

ВОСТОЧНОУКРАИНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ВЛАДИМИРА ДАЛЯ
Кафедра городского строительства и хозяйства

МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА

На тему:

«Исследование изменения свойств бетона при использовании
модификаторов»

Студентки группы МБГ-16дм

Направления подготовки:

192 «Строительство и гражданская инженерия»

Специальности Городское строительство и хозяйство

Дегтярь И.Ю. _____

Руководитель: к.т.н., доц. Белошицкая Н.И. _____

Национальная шкала _____

Количество баллов _____

Оценка: ECTS _____

Северодонецк – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

РАЗДЕЛ 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.

1.1. Основные положения.

1.2. Предпосылки и возможности получения материалов на основе цемента с комплексом заданных свойств.

1.3. Особенности гидратационного твердения цементных бетонов при использовании добавок различной природы.

1.4. Способы повышения эффективности дисперсных добавок для улучшения характеристик материалов на минеральных вяжущих.

1.5. Проблемы применения нанодисперсных добавок в качестве основного компонента модификаторов цементного бетона.

Выводы по разделу 1.

РАЗДЕЛ 2. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

2.1. Методы исследования.

2.2. Характеристики исходных материалов.

2.3. Добавки.

Выводы по разделу 2.

РАЗДЕЛ 3. ЭФФЕКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК И ИХ КОМПЛЕКСОВ НА СВОЙСТВА ТЯЖЕЛОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ ПОРТЛАДЦЕМЕНТА.

3.1. Влияние модифицирующих добавок на свойства цементного теста и прочность цементного камня.

3.2. Влияние модифицирующих добавок на физико-механические свойства цементно-песчаного раствора.

3.3. Оптимизация состава тяжелого бетона на основе портландцемента с комплексами различных добавок.

3.4. Физико-химические исследования структуры и свойств модифицированных бетонов.

3.5. Исследование физико-технических свойств модифицированных бетонов.

Выводы по разделу 3.

ВЫВОДЫ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ВВЕДЕНИЕ

С интенсивным развитием многоэтажного строительства зданий сооружений с высотой более 50 м, а также строительством уникальных инженерных сооружений (мостов, эстакад и т.д.), испытывающих колоссальные статические и динамические нагрузки и находящихся зачастую в агрессивной окружающей среде и климатических условиях, основным строительным материалом всё так же остаётся тяжелый бетон и железобетон. Учитывая многократно возрастающие нагрузки на несущие конструкции каркаса сооружений, особенно конструкций нижних несущих ярусов, актуальным на сегодня остаётся направление исследований в строительном материаловедении повышение эффективности и качества бетона и железобетона. Выполнение поставленной задачи в настоящее время не представляется без использования эффективных модифицирующих добавок, которые обладают специфическим влиянием на свойства и структуру как бетонов так и бетонных смесей.

Актуальность темы

Учитывая назревшую тенденцию на рынке монолитного строительства и производства бетонов акцентировать внимание не на снижение расхода какого-либо компонента бетонной смеси, например портландцемента, а на получение высококачественных бетонов с высокой прочностью, долговечностью и другими высокими эксплуатационными характеристиками. Данному требованию могут отвечать бетоны с применением комплексных добавок, которые позволяют одновременно регулировать несколько свойств тяжелых бетонов.

За последние 25 лет в качестве высокоэффективных модифицирующих добавок находят суперпластификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов.

Применение добавок данного типа позволяют получать высококачественные бетонные смеси с хорошим пластифицирующим и водоредуцирующим эффектом, что приводит к снижению водоцементного

отношения в бетонах и, как следствие, капиллярной пористости. В то же время с начала объявления эпохи нанотехнологий и с развитием знаний в этой области, среди различных химических добавок в бетоны на первый план выходят комплексные добавки, содержащие зачастую активные/инертные наноразмерные компоненты, в том числе и многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). В связи с этим, получение комплексных добавок и составов бетонов с ними, включающие суперпластификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов и МУНТ, является актуальным с точки зрения перспективы получения разработок эффективных технологий модифицирования бетонов на основе портландцемента для получения высококачественных бетонов с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Цель магистерского исследования и задачи магистерского исследования

Целью магистерской работы является повышение водонепроницаемости и морозостойкости бетона за счет модификации цементного камня нанодисперсными модификаторами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- обоснование возможности повышения водонепроницаемости и морозостойкости бетона за счет модифицирования цементного камня комплексами нанодисперсных добавок;
- изучение реологических свойств и сроки схватывания цементных паст с использованием комплексов нанодисперсных добавок;
- установление зависимости прочностных свойств бетона от концентрации компонентов модифицирующих добавок;
- анализ влияния комплексов модифицирующих компонентов на структуру и фазовый состав цементного камня;
- анализ основных физико-технических свойств цементных бетонов модифицированных комплексами добавок.

Проанализировано повышение прочности, водонепроницаемости и морозостойкости бетона за счет применения гиперпластификатора, дисперсий многослойных углеродных нанотрубок в сочетании с высокодисперсным аморфным диоксидом кремния, которые формируют кристаллогидратные новообразования, образующиеся в процессе их формирования на поверхности нанотрубок, что способствует повышению степени гидратации цемента и снижению капиллярной пористости.

Исследованы зависимости изменения структуры и фазового состава цементного камня от содержания комплексов модифицирующих добавок включающих МУНТ.

Установлено влияние от совместного действия комплексов добавок, включающих суперпластификатор на основе эфиров поликарбоксилатов, допированных многослойными углеродными нанотрубками, комбинированного диоксида кремния, состоящего из нано- и микрокремнезема, и водную дисперсию многослойных углеродных нанотрубок на прочность, водонепроницаемость и морозостойкость тяжелых бетонов.

С использованием сканирующей электронной микроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии и инфракрасной спектроскопии установлено, что при введении дисперсий с МУНТ повышается степень гидратации минералов портландцемента, которое сопровождается формированием кристаллогидратных новообразований плотной структуры на поверхности твердой фазы цементного камня и в дефектах микроструктуры композита.

Применение комплекса добавок способствует снижению структурной пористости цементного камня за счет снижения В/Ц отношения, а также обеспечивает формирование низкоосновных гидросиликатов кальция повышенной плотности за счет взаимодействия высокодисперсного аморфного диоксида кремния с продуктами гидратации портландцементного клинкера, что приводит к повышению механической прочности бетона,

повышению его марки по водонепроницаемости и морозостойкости. Дополнительное введение МУНТ интенсифицирует процессы гидратации и формирование центров кристаллизации гидросиликатов кальция, тем самым способствуя уплотнению структуры цементной матрицы.

Проанализирован экономический эффект от применения комплекса добавок за счет повышения класса прочности бетона с В25 до В50 или за счет сокращения расхода портландцемента на 30% при получении равнопрочного бетона.

Методологической основой работы являлась роль модифицирующих компонентов различного происхождения в качестве дополнительных компонентов бетонных смесей на основе портландцемента. Задачи магистерской работы решались установлением зависимостей физико-механических характеристик цементного камня от содержания в нем модифицирующих составляющих и определения эффекта от их комплексного воздействия на физико-технические свойства тяжелых бетонов. Полученные результаты согласуются с ранее опубликованными исследованиями, связанными с темой магистерской работы.

Изучение свойств и основных характеристик бетонов и бетонных смесей проводилось с использованием стандартных физико-механических и физико-химических методов. Для оценки особенностей структурных изменений цементной матрицы бетонов применялись методы физико-химических исследований, включающих дифференциально-сканирующую калориметрию, ИК-спектральный анализ, оптическую и растровую электронную микроскопию.

Положения, выносимые на защиту:

- исследование возможности повышения прочности, водонепроницаемости и морозостойкости комплексами добавок с МУНТ;
- реологические свойства цементного теста и физико-механические характеристики цементных бетонов, модифицированных комплексом добавок;

- зависимости влияния состава комплексов добавок включающих МУНТ на структуру и фазовый состав цементного камня и механические свойства бетона;

- влияние комплекса добавок на эксплуатационные характеристики тяжелого цементного бетона.

По теме магистерской работы подготовлена и опубликована статья на Всеукраинскую научно-практическую интернет-конференцию «Розвиток будівництва та житлово-комунального господарства в сучасних умовах», которая проходила 23 марта 2017 года в Восточноевропейском национальном университете имени Владимира Даля, а также статьи на конференции «Майбутній науковець-2016» и «Технологія-2017».

РАЗДЕЛ 1

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Основные положения

Бетонами называют искусственные каменные материалы, получаемые в результате затвердевания тщательно перемешанной и уплотненной смеси из минерального или органического вяжущего вещества с водой, мелкого или крупного заполнителей, взятых в определенных пропорциях.

До затвердевания эту смесь называют бетонной смесью.

В строительстве широко используются бетоны, приготовленные на цементах или других неорганических вяжущих веществах. Цемент и вода являются активными составляющими бетона; в результате реакции между ними образуется цементный камень, скрепляющий зерна заполнителей в единый монолит.

Между цементом и заполнителем обычно не происходит химического взаимодействия (за исключением силикатных бетонов, получаемых автоклавной обработкой), поэтому заполнители часто называют инертными материалами. Однако они существенно влияют на структуру и свойства бетона, изменяя его пористость, сроки затвердевания, поведение при взаимодействии нагрузки и внешней среды. Заполнители значительно уменьшают деформации бетона при твердении и тем самым обеспечивают получение большеразмерных изделий и конструкций. В качестве заполнителей используют преимущественно местные горные породы и отходы производства (шлаки и др.) [1].

Для регулирования свойств бетона и бетонной смеси в их состав вводят различные химические добавки, которые ускоряют или замедляют схватывание бетонной смеси, делают ее более пластичной и удобоукладываемой, ускоряют твердение бетона, повышают его прочность и

морозостойкость, а также при необходимости изменяют и другие свойства бетона.

Бетоны на минеральных вяжущих веществах являются капиллярно-пористыми телами, на структуру и свойства которых заметное влияние оказывают как внутренние процессы взаимодействия составляющих бетона, так и воздействие окружающей среды.

В течение длительного времени в бетонах происходит изменение поровой структуры, наблюдается протекание структурообразующих, а иногда и деструктивных процессов и как результат - изменение свойств материала. С увеличением возраста бетона повышаются его прочность, плотность, стойкость к воздействию окружающей среды. Свойства бетона определяются не только его составом и качеством исходных материалов, но и технологией приготовления и укладки бетонной смеси в конструкцию, условиями твердения бетона. Все эти факторы учитывают при проектировании состава бетона и производстве конструкций на его основе.

На органических вяжущих веществах (битум, синтетические смолы и т.д.) бетонную смесь получают без введения воды, обеспечивает высокую плотность и непроницаемость бетонов.

Многообразие вяжущих веществ, наполнителей, добавок и технологических приемов позволяет получать бетоны с самыми разнообразными свойствами.

Бетон является хрупким материалом: его прочность при сжатии в несколько раз выше прочности при растяжении. Для восприятия растягивающих напряжений бетон армируют стальными стержнями, получая железобетон. В железобетоне арматуру располагают так, чтобы она воспринимала растягивающие напряжения, а сжимающие напряжения передавались на бетон. Совместная работа арматуры и бетона обуславливается хорошим сцеплением между ними и приблизительно одинаковыми температурными коэффициентами линейного расширения.

Под общим понятием «добавки» следует понимать специальные вещества, модифицирующие, регулирующие и меняющие свойства бетонных и растворных смесей, а также затвердевших бетонов и растворов. Цель подобного влияния на данные строительные смеси заключается в придании им специальных свойств, необходимых для возведения зданий и сооружений из бетона и железобетона, а также для приготовления сборных и монолитных конструкций высокого качества в наиболее оптимальные сроки.

Добавки - это неорганические и органические вещества природного и искусственного происхождения и их комплексы, применяемые в качестве модификаторов бетонных и растворных смесей, бетонов и строительных растворов, изготавливаемых на вяжущих на основе портландцементного клинкера [2].

Согласно ДСТУ Б В.2.7-171:2008 «Добавки для бетонів і розчинів. Загальні технічні умови»:

Добавка - это продукт, который вводится в бетонные и растворные смеси с целью улучшения их технологических свойств, повышения строительно-технических свойств бетонов и растворов и придания им новых свойств.

Данные продукты, вводимые в бетонную смесь, оказывают положительное влияние на технологические, механические и реологические свойства бетонов, или, иначе говоря, улучшают свойства бетонных и растворных смесей с момента изготовления до укладки в опалубку и уплотнения, оптимально регулируют сроки и механизмы схватывания искусственных конгломератов, улучшая их структуру и конечные характеристики (на момент полного созревания).

1.2. Предпосылки и возможности получения материалов на основе цемента с комплексом заданных свойств

Бетон на протяжении десятков лет остается одним из самых востребованных и широко применяемых строительных материалов. За

рубежом объем производимого бетона составляет примерно 20 миллиардов кубометров в год [3].

Со времен активного использования бетона как основного и многотоннажного строительного материала различными учеными предпринимаются попытки теми или иными способами оптимизировать производство бетона и составляющих компонентов. Варьируя технологические приемы, исследователи и технологи пытаются повлиять на сроки схватывания, динамику твердения и прочие характеристики. Факторами, которые вносят значительный вклад в физико-технические характеристики бетона и раствора являются: тип и количество применяемого цемента, составы заполнителей, качество и количество воды затворения, температура изготовленной бетонной смеси, качество и длительность перемешивания, проведение специальных мероприятий по уходу за бетоном, тип и количество применяемых химических добавок.

Основное вяжущее для традиционных бетонов - цемент, характеризуется неравномерностью гранулометрического состава, при этом обладает высокой удельной поверхностью. Активность и быстрота процессов при использовании вещества в твердом состоянии возрастает пропорционально увеличению удельной поверхности частиц при этом повышается однородность порошкообразных систем, что положительно сказывается на качестве строительных материалов.

Механохимическая активация цемента и вяжущих является одним из способов улучшения свойств цементных композитов и интересует исследователей достаточно продолжительное время [4]. В росте прочности цементного камня основополагающую роль играют частицы размерами от 3 до 30 мкм [5], одним из возможных способов повышения эффективности применяемого цемента является его активация с целью создания дефектности частиц за счет ударного измельчения [6]. Исследователями установлено, что эффективность механоактивации портландцемента зависит от его исходной активности [7]. В настоящее время значительное внимание уделяется

направлению разработки мокрого помола цемента [8]. При механохимической активации клинкера в водной среде получается цементная суспензия с высокой степенью дисперсности с преобладанием частиц 0-5 мкм в количестве до 30 %, при совместном введении пластификатора и данной суспензии получаемый композит обладает прочностью в среднем на 100 % выше в первые сутки твердения, чем контрольный [9].

Другим возможным способом создания материала с повышенными характеристиками являются физические воздействия на воду затворения. Так, за счет высокоскоростного перемешивания воды межмолекулярные водородные связи разрываются, и активность воды повышается. При добавлении в такую воду пластификаторов С-3 и КМЦ была получена вода затворения, применение которой позволило увеличить густоту цементного теста, продлить сроки начала схватывания при сокращении сроков конца схватывания, при этом свойства пластифицирующих добавок сохранялись, их расход удалось сократить [10]. Так же использование механомагнитной активированной воды позволяет в несколько раз снизить требуемое количество пластификатора, требуемое для производства бетона [11]. Обработка воды непрерывным регулируемым магнитным полем различной напряженности с чередующимися по направлению векторами магнитной индукции электрического поля при одновременном действии электромагнитных волн позволила увеличить прочность тяжелых бетонов, приготовленных на основе данной воды на 10-18 %.

Исследования цементных образцов, для затворения которых использовалась омагниченная вода, показали увеличение прочности цементного камня. Данный эффект объясняется тем, что при затворении обычной водой отмечается длительный период выкристаллизовывания цемента, при затворении омагниченной водой пластическая прочность цемента начинает расти практически сразу после затворения. Положительными эффектами от использования омагниченной воды является ускоренная гидратация цемента, рост количества кристаллов

сульфоалюмината кальция и гидроокиси кальция при общей тенденции к снижению размеров кристаллов. Прочность бетона с применением данной воды затворения увеличивается на 10-25 % [12].

Установлено, что эффективность обработки и активации воды затворения возрастает при сочетании с другими технологическими приемами [13].

