусловливаемых внутренними факторами цементно-водной системы: ее составом и ходом взаимодействия компонентов цемента с водой. Вопросы изменений в системе под влиянием действия внешних факторов, взаимодействия с окружающей средой, также как и вопросы химии—в задачи работы не входили. О них, как о неразрывно связанных, вопросах, содержатся в работе лишь упоминания в неизбежных случаях с ссылками на имеющуюся специальную литературу.

I. История вопроса

Процесс развития научных взглядов на явления твердения и разрушения цементов, по данным основных литературных источников, отчетливо обнаруживает все возрастающее значение вопросов исследования физических процессов, сопровождающих переход цементного теста в цементный камень.

Такое направление развития научных взглядов представляется вполне логичным, поскольку большинство основных технических свойств цементного камня (прочность, водонепроницаемость, плотность и т. п.), являются, по существу, свойствами структурного, физического порядка.

Имеется ряд исследований зависимости прочности цементного камня от отдельных его физических показателей. Сюда относятся работы Д. Вернера и С. Г. Гедстрема, установивших в 1931 году зависимость технических свойств цемента—прочности и модуля упругости от объема твердой фазы в затвердевшем цементе, работы Б. Г. Скрамтаева, подтвердившего в 1936 году зависимость между прочностью цементного камня и его плотностью, работы В. В. Некрасова, установившего в 1945 году зависимость между величиной контракции при гидратации и механическими свойствами, и др.

Были получены некоторые данные о зависимости прочности цементного камня, от объема осадка цемента в воде и его „набухания“ (Г. Н. Сиверцев, 1949 г., работа автора, 1951 г.) или от количества определенным образом увязанной воды.

Целесообразно было рассмотреть влияние на технические свойства цементов всех объемных изменений в их комплексе, поскольку все они являются процессами уплотнения структуры цементного камня при твердении.

Современным состоянием науки о цементах уже подготовлены предпосылки для дальнейшего не только изучения, но и попыток практического использования поддающихся определению объемных изменений в цементно-водных системах. Эти изменения в настоящее время могут быть уже рассчитаны и теоретически, поскольку хорошо изучены схемы химического взаимодействия цементных компонентов и их удельные веса, а также имеются достаточно полные сведения о скорости протекания процессов гидратации всех главных цементных минералов. Попытка таких расчетов была сделана автором еще в 1949 году. В 1952 году таблица результатов аналогичных расчетов с наглядными диаграммами опубликована в книге „Технология вяжущих веществ“ (В. Н. Юнг, Ю. М. Бутт, В. Ф. Журавлев и С. Д. Окороков) на стр. 289.

Данные этих расчетов дают основания полагать, что различная плотность цементного камня в бетонах и растворах в значительной мере зависит от самоуплотнения цемента в процессе твердения, а это самоуплотнение обусловливается характером и интенсивностью объемных изменений при гидратации цементов. Поэтому можно считать уже практически возможным и целесообразным характеризовать каждую партию цемента определенным показателем самоуплотнения, основанным на опытных измерениях интенсивности объемных изменений при гидратации этого цемента.

II. Две категории физических изменений при твердении цементов

При переходе цементного теста в цементный камень в затвердевающей полидисперсной, многокомпонентной и многофазной системе происходит сложный комплекс различного рода изменений.

Если даже выделить из этого комплекса одну его часть—чисто физические (объемные) изменения, то и тогда вопрос изучения их оказывается чрезвычайно сложным. Для удобства рассмотрения объемных изменений при твердении цементов и анализа их влияния на процесс самоуплотнения цементного камня, возможно подразделение достаточно большой группы объемных изменений на две категории, в зависимости от факторов определяющих эти изменения. К одной категории можно отнести изменения, обуславливаемые факторами, которые для данной цементно-водной системы являются внешними, действующими на систему из окружающей ее среды, а к другой—изменения обуславливаемые внутренними факторами самой системы.

Приняв такое подразделение нетрудно установить, что к первой категории, т. е. к группе объемных изменений, обуславливаемых воздействием на цементно-водную систему внешних факторов относятся:

1. Искусственное уплотнение цементного теста специальными технологическими приемами: снижением водоцементного отношения, вибрированием, трамбованием, центрифугированием, вакуумированием и т. п.;

2. Изменение внешних размеров структурного каркаса из твердых частиц цементно-водной системы, вызываемое влагообменом с окружающей средой при естественной или искусственно устраиваемой сушке или увлажнении („усадка“ или „набухание“);

3. Изменение объема системы, вызываемое теплообменом с окружающей средой (обычное тепловое расширение при нагревании или сокращение объема при охлаждении);

4. Ползучесть цементного камня под влиянием длительно действующих внешних нагрузок и др.

