

Как видно из полученных данных, брикетированный отвальный фосфогипс оказывает на бездобавочный цемент и цемент с минеральной добавкой аналогичное влияние. Прочность образцов в ранние сроки твердения несколько ниже, чем у образцов с добавками природного гипса, а сроки схватывания удлинены, однако они находятся в пределах требований ДСТУ Б В.2.7-46-96 "Строительные материалы. Цементы общестроительного назначения. Технические условия".

Выводы:

Проведенными исследованиями установлено, что отвальный фосфогипс ОАО «Ровноазот» является эффективным регулятором сроков схватывания цемента и не требует дополнительной нейтрализации или отмычки.

Оптимальное содержание отвального фосфогипса в портландцементе составляет 1,5 – 2,0 % в пересчете на SO_3 , что значительно ниже содержания природного гипса (3 – 3,5 %).

По своим физико-механическим показателям цемент с добавкой отвального фосфогипса ОАО «Ровноазот» не уступают цементам с добавкой природного гипса и соответствует требованиям ДСТУ Б В.2.7-46-96 "Строительные материалы. Цементы общестроительного назначения. Технические условия".

Литература:

1. Ахметов М. А., Атакузиев Т. А. Фосфогипс. Исследование и применение.– Ташкент., Из-во ФАН УзССР, 1980. 172 с.
2. Шесткин А. Е. и др. Труды НИИ цемента № 19.– М., 1963.– С. 52.
3. Сычева А.И., Цепелева Е.Ю., Антонова Н.Б. Переработка и использование фосфогипса. Аналитический обзор. Серия 8. Промышленность автоклавных силикатных материалов и местных вяжущих.– М., ВНИИЭСМ , 1990, 28 с.
4. Иваницкий В.В., Класен П.В., Новикова А.А. и др. Фосфогипс и его использование.– М., Химия, 1990.– 224с.
5. Мураками К. Пятый международный конгресс по химии цемента М., 1968, 477с.

УДК 691.001

Клименко В.А., канд.физ.-мат.наук,
Гасан Ю.Г., Тарасевич В.И., кандидаты техн.наук,
Скиба О.П., студент, КНУСА

ОСОБЕННОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ДИНАМИЧЕСКОГО МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ВЯЖУЩИХ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДЕНИЯ

Временная зависимость модуля упругости твердеющего вяжущего является важной его физико-химической характеристикой, поскольку она используется для объективного выделения этапов структурообразования, моделирования процессов, протекающих на каждом из этапов, а также определения оптимальных моментов механического воздействия на бетон. Такую зависимость чаще всего оценивают акустическими методами, однако метод акустического резонанса изгибных колебаний, разработанный применительно к системам со стабильными во времени параметрами, в случае твердеющих вяжущих материалов нуждается в коррекции относительно методики измерения и трактовки полученных результатов [1–4].

В первую очередь это относится к частоте резонансного пика f , так как резонансная частота образца является производной упругих свойств как вяжущего, так и самой кюветы. Для затвердевших дисперсий вклад упругости кюветы относительно мал и вносимые ею искажения могут быть незначительными. В случае же пластичных дисперсий упругость даже минимально жесткой кюветы намного превосходит упругие свойства вяжущего и резонансная частота образца f является сложной функцией упругости кюветы, зоны контакта дисперсии с кюветой и самой дисперсии G . Сразу после затворения упругие свойства дисперсии пренебрежимо малы, поэтому ее резонансная частота не может быть больше 50...60 Гц. На эксперименте же при длине кюветы 150 мм и массе образца 25 г фиксируется величина f порядка 500 Гц, что обусловлено исключительно упругими свойствами кюветы и величиной массы образца. Таким образом, величина G не может быть рассчитана только на основе измеренных величин резонансной частоты образца, его геометрических и массовых характеристик.

Для исследования кинетики резонансной частоты дисперсия заливалась в тонкостенную кювету размером 150x15x5 мм, в области узлов стоячей волны которой располагались проволочные выводы возбудителя и приемника колебаний. Колебания возбуждались при помощи пьезоголовки и генератора низкой частоты. Амплитуда вынужденных колебаний образца регистрировалась пьезоэлектрическим приемником,

усилителем и вольтметром. В ручном режиме резонансная частота фиксировалась частотомером при условии достижения максимальной амплитуды вынужденных колебаний. В полуавтоматическом режиме контур резонансного пика регистрировался автоматически при ручном изменении частоты генератора благодаря связи генератора и усилителя с ЭВМ. При этом резонансная частота и логарифмический декремент затухания определялись автоматически. Точность определения резонансной частоты составляет 0,2% при логарифмическом декременте затухания 0,01.

