

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Г. И. ЛОГГИНОВ, Т. Ю. ЛЮБИМОВА и М. А. ШИШКОВСКАЯ

**ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ
К ИССЛЕДОВАНИЮ ИЗМЕНЕНИЙ В СТРУКТУРЕ ЦЕМЕНТНОГО
КАМНЯ ПРИ ЕГО ПЕРИОДИЧЕСКОМ ЗАМОРАЖИВАНИИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 4 VI 1954)

Изучение причин, механизма и кинетики процессов разрушения цементного камня в бетоне под влиянием периодического замораживания в водонасыщенном состоянии должно позволить подойти к решению одной из основных задач — создания долговечного бетона. Прямых исследований в этой области, основанных на непосредственных наблюдениях за изменением структуры цементного камня в процессе периодического замораживания и оттаивания, до настоящего времени не проводилось. Существующие и описанные в технической литературе представления о причинах пониженной морозостойкости ряда строительных материалов и, в частности, цементного бетона недостаточны и требуют дальнейшего развития. В неудовлетворительном состоянии находится также и вопрос о стандартной методике испытаний строительных материалов на морозостойкость.

Для решения этих задач требуется изучение времени возникновения, природы и кинетики роста очагов разрушения в структуре цементного камня, а также выяснение влияния минералогического состава цемента, его дисперсности, количества и природы вводимых добавок на ход процессов разрушения.

Параллельно с рядом других методов, используемых для указанных целей, была сделана попытка применить метод радиоактивных изотопов к изучению изменений в структуре цементного камня (раствора) под действием попеременного замораживания и оттаивания в водонасыщенном состоянии. При этом имелось в виду, что структурные изменения, происходящие в камне или растворе, будут сопровождаться изменением внутренней доступной поверхности пор, которое может быть определено по поглощению изотопа из стандартного раствора, заполняющего поры образца, в результате адсорбции или химического взаимодействия. В качестве радиоактивного изотопа был применен стронций 89, близкий по своим физико-химическим свойствам к кальцию. Изотоп стронция применялся в виде стандартного раствора химически чистого нитрата стронция концентрации 2%, причем начальная активность раствора колебалась от 1500 до 3500 импульсов в минуту. Насыщение исследуемых образцов цементного камня (раствора) стандартным раствором радиоактивного изотопа производилось при помощи капиллярного впитывания. Опытные образцы-кубики цементного камня размером $2 \times 2 \times 2$ см были

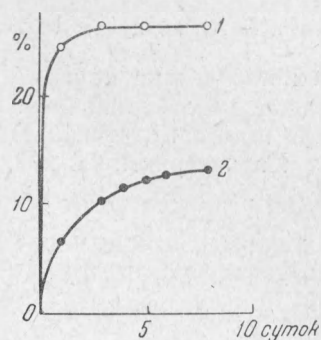


Рис. 1. Сравнительные кривые изменения активности и впитывания для цементного камня, не подвергавшегося замораживанию. 1 — впитывание $\Delta V/V$; 2 — интенсивность $\Delta I/I_0$.

приготовлены из цемента Краматорского завода с 3% гипса при $v/c = 0,21$. Условная удельная поверхность цемента была около $4600 \text{ см}^2/\text{г}$ (помол клинкера производился непосредственно перед изготовлением образцов на лабораторной мельнице).

Капиллярное впитывание, сопровождавшееся поглощением изотопа из активного раствора, осуществлялось при погружении высушенного

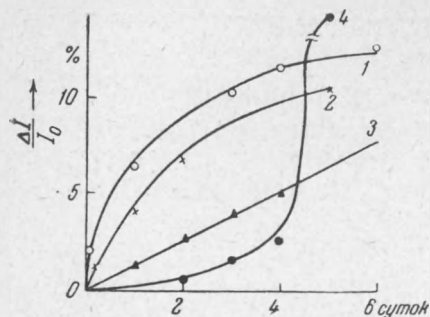


Рис. 2. Изменение активности раствора при капиллярном всасывании в зависимости от времени без ссб. 1 — без замораживания, 2 — 50 циклов, 3 — 100 циклов, 4 — 200 циклов

и наносился на круглый фильтр, который помещался в плексигласовую кассету и высушивался. Измерение активности препарата производилось при помощи счетчика Гейгера — Мюллера.

Характеристикой хода процесса впитывания служил объем впитанной воды в процентах от объема образца (т. е. $\frac{\Delta V}{V} \cdot 100\%$); процесс адсорбционного поглощения изотопа стронция характеризовался изменением активности стандартного раствора, выраженным в процентах от исходной активности (т. е. $\frac{\Delta I}{I} \cdot 100\%$).

Опыты показали, что при полном совпадении общего характера кривых капиллярного впитывания и поглощения изотопа образцами цементного камня скорость этих двух процессов различна (см. рис. 1). Процесс капиллярного впитывания исследованными образцами завершается к 2 суткам, а поглощение изотопа к 5—6 суткам. Это объясняется тем, что скорость впитывания определяется скоростью заполнения жидкостью доступных наиболее крупных пор, обладающих малой поверхностью, тогда как процесс адсорбционного поглощения развивается наиболее интенсивно в области микропор, имеющих высоко развитую поверхность.

Замораживание и оттаивание образцов проводилось по стандартной методике, применяемой для испытаний строительных материалов на морозостойкость. Частота циклов «замораживание — оттаивание» составляла 1—2 цикла в сутки. Через различное число циклов часть образцов снималась с испытания и подвергалась исследованию описанным выше путем.