При специальном изучении, повидимому, перечень физических изменений этой категории может быть уточнен или дополнен. Поскольку в задачи реферируемой работы изучение изменений этой категории (также как и химических изменений) не входило, здесь мы вынуждены ограничиться лишь упоминанием о них и ссылкой на обширную литературу по технологии цементных растворов и бетонов.

К другой категории объемных изменений, т. е. к категории изменений обуславливаемых внутренними факторами самой цементно-водной системы, относятся изменения непосредственно связанные с самоуплотнением системы:

Объемные изменения при полной гидратации цементных минералов с полностью потребляемым количеством воды

№ п/п	Минерал	Ход гидратации	Схема гидратации	
			1	2
1	I	1	$3CaO \cdot SiO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + Ca(OH)_2$	4
2		2	$3CaO \cdot SiO_2 + 5H_2O \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O + Ca(OH)_2$	
3	II	1	$2CaO \cdot SiO_2 + H_2O \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	
4		2	$2CaO \cdot SiO_2 + 4H_2O \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$	
5	III	1	$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	
6		2	$3CaO \cdot Al_2O_3 + 8H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$	
7		3	$3CaO \cdot Al_2O_3 + 11H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 11H_2O$	
8	IV	1	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 7H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O$	
9		2	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 7H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + Ca(OH)_2 + Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$	
10		3	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 11H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + Ca(OH)_2 + Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$	
11	V	1	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O + 1,5H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$	
12	VI	1	$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$	
13	VII	1	$2Ca(OH)_2 + SiO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$	
14	VIII	1	$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 25H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 3H_2O$	

Цементное тесто → цементный камень

1) естественное седиментационное уплотнение осадка твердой фазы цементно-водной системы под действием гравитационных сил;

2) увеличение объема частиц твердой фазы в системе при переходе цементных минералов из негидратированного в гидратированное состояние, с соответствующей перестройкой их кристаллической решетки и уменьшением удельного веса частиц твердых новообразований по сравнению с удельным весом исходных твердых частиц;

3) уменьшение содержания в системе свободной жидкой фазы вследствие перехода значительной ее части в состав частиц твердых гидратных новообразований;

4) уменьшение суммарного абсолютного объема всей системы — цемент + вода (т. наз. „контракция“ или „стяжение“ системы).

Как видно из таблицы 1, изменения этой категории обуславливаются химико-минералогическим и фазовым составом данной цементно-водной системы, условиями и скоростью взаимодействия ее компонентов и, в свою очередь, должны обуславливать степень самоуплотнения структуры цементного камня, образуемого этой системой.

Очевидно также, что, ставя целью изучение процесса самоуплотнения цементного камня, необходимо обратиться к более подробному изучению объемных изменений именно этой категории.

Предварительно, однако, следует обратить внимание на особо важное для правильного понимания дальнейшего изложения обстоятельство: после того, как в цементно-водной системе закончится процесс естественной седиментации твердой фазы, все остальные изменения, сопровождающие переход тестообразного седиментировавшего осадка в цементный камень, происходят в практически постоянном объеме этого осадка. Величины объемных изменений, которые являются предметом наших исследований, настолько превосходят величину набухания или усадки, наблюдаемую у обычных цементов, что, допуская максимальную ошибку в 1,2%, можно принять объем твердеющей цементно-водной пасты постоянным в течение всего периода гидратации и твердения. Это обстоятельство, приводя к ошибке, лежащей далеко в пределах точности опытов с цементами заводского изготовления, значительно облегчает задачу исследования.

III. Объемные изменения в цементно-водной системе, обуславливаемые ее внутренними факторами.

1. Естественное седиментационное уплотнение осадка цементно-водной системы

Начальное водосодержание $\left(\frac{B}{C}\right)$ бетона обуславливается требованиями производственного порядка и бывает всегда больше, чем необходимое для полной гидратации цемента. По окончании укладки и уплотнения бетона в опалубке, внутри жесткого каркаса из заполнителей сразу же начинает происходить процесс осаждения частиц цемента из избытка воды, в котором они поддерживались во взвешенном состоянии только в период перемешивания бетона.

Таким образом, водоцементное отношение, при котором образуется цементный камень (при условии когда в бетон вводится заведомый избыток воды) еще не полностью регламентируется заданной дозировкой воды, но непосредственно зависит еще и от степени седиментационного уплотнения цементного теста в бетоне. Цементный камень в бетоне образуется с тем водоцементным отношением, которое автоматически устанавливается в полностью седиментировавшем цементном тесте.

Седиментационное уплотнение осадка цемента в воде затворения начинается сразу же по прекращении перемешивания, происходит достаточно быстро и заканчивается до момента начала схватывания цемента.

