

ВПЛИВ ВАКУУМУВАННЯ ВИРОБІВ НА ІНТЕНСИВНІСТЬ ПРОСОЧЕННЯ БЕТОНУ РОЗПЛАВОМ СІРКИ

© Мовчан М.І., 2005

Наведено результати досліджень просочення бетону розплавом сірки під вакуумом і після попереднього вакуумування зразків. Встановлено залежність вмісту сірки в бетоні, глибини та швидкості просочення виробів від тиску в камері й величини попереднього вакуумування при просоченні.

The article presents the test results of the saturation of concrete with liquid sulphur under vacuum and after previous vacuuming of samples. The results indicated the dependence of sulphur content in concrete, depth and rate of saturation based on the pressure in the test chamber and the value of the previous vacuumization.

Актуальність проблеми. Просочення бетону розплавом сірки сприяє поліпшенню його фізико-механічних та експлуатаційних властивостей [1–3]. Заповнення порового простору матриці сіркою підвищує щільність і зменшує водопоглинання бетону. Зростає морозостійкість такого бетону і стійкість його до дії агресивних середовищ.

В загальному випадку просочення виконують, зануривши попередньо висушений і прогрітий виріб у розплав сірки. Розплавлена сірка проникає в поровий простір бетону переважно під дією капілярних сил. Тривалість обробки виробів коливається від 0,5 до 20 і більше годин залежно від структури бетону, розмірів виробу та необхідної глибини просочення. Повне просочення масивних виробів із щільного бетону без застосування спеціальних технологічних прийомів практично неможливе.

Від глибини й повноти просочення матриці значно залежать фізико-механічні та експлуатаційні властивості просоченого матеріалу. Результати досліджень бетонополімерів [4–6] показують, що, за однакових інших умов, збільшення вмісту кольматувальної речовини та глибини її проникання зростає міцність і довговічність, поліпшуються інші властивості просоченого матеріалу.

Інтенсифікація просочення дасть змогу скоротити загальну тривалість обробки виробів або, при тому самому часі просочення, одержати продукцію вищої якості.

Аналіз останніх досліджень. Просочення пористого тіла розпочинається зі взаємодії рідкої та твердої фаз. Змочування рідиною поверхні матеріалу є необхідною умовою капілярного просочення. Рух рідини в капілярах при атмосферному тиску підпорядковується закону Пуазейля:

$$Q = \frac{\pi \Delta P r^4}{8 \eta l} \tau, \quad (1)$$

де Q – об'єм рідини, яка пройшла через капіляр, м^3 ; ΔP – перепад тиску на кінцях капіляра, Па; r – радіус капіляра, м; η – в'язкість рідини, Па·с; l – довжина капіляра, просоченого рідиною, м; τ – тривалість просочення, с.

Перепад тиску визначається різницею капілярного та гідростатичного тиску:

$$\Delta P = P_k - \rho g l \sin \alpha, \quad (2)$$

де P_k – капілярний тиск, Па; ρ – густина розплаву, $\text{кг}/\text{м}^3$; g – прискорення вільного падіння, $\text{м}/\text{с}^2$; α – кут нахилу капіляра до горизонтальної площини, рад.

При цьому

$$P_k = \frac{2\sigma\cos\theta}{r}, \quad (3)$$

де σ – поверхневий натяг рідини, Н/м²; θ – кут змочування, рад.

Використовуючи рівняння (1–3), кінетику капілярного просочення можна описати так:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r^2}{8\eta l} \left(\frac{2\sigma\cos\theta}{r} - \rho g l \sin\alpha \right). \quad (4)$$

Залежність (4) справедлива для моделі пористого тіла, яке являє собою сукупність наскрізних капілярів однакового радіуса. Однак вона дає змогу оцінити вплив основних чинників на швидкість просочення анізотропного матеріалу, яким є бетон.

Фізико-хімічні характеристики рідини, яку використовують для просочення, – в'язкість, поверхневий натяг і кут змочування – безпосередньо визначають швидкість її руху по капілярах пористого тіла. Зменшення в'язкості й збільшення поверхневого натягу сприяють просоченню. Змочування поверхні – необхідна умова капілярного просочення. Система “рідина – тверде тіло” має бути ліофільною, тобто $\theta < 90^\circ$. Зменшення кута змочування призводить до збільшення капілярного тиску і сприяє підвищенню швидкості просочення.