Попытки создания высокопрочных бетонов за счет технологических приемов существуют уже длительное время, так существовали разработки по созданию высокопрочного бетона путем прессования [14], либо созданием определенных лабораторных условий при его твердении [15]. Однако, оптимальным является так же сочетание нескольких приемов, к примеру, авторам [16], удалось путём совершенствования способов формования с использованием микрочастиц диоксида кремния получить бетон прочностью до 70 МПа. Получен вибропрессованный бетон на основе цемента, фракционированных заполнителей, микрокремнезема и пластификаторов с прочностью 40-60 МПа, водопоглощением менее 5% и морозостойкостью выше F 300 [17].

Альтернативным способом влияния на характеристики бетона является использование специальных добавок. Добавки являются эффективным способом регулирования процесса формирования структур твердения минеральных вяжущих веществ [18].

Часто в отечественной и зарубежной литературе используется термин «модификатор» применительно к использованию добавок для бетонов и растворов. В классической химической технологии определения «модификатор», «модифицирование» или «модификация» относятся к направленному изменению протекания элементарных и технологических процессов, приводящих к формированию заданных свойств. Ранее формирование свойств бетонов связывалось, в основном, с использованием основных его компонентов: вяжущего, заполнителей и наполнителей, а

использование химических добавок хоть и играло значительную роль, но зачастую рассматривалось как вспомогательный прием [19].

Однако, на современном этапе развития химической промышленности производства добавок, объем их применения в строительной области и, в частности, в бетонах на основе портландцемента, неуклонно растет.

Любые добавки к бетонам и растворам оказывают значительное влияние на основные процессы протекающие при затворении вяжущего. На химические процессы гидратации вяжущего, на кинетику и фазовый состав новообразований и коллоидно-химические процессы, которые отвечают за формирование структуры и прочности цементного камня. Роль добавок вводимых в портландцемент с водой затворения на первых этапах гидратации определяется степенью их воздействия на процессы в системе $C_3A-Ca(OH)_2 - H_2O$ або $C_3A-CaSO_4 - Ca(OH)_2 - H_2O$ [20].

До 70 % общего объема бетона изготавливается с применением химических добавок, такой подход оправдан с экономической точки зрения вследствие значительного повышения технических характеристик готового материала.

Существует ряд добавок традиционно считающихся добавками-регуляторами структуры бетона и раствора, к таким добавкам относят вещества которые способствуют формированию требуемой пористости или плотности. Известны микро-, поро-, пено- и газообразующие или уплотняющие добавки. Данные виды веществ влияют на общую пористость бетона, причем контракционная и гелевая пористость в этом случае меньше подвергаются изменениям, капиллярная же, напротив, меняется значительно. Особая важность капиллярной пористости заключается в том, что от нее зависят основные физико-механические и теплотехнические свойства бетона.

В частности, значительное влияние на свойства бетона оказывают пластифицирующие добавки. Эффект от применения в качестве пластифицирующих добавок смеси натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот различной молекулярной массы

(Полипласт СП-1) составил - уменьшение количества воды затворения с 24 % до 18 %, снижение расхода цемента до 19 %, увеличение на 15 % прочностных характеристик бетона [21].

Известно, что применение пластификаторов обусловлено их способностью к снижению содержания воды в смесях, что в свою очередь приводит к увеличению прочностных показателей бетона или раствора при одновременном уменьшении расхода дорогостоящей составляющей бетона - клинкера. При открытии пластификаторов было выяснено, что данные вещества являясь поверхностно-активными имели ряд отличий от традиционных ПАВ того времени, они позволяли снизить поверхностное натяжение, за счет этого, количество вводимого компонента можно было значительно увеличить. Существуют различные способы введения пластификаторов в бетонные и растворные смеси:

- предварительное растворение в воде затворения;
- введение концентрированного водного раствора с пластификатором на конечной стадии перемешивания растворной смеси;
- многократное введение концентрированного раствора через определенные промежутки времени в процессе перемешивания смеси. При этом пластифицирующий эффект повышается при условии когда концентрированный водный раствор вводится после воды затворения [22].

Принцип действия пластификаторов основан на том, что они вызывают пептизацию флюкул цемента, освобождая заключенную в них воду, вследствие выделения которой происходит снижение трения между частицами как цемента так и крупного и мелкого заполнителя. Частицы пластификаторов адсорбируются в виде пленки, которая вызывает электростатическое отталкивание твердых частиц в бетонном или цементном растворе [23]. Пластификаторы в настоящее время являются одной из наиболее важных составляющих цементных смесей [24], причем эффективность действия пластифицирующих добавок во многом зависит от природы активного компонента, на основе которого изготовлена добавка, так

суперпластификаторы на основе поликарбоксилатов состоят из отрицательно заряженных полимеров, в них карбоксильные группы отвечают за адсорбцию на поверхности цемента путем электростатического взаимодействия [25]. На поверхности цементных зерен присутствуют положительно и отрицательно заряженные частицы в зависимости от минералов входящих в состав цемента, заряженные частицы цемента притягивают молекулы суперпластификатора в результате действия электростатических сил взаимодействия [26]. В основном адсорбированные молекулы суперпластификаторов замедляют скорость реакции гидратации цемента, они покрывают частицы цемента и препятствуют процессу ионного обмена между водой и частицами цемента в растворе [27].

Перспективно направление по созданию высокопрочных материалов на основе цемента за счет использования дисперсных добавок, при этом при разработке новых материалов рекомендуют применять принципы формирования высокопрочной структуры на основе сверхплотной упаковки [28].

Так как современные исследователи все чаще сталкиваются с требованиями замены значительной части портландцемента материалами, которые способны не снижать свойств бетона, а в некоторых случаях и оказывать значительное положительное влияние. Такими материалами, например, является металлургическая пыль, микрокремнезем, шлаки. Вследствие этого производители цемента должны учитывать сложности химических процессов происходящих в подобных вяжущих, имеются исследования, которые рассматривают особенности гидратации портландцемента в условиях применения данных добавок - заменителей цемента [29]. Однако для производственных целей требуется более тщательное изучение данного вопроса [30].

В последние годы, в связи ростом экологических проблем, целесообразным является использование в качестве добавок отходов различных производств, к числу которых относится и отход производства

ферросилиция – микрокремнезема [31]. Наблюдается интенсивный рост использования в качестве модификаторов бетонов микрокремнезема, при его введении в состав бетона на микроуровне происходит самоуплотнение и значительное улучшение характеристик бетона [32]. С появлением данной добавки в технологии бетона произошел значительный перелом. Ее индивидуальное использование, а также оптимальное сочетание с органическими и минеральными компонентами позволили придать бетону технологические и конструктивные свойства ранее недостижимые [33].

При введении в портландцемент микрокремнезема в количестве 10-30% возрастает водопотребность вяжущего до 29 % при этом для равнопластичных бетонов расход цемента возможно сократить на 30 %. В работе [34] изучалось влияние микрокремнезема уплотненного и конденсированного на свойства мелкозернистого прессованного бетона, добавка вводилась в сухую смесь песка и цемента, установлено, что при использовании данного вида микрокремнезема прочность бетона увеличилась на 82 %.

Ученые, занимающиеся проблемами создания эффективных модификаторов цементных бетонов, пришли к выводу, что использование однокомпонентных добавок не всегда технологически и экономически оправдано. Основным недостатком монодобавок считается проявление отрицательных их свойств помимо положительного воздействия на характеристики бетона и раствора. В частности, одни добавки повышая подвижность, одновременно приводят к снижению прочностных характеристик, другие способствуют снижению температуры замерзания воды и повышению водонепроницаемости, однако, вызывают коррозию стали и ускоренное твердение цементного теста.

Возможным способом снижения отрицательного влияния монодобавок является введение дополнительного компонента, который может понизить или устранить отрицательный эффект монодобавки.

Например, для повышения морозостойкости и прочности бетонов, исследователи предлагают использовать добавки на основе нитрита натрия и С-3 и нитрита натрия в сочетании с ПФМ+НЛК (добавка которая одновременно играет пластифицирующую и воздухововлекающую роль), оптимальные результаты достигнуты при содержании нитрата натрия 4% и 0,7% пластифицирующего компонента при этом так же установлено, что при введении данных добавок происходит изменение фазового состава поровой влаги бетона, что приводит к меньшему льдообразованию при замораживании бетона ниже эвтектической температуры [35].

Вариантом комплексных добавок является сочетание веществ, являющихся центрами кристаллизации, поверхностно-активных веществ и электролитов, при этом проявляется комплексное действие - центры кристаллизации облегчают процесс образования новой фазы из раствора и способствуют формированию упорядоченной структуры зародышей кристаллов, поверхностно-активный компонент изменяет подвижность и влияет на скорость роста кристаллических новообразований в цементном камне.

Одним из эффективных способов модификации бетона является комплексное действие пластификатора и кремнеземистого компонента, в результате которого происходит повышение прочности бетона за счет увеличения количества низкоосновных гидросиликатов кальция, комплексное и усиливающее действие добавки обеспечивает водоредуцирующая основа, способствующая сокращению длительности пластичного состояния цементного теста, соответственно, интенсификации гидратации, содержания CSH(I) и прочности цементного камня [36].

Таким образом, длительное время ведутся исследовательские работы направленные на улучшение характеристик бетона, причем современный подход рассматривает бетон как сложный композиционный материал, включающий переменные химические, дисперсные и фазовые составы, что

затрудняет управление структурообразованием, целесообразным считается управление с учетом качества всех компонентов [37].

По этому при создании материала на основе портландцемента, обладающего требуемыми свойствами, необходимо учитывать, что технические свойства и в первую очередь механические характеристики тесно связаны с структурой и силами молекулярного сцепления в композите, а также с особенностями хаотического теплового движения. В данном случае понятие структуры не ограничивается только строением кристаллической решетки, но и дисперсной структурой, которая представляет собой сrostки беспорядочно расположенных кристалликов различных размеров, которые образуют поликристаллическое твердое тело. Из этого следует, что структура характеризуется в основном размерами кристалликов и полным их распределением по размерам, условиями срастания, расположения относительно друг друга, особенное место так же занимает пористость [38]. Направленное структурообразование на уровне микро- и субмикроструктуры является актуальным направлением, так как было установлено, что характер микроструктуры во многом определяет конечные технические свойства продукта [39].

Таким образом, проблема разработки новых композиционных материалов на основе цемента является востребованной задачей, решение которой позволит с одной стороны получить высокофункциональные материалы с характеристиками необходимыми для их эффективного применения, с другой стороны позволит снизить экологическую нагрузку, которая возникает в результате производства и применения основных компонентов традиционного бетона на цементном вяжущем. Цементный бетон является материалом, который имеет высокий потенциал повышения технических характеристик, за счет многокомпонентности состава, позволяющей в результате манипуляций с технологическими приемами или качеством исходных материалов подбирать свойства композита согласно заданным требованиям. При переходе на микро- и субмикроруровень

формирования свойств цементных бетонов открывается целый ряд возможностей для направленного регулирования свойств, например снижение дисперсности вяжущего, применение пластифицирующих добавок, влияние на величину поверхностного натяжения и растворимость вяжущего, на характер формирования новообразований. Так же перспективным является сочетание добавок, позволяющее комплексно решать проблемы возникающие на этапе производства материалов к которым предъявляются высокие эксплуатационные требования.

1.3. Особенности гидратационного твердения цементных бетонов при использовании добавок различной природы

Создание материалов удовлетворяющих производственным требованиям является одной из главных исследовательских задач, причем подходы к решению данной задачи значительно различаются. Так, предпринимаются попытки моделирования композиционных материалов, которые, в принципе, рассматриваются как сложные системы, состоящие из составных частей, объединенных определенными зависимостями или отношениями в единое целое [40]. При этом композиционный материал - это комплекс множества моделей, каждое из свойств которого исследуется на упрощенных моделях, однако при этом создание полной модели практически невозможно [41]. Моделирование и прогнозирование свойств таких сложных систем, как композиционные материалы, не возможно без глубокого понимания процессов, происходящих на первом этапе формирования прочного каркаса, на этапе гидратации вяжущего.

Управление структурой материалов возможно при рассмотрении процессов на уровне молекулярной физики, механики и физической химии, в области коллоидной химии, занимающейся поверхностными явлениями и зависимостями, происходящими в дисперсных системах. Основными моментами являются: синтез прочности в мелкокристаллических телах и закономерности, возникающие при связи кристаллических структур с

условиями их формирования, развитием новых кристаллических новообразований в зависимости от характеристик дисперсной фазы, размеров кристалликов и условий их срастания и то, как весь этот комплекс характеристик впоследствии влияет на механические свойства конечного продукта.

Безусловно, цементные вяжущие обладают возможностями для направленного структурообразования на начальном этапе, основоположниками данного подхода основанного на гидратационном структурообразовании, являлись П.А. Ребиндер и Е.Е. Сегалова, которые выделяли формирование пространственных структур твердения из гидратов [42].

Как известно, возникновение прочности может протекать разными путями: за счет образования пространственных структур срастания мелких кристаллов, которые возникают при образовании пересыщенного раствора, либо за счет формирования коагуляционных структур, формирующихся под действием ван-дерваальсовых сил сцепления коллоидных частиц. При формировании прочности у цементных бетонов происходит оба этих процесса, первоначально образуется коагуляционная структура из концентрированной суспензии - дисперсной смеси цементного порошка и инертного заполнителя с водой. Потом через тончайшие прослойки жидкой дисперсионной среды происходит срастание и затем формирование конечной кристаллизационной структуры из гидратных новообразований, в итоге формирующиеся гидросиликаты кальция являются основными носителями прочности бетона. Основопологающим в данном случае является прочность фазовых контактов и их числа в единице объема.

Введение в эту систему поверхностно-активных веществ позволяет замедлить рост центров первичной кристаллизации за счет адсорбирования молекул пластификатора на центрах кристаллизации гидратных новообразований.

Адсорбция ПАВ в первую очередь происходит на наиболее энергетически активных участках поверхности частиц [43].

Если рассматривать основные этапы гидратации цемента более детально, то они протекают по следующей схеме: щелочи, содержащиеся в цементе, растворяются в воде затворения, раствор щелочных силикатов реагирует с серноокислым кальцием, причем возникает первоначальная коагуляционная структура геля из силикатов кальция и раствора гидратов кальция и натрия. В дальнейшем гидратируют силикаты и алюминаты кальция и затем непрерывно образуется их насыщенный раствор. Гидроокись кальция электростатически удерживается на поверхности отрицательно заряженных минералов, при этом происходит разложение частиц цемента под влиянием адсорбционной и химической пептизации. Адсорбционная пептизация протекает очень быстро в кристаллах с большей гидрофильностью и с малой механической прочностью кристаллической решетки. Причиной химической пептизации является гидратация, происходящая в микротрещинах. Одновременное воздействие обеих пептизаций приводит к формированию коллоидной системы, в которой резко увеличивается удельная поверхность частиц цемента, одновременно ускоряется процесс разложения клинкерных минералов, происходит гидролиз компонентов и гидратация. Продукты гидролиза и гидратации, изначально имеющие коллоидную форму под влиянием молекулярных, сорбционных и электростатических сил, уплотняются, происходит их коагуляция, при этом в цементном тесте по поверхности цементных частиц возникают оболочки из геля и взаимосвязанные цепочки, оболочка сформированного геля активно поглощает воду и препятствует ее проникновению к ядру цемента, тем самым замедляя процесс гидратации. Если принять во внимание что схватывание и твердение бетона является совокупностью химических и физико-химических реакций порождаемых коллоидными составляющими, то любое вещество, влияющее на какую-либо

часть этих комплексных сложных реакций в целом, может влиять на ход схватывания и твердения бетона.

Процесс гидратации минеральных вяжущих - это растворение исходных метастабильных веществ, формирование пресыщенного раствора и выкристаллизация гидратных новообразований термодинамически более устойчивых в данных условиях. Структуры гидратационного твердения имеют характерную начальную стадию структурообразования, состоящую из процесса растворения частиц исходной фазы, образование пресыщенного раствора с высокой концентрацией зародышей новой фазы из гидроалюминатов и гидросульфалюминатов, которые непрерывно образуют меняющуюся структуру коагуляционно-кристаллизационного характера [44].