Величина седиментационного уплотнения может быть охарактеризована содержанием твердой фазы в единице объема осадка или же тем водоцементным отношением $(B/C_{ос})$, которое устойчиво устанавливается в полностью седиментировавшем из избытка воды осадке цемента.

B/C осадка может быть рассчитано как $\frac{B}{C}_{ос} = \frac{V_0}{C} - \frac{1}{\gamma}$ если экспериментально замерены:

V_0 —объем полностью седиментировавшего осадка цемента в $см^3$;

C —навеска цемента в г;

γ —удельный вес цемента.

Как показали специальные опыты с более чем 50 пробами цемента, для каждой пробы существует характерное

для нее водоцементное отношение, устанавливающееся в осадке полностью седиментировавшем из избытка воды. Диапазон изменения B/C осадка для различных исследованных в работе цементов колеблется в пределах от 0,57 до 1,55. Эти данные согласуются с данными Е. М. Пороцкого (полученными в институте „Гипроцемент“ и опубликованными в трудах института выпуск X за 1949 год) о наличии для каждого данного цемента определенного предела водоцементного отношения, при котором еще отсутствует водоотделение.

Поскольку это обстоятельство может иметь важное значение при проектировании плотных, гидротехнических бетонов, целесообразно было бы проверять максимально допустимое водоцементное отношение при изготовлении таких бетонов, руководствуясь не только указаниями табл. 2 § 24 ГОСТ 4801-49, регламентирующими пределы B/C для гидротехнических бетонов, но и специальными испытаниями каждой партии применяемого цемента, путем следующего определения:

Навеска исследуемого цемента в 10 г всыпается в градуированный стеклянный цилиндр емкостью 100 $см^3$, с делениями, заливается до метки „100 $см^3$ “ водой, используемой для затворения бетона; содержимое цилиндра хорошо перемешивается взбалтыванием в течение 1 минуты для разрушения комков цемента, и затем оставляется в покое до полной естественной седиментации цемента из избытка воды (20—30 минут). По окончании седиментации (что устанавливается по прекращению видимого движения мениска осадка) замеряется объем осадка V_0 в $см^3$ —по шкале цилиндра. Параллельно обычным методом определяется удельный вес цемента— γ .

Предельно допускаемое для плотного гидротехнического бетона водоцементное отношение рассчитывается как $\frac{B}{C}_{ос} = \frac{V_0}{C} - \frac{1}{\gamma}$ или при $C = 10$ г $B/C_{ос} = 0,1 V_0 - \frac{1}{\gamma}$.

Результат определения $B/C_{ос}$ должен быть сопоставлен со значением B/C , рекомендуемым табл. 2 § 24 ГОСТ 4801-49. Для обеспечения плотности правильно подобранного состава бетона на данной партии цемента, в настоящее время (не выходя еще из рамок ГОСТ 4801-49) должно быть принято B/C , которое при сопоставлении оказывается меньшим.

Во всяком случае важно учитывать, что задаваемое при дозировке водоцементное отношение может обуславливать объем затвердевающей массы цементного камня лишь в том случае, если это В/Ц меньше В/Ц осадка цемента данной партии полностью оседимизирующего из избытка водной среды.

Все дальнейшие объемные изменения, сопровождающие переход цементного теста в цементный камень с соответствующим самоуплотнением системы, порядок величин которых представлен в таблице 2, могут рассматриваться как изменения в практически постоянном объеме уплотненного осадка цементного теста. Объем, до которого уплотняется осадок определенной навески цемента, оседимизирующей из избытка водной среды, зависит от химико-минералогического состава цемента, его гранулометрического состава, величины и характера поверхности зерен, а также степени энергетического взаимодействия твердых частиц цемента при их соприкосновениях в среде собственного насыщенного раствора.

2. Увеличение объема твердой фазы при переходе цемента из негидратированного состояния в гидратированное

В объеме цементного теста, уплотнившегося до определенных пределов, при естественной оседимизации развиваются химические процессы взаимодействия исходных компонентов твердой фазы цемента с водой.

Внешние размеры системы, т. е. кажущийся объем, занимаемый осадком цемента, далее уже почти не изменяются, в то время как объем занимаемый в системе частицами твердой фазы настолько увеличивается, что в сравнении с этим увеличением незначительным „набуханием“ или „усадкой“ твердеющего цемента можно пренебречь как весьма малой величиной.