Исследование образцов, прошедших 100 циклов замораживания и оттаивания, показало уменьшение суммарной поверхности пор с увеличением числа циклов замораживания и оттаивания, сопровождаемое уменьшением относительного объема пор (см. рис. 2). Это уменьшение объема

при температуре $40-45^\circ$ до постоянного веса кубика из цементного камня в стакан со стандартным раствором. Закрытый стакан с помещенным в него образцом в течение всего эксперимента находился в атмосфере насыщенного водяного пара.

Через определенные промежутки времени кубик взвешивался, и одновременно измерялась радиохимическим путем концентрация активного раствора. Таким образом получались кривые кинетики впитывания жидкости и кривые кинетики уменьшения активности раствора. Для последней цели испытуемый раствор отбирался микропипеткой всегда в одном и том же объеме

Таблица 1

Число циклов	0	50	100	200
Возраст образца в мес.	1	2,5	4	7
Предел прочности при сжатии в $\text{кг}/\text{см}^2$	440	720	970	1120

Число циклов замораж.	Возраст образцов в мес.	Объемн. пористость $\frac{\Delta V}{V} \cdot 100\%$	Время насыщения водой в сутках	Уменьшение активности в %		
				полное (до предела)	соотв. объемн. пористости	соотв. микропорист. в % от полн. уменьш.
0	1	26,5	2—2,5	13,5	10	26
50	2,5	20	2	10,5	7	33
100	4	6	1,5—2	6	3	50
200	7	5	3,5—4	21	2,5	88

и поверхности пор вызывалось преобладанием продолжающихся в образцах процессов твердения (гидролизом и гидратацией составляющих цемент минералов) над процессами разрушения, что находит подтверждение также и в изменении механической прочности этих образцов, которая, как показывают данные табл. 1, возрастает вплоть до 200 циклов.

В процессе замораживания и оттаивания образцов также сохраняется соответствие между изменением объемной пористости ($\Delta V/V$) и изменением поверхности этих пор, определяемым по поглощению изотопа (см. табл. 2). По адсорбции изотопов можно судить об изменении поверхности не только пор, освобожденных от воды при высушивании образца и в этом смысле относимых к макропорам, но и микропор, при установленном режиме сушки остающихся заполненными водой и поэтому не учитываемых капиллярным впитыванием. Между тем, поверхность микропор должна подвергаться наиболее сильному воздействию воды при ее отвердевании и, следовательно, является местом зарождения и развития новых очагов разрушения. Действительно, доля падения активности раствора, вызываемая адсорбцией изотопов на поверхности микропор, как показывают данные последней колонки табл. 2, непрерывно возрастает с увеличением числа циклов замораживания при уменьшении суммарного падения активности.

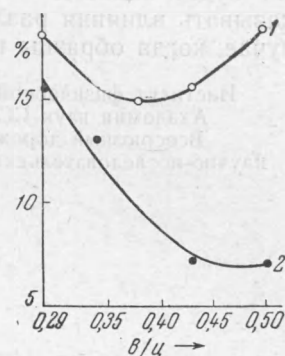


Рис. 3. Зависимость капиллярного впитывания и падения активности для растворных образцов от в/ц. 1 — впитывание $\Delta V/V$; 2 — активность $\Delta I/I_0$.

Из изложенного вытекает, что в пределах изученных циклов замораживания макропористость уменьшается, вследствие чего образцы наращивают прочность, а микропористость, не изменяясь до 100 циклов, начинает весьма быстро расти после 200 циклов.

Изменение относительного количества воды затворения сильно влияет на величину и характер пористости цементного камня и строительного раствора. С целью выяснения возможностей применения радиохимического метода для сравнительных определений величины и характера пористости были изготовлены растворные образцы (1:3) на вольском песке при различных значениях водоцементного фактора: от в/ц = 0,29 до в/ц = 0,50 (цемент из низкоалюминатного клинкера, условная удельная поверхность 4000 см²/г, гипс 3%, размер образцов 3 × 3 × 3 см). Пористость этих образцов исследовалась двумя методами: по количеству поглощенной воды при капиллярном впитывании (весовым путем) и по поглощению изотопа стронция из активного раствора радиохимическим методом. Продолжительность впитывания воды и поглощения иона стронция из раствора составляла 1 сутки. На рис. 3 представлены результаты опытов. Приведенные данные показывают, что общий объем пор вначале уменьшает-

ся с возрастанием значения v/c до $v/c = 0,40$ и возрастает при дальнейшем увеличении v/c (кривая 1).

Относительное падение активности стандартного раствора, измеренное за то же время, соответствующее почти полному заполнению крупных пор жидкостью, также показывает резкие различия в структуре образцов, приготовленных при различных значениях v/c . При этом наблюдается отчетливое уменьшение скорости адсорбционного поглощения изотопа по мере роста v/c . Последнее обстоятельство, очевидно, указывает на уменьшение общей поверхности крупных пор в структуре образцов с повышенным водоцементным отношением (кривая 2).

Представлялось интересным изучить, как изменяется характер поглощения активного изотопа из раствора, если оно происходит в образце, предварительно пропитанном чистой водой. Изучение скорости поглощения изотопа стронция водонасыщенными образцами показало, что характер падения концентрации активного раствора таков же, как для высушенных образцов. Вследствие этого отпадает необходимость в предварительном высушивании образцов, что позволяет значительно упростить методику работы; кроме того, в этих условиях скорость процесса адсорбции будет зависеть только от скорости диффузии и на нее не будут оказывать влияния различные посторонние факторы, действующие в том случае, когда образцы подвергаются сушке.

Институт физической химии
Академии наук СССР и
Всесоюзный дорожный
научно-исследовательский институт

Поступило
19 XII 1953