В [3,4] показано, что учет упругости кюветы может быть произведен в рамках модели двух связанных колебательных подсистем (вязущего и кюветы). Вычисляемая на основании данной модели резонансная частота растворной части образца f_d соответствует величине G, поэтому более адекватной характеристикой структурообразующих процессов является кинетика частоты f_d , а не f. По временной зависимости резонансной частоты растворной части образца f_d может быть определен модуль G. На рис.1 представлены кинетики частот f и f_d образца водной дисперсии β-полуводного гипса. Как и следовало ожидать, кинетика частоты f_d начинается с близких к нулю значений, а не с 570 Гц, как частота f.

Исследование особенностей кинетики частоты f позволило установить [3], что до момента времени t_0 (точка перехода от начального горизонтального участка к восходящей ветви) непрерывный кристаллизационный каркас в дисперсии еще не существует. На основном же участке структурообразования (восходящая ветвь графика) рост упругости обусловлен процессами создания и укрепления кристаллизационных контактов. Параметр t_0 , соответствующий моменту создания в дисперсии непрерывной структуры с контактами кристаллизационного типа, объективно характеризует начало охватывания и верхний предел для времени неразрушающего механического воздействия на дисперсию.

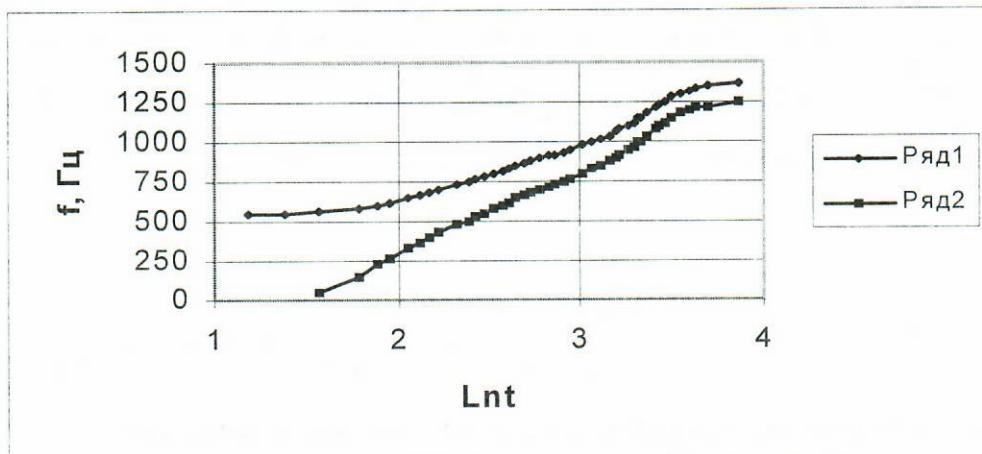


Рис.1. Кинетика резонансной частоты водной дисперсии

полуводного гипса в металлической кювете

- 1 – резонансная частота системы, состоящей из кюветы и дисперсии (экспериментальные данные);
- 2 – резонансная частота растворной части образца (расчет по данным кривой 1).

Вторым фактором, влияющим на измеряемую кинетику частоты f, является характер связи кюветы с дисперсией [4]. Так как образец представляет собой пример двух связанных колебательных подсистем, необходимо, чтобы упругий характер их связи сохранялся со временем. Это означает, что кювета должна изменять свои размеры одновременно с дисперсией. Если же кювета жесткая, то при усадке или существенном расширении дисперсия частично отрывается от стенок, нарушая условие связанности колебательных подсистем. При наличии усадки в начале гидратации из-за связи достаточно жесткой кюветы с еще непрочным камнем вяжущего его структура нарушается (возникают макротрещины) и в кинетику величины f вносятся искажения, имеющие для трактовки результатов принципиальное значение.

Исследование влияния кюветы на характер кинетики резонансной частоты проводилось на примерах водных дисперсий портландцемента марки М400 Здолбуновского завода и каолинита. Измерения в жестких кюветах показали, что в пределах 40...180 мин. от начала затворения в случае портландцемента фиксируется известный из литературы [1,2] S-образный участок на кинетике частоты f (кривая 1 на рис.2). Поведение логарифмического декремента затухания (ЛДЗ) носит в этой области тоже осциллирующий характер, причем его максимум соответствует минимуму величины f. Также установлено, что начало спада частоты совпадает с началом образования трещин в дисперсии и ее отслоения от стенок кюветы.