Представление о том, насколько увеличивается объем твердой фазы в цементно-водной системе при гидратации, можно получить путем расчетов, зная удельные веса исходных компонентов, продуктов их гидратации и степень гидратации каждого компонента к данному сроку. В таблице 1 такие расчеты произведены для одной стадии — полной гидратации цементных минералов. В таблице 2 такие же расчеты произведены с учетом скорости гидратации для каждого из

Т а б л и ц а 2

времени и степени гидратации.
Бутта)

		7	28	90	180	Полная гидратация
						100
$3CaO \cdot S$	4	45.9	68.7	93.2	94.0	100
при гидратации	7	-58.8	-88.0	-119.2	-120.4	-128.4
$3CaO \cdot S$	4	+51.1	+76.3	+103.3	+103.3	-110.6
$\rightarrow 2CaO \cdot S$	3	-7.7	-11.7	-15.9	-16.1	-17.8
						100
$2CaO \cdot S$	3	10.7	—	29.1	29.5	100
при гидратации	0	-14.7	—	-39.9	-40.4	-137.2
$2CaO \cdot S$	8	+12.6	—	+34.4	+34.8	+118.2
$\rightarrow 2CaO$	4	-2.1	—	-5.5	-5.6	-19.0
						100
$3CaO \cdot A$	6	82.6	84.3	91.4	93.4	100
при гидратации	3	-100.2	-102.4	-111.0	-113.6	-121.6
$3CaO \cdot A$	4	+57.0	+57.7	+62.6	+64.6	+69.0
$\rightarrow 3CaO$	9	-43.2	-44.7	-48.4	-49.0	-52.6
						100
$4CaO \cdot A$	5	71.0	73.6	89.0	91.4	100
при гидратации	0	-69.5	-72.0	-87.1	-89.5	-98.0
$4CaO \cdot Al_2O_3$	5	+54.6	+56.6	+68.5	+70.4	+77.9
$\rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	5	-14.9	-15.4	-18.6	-19.1	-21.0
						100
$CaSO_4$	0	100	100	100	100	100
при гидратации	8.7	-48.7	-48.7	-48.7	-48.7	-48.7
$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	3.8	+33.8	+33.8	+33.8	+33.8	+34.0
$\rightarrow CaS$	14.9	-14.9	-14.9	-14.9	-14.9	-14.7
						100
Цемент состав инертных при	2.3	39.6	58.5	76.0	77.0	100
$C_3S-50\%$	4.8	-42.7	-63.1	-82.0	-83.2	-108.0
$C_2S-25\%$	8.2	+34.6	+50.8	+66.2	+67.1	+87.4
$C_3A-5\%$ уд.	5.6	-8.1	-12.3	-15.8	-16.1	-20.6
(в предположении оказывают влияние)						

доз
объ
слу
пар
сре.

пер
вук
ры
изм
сед
лот
рук
рал
сос
сте
мен
щел

дел
вак
поп

ним
ся,
тве
эти
кой
мал

тве
мог
ны:
рат
так
рат
пр

пяти главных цементных минералов и приводятся данные для различных сроков их гидратации. Степень гидратации отдельных минералов принята по данным проф. Ю. М. Бутта. Данные выполненных расчетов показывают, что даже в начальный момент (в сухом цементе) весовое содержание цементных минералов несколько отличается от их объемного содержания вследствие различного удельного веса этих минералов.

При переходе всех главных составляющих цемент минералов из негидратированного состояния в гидратированное, каждый минерал к определенному сроку гидратации дает характерное для него увеличение объема твердой фазы, по сравнению с начальным ее объемом до гидратации.

При гидратации цемента (состоящего из системы различных цементных минералов) общий эффект увеличения объема твердой фазы, повидимому, складывается из частных эффектов, определяемых каждым составляющим компонентом системы, при чем не исключено их взаимное влияние на скорость и степень гидратации друг друга.

При гидратации цемента в условиях покоя его осадка, постепенное увеличение объема твердой фазы в системе (при сохраняющемся постоянном кажущемся объеме системы) приводит к заполнению твердым веществом ранее имевшихся межчастичных пространств, увеличению контактных поверхностей между твердыми частицами, уплотнению и упрочению структуры, т. е. к образованию структуры цементного камня. Это и обнаруживается по возрастанию прочности и плотности.

Для того, чтобы результат изменения объема твердой фазы цемента при его гидратации сделать визуально измеримым, можно использовать простой прием — заставить каждую частицу цемента гидратироваться не в осадке, а во взвешенном состоянии без устойчивого контакта ее с другими, соседними с ней частицами. Это достигается путем периодического взмучивания осадка гидратирующегося цемента в небольшом избытке собственного насыщенного раствора. Если это делать с той же навеской цемента, которая была использована для определения степени седиментационного уплотнения в стеклянном градуированном цилиндре, то после каждого взмучивания и последующей полной седиментации цемента, в цилиндре можно обнаружить постепенное возрастание объема полностью седиментировав-

шего осадка. Возрастание периодически взмучиваемого осадка продолжается в течение всего периода гидратации и достигает нескольких сотен процентов от начального объема (табл. 3).