З рівняння (4) видно, що швидкість просочення залежить від розмірів пор і капілярів. Зі збільшенням радіуса капіляра просочення пришвидшується. Крім того, в бетоні капіляри розрізняються не тільки розмірами, але й формою, взаємним розміщенням, способом сполучення між собою та відкритою поверхнею.

Дослідження [4, 6] свідчать, що швидкість, глибина й повнота просочення значно залежить від структури бетону. Доведено, що ефективність просочення визначається не загальною, а тільки активною пористістю, тобто сукупністю пор і капілярів, які здатні заповнюватися рідиною для просочення.

Отже, змінюючи структуру бетону при виготовленні виробу підбиранням оптимального складу суміші, зміною водоцементного відношення й введенням спеціальних добавок, можна керувати подальшим процесом просочення. Але цей шлях пов'язаний з технологічними ускладненнями одержання бетону з необхідною й контрольованою структурою порового простору. Крім того, збільшення радіуса капілярів призводить до збільшення пористості бетону, що, в остаточному результаті, зменшує ефективність використання матеріалів.

Найвищу ефективність заповнення мають наскрізні капіляри та пори. Але бетон містить тупикові та квазитупикові пори й капіляри, особливістю яких є защемлення повітря при просоченні. При переміщенні рідини тиск повітря, яке міститься в таких капілярах, зростає й перешкоджає перебігу процесу. Повітря виходить по великих капілярах і порах, капілярний тиск в яких значно нижчий від середнього. Просочення виробу, що повністю занурений в рідину, також подібне до просочення тупикових пор та капілярів.

У [7] показано, що швидкість просочення тупикових капілярів, як і наскрізних, залежить від перепаду тиску ΔP . Наведено рівняння, які описують кінетику просочення в тупиковому капілярі довжиною l_0 за умови виконання закону Пуазейля. У такому разі рівняння, що описує швидкість просочення для вертикального тупикового капіляра, набуде вигляду

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r^2}{8\eta l} \left(P_k + P_n - P_0 \frac{l_0}{l_0 - l} \right), \quad (5)$$

де P_n – зовнішній тиск на рідину, Па; P_0 – залишковий тиск пароповітряної суміші в капілярі, Па.

Враховуючи обмежені розміри тупикових капілярів, значення гідростатичного тиску в рівнянні (5) не враховано.

Використовуючи рівняння (5), розглянемо можливі випадки просочення капілярно-пористого тіла, яке має тупикові та квазитупикові капіляри й капіляри. Якщо просочення відбувається при атмосферному тиску, тобто, $P_n = P_0 = P_a$ (P_a – атмосферний тиск), то на початковому етапі при $l=0$ швидкість руху рідини буде максимальною. Визначальним буде капілярний тиск P_k . Під час

переміщення фронту просочення тиск заземленого повітря буде зростати і швидкість просочення зменшуватися. При досягненні критичного підняття рідини в капілярі l_k , коли $P_k + P_H = P_o \frac{l_o}{l_o - 1}$, просочення припиняється.

При підвищеному тиску в камері для просочення, тобто $P_H > P_a$ і $P_o = P_a$, швидкість просочення зростає, збільшується і максимальне насичення рідиною матриці. Але у [4] показано, що додатковий зовнішній тиск малоефективний при просоченні звичайного важкого бетону, тому що капілярний тиск досягає 15 МПа й більше, а це значно перевищує тиск, який можна створити в промислових камерах для просочення. Роль зовнішнього тиску зростає при обробленні бетонів із крупними порами й при використанні в'язких композицій для просочення.

Аналіз рівняння (5) показує, що просочення при пониженому тиску, тобто $P_H < P_a$ і $P_o = P_a$, має призвести до зменшення швидкості просочення й максимального насичення рідиною капілярів порівняно з просоченням за атмосферному тиску. Але експериментальні дані [8–10] показали збільшення швидкості просочення. Це можна пояснити тим, що в реальному полікапілярному матеріалі, який має пори замкнутого й наскрізного типів, зменшення тиску в камері сприяє витискуванню повітря через більші пори, що в результаті приводить до деякого підвищення швидкості просочення бетону.

Найбільший вплив на просочення чинить попереднє вакуумування виробів перед зануренням в рідину для просочення. Чим менший залишковий тиск в капілярі, тим вища швидкість руху рідини. Якщо $P \rightarrow 0$, просочення тупикового капіляра аналогічне просоченню наскрізного. Численні експерименти з просочення бетонів мономерами підтверджують високу ефективність попереднього вакуумування.