Процесс растворения в общей схеме представляет собой последовательные процессы подвода вещества к поверхности зерен, реакций на границе раздела фаз и отвод продуктов реакции в общий объем раствора. Формирование новообразований такой же последовательный процесс образования и роста кристаллов гидратов из насыщенного раствора, при этом центры кристаллизации возникают в результате флуктуаций плотности. Так, возникновение зародышей кристаллизации энергетически невыгодный процесс, однако его протекание значительно ускоряется при наличии в объеме смеси границ раздела фаз в большем объеме - в традиционном бетоне это крупный и особенно мелкий заполнитель. Причем оптимальным является наличие носителя раздела фаз, кристаллохимические параметры которого близки к новообразованиям системы, за счет этого возможно снижение коэффициента натяжения на границе раздела фаз между центром кристаллизации и новой фазой [45].

Современные взгляды на теорию гидратации до сих пор совершенствуются, два основных момента, которые остаются актуальными до сих пор:

- способы контроля скорости реакций гидратации и твердения;

- определение возможных методов наблюдения и управления за структурой материала и распределением продуктов гидратации, что позволит осуществить направленное формирование структуры бетона на нано- и микроуровнях.

Управление процессами структурообразования оптимально на начальной стадии гидратации при образовании структур коагуляционного типа, свойства структуры в этот период определяют его последующую плотность, однородность конечного продукта. Направленное структурообразование должно придерживаться следующих основных параметров:

- все взаимодействующие между собой твердые дисперсные фазы должны иметь максимальную активную поверхность для обеспечения взаимодействия друг с другом и с водой затворения;

- в микро- и макрообъемах дисперсных систем должна быть обеспечена максимальная однородность распределения дисперсных фаз [46].

Данный подход предлагают реализовать, применяя сверхпрочные материалы, в которых распределение частиц по размерам подобрано оптимально. Однако, достаточно мало внимания уделяется вопросу управления формированию микроструктуры за счет влияния на нее измененной (модифицированной) структуры C-S-H [47], поэтому управление процессами структурообразования находится на недостаточно высоком уровне.

Особое внимание уделяется процессам, которые происходят в системе цемент-вода при введении добавок, которые, в свою очередь, оказывают значительное влияние на все установленные к настоящему моменту физико-химические закономерности гидратации.

Например, при гидратации и перекристаллизации минеральных фаз портландцемента образуются гидросиликаты, гидроалюминаты, гидросульфалюминаты кальция, так же формируется гидроксид кальция

[48], чаще всего количество гидроксида кальция превышает требуемое количество.

При использовании комплексной модификации в виде суперпластификатора и активного диоксида кремния, достигается обеспечение водоредуцирующих свойств и происходит связывание гидроксида кальция в гидросиликаты, причем процесс идет без увеличения объема твердой фазы, то есть без формирования внутренних напряжений, в отличие от прямых реакций гидратации. В исследовании [49] показано, что с повышением содержания аморфного микрокремнезема, вводимого в бетонную смесь происходит замена части цемента, прочность бетона увеличивается практически в 1,5 раза при содержании добавки до 20 %, причем это увеличение прочности происходит без снижения общей пористости структуры, за счет замены механически слабой фазы гидроксида кальция более прочной гидросиликатной фазой.

Основной особенностью микрокремнезема, как дисперсной добавки, является то, что он облегчает рост образования зародышей кристаллизации, так как практически изоморфен с продуктами новообразований, и коэффициент поверхностного натяжения между ними практически равен нулю, что исключает возникновение трехмерных зародышей новой фазы, так как энергетически выгодным становится рост новообразований. Так же энергетически выгодным оказывается рост кристаллов на участке с дислокациями, так как при наличии дефекта на поверхности появляется увеличенная поверхность закрепления.

При повышении дисперсности микрокремнезема до наноразмеров, изменяются условия протекания гидратации. Нанокремнезем может вызвать ускорение гидратации цемента. При его введении формируются ионы $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, которые взаимодействуют со свободным Ca^{2+} , эти частицы являются центрами кристаллизации для формирования более плотных частиц C-S-H. При этом формирование фазы C-S-H ничем не ограничивается и новообразования заполняют поровое пространство. Большое количество

центров кристаллизации является причиной ускорения процесса гидратации цемента [50]. Ускорение реакции гидратации цемента при введении нанокремнезема вызвано так же тем, что скорость гидратации зависит от величины удельной поверхности частиц и ее реакционной способности, оба этих параметра достаточно высоки у данной добавки [51]. Однако величина удельной поверхности частиц должна быть оптимальной, так как ее увеличение приводит к ускорению сроков схватывания.

Исследователями установлено, что прочность цементного раствора при введении нанокремнезема в количестве 5 % приводит к увеличению прочности на 64 % в первые сутки твердения и на 35 % на 28 сутки по сравнению с контрольными составами [52].

Таким образом, направленное структурообразование материалов на основе цемента оптимально осуществлять учитывая особенности гидратации и ее изменения в зависимости от характеристик используемых добавок. Эффективным оказывается влияние пластифицирующих компонентов, а так же веществ, обладающих развитой удельной поверхностью (высокодисперсные добавки, в частности, микро- и нанокремнезем), так как цементная матрица и водная среда являются носителями зарядов различной величины, поэтому данная система быстро откликается на любые изменения сопровождающиеся появлением электростатических взаимодействий, которые впоследствии оказывают влияние на характер новообразований и в конечном итоге на прочностные и прочие важнейшие эксплуатационные свойства материала.

1.4. Способы повышения эффективности дисперсных добавок для улучшения характеристик материалов на минеральных вяжущих

Получение материалов с высокими техническими показателями является основным направлением при разработке материалов высоконаполненных твердой дисперсной фазой, формирующейся из дисперсных систем в результате фазовых превращений. Цементное вяжущее

является одним из возможных компонентов такого материала, так как начальная дисперсная система (цемент) обладает развитой межфазной поверхностью и при высокой концентрации дисперсных фаз в жидкости, что происходит при введении в вяжущее воды затворения, самопроизвольно возникают термодинамически устойчивые пространственные структуры [53]. Затем, в итоге, основной объем занимают структуры с истинными фазовыми необратимо разрушающимися контактами, которые и определяют структурно-механические свойства цементных растворов, причем истинная прочность контактов срастания зависит от условий формирования, в свою очередь, зависящих от толщины прослойки жидкой фазы между частицами. В процессе сближения частиц в поле действия вандерваальсовых сил им необходимо преодолеть энергетический барьер в структурированной жидкости и электростатические силы отталкивания, возникающие в результате адсорбции.

Обязательное условие формирования коагуляционных структур - наличие в объеме твердых фаз частиц коллоидных размеров, которые совершают броуновское движение.

В реальных дисперсных системах, например, в цементном растворе, при наличии даже небольшого количества коллоидных частиц, при условии учета контактных взаимодействий между собой, сама система будет представлять двух- и трехфазную систему. При содержании в такой системе даже небольшого количества частиц коллоидного размера, при их распределении в общем объеме, происходит формирование пространственного трехмерного каркаса в котором коллоидные частицы активно взаимодействуют с более крупными частицами, при этом трехмерный каркас состоит из крупных цепочек и агрегатов, вероятность и скорость образования таких каркасных систем тем выше, чем выше дисперсность (и, следовательно, способность участвовать в тепловом движении) [54].

Для увеличения количества контактных взаимодействий в системе и снижения количества цементного вяжущего в практике широко распространено применение дисперсных добавок к бетонам и растворам при разработке высокопрочных строительных материалов.

В качестве дисперсных добавок предлагают использовать материалы, подвергшиеся помолу или высокодисперсные отходы производств, каждый из возможных видов добавок имеет ряд особенностей при применении. При описании процессов происходящих в тонкодисперсных системах, вне зависимости от способа получения, большое значение имеют масштабные факторы - размер частиц, их общее число в системе, энергетическое состояние частиц (химический потенциал) [55].

При механическом измельчении твердых материалов происходят различные физико-химические процессы, за счет которых увеличивается потенциальная энергия вещества и повышается его химическая активность, вследствие увеличения поверхностной энергии и энергии внутреннего строения, при этом, образующиеся активированные вещества характеризуются термодинамической неустойчивостью, вследствие нарушения стабильного расположения структурных элементов, что способствует повышению их реакционной способности. Данные особенности рассматривались исследователями при изучении возможности активации сырьевых материалов для производства бетонов и растворов.

Детальным рассмотрением химических и физико-химических процессов и реакций в неорганических строительных материалах занимается физическая химия. Так Д.Ю. Третьяков [56] в свое время сформулировал условия активации сырьевых материалов: активность компонентов зависит от наличия свободной энергии в веществе, создать избыток энергии можно за счет структурных несовершенств - дефектов кристаллических решеток, микронапряжениями или увеличением поверхностной энергии.

Установлено, что свойства дисперсных порошков обуславливается не столько степенью их дисперсности, сколько нарушениями структуры, причем

скорость гетерогенных химических процессов зависит от удельной поверхности частиц, но в большей степени от энергии активации в результате разрушения структуры и ее аморфизации.

Для повышения эффективности измельчения большое влияние имеет открытый П.А. Ребиндером эффект понижения прочности твердых материалов под влиянием поверхностно-активных веществ. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности частиц, снижают величину поверхностной энергии, при этом происходит частичное насыщение свободных химических связей на поверхности твердой фазы, препятствующее слипанию. Стабильность дисперсных порошков обычно зависит от их заряда, приобретенного в результате адсорбции ионов. Если частицы имеют одноименные заряды они отталкиваются, предотвращая, таким образом, слипание. Гидратированный цемент и особенно гидросиликаты кальция находятся в виде частиц крайне малых размеров, следовательно, к ним применим общий коллоидно-химический подход. Так, если две фазы контактируют друг с другом, необходимо учитывать их электрические заряды - в данном случае применение пластификаторов приводит к формированию более дисперсных структур из гидратных фаз [57].

В зависимости от вида дисперсной добавки различается и метод введения.

Так дисперсные добавки могут применяться в виде суспензий, вводимых с водой затворения, либо в виде порошка, вводимого в систему вместе с вяжущим.

Высокодисперсные добавки в основном используют для экономии цемента при сохранении его характеристик длительное время. Так существуют работы, подтверждающие эффективность использования суспензий на основе мела, применение которых в количестве 10-40 % от массы цемента позволяет получить прочный и водостойкий бетон, при этом данный бетон обладает коррозионной стойкостью к агрессивным

магнезиальным средам, высокой водонепроницаемостью и морозостойкостью по сравнению с равнопрочным бетоном [58].

Также для получения качественных строительных материалов применяют высококонцентрированные вяжущие системы, представляющие собой минеральные водные дисперсии, которые получают преимущественно мокрым измельчением природных или техногенных кремнеземистых, алюмосиликатных или других материалов в условиях высокой концентрации твердой фазы, повышенной температуры и т.д. Доказана эффективность применения данного метода в традиционных технологиях производства строительных материалов и установлены зависимости регулирования реологических свойств при разработке многослойных строительных конструкций, теплоизоляционных, жаропрочных и огнеупорных материалов [59].

Однако, использование дисперсных добавок в виде суспензий, влечет за собой ряд проблем, требующих решений, основными проблемами являются склонность дисперсных добавок оседанию и коагуляции. Обязательным условием устойчивости суспензий является наличие малого размера твердых частиц, образование на них электрических зарядов одинаковых по знаку и сольватация частиц. Первое условие препятствует оседанию частиц, второе и третье предохраняет их от коагуляции [60].

Одним из способов, способствующих решению данных проблем является введение компонентов, способных за счет адсорбционного эффекта влиять на особенности физико-химического взаимодействия между средой и поверхностью твердого тела [61].

Возникновение эффекта адсорбции обусловлено строением электронных оболочек взаимодействующих атомов и молекул, степень проявления эффекта так же будет зависеть от атомных и молекулярных радиусов и величины энергии смешивания. Его возникновение сопровождается снижением поверхностной энергии на границе раздела фаз,

величина значительно зависит от условий воздействия на систему из твердого вещества, жидкости и поверхностно-активного вещества [62].

Дисперсные минеральные добавки - наполнители достаточно продолжительное время используют для изменения в требуемых направлениях технологических и эксплуатационных свойств бетона, при этом введение таких добавок часто сопровождается снижением стоимости вяжущего [63]. Имеются исследования по модификации портландцемента микронаполнителями. Так применение микрокремнезема Elkem Microsilica Grade-U в количестве 1,5 % от массы вяжущего позволило увеличить прочность на 10-15 % [64]. Оптимальное количество микрокремнезема рекомендуемое для получения высокопрочных бетонов находится на этапе подбора. Так, в начале 90-х рекомендуемая дозировка была на уровне 10 % от массы цемента, в 2000-х рекомендуемая дозировка стала 25-30 % при условии использования пластифицирующего компонента [65].

Без использования в составе цементных микронаполнителей формируется случайная, неорганизованная структура цементного камня, так как в этом случае формирование новообразований происходит по поверхности частиц исходного цемента, однако затем данные новообразования смываются водой, поверхность становится нестабильной, зародыши кристаллов новообразований, смытые водой, случайным образом перемещаются, сталкиваются и на расстоянии ближайшей коагуляции происходит их срастание [66].

Положительные качества микрокремнезема хорошо известны, однако имеются и недостатки: обладая ультрадисперсными размерами, микрокремнезем имеет высокую водопотребность и загущает цементные растворы, поэтому его использование сопряжено с применением большого количества суперпластификаторов, для снижения эффекта загустевания и для диспергационного эффекта склонных к агрегации частиц добавки. Условия применения пластификаторов так же определяется их воздействием на всю систему, и эффективность тем выше, чем больше способность

пластифицирующего компонента к повышению подвижности бетонной смеси без снижения прочности.

Степень влияния дисперсных добавок на общие свойства композиционных материалов можно объяснить следующими положениями. Композиционные материалы являются многокомпонентными и многофазными системами, в которых, при создании определенных условий, формируются уникальные неаддитивные свойства не присущие составляющим компонентам по отдельности. Например, главным структурным признаком полимерных композитов является их способность образовывать специфические структуры из частиц наполнителя и матрицы, к таким структурам можно отнести фрактальные (кластерные) структуры. Их формирование является процессом самоорганизации в композите, при этом значительная часть энергии, переданной компонентам композита, расходуется на структурообразование и протекание в дисперсной среде сложных физико-химических процессов. Явление самоорганизации преимущественно обусловлено избытком поверхностной свободной энергии в дисперсной системе. Явление самоорганизации в такой системе дает возможность направленного регулирования свойств композита, а так же прогнозирования изменения его свойств в течение всего срока эксплуатации, такая возможность появляется вследствие высокой адаптационной изменчивости системы.

Формирование композитов связано с изначальными процессами возникновения и взаимодействия структур различных масштабных уровней. На фоне объемной матрицы кластерные образования являются самоорганизующими элементами системы и зародышами новой фазы матрицы, которая занимает относительно протяженные непрерывные области, что придает композитам ряд уникальных свойств [67]. Выявлено, что малые дозировки наполнителя (до 2%), положительно влияют на свойства композиционных материалов. Определен метод позволяющих прогнозировать свойства твердых композиционных материалов в

зависимости от величины удельной энергии кристаллической решетки. Выявлено, что данная величина является характеристической функцией прогнозирования для композитов с кристаллическими матрицами и наполнителями, так же величина удельной теплоемкости является физико-химическим параметром, обеспечивающим надежное прогнозирование предельно высоких эксплуатационных показателей твердых материалов. При уменьшении размеров частиц вводимых наполнителей в композиционные материалы происходит увеличение теплового эффекта образования композиционных материалов, поэтому прогнозируется улучшение всех эксплуатационных характеристик материалов при дальнейшем уменьшении размера частиц [68].

Применение дисперсных добавок сопряжено с рядом проблем, решение которых способствует получению материала с требуемыми характеристиками и одновременно возможно снижение объема дорогостоящего вяжущего. При этом условием использования дисперсных добавок в вяжущих гидратационного твердения является подбор оптимального соотношения величины удельной поверхности добавки, равномерность распределения добавки в общем объеме, способствует формированию протяженных пространственных структур, обладающих повышенными характеристиками по отношению к характеристикам каждого входящего компонента в отдельности. Требуется учитывать природу дисперсных добавок и необходимость использования поверхностно-активных веществ, контроль за равномерностью распределения добавок, как в среде носителя, в случае если добавка вводится совместно с водой затворения, так и в общем объеме композита, если добавка вводится в сухом виде.