Подобное скоррелированное поведение частоты затухания и процесса макроскопического разрушения структуры образца свидетельствует о нежелательном влиянии кюветы на кинетику резонансной частоты. Спад частоты f при твердении обусловлен не явлением синерезиса в сформировавшейся коллоидной структуре, а макроскопическим нарушением целостности как самой дисперсии, так и зоны ее контакта с поверхностью кюветы. При этом данное разрушение макроструктуры обусловлено не непосредственно усадкой дисперсии, а препятствием со стороны кюветы свободной усадке вяжущего.

Для исключения частичного разрушения образца дисперсию следует заливать в кювету, выполненную из пластиичного материала. При усадке дисперсии в такой кювете трещины и отслоения не возникают. Кинетика частоты f дисперсии портландцемента в пластиичной кювете представлена на рис.2.

Как следует из рисунка, на зависимости $f = F(t)$ отсутствует S - образный участок, а величина ЛДЗ уменьшается монотонно без всплесков. Это свидетельствует, что процессы частичного разрушения макроструктуры образца не происходят. Аналогичные результаты получены нами и для дисперсии каолинита, где в пластиичной кювете процессы разрушения не фиксировались, резонансная частота монотонно росла, затухание уменьшалось, в то время как в металлической кювете из-за усадки дисперсия растрескивалась и практически полностью отслаивалась от стенок, частота f после предыдущего роста быстро уменьшалась, а величина ЛДЗ увеличивалась при этом до значений 0,2...0,3.

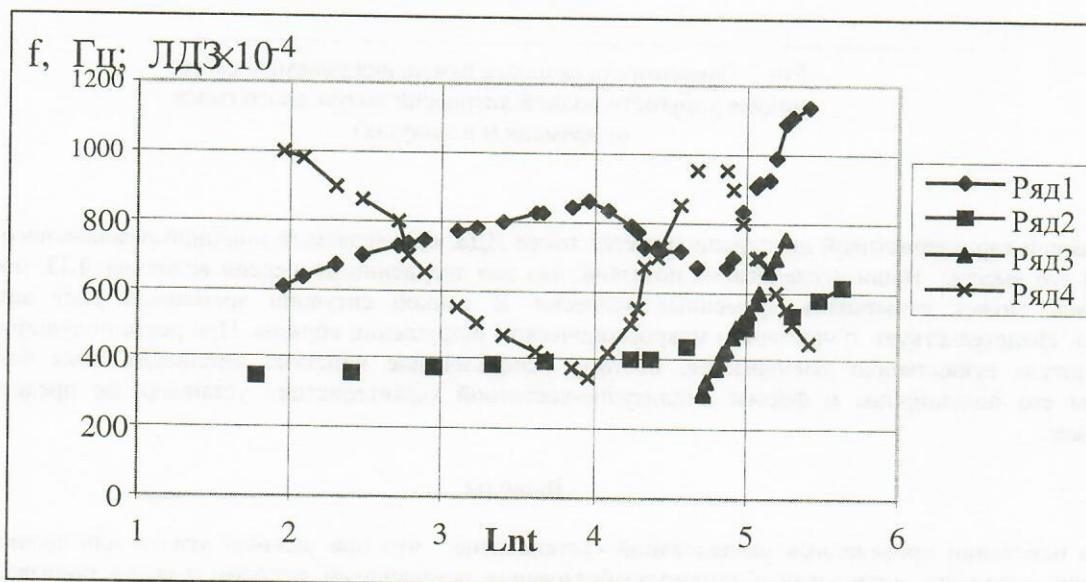


Рис.2. Зависимость резонансной частоты образца цементного теста в металлической кювете (1), пластиичной кювете (2), без кюветы (3) и логарифмического декремента затухания образца в металлической кювете (4) от времени (t в минутах)

Вносимые пластиичными кюветами искажения также контролировали путем исследования образцов дисперсий, освобожденных от кюветы. При этом дисперсию заливали в форму, которую в дальнейшем разбирали и балочки измеряли в чистом виде. Для гипса было установлено (см. рис.1), что модель двух связанных колебательных подсистем позволяет получить данные, аналогичные результатам измерения безкюветных образцов. Следовательно, для гипсового камня корректная кинетика частоты может быть получена путем математической обработки результатов измерения в жесткой кювете.

В случае цементного теста исследование безкюветной балочки возможно с моментов времени, соответствующих окончанию S-образного участка (кривая 3 на рис.2). Полученные данные показывают удовлетворительное совпадение кинетик резонансной частоты балочек и образцов дисперсии в пластиичной кювете.