Поєднання попереднього вакуумування з просоченням під додатковим зовнішнім тиском дасть змогу не тільки значно скоротити тривалість обробки виробів, але й максимально реалізувати можливості просочення як способу підвищення фізико-механічних характеристик матеріалу.

Мета роботи. Вивчення впливу вакуумування на інтенсивність просочення бетону розплавом сірки.

Методика досліджень. На першому етапі досліджували вплив величини вакууму в камері під час просочення. Зразки занурювали в розплав і в камері створювали розрідження величиною (P_v), яке підтримували упродовж всього просочення. На другому, вивчаючи вплив попереднього вакуумування, зразки спочатку витримували в камері зі зниженим тиском (P_o), а після занурення в розплав тиск в камері зрівнювали з атмосферним.

Кінетику просочення вивчали на зразках з розмірами 7,07x7,07x7,07 см. Після виготовлення їх зберігали 28 діб в нормальних тепловологісних умовах. Перед просоченням зразки висушували при температурі 150 ± 5 °С до постійної маси. В розплав сірки їх занурювали попередньо прогрітими до температури розплаву. Просочення здійснювали при температурі 150 ± 3 °С.

Для вивчення загальних закономірностей просочення бетону розплавом сірки використано кількісні характеристики будови конгломератів: об'ємну концентрацію цементного тіста (C), яка визначає макроструктуру бетону, та істинне цементно-водне відношення (C/V_i), яке впливає на мікроструктуру цементного каменю [11]. Третім чинником, що характеризує склад бетонної суміші, прийнято співвідношення за масою між піском і щебенем (g). Для узагальнення результатів досліджень було використано бетонні зразки різних складів, які охоплюють всю зону існування цементних систем: об'ємну концентрацію цементного тіста змінювали від 0,2 до 1, істинне цементно-водне відношення – від 2,2 до 4, а співвідношення між піском і щебенем – від 0,3 до 0,6.

Для оцінки проникнення розплаву сірки в поровий простір бетону залежно від тиску в камері або величини попереднього вакуумування бетону прийняли: вміст сірки в зразку (ΔS , % до маси висушеного зразка) за час просочення (τ , год.), глибина просочення (h , 10^{-3} м), швидкість просочення (V , 10^{-3} м/год) і вміст сірки в просоченій частині бетону (ΔS_6 , % до об'єму).

Просочення зразків розплавом сірки здійснювали в лабораторній установці, яка складалася з камери просочення, вакуумного обладнання й контрольно-вимірювальної апаратури. Основу установки становила термовакуумна шафа з електричним підігрівом, обладнана пристроєм автоматичного підтримання заданої температури розплаву. Для забезпечення можливості вакуумування бетону перед зануренням зразків у розплав у шафі був змонтований додатковий пристрій, що давав змогу переміщати зразки в загерметизованій камері. Схема установки наведена на рис. 1.

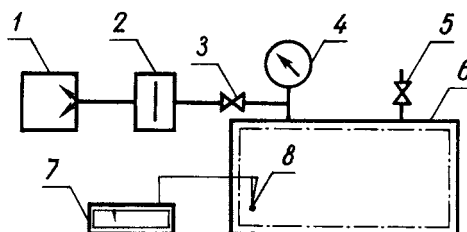


Рис. 1. Схема установки для просочення зразків розплавом сірки: 1 – вакуумний насос; 2 – уловлювач парів сірки; 3 – кран; 4 – вакуумметр; 5 – клапан для розгерметизації камери; 6 – камера для просочення; 7 – регулювальний мілівольтметр; 8 – термопара

Для досягнення поставленої мети був використаний ротатбельний центральний композиційний план, який дає можливість одержати математичну модель залежності досліджуваного параметра від факторів, які варіюються, у вигляді полінома другого порядку. Умови лабораторних досліджень наведено в таблиці. Обчислення коефіцієнтів рівняння регресії, їхній статистичний аналіз і перевірку адекватності одержаних моделей виконували, враховуючи рекомендації щодо застосування методів математичного планування експериментів у технології бетону [12].