Повышения эффективности дисперсных добавок можно достичь за счет создания определенных условий в композиционном материале для проявления явления самоорганизации. Необходимым компонентом для появления подобного эффекта является наличие в композите частиц с

высокой поверхностной свободной энергии, носителем которой может являться дисперсная добавка, причем величина поверхностной энергии увеличивается с понижением степени дисперсности добавки.

1.5. Проблемы применения нанодисперсных добавок в качестве основного компонента модификаторов цементного бетона и возможные пути решения

В настоящий момент нанотехнологии оказывают значительное влияние на науку и производство во всем мире [69] и особое место в исследовании свойств наноматериалов как самих по себе, так и в виде добавочного компонента к композиционным материалам, занимает создание новых композиционных строительных материалов с нанодобавками [70].

Перспективным направлением в строительном материаловедении является подход, обеспечивающий направленное формирование структуры композитов, которые инициируются введением углеродных наномодификаторов, обладающих сверхмалыми размерами в сверхмалых количествах.

Предпринимаются попытки по введению углеродных наноструктур в цементные композиции для улучшения физико-механических свойств цементных растворов и бетонов на их основе [71]. Значительный потенциал от использования углеродных нанотрубок в материалах на основе цемента был показан различными учеными, которые определили, что применение углеродных нанотрубок приводит к повышению прочности на изгиб цементной матрицы. При этом углеродные нанотрубки работают как «наноарматура», вследствие их высокой прочности на растяжение [72].

Имеются работы посвященные изучению наномодификации и ее влияния на физико-химические свойства воды затворения, на физико-химические свойства растворов ПАВ, на характер кристаллизации продуктов гидратации цемента, на основные механические свойства цементных композитов [73].

Существуют различные способы получения наноматериалов. В основном для них характерны высокое энергопотребление, большая стоимость оборудования, необходимость выдерживания высокого давления, применение плазмы, дугового разряда, а так же в некоторых случаях токсичных реактивов для многостадийной очистки [74].

Аналоговыми способами получения наномодифицирующих добавок являются добавки, полученные по золь-гель технологии с применением ультразвукового метода. Добавки, синтезированные по золь-гель технологии, получают путем титрирования слабозабавленного раствора силиката натрия уксусной кислотой, получая жидкость с содержанием нанокремнезема 0,23%, применение данной добавки позволило превысить показания контрольного образца в 1,8-2 раза. Добавки полученные на основе ультразвукового способа содержали шунгит Зажогинского месторождения (Карелия), помолотый в дисковой вибрационной мельнице до удельной поверхности 320-350 м²/кг, затем раствор, содержащий 1 % шунгита, обрабатывали ультразвуком при частоте 20,35-48,4 кГц в присутствии ПАВ. Прочность мелкозернистого бетона при использовании наношунгита в 1,9 раза выше контрольного образца [75].

Известно, что структура конечного материала представляет собой цементный камень формирующий каркас и капиллярно-поровое пространство [76]. Так как поровое пространство является одной из важнейших структурных характеристик цементного раствора, его свойства наиболее активно проявляются при взаимодействии материала с окружающей средой.

Введение 0,08% многослойных углеродных нанотрубок в цементный раствор приводит к увеличению прочности на изгиб и к снижению пористости. Причем распределение пор становится более равномерным, как и их размеры. Так же микроструктура модифицированных образцов показывает, что многослойные углеродные нанотрубки способствуют

равномерному распределению нагрузки в случае, если в композите имеются трещины и пустоты [77].

Существуют работы, где в качестве модификаторов предлагается использовать фуллероидные материалы с размерами 20-100 нм. В результате у наномодифицированных цементов наблюдалось упорядочение порового пространства, причем было выяснено, что эффект от наночастиц усиливается от совместной работой с ПАВ [78].

При модифицировании структуры строительных композитов нового поколения нанозементами (нано- и микрокремнеземом, нанотрубками и т.д.) происходит закономерное изменение пористости в сторону возрастания объема пор с минимальным радиусом [79].

Так, углеродный материал "Таунит", который представляет собой фуллереноподобные тубулированные связи и пучки углеродного наноструктурированного материала (наружный диаметр 40 нм, внутренний 5 нм, средняя длина одиночных нанотрубок составляет - 2 мкм), введенный в бетонную смесь в количестве 0,0005-0,001%, за счет направленного регулирования кристаллизационных процессов, формирует пространственную сеть, связывающую в единое целое весь цементный камень [80].

Для получения высокопрочного мелкозернистого бетона на вяжущих низкой водопотребности применяют нанодисперсные порошки диоксида кремния "Тароксил-05" и "Тароксил-20", средний размер частиц которых составляет 20-53 нм, удельная поверхность - 50,6-139 м²/г, было достигнуто повышение прочности на 30-45% и 50-60% при применении данных модификаторов соответственно. Действие нанодисперсного диоксида кремния объясняется тем, что, частицы конденсируются на исходных клинкерных минералах и образуют дополнительные центры кристаллизации, вокруг которых группируются игольчатые новообразования [81].

Применение углеродных коллоидных наноразмерных частиц с размерами 10^{-8} – 10^{-9} м позволило воздействовать на субмикроструктуру

тяжелого бетона и активировать процессы на микроуровне, при этом применялся комплекс воздействий - нанодобавка, тепло-влажностная обработка и прессование, что позволило снизить на 30 % водопоглощение, истираемость на 40 % и повысить морозостойкость на 1-2 марки [82].

Для определения роли коллоидных частиц наноуровня в цементных композитах и выявления закономерностей влияния углеродных коллоидных частиц на структурообразование в цементные системы вводились углеродные коллоидные частицы в виде малоконцентрированной водной суспензии (гидрозоля), концентрация которых составляла 0,9 г/л. При этом прочность цемента при сжатии при содержании углеродных коллоидных частиц 0,0225 % от массы цемента увеличилась на 30 %. Причем для цементно-песчаных растворов и для цементного камня эффект от действия данных частиц проявлялся в более поздние сроки твердения (28 сут) [83].

Некоторое количество современных работ по строительным материалам посвящено использованию фуллеренов [84]. Помимо действия данных материалов непосредственно на прочностные свойства бетонов, другим направлением является повышение эффективности пластифицирующих свойств добавок, при снижении их количества за счет использования фуллероидных наносистем. При этом возможно снизить количество пластификатора на 50-60 % без снижения удобоукладываемости и увеличить прочность бетона за счет снижения В/Ц на 15-20% [85].

Эффективное применение наномодификаторов для модификации строительных материалов не возможно без проведения тщательного их диспергирования. Учеными предлагаются различные методы по решению данной проблемы.

Одним из возможных способов для распределения частиц фуллеренов является нагревание среды с фуллеренами до 60 °С [86].

Традиционным способом распределения наночастиц в жидкости является использование ультразвука. Доказано, что ультразвук способствует уменьшению размеров наноагломератов в жидкости, помимо этого

происходит уменьшение длины углеродных нанотрубок, однако эффект равномерного распределения наночастиц в объеме жидкой фазы более важен, чем изменение линейных размеров многослойных углеродных нанотрубок [87].

Другими исследователями выявлено, что при ультразвуковой обработке возникают силы Бьеркнеса, Бернулли и прочие, которые приводят к коагуляции наночастиц в больших объемах, а качественное диспергирование частиц достигается только в локальных объемах [88]. В частности, обработка ультразвуком не обеспечивает эффективного диспергирования и гомогенизации наноразмерных модификаторов. Тепловая обработка среды с наноразмерным модификатором и ПАВ позволяет лишь незначительно увеличить общее количество наночастиц в суспензии, оба этих процесса более эффективны при условии если "среда-носитель" наночастиц лиофильна по отношению к наночастицам [89].

Со временем возникает эффект агломерации частиц [90], для предотвращения данного процесса используют анионные, катионные и неионогенные сурфактанты [92] и суперпластификаторы [93], для обеспечения высокой степени дисперсности получаемых суспензий и их стабильности с течением времени. При использовании ультразвука, для получения дисперсий, необходимо учитывать степень его воздействия на многослойные углеродные нанотрубки. Требуется не превышать определенного порога, после которого начинается их разрушение. При этом велика роль суперпластификаторов, которые позволяют не слипаться отдельным нанотрубкам вследствие электростатического отталкивания между отрицательно заряженными частицами суперпластификатора и отрицательно заряженными функциональными группами на поверхности нанотрубок. Некоторые исследователи полагают, что суперпластификаторы на основе поликарбоксилатов не являются эффективными, так как щелочная среда, формирующаяся при гидратации портландцемента, препятствует адсорбции суперпластификатора на поверхности трубок [94].

Несмотря на все усилия, прикладываемые для создания качественной суспензии углеродных нанотрубок в воде, выявлено, что при перемешивании данных добавок с цементным раствором равномерное распределение углеродных нанотрубок достигается не всегда.

Цементный раствор с применением эффективно распределенных наночастиц позволяет сформировать плотную микроструктуру материала, даже при условии введения малого количества добавки, однако, если наночастицы распределены не равномерно, применение такой добавки вызывает образование пустот и зон с высокой концентрацией напряжений, которые впоследствии приводят к разрушению конструкции [95].

Исследования по созданию суспензий на основе углеродных нанотрубок показали, что для многослойных углеродных нанотрубок эффективной является среда поликарбоксилатов или раствор полиакриловой кислоты [96]. Для однослойных углеродных нанотрубок - нафталинсульфонаты [97].

Особые свойства углеродных наносистем предоставляют перспективы их использования в качестве армирующего компонента в различных композиционных материалах и особенно на основе цемента, так как в данных условиях возможно достижение химического взаимодействия между частицами цемента и поверхностью углеродного материала за счет формирования как ковалентных так и не ковалентных связей. При этом полагают, что эффективным является обработка наноструктур различными кислотами для функционализации поверхности углеродного материала.

Некоторые ученые считают, что лучшее взаимодействие между частицами цемента и углеродными нанотрубками можно достичь путем функционализации поверхности последних гидроксильными (-ОН) и карбоксильными группами (-СООН), которые прививаются на оболочку углеродного материала. При этом протоны заменяются высококовалентными катионами Ca^{2+} , которые в избытке присутствуют в жидкой фазе в цементной пасте. Это способствует усилению взаимодействия между

трубками и цементом, при этом рост прочности на сжатие и изгиб составляет 19% и 25% соответственно при введении химически функционализированных нанотрубок в количестве 0,5 % от массы вяжущего [98].

Однако другими учеными установлено значительное снижение прочностных характеристик при введении наноструктур в количестве 0,5 % многослойных углеродных нанотрубок функционализированных за счет применения карбоксила [99].

Доказана возможность функционализации многослойных углеродных нанотрубок посредством обработки смесью концентрированной серной и азотной кислот в соотношении 3:1 для модификации полимерных композитов. При этом получают устойчивые дисперсии углеродных нанотрубок [100].

Функционализация поверхности наночастиц азотной кислотой привела к тому, что введение 0,5 % от массы вяжущего углеродных фуллеренов способствовало увеличению прочности на изгиб при этом на поверхности добавки были обнаружены функциональные группы, такие как карбоксил, гидроксил или фенол [101].

Исследователи утверждают, что при модификации цемента углеродными нанотрубками, поверхность которых была подвергнута ковалентной модификации, а при их диспергировании был добавлен водный раствор полиакриловой кислоты, приводит к увеличению прочности на 50 % при содержании нанотрубок в количестве 0,045 % от массы вяжущего [102].

Так как поверхность углеродных нанотрубок гидрофобна, предлагается прививать на поверхность нанотрубок функциональные группы содержащие кислород, для этого поверхность трубок обрабатывают растворами HNO_3 , H_2SO_4 или смесью этих кислот [103]. Однако, обработка данными кислотами может привести к деформациям структуры трубок, как однослойных, так и многослойных, что приведёт к возможным снижениям их положительных свойств.

Эффективным считается и нековалентная функционализация углеродных нанотрубок, проводимая за счет их покрытия кремнеземом во время золь-гель процесса. Прогнозируется, что кремнезем, который покрывает трубки, будет взаимодействовать с гидроксидом кальция в цементной матрицей. Продукты гидратации будут формироваться непосредственно вокруг нанотрубок, причем степень влияния углеродных нанотрубок на свойства цементной матрицы будет напрямую зависеть от качества покрытия каждой трубки слоем кремнезема.

Предложены несколько различных способов, позволяющих покрыть углеродные нанотрубки слоем аморфного микрокремнезема за счет применения золь-гель технологии. Применение данного метода способствует формированию гидрофильного слоя по поверхности нанотрубок и более эффективной их работе в бетонах на основе портландцемента [104].

Как было показано выше, добавки на основе кремнезема, вызывают повышенный интерес со стороны исследователей. Использование микро- и нанокремнезема позволяет значительно повысить характеристики традиционного бетона на портландцементе, за счет плотной упаковки частиц и снижения водоцементного отношения, что приводит к снижению капиллярной пористости.

Не последнее место в эффективности данных добавок играет пуццоланический эффект, который у нанокремнезема значительно выше, чем у микрокремнезема.

Введение нанокремнезема приводит к уменьшению сроков схватывания, ускоряется время достижения максимальной температуры гидратации. Так же в раннем возрасте снижается количество гидроксида кальция, ускоряется растворение алита [105].

Нанокремнезем позволяет улучшить разнообразные свойства бетона проявляя эффект заполнения пор продуктами реакции, ускорение реакции гидратации, формирование дополнительного C-S-H за счет пуццоланических

реакций, повышение прочности на сжатие, улучшение морозостойкости материала, снижение проницаемости [106].

При использовании наномикрокремнезема происходит изменение микроструктуры затвердевшего цементного камня, причем микроструктура в значительной степени зависит от количества вводимой добавки. При введении 5% нанокремнезема формируются крупные кристаллы C-S-H, размеры которых варьируются в пределах до 1,2 мкм, при введении 1 % нанокремнезема кристаллы C-S-H имеют размерность до 600 нм.

Многими исследователями установлены положительные свойства от введения нанокремнезема, однако, отмечается, что основные положительные эффекты от его использования проявляются на ранних сроках твердения бетона и практически нивелируются при достижении бетоном возраста 3х месяцев [107].

Помимо нанокремнезема существуют работы по применению, в качестве модификаторов, пирогенных оксидов, которые являются эффективным материалом для модификации свойств бетона, так как обладают пуцоллановыми свойствами. Они являются относительно «чистыми», при этом существует возможность контроля размера частиц. Их размер находится в пределах 5-50 нм. При этом данные частицы реализуют подход по созданию плотной упаковки системы, так как обеспечивают необходимую гранулометрию для заполнения пор, образующихся в материале вплоть до нанометровых размеров. При этом эффект наполненности композита возникает не только в результате физико-химических процессов, но и за счет того, что наночастицы заполняют поровое пространство и дополнительно реагируют с гидроксидом кальция, при этом формируется мелкокристаллическая фаза C-S-H [108].

Так же широко исследуются свойства наноксидов на свойства бетонов на основе цементов.

Рассматривая особенности структур с включенными наноразмерными частицами отмечают эффекты самоармирования, достигаемые в результате

образования двухмерных кристаллов, имеющих наноразмерные габариты сечения и микроразмерные значения длины. Возможности формирования таких кристаллов могут быть заключены в самой морфологии кристаллогидратных соединений цементного камня, например, гидросульфоалюминатных (этtringита и др.), и гидросиликатмагниевого; вместе с этим они могут быть заключены и в наномодифицировании кристаллогидратов новой фазы с помощью поверхностно-активных веществ, способных адсорбироваться на всей поверхности кристаллов или же избирательно на отдельных гранях зарождающихся кристаллов, блокировать их рост по этим отдельным граням и, напротив, предопределять их интенсивный рост по направлениям других граней и, в результате, приводить к появлению признака малоразмерности или же одномерной удлиненности кристаллов. Следует указать, что родственные минералам цементной системы по кристаллохимическому строению наноразмерные частицы малого размера (менее 10–0 нм) могут выполнять роль центров кристаллизации лишь весьма непродолжительное время.

