

Р. А. Бурханова, Т. К. Акчурин, И. В. Стефаненко, О. В. Душко

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ПОРИСТОСТИ
ЖАРОСТОЙКИХ БЕТОНОВ УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫМ МЕТОДОМ
КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ**

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: burkhanov@inbox.ru

В статье рассмотрен разработанный авторами метод оценки распределения пор по их размерам, заключающийся в получении изотермы десорбции материала, предварительно полностью насыщенного жидким сорбатом, который заполняет все поры материала. При этом полное насыщение достигается не в процессе капиллярной конденсации, а насыщением материала при вакуумировании.

Ключевые слова: жаростойкий бетон, структура, нагрев, пористость, капиллярная конденсация, вакуумирование

R. A. Burkhanova, T. K. Akchurin, I. V. Stefanenko, O. V. Dushko

**DETERMINATION OF INTEGRAL AND DIFFERENTIAL POROSITY
OF HEAT-RESISTANT CONCRETE BY IMPROVED
CAPILLARY CONDENSATION METHOD**

Volgograd State Technical University

The article discusses the method developed by the authors for assessing the distribution of pores by their sizes, which consists in obtaining a desorption isotherm of a material that is previously completely saturated with liquid sorbate, which fills all the pores of the material. In this case, complete saturation is achieved not in the process of capillary condensation, but by saturation of the material during vacuuming.

Keywords: heat-resistant concrete, structure, heating, porosity, capillary condensation, vacuuming

Введение

Метод капиллярной конденсации, основанный на использовании уравнения Томпсона-Кельвина, позволяет надежно определять объемы мелких пор, так как верхний предел ограничен трудностью заполнения сорбатом под радиусом более 10^{-7} м в процессе адсорбции [1; 2].

Однако, авторами установлено, что для жаростойких бетонов, имеющих большое количество пор радиусом более 10^{-7} м, при температуре 20 °С и атмосферном давлении при максимальном сорбционном поглощении адсорбатом заполняется только 25–60 % общего объема пор (таблица).

Максимальная сорбция паров воды бетоном в процессе капиллярной конденсации (a_1), после вакуумирования (a_2) и пористость бетона (Π)

Вид бетона	a_1 , %	a_2 , %	Π , %
Жаростойкий на портландцементе	10,03	24,00	26,30
Жаростойкий на глиноземистом цементе	12,56	24,89	24,90
Жаростойкий на жидком стекле	7,03	27,20	30,30
Обычный на гранитном заполнителе	11,92	14,68	16,20

Причем, с повышением температуры нагрева бетона, вызывающего возрастание в материале объемов пор радиусом более 10^{-7} м, разница между максимальной сорбцией паров воды в процессе капиллярной конденсации и после насыщения водой при вакуумировании бетона возрастает. Следовательно, при использовании метода капиллярной конденсации может быть исследован только небольшой объем мелких пор радиусом менее 10^{-7} м.

Методика проведения исследований

Исследование пористой структуры жаростойких бетонов проводили усовершенствованным методом капиллярной конденсации, который позволяет определять практически объем всего порового пространства в бетоне.

Разработанный авторами метод оценки распределения пор по их размерам заключается в получении изотермы десорбции материала, предварительно полностью насыщенного жидким сорбатом, который заполняет все поры материала. При этом термин «десорбция» здесь применен условно, так как полное насыщение достигается не в процессе капиллярной конденсации, а насыщением материала при вакуумировании ($1 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.). Это позволяет вести анализ кривой «десорбции» от полного насыщения, что трудно получить обычным экспериментальным путем при капиллярной конденсации. Интерполяция в данном диапазоне относительного давления осуществляется в более крупном масштабе по $P/P_s = 0,98 - 1,0$ (где P_s – давление насыщенного пара при данной температуре) (рис. 1).