Інтервали і рівні варіювання факторів

Фактори		Інтервал варіювання	Рівні варіювання				
Натуральний вигляд	Кодований вигляд		-2	-1	0	+1	+2
C	X ₁	0,05	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
Ц/В _i	X ₂	0,45	2,20	2,65	3,10	3,55	4,00
г	X ₃	0,075	0,300	0,375	0,450	0,525	0,600
P _в або P _о	X ₄	0,015	0,030	0,045	0,060	0,075	0,090
lgτ	X ₅	0,3	-0,6	-0,3	0	0,3	0,6

Результати досліджень. Після обробки результатів експериментів одержали математичні моделі, які описують просочення бетону залежно від тиску в камері (P_в):

$$\Delta S = 5,42 - 0,84 \frac{Ц/В_i - 3,1}{0,45} + 1,07 \frac{\lg \tau}{0,3}, \quad (6)$$

$$h = 8,44 - 0,53 \frac{C - 0,3}{0,05} - 0,53 \frac{Ц/В_i - 3,1}{0,45} + 2,53 \frac{\lg \tau}{0,3}, \quad (7)$$

$$V = 8,49 - 0,55 \frac{C - 0,3}{0,05} - 0,55 \frac{Ц/В_i - 3,1}{0,45} - 3,69 \frac{\lg \tau}{0,3} + 0,81 \left(\frac{\lg \tau}{0,3} \right)^2, \quad (8)$$

$$\Delta S_6 = 10,31 + 0,41 \frac{C - 0,3}{0,05} - 0,94 \frac{Ц/В_i - 3,1}{0,45}. \quad (9)$$

Статистичний аналіз показав, що коефіцієнти біля членів рівняння, які містять фактор X_4 , незначні, тобто зміна вихідних параметрів при варіюванні цього фактора в межах від -2 до $+2$ дорівнює похибці експерименту. Отже, створення розрідження в камері при просоченні виробів розплавом сірки істотно не впливає на кінетику процесу.

Рівняння (6) показує, що вміст сірки в зразку залежить істотно від тривалості просочення та істинного цементно-водного відношення. Ц/В_і чинить вирішальний вплив на мікроструктуру, зокрема на об'єм і характер пор в цементному камені. Відомо, що зі збільшенням В/Ц в бетоні зростає відносний об'єм відкритих пор, доступних для проникання води та інших композицій. Отже, підтверджується положення, що ефективність просочення визначається не загальною й диференціальною пористістю, а тільки активною пористістю, яка представлена сукупністю пор та капілярів, доступних для проникання розплаву. Залежність між вмістом сірки в зразку й тривалістю просочення показана на рис. 2.

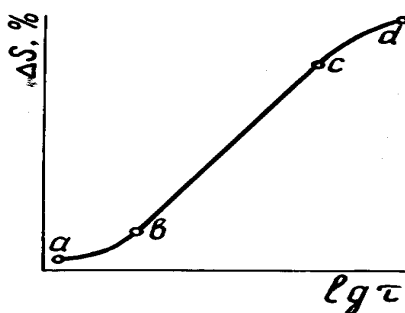


Рис. 2. Залежність між вмістом сірки в зразку й тривалістю просочення

Аналізуючи одержані результати, весь процес просочення можна розділити на три періоди. Відрізок ab (рис. 2) відповідає початковому періоду просочення, відрізок bc – основному періоду, а відрізок cd – завершальній стадії просочення. Точка c відповідає моменту проникання розплаву сірки по всьому перерізу зразка і в наступному періоді відбувається подальше заповнення порового простору за рахунок заповнення мікропор. Тому, для одержання бетонів високої щільності доцільно не обмежуватися тривалістю, яка забезпечує просочення виробу по всьому перерізу, а досягати максимально можливого для цих умов заповнення порового простору бетону.

На глибину просочення матриці, крім названих факторів, істотно впливає також і макро-структура цементного каменю. Аналіз формул (7,8) дає змогу стверджувати, що зі збільшенням вмісту цементного каменю в бетоні просочення сповільнюється. Це можна пояснити збільшенням мікропор в бетоні й особливостями процесу просочення. На початковій стадії просочення відбувається заповнення крупних пор та капілярів, з яких розплавлена сірка відсмоктується дрібнішими капілярами. Швидкість переміщення розплаву падає зі зменшенням радіуса капіляра, що приводить до сповільнення переміщення фронту сірки в поровому просторі бетону. У міру наповнення мікрокапілярів, доступних для проникнення сірки в цих умовах, швидкість просочення стабілізується.

З (4) видно, що вміст сірки в поровому просторі просоченої частини бетону залежить від об'ємної концентрації цементного тіста в бетоні й цементно-водного відношення. Очевидно, що зі збільшенням загальної пористості бетону буде зростати вміст сірки в його поровому просторі. Фактор часу не чинить істотного впливу на цей показник, тому що залежність (4) описує основний період просочення – відрізок bc (див. рис. 2).