Согласно широко распространенной теории А.Н. Плугина, при использовании наноструктур происходят электровзаимодействия – углеродные наночастицы, обладая значительным отрицательным зарядом, присоединяют положительно заряженные частицы этtringита и растворенные алюминатные фазы цемента, при этом они становятся одновременно центрами кристаллизации и инициаторами ускорения кристаллизации.

Так, в исследованиях установлено [109], что присутствие наноразмерных частиц кремнезема диаметром 5–20 нм в твердеющей системе наблюдается лишь в начальные сроки твердения (8–24 часа); затем они не фиксируются. Это обусловлено их чрезвычайно высокой химической активностью и способностью участвовать в реакциях, вероятно, и по топохимическому механизму.

Наноразмерные же частицы химически неактивные по отношению к цементным системам, например, углеродные наночастицы сферического и трубчатого строения, наблюдаются в материале продолжительное время. При выборе способа введения следует учитывать два принципиально возможных варианта модифицирования структуры цементных бетонов наноразмерными частицами: в первом предварительно синтезируются наноразмерные частицы задаваемых субстанций и размеров и вводятся затем в сырьевую смесь; во втором – в твердеющей системе целенаправленно выращиваются необходимые для модифицирования структуры наноразмерные частицы.

Выявлено, что формирование механических характеристик композитов с микро- и нанонаполнителями различаются своим механизмом, при использовании микродисперсных добавок механизм усиления проявляется за счет формирования межфазных областей, являющихся новым механизмом усиления, при использовании нанодобавок за счет изменения самой структуры матрицы [110].

При различной концентрации нанодобавок значительно меняется характер структурообразования, при переходе от одной концентрации к другой происходят характерные изменения свойств и процессов структурирования, повышение концентрации добавки в матрице сопровождается появлением у композита новых свойств, которые обусловлены коллективным взаимодействием добавки и матрицы. Начиная с определенной концентрации композит становится новым веществом, имеющим свойства отличные от матрицы и добавки в отдельности.

Этот эффект наблюдается вне зависимости от способа синтеза и составов композита и определяется главным образом концентрацией добавки.

Влияние нанодобавок может проявляться от сложения двух факторов - межфазной границы и особой топологии наночастицы, что приводит к образованию уникальных структур [111].

Таким образом, модификация бетона на цементе вяжущем в строительном материаловедении является актуальной задачей, решение которой позволит приблизиться к возможности направленного структурообразования в композите, что в конечном итоге позволит создавать материалы со свойствами требуемыми в процессе эксплуатации. Система "цементное вяжущее - вода", является идеальным объектом для воздействия посредством добавок, имеющих в своем составе частицы, обладающие избытком поверхностной энергии. Варьируя вид, форму и концентрацию подобных добавок возможно добиться создания определенных условий для формирования мелкокристаллической плотной структуры цементного камня, обладающей необходимыми характеристиками.

Разновидностями добавок могут быть как добавки ультрадисперсной размерности, так и наноразмерные компоненты. Однако, применение данных добавок накладывает определенные ограничения при применении, связанные с их свойствами. При этом существует ряд технологических приемов, позволяющих снять или снизить различные ограничения по применению ультра- и нано- размерных добавок, например использование поверхностно-активных веществ, и получить, тем самым, материал с широким спектром характеристик, значительно превосходящих свойства традиционного бетона.

ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ 1

1. В настоящее время при решении задач получения высококачественных бетонов, в современной научной деятельности преобладает тенденция направленного регулирования и формирования структуры цементной матрицы и цементного камня в частности, которая характеризуется низкой капиллярной пористостью, большей прочностью за счет формирования более стабильных гидросиликатов кальция низкой основности, равномерно распределенные во всем объеме структуры вяжущей матрицы бетона.

2. С точки зрения простоты применения, эффективности и, следовательно, популярности, в строительной индустрии, в настоящее время, широкоприменяются пластифицирующие и одновременно водоредуцирующие добавки 1-й, 2-й и 3-й категорий эффективности на основе эфиров поликарбоксилатов, полиметиленафталинсульфокислот и продуктов поликонденсации натриевых нафталинсульфокислот и формальдегида. Учитывая постоянно растущее разнообразие добавок данного типа, представленных на рынке, остаются вопросы, связанные с влиянием этих добавок на процессы гидратации и структурообразования цементных систем.

3. Применение суперпластифицирующих добавок накладывают определенные ограничения, связанные с их свойствами. Для частичного или полного нивелирования нежелательных побочных эффектов от применения таких добавок, существует ряд технологических приемов. Например, доказано, что повышения эффективности пластифицирующих свойств суперпластифицирующих добавок возможно путем их допирования углеродными наносистемами. Также снижение негативных воздействий пластификаторов возможно достичь путем применения в цементной системе частиц с высокой поверхностной энергией. Такими частицами могут служить побочные продукты промышленности, как микро- и нанокремнезем.

Варьируя вид, форму и концентрацию подобных добавок, возможно добиться создания определенных условий для формирования мелкокристаллической плотной структуры цементного камня.

4. Модифицирование цементных систем водоредуцирующими и пластифицирующими добавками на основе суперпластификаторов в сочетании с углеродными нанотрубками и оксидами кремния различной дисперсности в настоящее время является одним из самых доступных методов повышения эффективности цементных систем.

5. Разработка модифицирующих добавок и составов бетонов на основе портландцемента с применением данных добавок, в настоящее время, является актуальной задачей в направлении строительного материаловедения.

РАЗДЕЛ 2

ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методы исследования

Анализ исследований проводился с целью получения экспериментальных сравнительных данных химических добавок на основе эфиров поликарбонатов и продуктов конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида в сочетании (в обоих случаях) с водными дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок, определение степени их влияния на технические свойства бетонных смесей и физико-механические свойства бетонов, а также на структуру и свойства цементной матрицы.

Для изучения свойств сырьевых материалов, используемых в работе, применялись общеизвестные методики, которые регламентируются нормативными документами. Определение характеристик и исследования свойств исходных сырьевых материалов проводилось на поверенном и аттестованном лабораторном оборудовании.

Анализируем исследования и испытания, которые проводились с использованием лабораторно-технической на базе Харьковского национального университета строительства и архитектуры на кафедре «Железобетонные и каменные конструкции».

Также анализируем исследования проводившиеся:

- на базе лабораторного и испытательного оборудования независимой строительной лаборатории ТОВ "Строитель" в г.Днепр.
- на базе технической лаборатории Центра научных исследований Вильнюсского технического университета имени Гедиминаса в рамках международного сотрудничества.

Проводим изучение и анализ современных методов физико-химического анализа, такие как: дифференциально-сканирующая калориметрия, растровая электронная микроскопия с количественным и

качественным анализом элементного состава, ИК-спектроскопия и рентгенофазовый анализ.

Исследование физико-механических свойств компонентов бетонов на основе портландцемента.

Для определения свойств исходных сырьевых материалов используемых компонентов тяжелых бетонов на основе портландцемента применялись следующие методики:

Определения предела прочности цемента выполнялось в соответствии с ДСТУ Б В.2.7-187: 2009 «Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск». Для этого изготавливались стандартные образцы размером 40x40x160 мм из мелкозернистого бетона с соотношением компонентов смеси 1:3, водоцементное отношение при этом оставалось постоянным $V / Ц = 0,4 \pm 0,02$. Образцы выдерживались в течение 28 суток в ванне с водой и испытывались на сжатие и изгиб;

Определение свойств цементного теста выполнялось в соответствии с ДСТУ Б В.2.7-112-2002 «Цементи. Загальні технічні умови». Для применяемых в исследовании портландцементов определялась нормальная плотность цементного теста и сроки схватывания. Для этого применялся стандартный набор Прибор Вика с иглой и пестиком, кольцо к прибору Вика. Определение свойств цемента в работе выполнялось с целью подтверждения характеристик, заявленных производителями портландцемента.

Для определения реологических свойств цементного теста в зависимости от количества примененных модифицирующих добавок применялся ротационный вискозиметр Rheotest RN4.1 в автоматическом режиме.

Определение характеристик мелкого заполнителя в виде песка проводилось в соответствии с ДСТУ Б В.2.7-76-98 «Пісок для будівельних порід з відсіву дроблення скельних гірських порід гірничо-збагачувальних комбінатів України. Технічні умови». Для мелкого заполнителя определялись характеристики фракционного состава и модуля крупности, содержание в

песке комовой глины, пылевидных и глиняных частиц. Также фиксировались истинная плотность и пустотность песка.

Определение характеристик крупного заполнителя для тяжелых бетонов на основе портландцемента выполнялось в соответствии с ДСТУ Б В.2.7-71-98 «Щебінь і гравій із щільних гірських порід і відходів промислового виробництва для будівельних робіт. Методи фізико-механічних випробувань». Для крупного заполнителя определялись характеристики фракционного состава, измельченности, насыпной и истинной плотности, содержания в крупном заполнителе пылевидных и глинистых частиц, отмечались доминанты формы зерен щебня, а также содержание в щебне слабых пород.

Свойства бетонной смеси определялись в соответствии с ДСТУ Б В.2.7-114-2002 «Суміші бетонні. Методи випробувань». При этом учитывались следующие параметры: класс подвижности бетонной смеси, средняя плотность и расслоение.

Средняя плотность образцов тяжелого бетона определялась по ДСТУ Б В.2.7-170:2008 «Бетони. Методи визначення середньої густини, вологості, водопоглинання, пористості і водонепроникності» как среднеарифметическая величина по серии испытуемых образцов по методике, описанной в ДСТУ Б В.2.7-217:2009 «Будівельні матеріали бетони методи визначення призмової міцності, модуля пружності і коефіцієнта Пуассона».

Прочность образцов при сжатии образцов тяжелого бетона определялась на стандартных образцах-кубах по методике ДСТУ Б В.2.7-217:2009 «Будівельні матеріали бетони методи визначення призмової міцності, модуля пружності і коефіцієнта Пуассона».

Водопоглощение образцов бетона по массе оценивалось по ДСТУ Б В.2.7-170:2008 «Бетони. Методи визначення середньої густини, вологості, водопоглинання, пористості і водонепроникності».

Показатели пористости образцов тяжелого бетона определялись на образцах-кубах размерами 7,07x7,07x7,07 см по «ДСТУ Б В.2.7-43-96. Бетони

важкі. Технічні умови». По методике с приложением, фиксировались показатели среднего размера пор и однородности пор в бетоне, оценка проводилась по динамике изменения водопоглощение образцов.

Морозостойкость тяжелого бетона определялась по ДСТУ Б В.2.7-47-96 «Бетони. Методи визначення морозостійкості» по третьему ускоренному методу определения морозостойкости в условиях многовариантного замораживания и оттаивания. При определении фактической марки по морозостойкости оценивались параметры образцов бетона по потере массы, прочности, появления трещин, сколов, шелушение граней кубов, то есть по внешним признакам разрушений. Испытание на определение фактической марки по морозостойкости.

Растровая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры цементной матрицы и изучение морфологии гидратных фаз контрольных и экспериментальных модифицированных образцов выполнялось преимущественно на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Phenom G2 Pure. Изучались свежие поверхности сколов образцов, регистрация исследуемой микроструктуры материалов проводилась фотографическим способом.

Основной задачей являлось изучение изменения морфологии новообразований и определение закономерностей влияния модифицирующих добавок на конечную структуру исследуемого материала.

При изучении микроструктуры в зависимости от рельефа и поставленных целей исследований использовали увеличение от 300 до 100·103.

Основные параметры, фиксируемые при исследовании структуры на РЭМ:

- изучение морфологии новых фаз;
- определение структуры новообразований (кристалличность, аморфность).
- определение линейных размеров новообразований;

- качественный элементный анализ кристаллических новообразований;
- сопоставление составов поверхности новых фаз с данными других видов анализа.

Для определения качественного элементного состава образцов бетона, использовался РЭМ JSM-7600F фирмы JEOL (Япония) со следующими характеристиками [112]:

- пространственное разрешение: 1,0 нм при 15 кВ, 1,5 нм при 1 кВ в режиме GB2, 5 нм при 1 кВ в РЭМ режиме 3 нм при 15 кВ, на рабочем отрезке 8 мм и токе зонда 5 нА (режим анализа);
- электронная пушка: термополевая, типа Шоттки;
- ускоряющее напряжение: от 0,1 кВ до 30 кВ;
- диапазон токов пучка: от 10⁻¹² до 2 · 10⁻⁷ А;
- диапазон увеличений: от 25X до 1 000 000X;
- столик образцов: большой, эцентрического типа, диапазон перемещений: X: 70 мм, Y: 50 мм, Z: от 1,5 до 25 мм. Наклон от -5 до +70 градусов. Вращение 360 градусов.

Исследования образцов бетона на данном типе РЭМ проводились в научном центре исследований при Вильнюсском техническом университете им. Гедиминаса.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ при исследовании новообразований в структуре затвердевших образцов бетона проводился на дифрактометре общего назначения ДРОН-3. При исследовании использовался метод порошка. В качестве катода рентгеновской трубки использовали кобальт. Для обеспечения возможности автоматизированной обработки дифракционных спектров запись сигнала производилась в цифровой форме. В последующем данные обрабатывались вручную с использованием графического редактора "Advanced Grapher 2.2" с использованием литературных данных [113], расшифровывались с помощью специально разработанной программы для рентгенофазового анализа кристаллических новообразований [114].

Задачи, решаемые с использованием рентгенофазового анализа, заключались в изучении:

- фазового анализа исходных компонентов и новообразований;
- динамики изменений в фазовом составе твердеющих композиций.

При идентификации фаз, в ходе качественного рентгенографического анализа, учитывались следующие обстоятельства:

- в связи с исследованием многофазных композиций величины межплоскостных расстояний на эталонной и расшифровываемой рентгенограммах могут отличаться друг от друга на величину до 1 %;
- надежность идентификации устанавливали при совпадении не менее 4 наиболее интенсивных отражений для данного соединения.

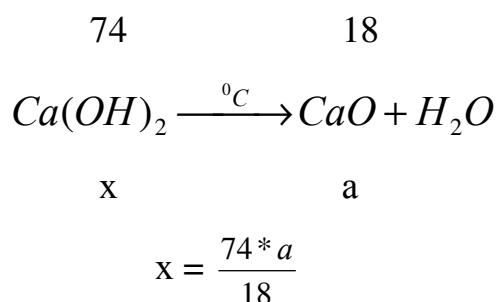
Дифференциально-сканирующая калориметрия

Дифференциально-термический анализ в работе проводился на дифференциально-сканирующем калориметре DSC/TGA-1 компании Mettler Toledo. В процессе анализа регистрировали 4 параметра: кривую подъема температуры образца (Т), изменение массы (термогравиметрическую кривую - ТГ), изменение энтальпии (дифференциально-термическую кривую - ДТА) и 51 скорости изменения массы (дифференциально-термогравиметрическую кривую - ДТГ).

Дифференциально-термический анализ проводился для определения температур эндо- и экзотермических эффектов, проявляющихся при воздействии постоянно возрастающей температуры на исследуемый образец. При этом, эндотермические эффекты могут быть вызваны процессами дегидратации вещества, его полиморфного превращения или оплавления либо иными физико-химическими реакциями. Экзотермические эффекты могут возникнуть при реакциях окисления, полиморфных превращениях и образовании новых соединений, при переходе вещества из аморфного состояния в кристаллическое либо обусловлены переходами элементов из неустойчивого состояния в более устойчивые [14].

Скорость подъема температуры при исследовании на ДСК регулировалась программным устройством и составляла 5 0С/мин, максимальная температура при анализе $T = 1100$ °С, масса навески менялась в зависимости от объекта исследования в пределах от 50 до 100 мг. Чувствительность ТГ – 0,1 мг, ДТА и ДТГ – 100 мкВ. Использовались открытые тигли из оксида алюминия. Градуировка термодериватографа осуществлялась использованием эталонных веществ In, Zn, Al, Au. Записывались простые кривые нагревания с фиксацией площадок на кривых нагревания с последующей интерполяцией полученных точек.