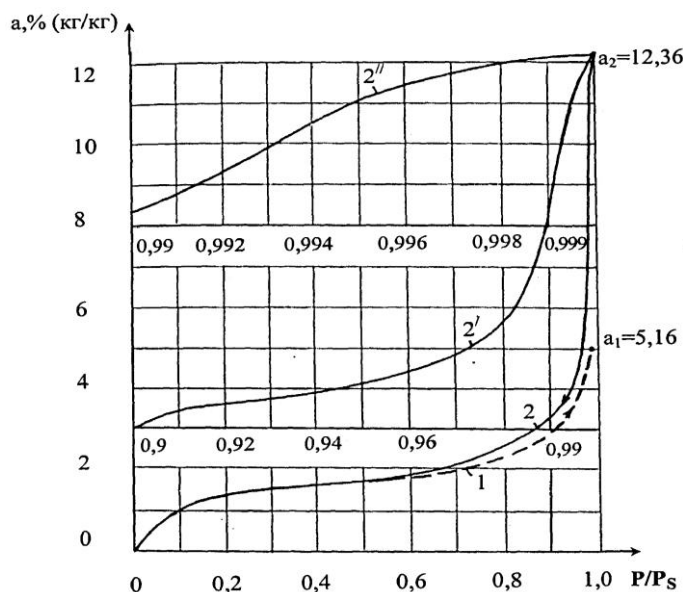


Рис. 1. Кривые сорбционного увлажнения жаростойкого бетона на портландцементе: 1 – изотерма адсорбции; 2 – условная изотерма десорбции от полного насыщения; a_1 – максимальное сорбционное насыщение в естественных условиях; a_2 – полное насыщение при вакуумировании; 2' – в диапазоне относительной влажности 0,9–1,0; 2'' – в диапазоне 0,99–1,0

Справедливость применения уравнения Кельвина при относительной влажности около 100 % показана прямыми опытами [2]. Сопоставление расчетов, проведенных по известной методике, охватывающей диапазон пор лишь

до 10^{-7} м, и по усовершенствованной показало, что данный способ позволяет получить не только более полную информацию о пористой структуре материала в широком диапазоне размеров пор и капилляров, но и существенно

уточнить ее в диапазоне до 10^{-7} м (рис. 2). Если в таблице к значениям a_2 прибавить объем пор

воздухововлечения (2–3 %), то будет получен общий объем пор в бетоне.

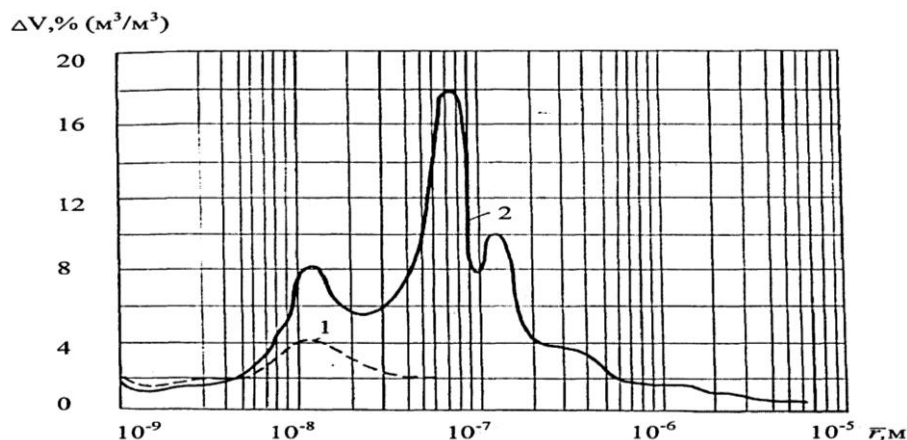


Рис. 2. Распределение объемов пор (ΔV) в зависимости от их радиуса ($\bar{r}$) в жаростойком бетоне на портландцементе: 1 – по известной методике; 2 – по усовершенствованной методике

Последующий расчет распределения пор по размерам из кривых «десорбции» от полного насыщения пор водой под вакуумом вели по уравнению Кельвина:

$$r_k = \frac{2V\gamma}{RT \ln P_s / p}, \quad (1)$$

где γ , V – поверхностное натяжение и молярный объем адсорбата в жидком состоянии.