Високу ефективність попереднього вакуумування ілюструють математичні моделі, які були одержані в результаті досліджень:

$$\Delta S = 6,28 - 1,07 \frac{C/V_i - 3,1}{0,45} - 0,69 \frac{P_0 - 0,06}{0,015} + 0,69 \frac{\lg \tau}{0,3}, \quad (10)$$

$$h = 11,01 - 0,59 \frac{C-0,3}{0,05} - 0,70 \frac{Ц/B_i - 3,1}{0,45} - 0,47 \frac{r-0,45}{0,075} - 1,53 \frac{P_o - 0,06}{0,015} + 2,03 \frac{\lg \tau}{0,3}, \quad (11)$$

$$V = 11,05 - 0,67 \frac{C-0,3}{0,05} - 0,74 \frac{Ц/B_i - 3,1}{0,45} - 0,57 \frac{r-0,45}{0,075} - 1,56 \frac{P_o - 0,06}{0,015} - 6,58 \frac{\lg \tau}{0,3} + 1,84 \left(\frac{\lg \tau}{0,3} \right)^2 + 0,47 \frac{(C-0,3)\lg \tau}{0,05 \cdot 0,3} + 0,59 \frac{(P_o - 0,06)\lg \tau}{0,015 \cdot 0,3}, \quad (12)$$

$$\Delta S_6 = 9,91 + 0,44 \frac{C-0,3}{0,05} - 1,10 \frac{Ц/B_i - 3,1}{0,45} - 0,25 \frac{P_o - 0,06}{0,015}. \quad (13)$$

Аналіз рівнянь (10)–(13) показує, що попереднє вакуумування бетону істотно впливає на просочення його розплавом сірки. Зменшення тиску в поровому просторі матеріалу приводить до підвищення швидкості просочення. Звільнення пор та капілярів від повітря сприяє ефективному насиченню бетону сіркою, особливо на початковій стадії просочення. В порах великого діаметра, які розміщені біля поверхні зразка і сполучені з поверхнею каналами достатньо великого перерізу, розплав сірки не відчуває опору при русі по них. Заповнюються такі пори практично миттєво. Крім того, атмосферний тиск, за якого відбувається просочення, відіграє роль додаткового щодо тиску в поровому просторі. Цим пояснюється такий інтенсивний приріст маси при просоченні зразків після попереднього вакуумування.

Висновки. Вакуумування виробів перед просоченням істотно підвищує швидкість проникання розплаву сірки в поровий простір бетону. Попереднє вакуумування до тиску 0,01 МПа дає змогу скоротити тривалість обробки дрібнорозмірних виробів у 15...20 разів порівняно з просоченням за атмосферного тиску.

Попереднє вакуумування бетону сприяє збільшенню ступеня заповнення порового простору матриці сіркою. Водночас зростає щільність просоченого бетону, зменшується його водопоглинання.

1. Орловский Ю.И., Манзий В.П. Исследование свойств бетонов, пропитанных расплавом серы // Изв. вузов. Стр-во и архит. – 1980. – № 1. – С. 78. 2. Серные бетоны и бетоны, пропитанные серой / В.В.Патуров, А.Н.Волгушев, Ю.И.Орловский. – М., 1985. 3. Астафьев В.И., Мовчан Н.И. Исследование возможности применения серы для упрочения бетонных изделий // Вестн. Львов. политехн. ин-та: Доклады и научные сообщения. – 1979. № 134. – Львов. – С. 83–85. 4. Баженов Ю.М. Бетонополимеры. – М., 1983. 5. Исследование бетонов с применением полимеров: Сб. научных трудов. – М., 1980. 6. Касимов И.К. Бетоны, модифицированные мономерами. – Ташкент, 1982. 7. Аксельруд Г.А., Альтишуллер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. – М., 1983. 8. Malhotra V.M. Development of sulfur-infiltrated high strength concrete // J. Amer. Concr. Inst. – 1975. – № 9. Proceedings. – 72. P. 466–473. 9. Thaulow N. Sulphur-impregnated concrete // SIC. Cem. and Concr. Res. – 1974. – 4. – № 2. – P. 269–277. 10. Применение серы для пропитки поровой структуры строительных материалов / Волгушев и др. // Бетон и железобетон. – 1976. – № 11. – С. 38–39. 11. Структурные характеристики бетонов / Ю.М. Баженов и др. // Бетон и железобетон. – 1972. – № 9. – С. 19–21. 12. Рекомендации по применению методов математического планирования эксперимента в технологии бетона. – М., 1982.