Таким образом, периодическое взмучивание осадка навески цемента гидратирующегося в избытке воды, позволяет эффект прироста объема твердой фазы при гидратации цемента сделать визуально измеримым по шкале цилиндра: по приросту видимого объема осадка полностью седиментировавшего после очередного взмучивания.

Прирост объема взмучиваемого осадка гидратирующегося цемента, кроме отражения прироста абсолютного объема твердой фазы, отражает также изменение поверхностно-энергетического взаимодействия системы твердых частиц, связанное с изменением их химического состава, появлением и увеличением содержания новообразований (изменение взаимной адгезии частиц).

Прирост объема осадка связан с образованием в цементно-водной системе совершенно новых, ранее отсутствовавших, твердых компонентов (продуктов гидролиза, гидратов, кристаллогидратов, новых химических соединений). Этот процесс нельзя полностью отождествлять с процессом коллоидного набухания, для которого характерно увеличение влагосодержания капиллярно-адсорбционного типа, без коренного изменения химического состава и самой природы набухающего материала.

Как показали опыты, каждый цемент имеет свою индивидуальную, характерную для него кривую нарастания видимого объема взмучиваемого осадка в зависимости от времени (или от степени) гидратации (табл. 3).

Очевидно, что относительная величина прироста видимого объема взмучиваемого осадка гидратирующегося цемента, может служить косвенной количественной характеристикой степени относительного самоуплотнения данного цемента за счет прироста объема твердой фазы и изменения адгезии частиц, при достижении им такой же степени гидратации в условиях образования цементного камня, в неизменном объеме занятом этим цементом после полной его седиментации из избытка водной среды.

Так как цементный камень является структурированной дисперсной системой, то есть основания полагать, что характеристика способности цемента к самоуплотнению мс-

жет явиться в то же время и характеристикой некоторых основных индивидуальных свойств данного цемента.

3. Уменьшение объема жидкой фазы в системе при гидратации цементов

При гидратации цементных минералов, каждый минерал потребляет определенное и характерное для данного минерала количество воды, включая ее в состав твердых новообразований в виде химически связанной воды гидратов, воды кристаллогидратов и прочных адсорбционных систем. Наряду с происходящим одновременно приростом объема твердой фазы в системе, это обстоятельство приводит к значительному уменьшению соотношения между свободной жидкой и твердой фазами (по сравнению с начальным В/Ц) и соответствующему изменению консистенции и плотности системы.

Непосредственное определение водосодержания в гидратирующейся цементно-водной системе практически затруднено, так как всякое вмешательство в происходящий процесс для выделения и определения какого либо вида воды, нарушит условия гидратации и может изменить состав малоустойчивых новообразований. Поэтому потребление воды различными цементными минералами при их гидратации в реферируемой работе было проанализировано расчетным путем аналогично тому, как это сделано в отношении изменения объема твердой фазы, а экспериментально учетно косвенным путем, по величине рассматриваемого далее уменьшения суммарного абсолютного объема системы—при измерении контракции.

Данные расчетов выполненных в работе показывают, что для каждого цементного минерала имеются свои вполне определенные как объемы, так и скорости потребления воды и изменения В/Ц системы при гидратации, а объем потребляемой воды, скорость ее потребления и изменение В/Ц при гидратации цемента определенного минералогического состава—слагаются из удельных объемов потребленной воды и удельных скоростей ее потребления всеми составляющими его минералами.

Выражение изменения объема жидкой фазы в системе, в процентах от объема исходной твердой фазы, принятое в работе, дает возможность сопоставить это изменение с про-

исходящим одновременно изменением объема твердой фазы (которое вычислялось также в процентах от объема исходной твердой фазы). Это обстоятельство позволяет более отчетливо представить причины контракции при гидратации цементов и правильно использовать результаты экспериментальных определений контракции при рассмотрении влияния этих изменений на процесс самоуплотнения цемента при твердении.

4. Уменьшение суммарного абсолютного объема системы „цемент+вода“ т. н. „контракция“ или „стяжение“

Явление контракции при твердении цементов известно уже по работам Ле-Шателье и наиболее полно изучено в трудах проф. В. В. Некрасова, которым разработана простая и удобная методика определения величины контракции при твердении цементов.

Причины контракции, после проведенного нами рассмотрения изменений объемов твердой и жидкой фазы при гидратации, выявляются с предельной ясностью.