По ТГ-линии на дериватограмме, а именно по потере массы в диапазоне температур 470 - 505°С, определялось относительное содержание в цементном камне портландита $Ca(OH)_2$, разложение которого сопровождается эндотермическим эффектом. Количество гидроксида кальция оценивалось с помощью уравнения реакции [115]:



где "x" - содержание гидроксида кальция $Ca(OH)_2$ в цементном камне, %;

"a" - потери массы за счет реакции дегидратации при разложении $Ca(OH)_2$.

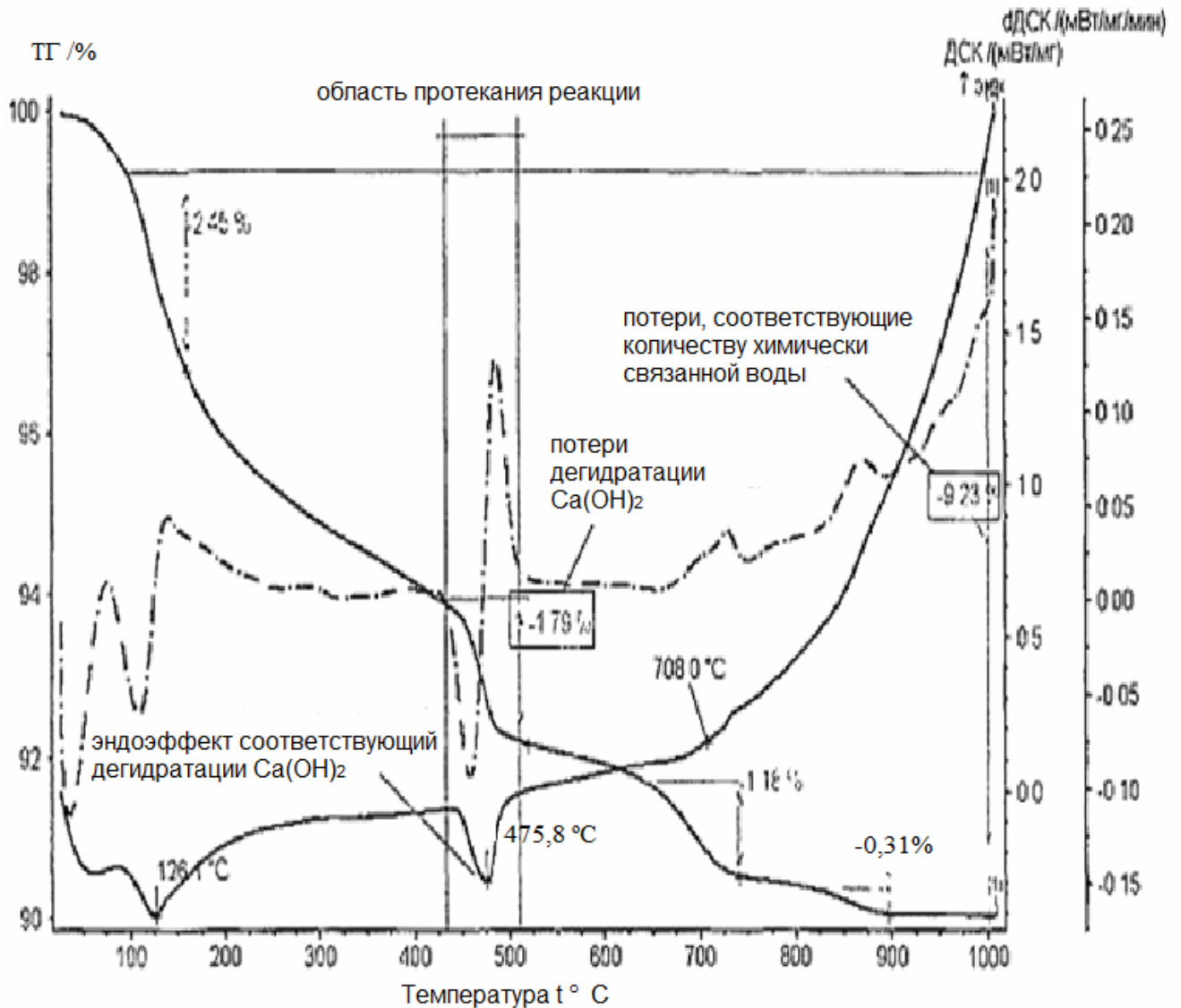


Рис. 1 – Дериватограмма цементного камня

Инфракрасная спектроскопия

Для достоверной интерпретации полученных в результате рентгенофазового анализа данных необходимо исследовать образцы модифицированного бетона с применением инфракрасной спектроскопии. Инфракрасные спектры позволяют определить групповые движения в молекулах, связанные с различными характеристическими частотами и, таким образом, становится возможным оценивать смещения частот при изменении внутримолекулярного окружения групп [116]. При этом обеспечиваются точные сведения о строении соединений, поскольку по частоте, при которой идет поглощение инфракрасного излучения,

положению и интенсивности полосы поглощения можно судить о наличии определенной молекулярной группировки. Особенно важным этот метод является при расшифровке структуры новообразований, которые характерны для модифицированной цементной матрицы.

Анализ материалов методом инфракрасной спектроскопии проводился на ИК-Фурье микроспектрометре «Spektrum One» с ИК-Фурье микроскопом «AutoImage» фирмы «PERKIN ELMER» в области частот $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$, в проходящем свете. Материалы перед исследованием подвергали измельчению в тонкодисперсный порошок. Навески массой 0,8 мг смешивали с 250 мг бромистого калия марки ч.д.а. и подвергали совместному прессованию под давлением 5 МПа при вакууме 10^{-7} Па. Полученные образцы помещались в микроалмазную кювету. Степень поглощения инфракрасного излучения исследуемыми веществами оценивали по 100 %-ной шкале.

2.2. Характеристики исходных материалов

В этом разделе приводятся основные параметры и требования, предъявляемым к материалам, которые использовались в диссертационном исследовании.

Вязущие материалы

Для исследования эффективности, а также для установления общих закономерностей влияния комплексных добавок на физико-механические свойства бетонов в диссертации применялся портландцемент ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Цементи загальнобудівельного призначення» двоих производителей: ПАО «Балцем» г. Балаклея, Харьковская область (ПЦ1) і ПАО «Кривой Рог Цемент» м. Кривой Рог, Днепропетровская область (ПЦ2).

При проведении исследований для предотвращения потери активности вязущего и снижения достоверности полученных результатов применялись несколько партий портландцементов под одной и той же маркировкой и того же завода изготовителя. При этом на протяжении выполнения работы

технические характеристики, минералогические и химические составы цементного клинкера, предоставляемые заводами изготовителями не изменялись и приведены в табл. 2.1, 2.2.

Таблица 2.1

Характеристики портландцемента ПАО «Балцем» г. Балаклея, Харьковская область

Наименование показателя	Норматив ДСТУ Б В.2.7-46-2010	Значение
Строительно-технические свойства цемента		
Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте: 2 суток 28 суток	Не менее 10	22,7±2,0
	42,5≤...≤62,5	49,0±2,0
Начало схватывания, мин	Не раньше 60	180±20
Конец схватывания, мин	Не нормируется	220±20
Тонкость помола, проход через сито №0,08,%	Не нормируется	94,8±1,3
Удельная поверхность, м / ч	Не нормируется	360±35
Нормальная густота цементного теста,%	Не нормируется	26,5±0,5
Равномерность изменения объема, мм	Не больше 10	1,3±0,2
Ложное схватывания	Не нормируется	Отсутствует
Потеря массы при прокаливании,%	Не больше 5,0	2,0±1,3
Нерастворимый остаток,%	Не больше 5,0	1,4±0,3
Содержание оксида серы (VI) SO ₃ ,%	Не больше 3,5	2,9±0,3
Содержание хлорид-иона Cl ₁ ,%	Не больше 0,1	0,041±0,018
Химический состав клинкера		
Оксид кальция CaO, %	CaO/SiO ₂ >2	64,92±0,33
Оксид кремния SiO ₂ , %	Не нормируется	21,07±0,24
Оксид алюминия Al ₂ O ₃ , %		5,59±0,29

Продолжение таблицы 2.1

Наименование показателя	Норматив ДСТУ Б В.2.7-46- 2010	Значение
Оксид железа (III) $Fe_2 O_3$, %	Не нормируется	3,95±0,12
Оксид магния MgO, %	Не больше 5,0	2,73±0,41
Оксид серы (VI) SO_3 , %	Не нормируется	0,42±0,11
Щелочные оксиды (в пересчете на $Na_2 O$)	Не нормируется	0,8±0,05
Минералогический состав клинкера (расчетный)		
Трехкальциевый силикат ($C_3 S$), %	$C_3 S + C_2 S > 67$	59,0±1,5
Двухкальциевый силикат ($C_2 S$), %	Не нормируется	16,0±1,0
Трехкальциевый алюминат ($C_3 A$), %		8,1±1,0
Четырехкальциевый алюмоферит ($C_4 AF$), %	Не нормируется	12,0±0,4
Санитарно-эпидемиологические свойства цемента		
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов Аэфф, Бк / кг	Не больше 370	113,8±7,4

Таблица 2.2

Характеристики портландцемента ПАО «Кривой Рог Цемент» г. Кривой Рог,
Днепропетровская область

Наименование показателя	Норматив ДСТУ Б В.2.7-46- 2010	Значение
Строительно-технические свойства цемента		
Предел прочности при сжатии, МПа, возрасте: 2 суток 28 суток	Не менее 10	15,8±2,2
	42,5 ≤ ... ≤ 62,5	48,5±3,0
Начало схватывания, мин	Не раньше 60	150±40
Конец схватывания, мин	Не нормируется	200±30
Тонкость помола, проход через сито №0,08, %	Не нормируется	95,5±1,5
Удельная поверхность, м / ч	Не нормируется	340±30
Нормальная плотность цементного теста, %	Не нормируется	25,0±1,5
Равномерность изменения объема, мм	Не больше 10	1,0±0,5
Ложное схватывания	Не нормируется	Отсутствует

Продолжение таблицы 2.2

Наименование показателя	Норматив ДСТУ Б В.2.7-46- 2010	Значение
Потеря массы при прокаливании, %	Не больше 5,0	2,0±1,0
Нерастворимый остаток, %	Не больше 5,0	1,0±0,5
Содержание оксида серы (VI) SO ₃ , %	Не больше 3,5	2,23±0,2
Содержание хлорид-иона Cl, %	Не больше 0,1	0,04±0,02
Химический состав клинкера		
Оксид кальция CaO, %	CaO/SiO ₂ >2	66,0±1,0
Оксид кремния SiO ₂ , %		21,5±0,5
Оксид алюминия Al ₂ O ₃ , %	Не нормируется	5,6±0,2
Оксид железа (III) Fe ₂ O ₃ , %	Не нормируется	4,6±0,3
Оксид магния MgO, %	Не больше 5,0	1,6±0,5
Оксид серы(VI) SO ₃ , %	Не нормируется	0,2±0,1
Щелочные оксиды (в пересчете на Na ₂ O)	Не нормируется	0,4±0,2
Минералогический состав клинкера (расчетный)		
Трехкальциевый силикат (C ₃ S), %	C ₃ S+C ₂ S >67	58,0±3,0
Двухкальциевый силикат (C ₂ S), %		18,0±2,0
Трехкальциевый алюминат (C ₃ A), %	Не нормируется	6,5±0,5
Четырехкальциевый алюмоферит (C ₄ AF), %	Не нормируется	14,0±0,8
Санитарно-эпидемиологические свойства цемента		
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов Аэфф, Бк / кг	Не больше 370	>50,9

В соответствии с ДСТУ Б В.2.7-187:2009 «Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск» портландцемент ПАО «Балцем» г. Балаклея и ПАО «Кривой Рог Цемент» г. Кривой Рог соответствуют марке ПЦ 1 - 400. Цементы удовлетворяют требованиям ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Цементи загальнобудівельного призначення».

Инертные материалы

Мелкий заполнитель

В качестве мелкого заполнителя при проведении анализа исследований применялся промытый карьерный песок Безлюдовского месторождения

Харковської області. Испытания песка проводились в рамках требований ДСТУ Б В.2.7-232:2010 «Будівельні матеріали. Пісок для будівельних робіт. Методи випробувань». Характеристики песка приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Результаты испытания песка

Показатель	Значение	Требования по ДСТУ Б В.2.7-232:2010, ДСТУ Б В.2.7-43-96	Соответствие требованиям
Насыпная плотность в естественном состоянии, кг/м	1220	-	-
Насыпная плотность в высушенном состоянии, кг/ м	1590	-	-
Истинная плотность, кг / м	2630	2000...2800	Отвечает
Полные остатки на ситах, %: 2,5 мм 1,25 мм 0,63 мм 0,315 мм 0,160 мм дно	3,1 4,8 10,4 66,4 97,5 100	10...20	Соответствует мелкому песку
Содержание зерен > 10 мм, %	0,1	Не больше 0,5	Соответствует I-му классу
Содержание зерен > 5 мм, %	0,35	Не больше 5,0	Соответствует I-му классу
Содержание зерен > 0,16 мм, %	2,5	Не больше 10,0	Соответствует I-му классу
Модуль крупности	1,82	1,5...2,0	Соответствует мелкому песку

Продолжение таблицы 2.3

Показатель	Значение	Требования по ДСТУ Б В.2.7- 232:2010, ДСТУ Б В.2.7-43-96	Соответствие требованиям
Содержание глинистых и пылевидных частиц, %	1,3	Не больше 3,0	Соответствует I-му классу
Содержание глины в комках, %	n/o	Не больше 0,35	Соответствует I-му классу
Пустотность, %	39,54	-	-

Цвет жидкости над песком светлее эталона (при определении содержания органических примесей). Содержание пылевидных глинистых частиц определены методом отмучивания. Таким образом применяемый в исследовании песок удовлетворяет требованиям ДСТУ Б В.2.7-232:2010 «Будівельні матеріали. Пісок для будівельних робіт. Методи випробувань» и соответствует I-го классу по зерновому составу и содержанию пылевидных и глинистых частиц и относится к I-ой группы мелких песков.

Крупный заполнитель

В качестве крупного заполнителя в исследованиях применялся гравий речной для строительных работ фракции 5-20 мм компании «Gravel» (Ущицкий карьер, Житомирская область). Испытания гравия в лабораторных условиях проводились в соответствии с требованиями ДСТУ Б В.2.7-71-98 «Щебінь і гравій із щільних гірських порід і відходів промислового виробництва для будівельних робіт». Основные характеристики приведены в таблице 2.4.

Результаты испытания гравия

Показатель	Значение	Требования по ДСТУ Б В.2.7-71- 98	Соответствие требованиям
1	2	3	4
Насыпная плотность, кг / м	1580		
Истинная плотность, кг / м	2620	2000...2800	Соответствует
Полные остатки на ситах с ячейкой, %:			
40 мм	0		
25 мм	0		
22,5 мм	0		
20 мм	2,56	<10	Соответствует
17,5 мм	21,69		
15 мм	37,48		
12,5 мм	54,03	30...60	Соответствует
10 мм	69,57		
7,5 мм	88,17		
5 мм	97,70	90...100	
2,5 мм	98,94		Соответствует
1,25 мм	99,02		
дно	100		
Содержание отдельных фракций	28,13	25...40	Соответствует
5-10 мм, %	67,01	60...75	Соответствует
10-20 мм, %	2,56	<10	Соответствует
20-40 мм, %			
Прохождение везде сито с ячейкой 5 мм, %	2,30	-	-
Содержание пылевидных частиц, %	0,98	Не больше 1	Соответствует
Остаток на сите с ячейкой 2,5 мм после испытания на дробимость, %	13,8	12...16	Соответствует Др600
Лещадность, %	11,96	10...15	Соответствует 2-й группе
Пустота, %	41,91	-	-

Характеристики гравия по параметрам гранулометрии, содержанию пылевидных и глинистых частиц, органических примесей, дробимости и лещадности форм зерен удовлетворяют требованиям, предъявляемым ДСТУ Б В.2.7-71-98. «Щебінь і гравій із щільних гірських порід і відходів

промислового виробництва для будівельних робіт. Методи фізико-механічних випробувань» для використання в качестве крупного заполнителя в бетонах.