В уравнении (2) при расчете радиуса пор по Кельвину r_k не учитывается адсорбционный слой t , остающийся на стенках пор в результате десорбции при изменении относительной влажности. Действительная величина

$$r_p = r_k + t, \quad (2)$$

Значение t определяли из уравнения Хелси [1]:

$$t = \sigma \left(\frac{K}{\ln P / P_s} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

где $k = \ln P_m / P_s$, а P_m / P_s – относительное давление, соответствующее a_m .

Среднюю толщину одного слоя адсорбированных молекул принимали равной диаметру молекулы воды, хотя она определяется упаковкой молекул на поверхности материала и может быть различной. Определение объема пор (ΔV_p) с радиусом r_p вели по уравнению [1; 4]:

$$\Delta V_p = \Delta V_k \left(\frac{r_p}{r_k} \right)^2, \quad (4)$$

в котором $\Delta V_k = \Delta V - \Delta V_f$, ΔV_f –

в уравнении (5) ΔV – полный объем влаги, десорбированной при изменении P/P_s , а ΔV_f –

объем влаги, соответствующий уменьшению толщины адсорбированного слоя (Δt). Согласно [1]:

$$\Delta V_f = \Delta t \sum (\Delta S_p) \cdot \gamma_0 \cdot 10^{-7}, \quad (6)$$

где $\sum (\Delta S_p)$ – площадь пор, имеющих радиус $r_p \geq r_p$, γ_0 – объемная масса бетона; ΔS_p – площадь пор, соответствующая объему ΔV_p . Значение ΔS_p определяли по уравнению:

$$\Delta S_p = 2 \frac{\Delta V_p}{r_p \cdot \gamma_0} \cdot 10^{-7}, \quad (7)$$

Для расчета распределения объемов ΔV и площади ΔS пор по размерам r_p в ИАиС ВолгГТУ разработаны программы для ЭВМ [3].

Результаты исследований и их обсуждение

Качественный вывод об изменении дифференциальной пористости бетонов при нагреве получен из данных по изменению их удельной поверхности (S). Установленное авторами уменьшение свидетельствует об огрублении структуры бетона и наблюдается не только при нагреве бетона до высоких температур, но и в процессе его тепловлажностной обработки.

Нагрев бетонов при высоких температурах приводит к значительному изменению их структуры. Происходит перераспределение объемов пор по их размерам, что приводит к изменению соотношения между количеством тонких и более крупных пор, наблюдается изменение общего объема пор. Условный средний радиус пор $r = \frac{2V}{S}$ (где V и S – соответ-

венно объем пор и удельная поверхность) с повышением температуры нагрева жаростойких бетонов на портландцементе и жидком стекле возрастает. Наибольшие изменения пористой структуры происходят в жаростойком бетоне на жидком стекле после его нагрева при температуре 800 °С.

Распределение всех объемов и площади поверхности пор в жаростойком бетоне на портландцементе приведено на рис. 3. Наибольший объем (рис. 4) приходится на три группы пор: радиусом $4,0 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-8}$ м; $5 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$ м и $10^{-7} - 2 \cdot 10^{-7}$ м. Наиболее значительные изменения в пористой структуре происходят после его нагрева при температуре 800 °С. Почти полностью сокращается объем микропор, резко возрастает

верхний предел переходных пор и объем макропор. Площадь поверхности пор при нагреве до 300 °С, в основном, определяется порами радиусом $2 \cdot 10^{-9}$ м и 10^{-8} , и после нагрева при 800 °С – порами радиусом $5 \cdot 10^{-8}$ м и 10^{-7} м. При этом значительного изменения общей пористости бетона не происходит.

В жаростойком бетоне на жидком стекле при нагреве также происходит значительное перераспределение объемов пор по их размерам (рис. 5), а в целом, он обладает более крупнопористой структурой по сравнению с бетоном на портландцементе. Нагрев при температуре 800 °С приводит к значительному увеличению макро- и крупных пор, объем переходных пор резко уменьшается, а объем микропор резко сокращается.