При гидратации цементных минералов в цементно-водной системе одновременно происходят два противоположных по знаку объемных изменения: прирост абсолютного объема твердой фазы и уменьшение абсолютного объема жидкой фазы при сохранении практически постоянным внешнего, кажущегося объема системы. Естественно, что если уменьшение объема жидкой фазы, как это выявили соответствующие расчеты, несколько превалирует над приростом объема твердой фазы, то суммарный абсолютный объем системы цемент+вода после гидратации должен быть меньше чем до гидратации. При сохранении постоянным внешнего объема структурного каркаса цементно-водной системы, вследствие явления контракции в структуре цементного камня, создается вакуум, для погашения которого и подсасывается в систему жидкая или газообразная фаза из окружающей среды. Как удалось установить путем расчетов, процессу гидратации каждого цементного минерала соответствует своя, характерная для него величина контракции системы. Интересно отметить, что наиболее высокие значения контракции уже в самые ранние сроки наблюдаются при гидратации трехкальциевого алюмината. Другие це-

ментные минералы при гидратации дают сравнительно не-большие значения контракции.

Это обстоятельство, а также известная роль трехкальциевого алюмината в цементе, как носителя несолестойкости, позволяет предполагать, что в оценке солестойкости, помимо имеющего основное значение химического взаимодействия этого минерала с растворенными солями (напр. сульфатами), имеет значение и чисто физический процесс. Повидимому, даже при всех прочих равных условиях и только вследствие повышенной контракции при гидратации, в структуру цементного камня, образуемого цементом с повышенным содержанием C_3A , будет засасываться из окружающей среды большее количество агрессивной жидкости, большие количества агрессивных реагентов могут внедряться в структуру цементного камня и вызывать соответственно большие разрушения. Наряду с этим, алюминаты кальция взаимодействуют с агрессивными реагентами и химическим путем.

Таким образом, теоретически обоснованное и оправданное практикой снижение и ограничение содержания трехкальциевого алюмината в клинкере солестойких цементов, повидимому получает некоторое дополнительное освещение, подтверждающее правильность этого мероприятия.

Опытное определение контракции, проведенное для тех же цементов, для которых определялся прирост видимого объема осадка показало, что (как это наблюдалось и в работах В. В. Некрасова), каждый цемент при гидратации дает индивидуальную, характерную для данной пробы кривую нарастания контракции в зависимости от времени гидратации. Никакой принципиальной разницы в том, что значения контракции в реферируемой работе выражаются не в $см^3$ на определенную навеску цемента, а в процентах от начального видимого объема осадка цемента, нет.

Естественно, что влияние контракции на плотность образующегося цементного камня может сказаться определенным образом: плотность цементного камня должна уменьшаться (по сравнению с той, которая могла бы быть при отсутствии контракции) на величину объема пор, образующихся вследствие контракции.

IV. Самоуплотнение структуры цементного камня, определяемое комплексом объемных изменений в цементно-водной системе

Рассмотрев объемные изменения, происходящие в цементно-водной системе при гидратации цемента, получаем возможность их взаимоувязки для выявления того эффекта самоуплотнения, который создается в цементном камне всем комплексом этих изменений.

Весь комплекс объемных изменений рассмотренной группы фактически может быть охарактеризован тремя подпадающими количественному измерению величинами:

1. Величиной общего (в месте с порами, т. е. видимого) объема затвердевшего цементного камня, которая с достаточной степенью приближения может быть принята равной величине видимого объема осадка твердой фазы такого же количества этого цемента после полной седиментации его из избытка водной среды: V_0 .

2. Величиной возросшего объема периодически взмучиваемого и незатвердевшего осадка такого же количества этого цемента, на данной ступени гидратации, седиментировавшего из избытка водной среды— V .

3. Величиной контракции,— Δ , представляющей собой разность между уменьшением объема жидкой и приростом объема частиц твердой фазы в системе при гидратации данного количества цемента.

Все эти три величины могут быть определены экспериментально, при использовании простейшего оборудования в виде градуированного стеклянного цилиндра (для определения V_0 и V), контрактометра—для измерения Δ , технических весов и термометра.

Принимая за плотность структуры цементного камня степень заполнения его объема твердым веществом, показатель самоуплотнения (C) можем выразить как относительный прирост плотности (в долях или процентах) от некоторой начальной плотности, достигаемой при естественном седиментационном уплотнении осадка твердой фазы цементно-водной системы.

Определив экспериментально начальный видимый объем осадка определенной навески цемента, седиментировавшей из избытка водной среды— V_0 см³ видимый объем незатвер-

девшего осадка той же навески седиментировавшей после гидратации— V см³ и контракцию— Δ см³ при гидратации в контрактометре навески цемента, показатель самоуплотнения этого цемента к данному сроку гидратации (C) можно вычислить по формуле:

$$C = \frac{V}{V_0 - \Delta} - 1$$

Для непосредственных вычислений C , используя в цилиндре навеску 10г, а в контрактометре навеску 100 г цемента, можно применять выражение:

$$C = \frac{V}{V_0 - 0,1\Delta_k} - 1$$

Из самого определения показателя самоуплотнения C очевиден и его физический смысл: числовое значение C указывает во сколько раз прирост плотности цементного камня к данному сроку твердения превышает плотность структуры осадка этого цемента свободно седиментировавшего из избытка водной среды. Заметим, что в данном случае понятие „плотность структуры“ уже включает в себя не только степень заполнения объема твердым веществом, но и степень энергетического взаимодействия структурных элементов в местах контактов, в той мере как изменение этого взаимодействия отражается изменением видимого объема осадка твердой фазы, (наряду с изменением объема собственно самих твердых частиц системы).