2.3. Добавки

В качестве модифицирующих добавок для бетонов на основе портландцемента в исследовании применялись суперпластификаторы на основе эфира поликарбоксилата и на основе сульфированной нафталинформальдегидной смолы. В качестве дисперсного наполнителя применялся микрокремнезем. Для модифицирования химических добавок и физико-механических свойств бетонов применялись многослойные углеродные нанотрубки. Для обеспечения более полного взаимодействия системы "углеродные нанотрубки - цементная матрица" применялся ультрадисперсный диоксид кремния (нанокремнезем).

Химические добавки

В работе применялись 3 вида суперпластификаторов:

- 1) "Полипласт СП-1" - на основе сульфированной нафталинформальдегидной смолы;
- 2) "EthacrylTM -HF" - на основе эфиров поликарбоксилатов;
- 3) "DC-5" - на основе эфиров поликарбоксилатов допированных водными дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок.

Химическая добавка "Полипласт СП-1" имеет широкое применение в Украине. Представляет собой смесь нейтрализованных едким натром различных полимерных соединений средней молекулярной массы и шириной молекулярно-массового распределения, получаемая при конденсации сульфокислот нафталина и формальдегида [117]. Технические характеристики "Полипласт СП-1" представлены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Характеристики "Полипласт СП-1"

Наименование показателя	Норма для "Полипласт СП-1"
Сырьевая база	Полинафталинметиленсульфонат натрия
Внешний вид	Порошок коричневого цвета
Массовая доля активного вещества в пересчете на сухое вещество, %, не менее	69
Массовая доля воды, %, не более	10
Массовая доля золы в пересчете на сухой продукт, %, не более	38
Показатель активности водородных ионов (рН) водного раствора пластификатора с массовой долей 2,5%	7-9
Массовая доля ионов хлора, %, не более	0,1
Группа эффективности по ДБН В.2.7-171: 2008	Пластифицирующая 1 группы
Рекомендуемая дозировка, % от массы цемента	0,4...0,8

"Полипласт СП-1" в виде порошка разводился в воде до 35% концентрированного раствора при этом плотность фиксировалась на уровне 1,19 кг/дм³.

Химическая добавка "EthacrylTM -HF" производства Arkema Group Co. (Франция) широко представлена на европейском и североафриканском рынке и характеризуется большой эффективностью и универсальностью. Технические характеристики "EthacrylTM -HF" представлены в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Характеристики "EthacrylTM-HF"

Наименование показателя	Норма для "Ethacryl TM -HF"
Сырьевая база	Поликарбоксилатный эфир
Внешний вид	Прозора густа рідина
Массовая доля активного вещества в пересчете на сухое вещество, %, не менее	40

Продолжение таблицы 2.6

Наименование показателя	Норма для "Ethacryl TM -HF"
Массовая доля воды, %,	60
Показатель активности водородных ионов (рН) водного раствора пластификатора с массовой долей 2,5%	7,0±1,0
Массовая доля ионов хлора, %, не более по массе	0,1
Максимальное содержание щелочных оксидов в пересчете на Na ₂ O, % по массе	2,0
Содержание МУНТ, % по массе не более	0,1
Группа эффективности по ДСТУ Б В.2.7-171:2008	Пластифицирующая 1 группы
Рекомендуемая дозировка в условиях жидкой вещества, % от массы цемента	0,5...2,0

Химическая добавка "DC-5" - это инновационная разработка группы компаний Diamond Concrete, которая получена на основе эфиров поликарбоксилатов допированных многослойными углеродными нанотрубками "Masterbatch CW2-45" серии Graphistrength. Технические характеристики "DC-5" представлены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Характеристики "DC-5"

Наименование показателя	Норма для "DC-5"
Сырьевая база	Поликарбоксилатный эфир
Внешний вид	Черная густая жидкость
Массовая доля активного вещества в пересчете на сухое вещество, %, не менее	40
Массовая доля воды, %,	60
Показатель активности водородных ионов (рН) водного раствора пластификатора с массовой долей 2,5%	7,0±1,0
Массовая доля ионов хлора, %, не более по массе	0,1
Максимальное содержание щелочных оксидов в пересчете на Na ₂ O, % по массе	2,0

Продолжение таблицы 2.7

Наименование показателя	Норма для "ДС-5"
Содержание МУНТ, % по массе не более	0,1
Группа эффективности по ДСТУ В.2.7-171: 2008	Пластифицирующая 1 группы
Рекомендуемая дозировка в условиях жидкой вещества, % от массы цемента	0,5...2,0

Пластификаторы "Полипласт-СП-1" и "EthacrylTM -HF" принимались в исследовании для оценки повышения эффективности их действия в сочетании с многослойными углеродными нанотрубками. Учитывая, что "ДС-5" это фактическая модификация "EthacrylTM -HF" допированная МУНТ, то для получения данных о повышении эффективности полинафталинметилсульфоната натрия дополнительно в исследовании применялась дисперсия МУНТ "Masterbatch CW2-45" серии Graphistrength на водной основе, которая смешивалась с пластификатором "Полипласт СП-1" перед введением в цементные системы.

Дисперсия многослойных углеродных нанотрубок

В качестве нанокompонента, модифицирующего химические добавки и цементные системы, применялась водная дисперсия многослойных углеродных нанотрубок производства компании ТОВ "Новый дом" (г. Днепр) под торговой маркой "Fulvek 100", содержащая 2% (в массовом эквиваленте), углеродного наноматериала.

Исходные МУНТ, применяемые при получении дисперсии, поставлялись компанией Arkema Group Co. (Франция), производство которых основано на методе плазменно-дугового низкотемпературного пиролиза. Сырье поставляется в виде премиксов под торговым названием GraphistrengthTM Masterbatch CW2-45 (рис. 2.2, 2.3) – это гранулят, представляющий собой дополнительно обработанные (функционализированные) "чистые" многослойные углеродные с

антиресорбционными свойствами в сочетании с сурфактантами на основе карбоксилметилцеллюлозы.

Дисперсия на основе Graphistrength™ Masterbatch CW2-45 была получена методом диспергирования компонентов в бисерной мельнице-мешалке, принцип действия которой заключается в механическом разрушении агломератов до меньших размеров за счет взаимодействия твердых компонентов смеси и размольной системы.



Рис. 2.2. Graphistrength™ Masterbatch CW2-45 – УНТ, совмещенных с карбоксилметилцеллюлозой: общий вид гранул.

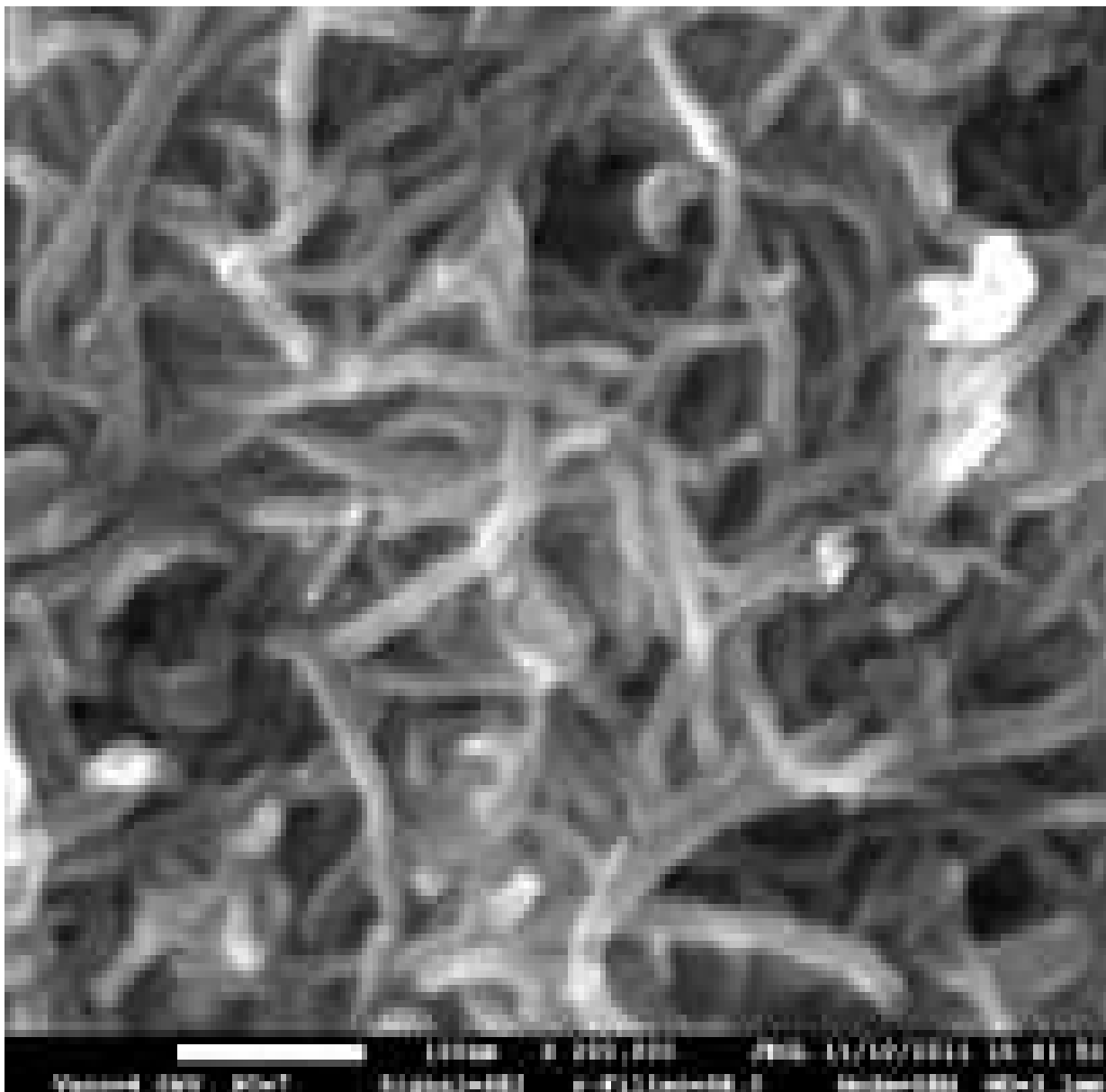


Рис. 2.3. GraphistrengthTM Masterbatch CW2-45 – УНТ, совмещенных с карбоксиметилцеллюлозой вид гранул при $2 \cdot 10^5$ -х увеличении.

Оценка размеров частиц углеродной фазы в водной дисперсии проводилась на дисперсионном лазерном анализаторе CILAS 1090 Liquid (г. Лак, Франция), который показал наличие частиц в нанометровом диапазоне в количестве до 20 % от всего объема твердой фазы дисперсии, средний размер частиц дисперсии составляет 230 нм (рис. 2.4).

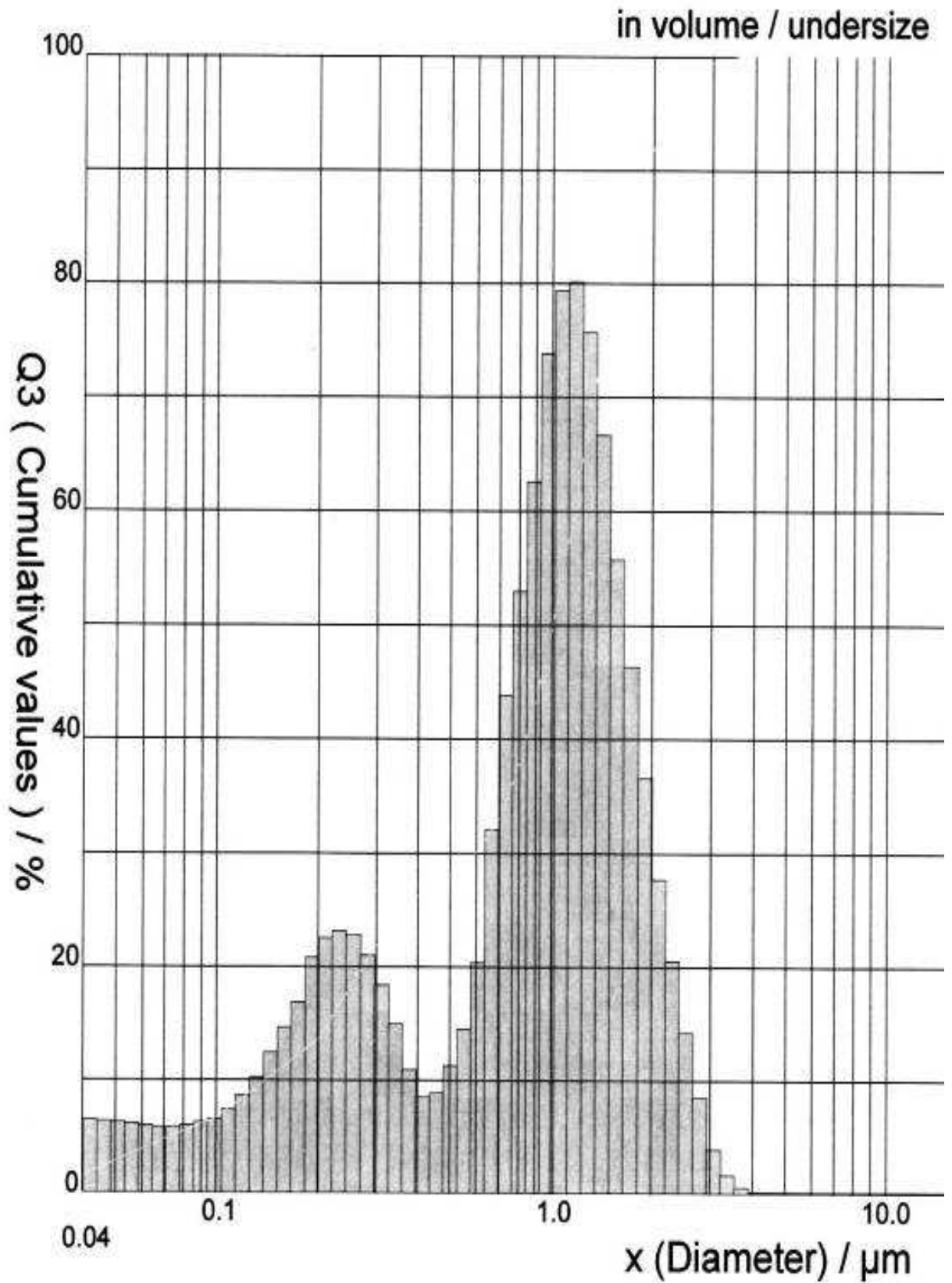


Рис. 2.4. Распределение частиц МУНТ в дисперсии "Fulvek-100".

Выбор данного типа дисперсии МУНТ обуславливался показателями дисперсности частиц углеродной суспензии, а также основывался на положительных результатах исследований, касающихся модифицирования данными дисперсиями цементного камня и бетонов на основе портландцемента.

В качестве наполнителя в цементных системах применялся неуплотненный микрокремнезем МК-85 по ТУ 6843-058-02432-2006 поставщика ТОВ «Горная Инжиниринговая Компания» (м. Днепр). МК-85 представляет собой дисперсные шарообразные частички аморфного кремнезема со средней удельной поверхностью около $\text{м}^2/\text{г}$ (по Блейну). По химическому составу, микрокремнезем относится к силикатным пуццоланам. Химический состав применяемого микрокремнезема представлен в табл. 2.8. Физические свойства микрокремнезема МК-85 представлены в табл. 2.9. Данные химического состава были предоставлены поставщиком и приведены в табл. 2.8, 2.9.

Таблица 2.8

Химический состав микрокремнезема МК-85

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	C	S
90-92%	0,68%	0,69%	0,85%	1,01%	0,61%	1,23%	0,98%	0,26%

Таблица 2.9

Физические свойства микрокремнезема МК-85

Свойства	Значение
Цвет	Светло-серый
Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	200 - 250
Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	18 000 – 22 000
Массовая доля оксида кремния SiO_2 , %	>90
Массовая доля оксида алюминия Al_2O_3 , %	0,7
Массовая доля оксида железа Fe_2O_3 , %	0,7
Пуццоланическая активность, $\text{мг Ca(OH)}_2/\text{г}$	>300
Влажность, %	<0,5
ППП, %	<2,4
Радиоактивность, мкр/час.	<16

По гранулометрическому составу средний размер частиц микрокремнезема составляет 300 нм (рис. 2.6). В связи с высокой дисперсностью частиц при хранении микрокремнезем подвергается уплотнению и агрегации в условиях естественной влажности с закономерным увеличением среднего размера частиц до 20 мкм. Учитывая данную особенность, МК перед применением подвергался механической активации с использованием ультразвуковой обработки в течение 5 минут, применение которой позволяет значительно уменьшить средний диаметр частиц добавки.