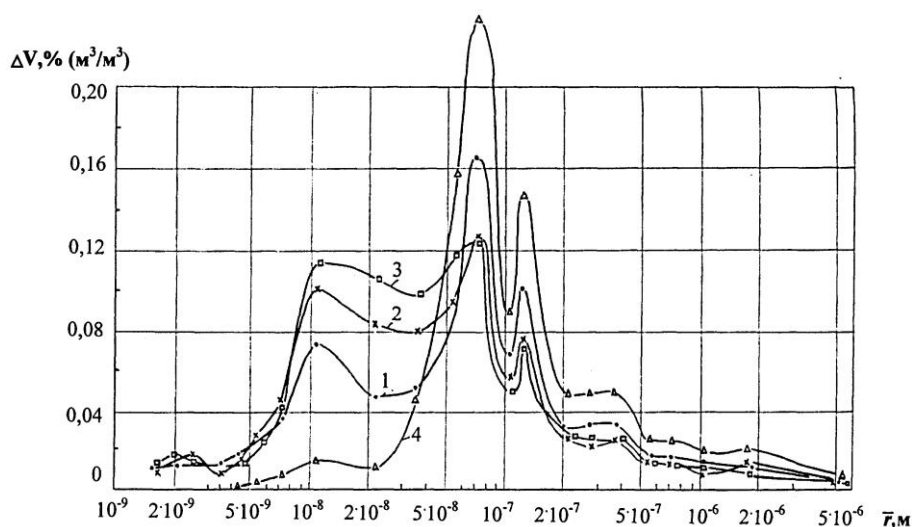


Рис. 3. Распределение объемов пор ΔV_p в жаростойком бетоне на портландцементе в зависимости от их радиуса $\bar{r}$ и температуры нагрева бетона

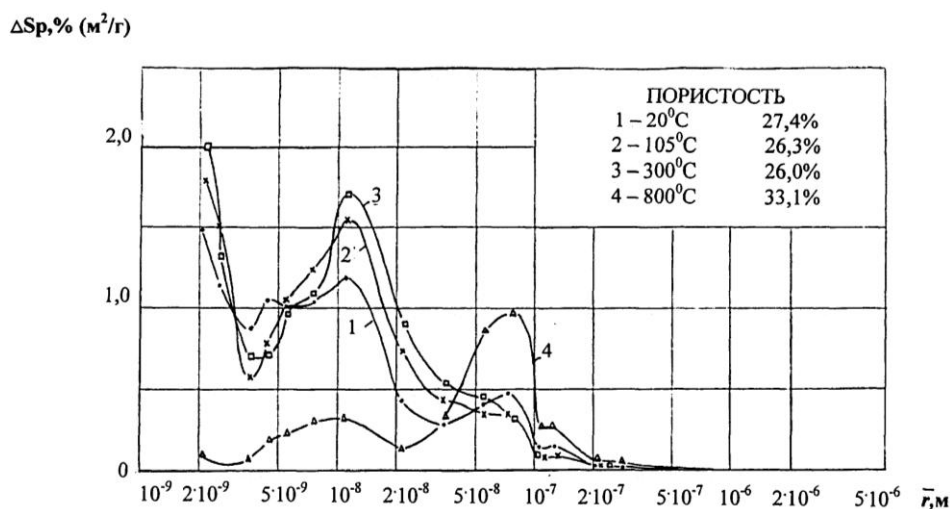


Рис. 4. Распределение площади поверхности пор ΔS_p в жаростойком бетоне на портландцементе в зависимости от их радиуса $\bar{r}$ и температуры нагрева бетона