В таблице 3 приводятся данные измерения V_0 , V , и Δ , а также расчета показателя самоуплотнения C для некоторых проб цемента.

Экспериментальная проверка показателя самоуплотнения C , как характеристики структуры цементного камня, осуществлена путем сопоставления его значений с другим показателем структуры этой же пробы затвердевшего цемента, определяемым при измерении усилий, необходимых для нарушения сцепления частиц при испытаниях по ГОСТ 310—41.

Как известно, общая зависимость прочности цементного камня от его плотности установлена в свое время Д. Вернером и С. Г. Гедстромом и подтверждена работами

Опытные данные для расчета показателей

ментов

Время гидратации в сутках	Портландцемент Хилковского завода марка 250 (лежалый)			Пластифицированный портландцемент Хилковского завода марка 300		Портландцемент Сайковского завода, марка 300	
	объем осадка (10 г) V в см ³	контракция в см ³ на 100 г цемента Δ _к	показатель самоуплотнения С	объем осадка (10 г) V в см ³	контракция в см ³ на 100 г цемента Δ _к	показатель контракция в см ³ на 100 г цемента Δ _к	показатель самоуплотнения С
1	2	3	4	5	6	21	22
0	10.6	0	0	8.5	0	1	0
1	14.0	1.20	0.335	14.5	1.90	2	0.940
2	16.5	1.70	0.582	27.0	2.25	2	1.610
3	25.0	2.20	1.405	28.0	2.60	2	1.810
4	26.0	2.50	1.510	31.0	2.80	2	2.310
5	24.0	2.70	1.320	26.0	2.80	2	2.310
6	—	—	—	—	—	—	—
7	27.0	3.00	1.620	28.5	3.05	2	—
8	27.5	3.20	1.675	30.0	3.15	2	2.520
9	28.0	3.30	1.725	29.0	3.25	2	2.530
10	26.0	3.40	1.585	33.0	3.25	3	—
11	27.0	3.60	1.635	32.0	3.25	2	3.20
12	27.0	3.60	1.635	31.0	3.35	2	3.030
13	—	—	—	—	—	—	3.030
14	28.0	3.70	1.735	32.0	3.40	2	—
15	29.0	3.70	1.805	32.5	3.50	2	3.140
16	30.0	3.70	1.932	32.5	3.60	3	3.140
17	29.0	3.70	1.835	34.0	3.65	3	—
18	27.0	3.80	1.640	35.0	3.65	3	3.250
19	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	3.440
21	30.0	3.90	1.940	—	—	—	3.440
22	31.0	4.00	2.040	—	—	—	—
23	32.0	4.00	2.135	—	—	—	3.350
24	31.0	4.10	2.045	34.0	3.80	3.1	—
25	32.0	4.00	2.138	—	—	—	—
26	32.0	4.10	2.140	33.0	3.90	3.0	4.00
27	—	—	—	37.5	3.90	3.6	4.00
28	31.0	4.20	—	—	—	—	3.550
29	32.0	4.20	2.045	37.5	3.90	—	—
30	32.0	4.30	2.140	38.0	3.90	3.6	4.10
31	32.0	4.30	2.145	38.5	4.00	3.6	4.10
32	32.0	4.30	2.145	38.0	4.00	3.7	4.10
			2.145	38.0	4.00	3.6	4.10
				38.0	4.00	3.6	4.20
							3.660

Б. Г. Скрамтаева. Основываясь на этом, можно было полагать, что если показатель самоуплотнения цемента (С) при сопоставлении его с показателями прочности образцов из этой же пробы цемента испытываемых по стандарту, обнаружит закономерную зависимость от последних, то можно будет считать, что косвенная экспериментальная проверка подтверждает возможность характеризовать показателем самоуплотнения (С) структуру цементного камня, образуемого данным цементом.

Первая серия опытов, поставленная с пробами различных портландских и пуццолановых цементов Хилковского, Кувасайского, Брянского и Вольского заводов, позволила установить значительную аналогию изменения во времени показателя самоуплотнения (С) и прочностных характеристик этих цементов. Последующая массовая серия опытов с более чем 50 проб различных цементов подтвердила эту аналогию. Для исследованных в работе цементов, в границах значений С от 0,5 до 7,0 и для цементов марок от „250“ до „500“ включительно, зависимость прочностных показателей от показателя самоуплотнения С, в первом приближении может быть принята как $R_u = a\sqrt{C}$, что в реферируемой работе иллюстрируется таблицами опытных данных и графиком зависимости $R_u = f(C)$.