Таким образом, кинетика резонансной частоты образца, состоящего из традиционно жесткой кюветы и залитой в нее дисперсии, является функцией упругих свойств кюветы, самой дисперсии, зоны контакта дисперсии с кюветой и поэтому не может быть использована ни для качественного, ни для количественного анализа кинетики твердения. Даже в случае отсутствия усадки дисперсии учет упругости кюветы является необходимым для получения достоверной информации. Если же в процессе твердения происходит значительная деформация растворной части образца, то необходимо использовать пластиичные кюветы.

Использование резонансной частоты f_d растворной части образца позволяет определить не только кинетику динамического модуля упругости G , но и скорость его изменения $V = dG/dt$. Величина V характеризует скорость твердения, поэтому она дает важную информацию об особых точках кинетики модуля упругости и, следовательно, позволяет объективно выделить этапы структурообразования. На рис.3 показана зависимость величины V водной дисперсии гипсового вяжущего от времени. Из рис. 1 и 3 следует, что на

кинетике величины V отдельные этапы твердения выделены существенно более отчетливо, чем на кинетике резонансной частоты.

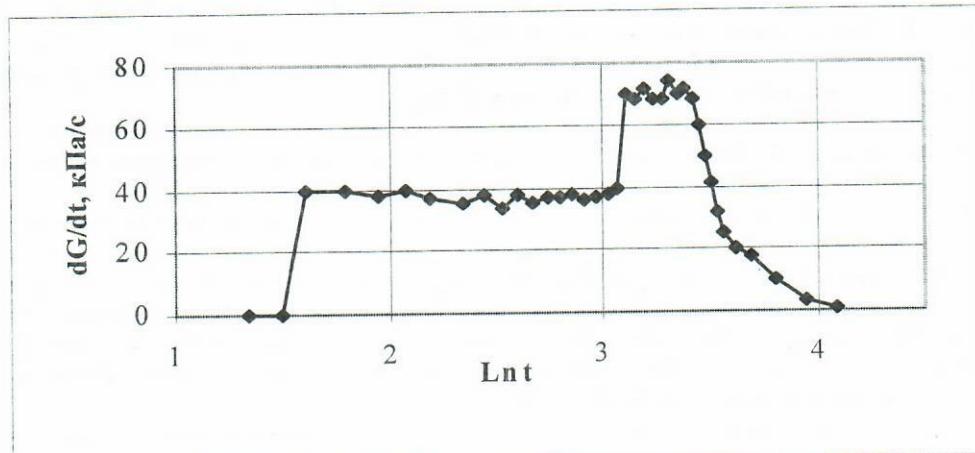


Рис.3. Зависимость скорости изменения динамического модуля упругости водной дисперсии полуводного гипса от времени (t в минутах)

Важной характеристикой дисперсии является также ЛДЗ, определяемый шириной резонансного пика на половине его высоты. Наши исследования показали, что при твердении дисперсии величина ЛДЗ, монотонно уменьшаясь, может испытывать временные всплески. В данной ситуации временный рост декремента затухания свидетельствует о частичном макроскопическом разрушении образца. При росте полуширины пика его амплитуда существенно уменьшается, поэтому использование кинетики амплитуды пика без знания поведения его полуширины и формы амплитудно-частотной характеристики установки не представляется корректным.

Выводы :

На основании проведенных исследований установлено, что при наличии усадки или значительного расширения вяжущего исследование структурообразования резонансным методом должно производиться в пластичных кюветах. Вне зависимости от усадки использование кюветы требует обязательного учета ее упругих свойств. Объективное выделение этапов структурообразования целесообразно производить на основе кинетики не самого динамического модуля упругости, а скорости его изменения V . Временная зависимость логарифмического декремента затухания также является важной характеристикой структуры образца.

Литература:

- Гранковский И.Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах. - Киев: Наук. думка, 1984. - 300 с.
- Саркисов Ю.С. Кинетические аспекты процессов структурообразования дисперсных систем.- Изв.вузов. Строительство, 1994.- N1.- С.38-42.
- Клименко В.А., Клапченко В.И., Тарасевич В.И., Степаненко С.И. Формирование упругих структур в водных и спирто-водных суспензиях полуводного гипса. Депон. в ГНТБ Украины 15.09.95 N 938, Украина 1995.
- Клименко В.А., Клапченко В.И. Влияние усадки на параметры упругих колебаний образцов твердеющих систем. Депон. в ГНТБ Украины 18.06.96, N1445 –Ук96.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ ИНВЕСТИЦИОННОЙ ПРИВЛЕКАТЕЛЬНОСТИ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ УКРАИНЫ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДНОГО ПЕРИОДА

В наследство от СССР Украина получила развитую цементную промышленность, производственные мощности которой составляли около 22,5 млн. т цемента в год. Такой показатель предопределял возможность для