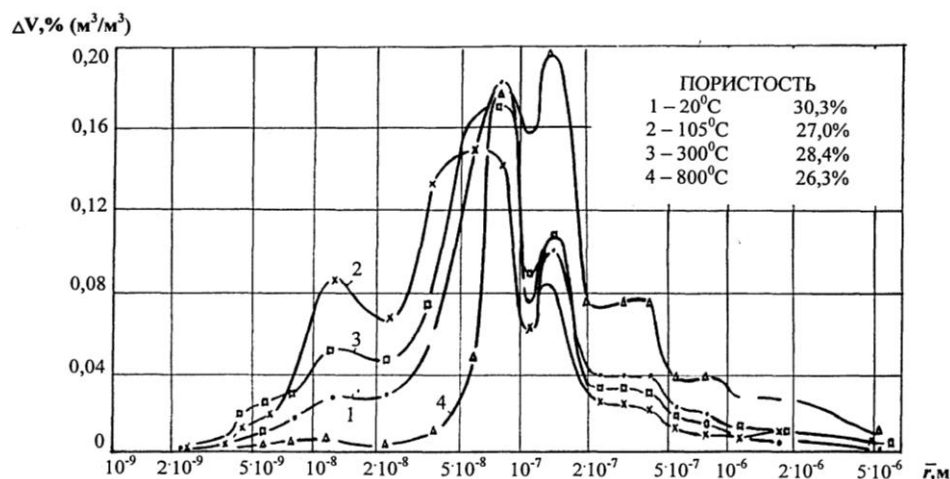


Рис. 5. Распределение объемов пор ΔV_p в жаростойком бетоне на жидком стекле в зависимости от их радиуса $\bar{r}$ и температуры нагрева бетона

Значительное влияние на распределение пор по радиусу у жаростойких бетонов оказывает шамот, общая пористость которого колеблется в пределах 14–17,5 %. Наибольший объем пор в шамоте составляют поры радиусом $2 \cdot 10^{-8}$ м и $2 \cdot 10^{-7}$ м (рис. 6).

Жаростойкий бетон на глиноземистом цементе отличается от других видов жаростойких бетонов крупной поровой структурой. В ненагрываемом бетоне, а также после нагрева при температурах 105, 300 и 800 °С объем пор радиусом менее 10^{-7} м составляет от 25,7 до 36,0 % (рис. 7, кривые 4–7).

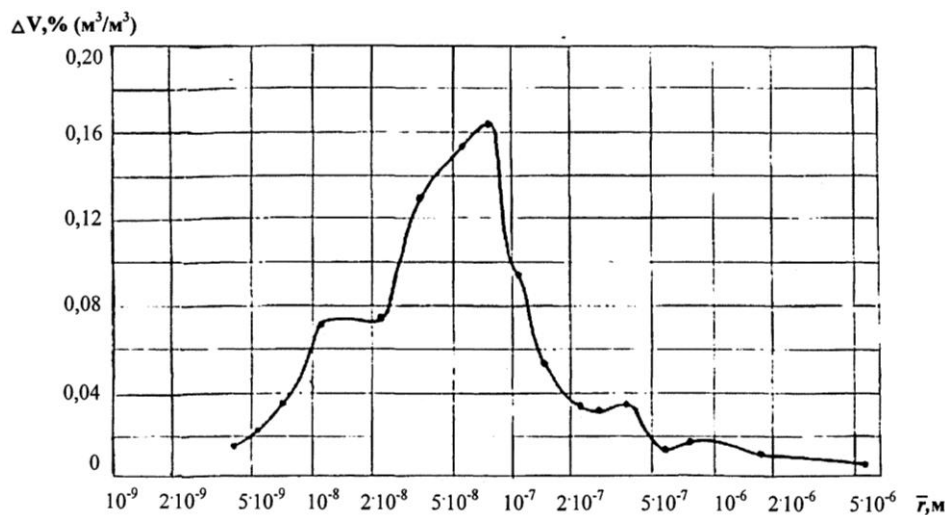


Рис. 6. Структурная кривая распределения объемов пор ΔV_p по их размерам $\bar{r}$ в шамоте. Общая пористость 17,4 %

Остальной объем занимают поры радиусом более 10^{-7} м, что примерно соответствует распределению пор в шамоте. По сравнению с этим видом бетона, структура обычного бетона, является мелкопористой. В температурном интервале 20–800 °С общая пористость обыч-

ного бетона наименьшая и с учетом пор воздуховлечения колеблется в пределах от 16,2 до 19,1 % в зависимости от температуры нагрева бетона. При этом объем пор радиусом до 10^{-7} м составляет до 72 % от общего объема пор (рис. 7, кривые 1–3).