Эта зависимость повидимому может рассматриваться как проявление более общего закона, наблюдавшегося уже рядом исследователей как „зависимость кубиковой прочности и прочности на растяжение цемента от объемного процента твердой фазы“ (Д. Вернер и С. Г. Гедстрем—1931 г.) или „зависимость прочности цементного камня от его плотности“, (В. Г. Скрамтаев, 1936 г.) или же связи „набухания“ цементов с их маркой (Г. Н. Сиверцев—1949 г.) и др.

Поскольку активность цемента, определяемая по ГОСТ 310—41, является прочностной характеристикой структуры образующегося цементного камня то и показатель самоуплотнения С (имеющий закономерную зависимость от показателя активности) повидимому может рассматриваться как своеобразная плотностная характеристика структуры твердеющего цемента, указывающая величину заложенного в нем потенциала к самоуплотнению при твердении.

Поскольку выполненная работа, повидимому, позволяет избрать определенный показатель для сравнительной оценки степени самоуплотнения цементов при твердении, а также

установить методику для определения этого показателя в лабораториях, задача работы представлялась в основном решенной.

З а к л ю ч е н и е

1. Исследование комплекса объемных изменений в цементно-водной системе, (обусловливаемого внутренними факторами системы) дает основания избрать для сравнительной оценки способности портландских и пуццолановых цементов к самоуплотнению их структуры, при твердении показатель самоуплотнения вычисляемый по формуле:

$$C = \frac{V}{V_0 - \Delta} - 1$$

где C —показатель самоуплотнения, указывающий насколько плотность цементного камня превышает плотность цементного теста (в долях от величины плотности последнего);

V_0 —видимый объем осадка определенной навески цемента, свободно и полностью седиментировавшей из избытка водной среды (в $см^3$, измеряется в стеклянном градуированном цилиндре);

V —видимый объем осадка той же навески цемента после частичной гидратации (в 7, 28 и т. д. суток), но вследствие периодического взмучивания—не затвердевшей и также полностью свободно седиментировавшей из избытка водной среды (в $см^3$, измеряется в том же цилиндре, что и V_0);

Δ —контракция при гидратации такой же навески цемента, в $см^3$, измеряемая в приборе—контрактометре.

2 Показатель самоуплотнения цемента (C) рассчитываемый по экспериментально определяемым величинам V_0 , V и Δ , может служить для сопоставления между собой различных партий цемента и быть критерием для предпочтения цементов с большим показателем самоуплотнения для изготовления плотных гидротехнических бетонов. В дальнейшем некоторый минимум показателя самоуплотнения возможно явится критерием для выбраковки цементов, непригодных для изготовления бетонов с достаточно плотным цементным камнем.

3. Будучи связан функциональной зависимостью с активностью цемента, определенной по ГОСТ 310—41, пока-

затель самоуплотнения S , при соответствующей доработке вопроса, возможно сможет быть в свою очередь использован для ориентировочного суждения о вероятной активности некоторых видов цемента.

4. Настоящей работой получены необходимые данные для выбора методики определения показателя самоуплотнения цементов. Методика эта проста и не требует никакого механического (прессового) оборудования или дооборудования обычных лабораторий строительных материалов.

5. В процессе проработки вопроса об естественном седиментационном уплотнении цементного теста, получены данные, подтверждающие выводы других исследователей, о наличии для каждого данного цемента своего предельного водоцементного отношения, при котором еще отсутствует водоотделение.

В связи с этим, предложена методика дополнительного контроля максимально допустимого значения B/C для каждой партии цемента, в соответствии с требованиями таблицы 2 § 24 ГОСТ 4801—49.

6. Выполненная работа позволяет внести некоторые дополнительные соображения в освещение ряда вопросов, которые в работе специально не прорабатывались и полученные в этом отношении данные могут явиться предметом дальнейших исследований. Сюда относятся:

а) вопросы, связанные с эффектом повышения прочности растворов и бетонов при использовании цементов предварительно гидратированных „мокрым домолем“, которые могут быть рассмотрены с учетом увеличения объема твердой фазы в цементном тесте за период предварительной гидратации;

б) вопросы, связанные с трактовкой роли трехкальциевого алюмината как носителя химической неустойчивости цементов, которые могут быть рассмотрены с учетом роли его как минерала, дающего в самые ранние сроки гидратации наибольшие объемы контракции;

в) вопросы, связанные с непостоянством вида функции $R_{бет} = f\left(\frac{B}{C}\right)$, которые могут быть рассмотрены с учетом различия в пределах максимально допускаемого B/C из условий водоотделения для каждой партии цемента.