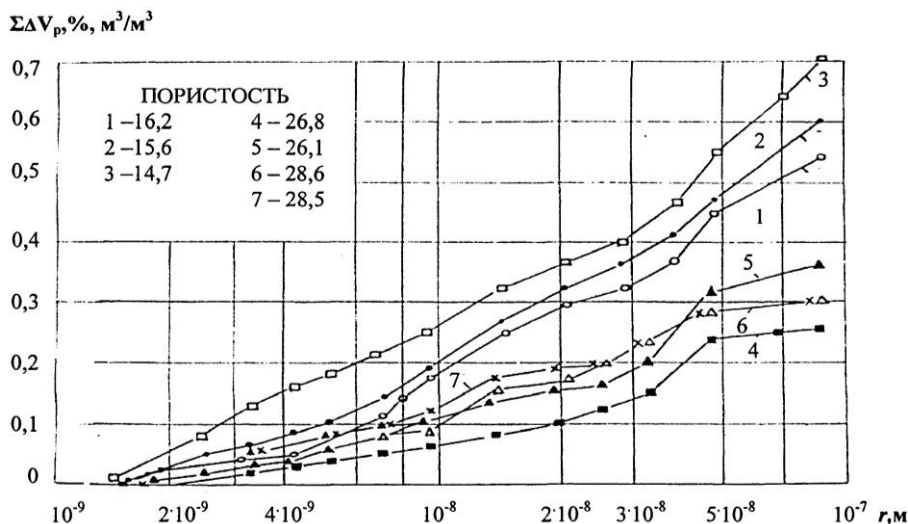


Рис. 7. Влияние температуры на распределение пор в обычном (1, 2, 3) и жаростойком бетоне на глиноземистом цементе (4, 5, 6, 7); 1, 4 – 20 °C; 2, 5 – 105 °C; 3, 6 – 300 °C; 7 – 800 °C

Обычный и жаростойкий бетон на портландцементе являются материалами с тонкой поровой структурой [5]. По этой причине гидродинамическое сопротивление структуры бетонов на портландцементе перемещению влаги в виде жидкости и пара при нагреве выше, чем бетонов на глиноземистом цементе и жидком стекле.

Выводы

1. Сопоставление расчетов, проведенных по известной методике, охватывающей диапазон пор лишь до 10^{-7} м, и по усовершенствованной показало, что разработанный авторами метод позволяет получить не только более полную информацию о пористой структуре материала в широком диапазоне размеров пор и капилляров, но и существенно уточнить ее в диапазоне до 10^{-7} м.

2. Полученные данные по изменению структурной пористости жаростойких бетонов имеют большое практическое значение, особенно на этапе вывода теплотехнических сооружений, выполненных из жаростойкого бетона на рабочий режим, когда из бетона в процессе сушки и первого разогрева удаляется влага различной

формы связи с материалом. Например, для жаростойких бетонов на глиноземистом цементе и жидком стекле, отличающихся от бетонов на портландцементе крупнопористым строением и более высокой газопроницаемостью, допустимы более высокие скорости нагрева и охлаждения бетона.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 407 с.
2. Дубинин, М. М. Адсорбция и пористость / М. М. Дубинин. – М.: Воен. Краснознам. акад. хим. защиты, 1976. – 360 с.
3. Бурханова, Р. А. Модифицированные жаростойкие бетоны с использованием шлаковых заполнителей / Р. А. Бурханова, Т. К. Акчуринов, В. В. Вовко // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2020. – Вып. 3 (80). – С. 54–63.
4. Краюхин, В. И. Жаростойкие бетоны. Составы. Эксплуатация. Восстановление основных свойств после длительной эксплуатации / В. И. Краюхин. – Саратов: Саратов. гос. технический ун-т, 2014. – 346 с.
5. Леонович, С. Н. Прочность, трещиностойкость и долговечность конструкционного бетона при температурных и влажностных воздействиях / С. Н. Леонович, Ю. В. Зайцев, В. В. Доркин, Д. А. Литвиновский. – М.: НИЦ ИНФРА-М, 2019. – 258 с.