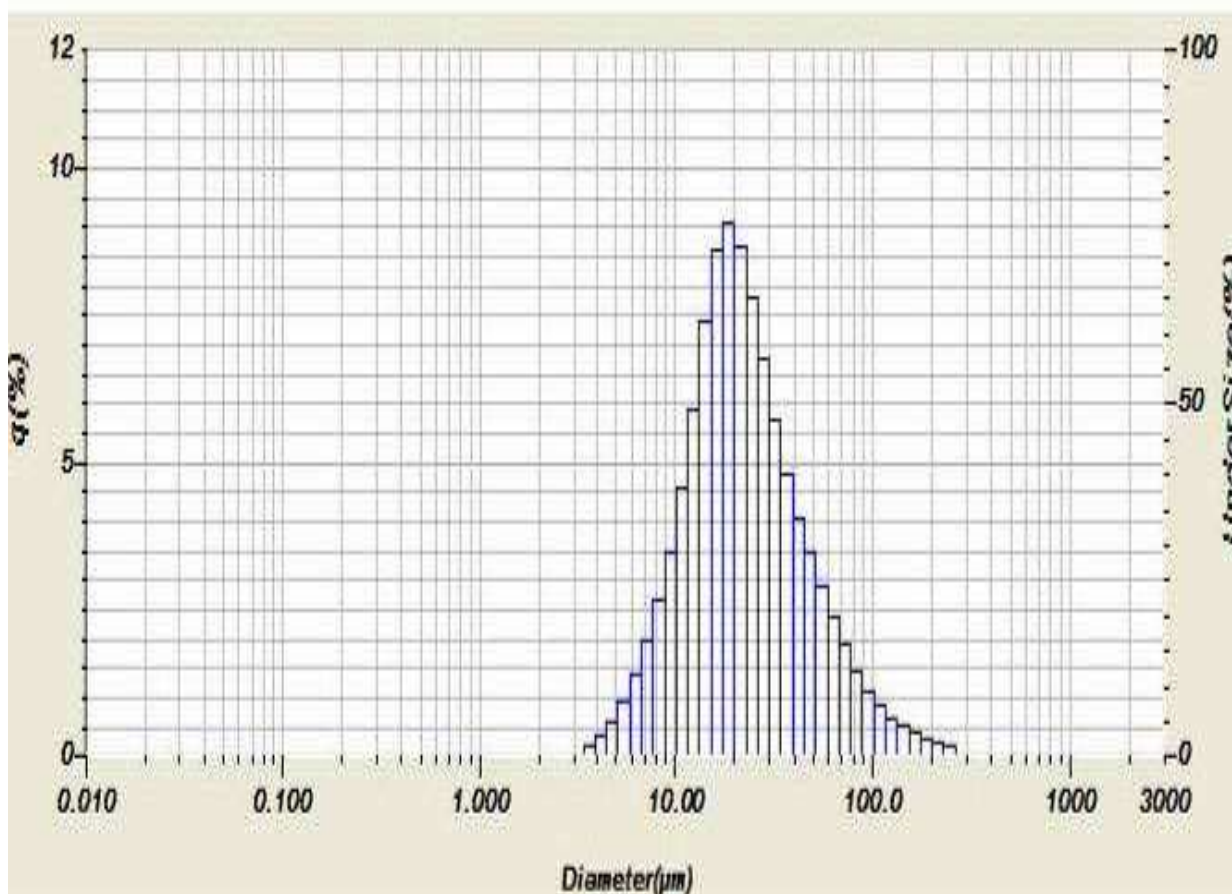


Рис. 2.5. Анализ дисперсности микрокремнезема без ультразвуковой обработки.

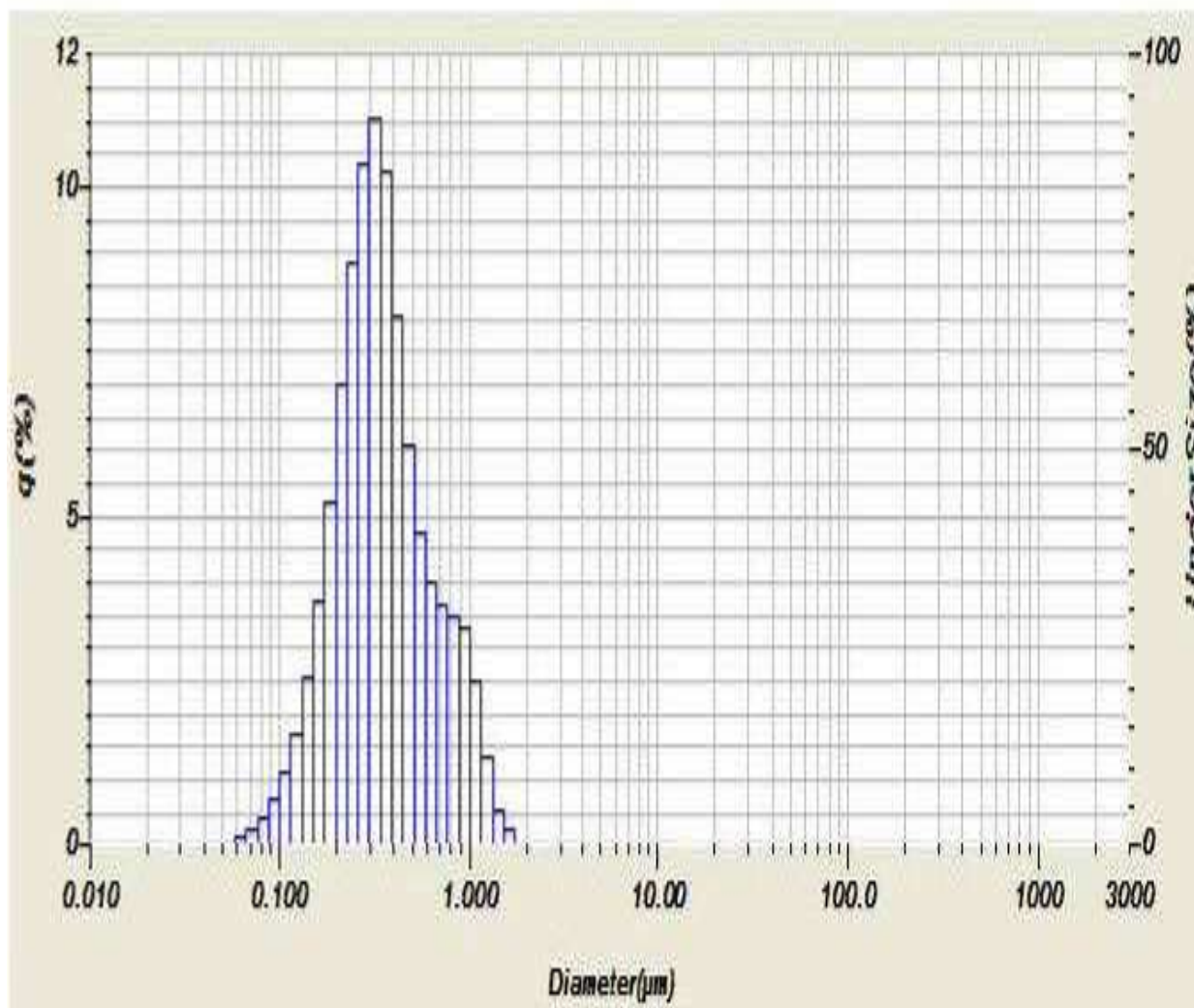


Рис. 2.6. Анализ дисперсности микрокремнезема после ультразвуковой обработки в течение 5 минут.

Используемый в исследовании нанокремнезем (НК) был предоставлен Институтом химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной Академии наук Украины. Основные характеристики дисперсности нанокремнезема и его химический состав были получены в сопроводительных документах и отражены в табл. 2.10 и 2.11.

Таблица 2.10

Химический состав нанокремнезема

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MnO
96,12%	0,86%	0,34%	0,39%	0,53%	0,21%	1,05%	0,36%	0,04%

Как видно из табл. 2.10 по химическому составу нанокремнезем не значительно отличается от химического состава микрокремнезема. Однако отмечено повышенное содержание оксидов кремния и меньшее содержание оксида кальция и оксидов металлов в сравнении с микрокремнеземом.

Таблица 2.11

Физические свойства нанокремнезема

Свойства	Значения
Цвет	Светло-серый порошок
Насыпная плотность, кг / м ³	230
Удельная поверхность, м ² / г	15...35
Массовая доля оксида кремния SiO ₂ , %	>90
Массовая доля оксида алюминия Al ₂ O ₃ , %	0,9
Массовая доля оксида железа Fe ₂ O ₃ , %	0,3
Пуццоланическая активность, мг Ca(OH) ₂ / г	>300
Влажность, %	<0,5
pH	5...7
Размерная дисперсия частиц, нм	14...332
Средний диаметр частиц, нм более 50% объема	169

Средний диаметр частиц нанокремнезема в 2 раза ниже чем у микрокремнезема. Соединив эти два компонента в определенных пропорциях возможно обеспечить больший спектр гранулометрии наполнителя при использовании его в различных цементных системах, что позволит увеличить эффективность от его применения, не только с позиции химического состава добавок, но и с позиции предельной наполненности системы частицами с размерами в различном диапазоне от нано- до микрометров.

РАЗДЕЛ 3

ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК И ИХ КОМПЛЕКСОВ НА СВОЙСТВА ТЯЖЕЛОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

3.1. Влияние модифицирующих добавок на свойства цементного теста и прочность цементного камня

В целях определения наиболее оптимального модифицирующего эффекта и возможных сочетаний компонентов для получения комплексной добавки были изучены пластифицирующие и водоредуцирующие добавки отечественного и зарубежного производства представленные в п. 2.3 раздела 2 настоящего магистерского исследования. Выбор вида добавок обуславливается эффективным влиянием на физико-механические свойства цементов, цементных растворов и бетонов на основе портландцемента, а также актуальностью научных исследований в области технологий бетона и строительного материаловедения.

Реологические свойства цементного теста с различными видами пластификаторов изучались для определения нормальной густоты, напряжений сдвига и вязкости цементного теста. Параметр нормальной густоты определяли по стандартной методике с помощью прибора Вика. Измерение нормальной густоты проводилось на портландцементях ПАО «Балцем» г. Балаклея и ПАО «Кривой Рог Цемент» г. Кривой Рог соответствуют марке М400. Цементы удовлетворяют требованиям ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Цементи загальнобудівельного призначення».

При определении показателей нормальной густоты учитывалось количество воды в составе модификаторов. Показатель густоты цементного теста рассчитывался с точностью измерения 0,25%. При совместном применении суперпластификатора "Полипласт СП-1" и водной дисперсии МУНТ "Fulvek-100" количество нанодобавки оставалось равным 0,25% от

количества портландцемента. Масса нанотрубок при этом составляла 0,005% от массы портландцемента. Результаты представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Сводная таблица определения нормальной густоты цементного теста в зависимости от количества и типа добавок

Наименование добавки	Количество, % от массы ПЦ	Показатель нормальной густоты цементного теста			
		на ПЦ1		на ПЦ2	
		%	отн. ед.	абсолют. ед.	отн. ед.
Контрольный	-	26,75	100%	25,50	100%
Полипласт СП-1	0,4	24,50	91,57%	23,00	90,20%
	0,6	22,50	84,11%	21,25	83,33%
	0,8	21,50	80,37%	20,75	81,37%
Полипласт СП-1/Fulvec-100	0,4/0,25	24,25	90,65%	22,75	89,22%
	0,6/0,25	22,00	82,24%	21,00	82,35%
	0,8/0,25	21,00	78,50%	20,25	79,41%
Ethacryl TM -HF	0,5	22,50	84,11%	21,75	85,29%
	1,0	19,75	73,83%	19,50	76,47%
	1,5	19,50	72,90%	18,75	73,53%
	2,0	19,25	71,96%	18,50	72,55%
DC-5	0,5	21,25	79,44%	21,00	82,35%
	1,0	19,50	72,90%	19,25	75,49%
	1,5	18,75	70,09%	18,25	71,57%
	2,0	18,25	68,22%	17,75	69,61%

Таким образом, по результатам испытаний на определение нормальной густоты цементного теста двух портландцементов одинаковой марки (разные производители), видно, что все суперпластификаторы в разной степени снижают водопотребность цементного теста. При максимальном количестве химической добавки общее снижение водопотребности на обоих видах цемента при применении "Полипласт СП-1" составило 18,6...19,6 %.

Введение добавки "Fulvek-100" в состав "Полипласта СП-1" способствовало повышению эффективности его действия при этом снижении водопотребности для цементного теста составило 20,6...21,5 %. Добавки на основе эфиров поликарбоксилатов эффективнее снижают водопотребность. Так применение "Ethacryl™-HF" снизило этот показатель при максимальной дозировке на 27,5...28 %. Добавка "DC-5", также как и в случае с "Полипластом СП-1", допированная МУНТ, показала лучшие результаты по эффективности снижения водопотребности, в сравнении с "Ethacryl™-HF". Снижение составило 30,4...31,8 %. Таким образом исследования показали, что наиболее эффективной с точки зрения снижения водопотребления и пластифицирующего действия является добавка "DC-5". Далее по снижению степени эффективности идут добавки "Ethacryl™-HF", "Полипласт СП-1"/"Fulvek-100", "Полипласт СП-1".

Результаты измерения прочности цементного камня, полученные на 28 сутки при нормальных условиях твердения на образцах-кубах с гранью 20 мм, изготовленных из цементного теста нормальной плотности с различными добавками, представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Сводная таблица определения прочности цементного камня

Наименование добавки	Количество, % от массы ПЦ	Показатель прочности					
		на ПЦ1			на ПЦ2		
		кН	МПа	Δ , %	кН	МПа	Δ , %
Контрольный	-	18,96	47,40	-	18,44	46,1	-
Полипласт СП-1	0,4	20,86	52,15	+10,02	20,73	51,83	+12,43
	0,6	22,64	56,60	+19,41	21,92	54,80	+18,87
	0,8	23,38	58,45	+23,31	23,00	57,50	+24,73
Полипласт СП-1/Fulvek-100	0,4/0,25	22,42	56,05	+18,25	21,33	53,33	+15,68
	0,6/0,25	23,83	56,60	+25,70	23,48	58,70	+27,33
	0,8/0,25	24,31	58,45	+28,23	23,72	59,30	+28,63

Продолжение таблицы 3.2

Наименование добавки	Количество, % от массы ПЦ	Показатель прочности					
		на ПЦ1			на ПЦ2		
		кН	МПа	Δ , %	кН	МПа	Δ , %
Ethacryl TM -HF	0,5	23,06	57,65	+21,62	22,70	56,75	+23,10
	1,0	25,45	63,63	+34,24	24,03	60,08	+30,33
	1,5	25,68	64,20	+35,44	25,11	62,78	+36,18
	2,0	23,74	59,35	+25,21	23,68	59,20	+28,42
DC-5	0,5	23,37	58,43	+23,27	22,11	55,28	+19,91
	1,0	26,04	65,10	+37,34	24,68	61,70	+33,84
	1,5	25,56	63,90	+34,81	26,04	65,10	+41,21
	2,0	24,59	61,48	+29,70	23,66	59,15	+28,31

Результаты испытаний по определению прочности цементного камня показывают, что оптимальным является содержание добавки "Полипласт СП-1" в количестве 0,8 % от массы портландцемента в пересчете на сухое вещество.

Прочность цементного камня при этом содержании увеличилась на обоих видах цемента в диапазоне 23,3...24, 7% относительно показателей контрольного образца.

Ведение в добавку "Полипласт-СП1" небольшого количества дисперсии МУНТ "Fulvek-100", также позволило увеличить прочность цементного камня в среднем на 28,5% при содержании пластификатора и МУНТ равными 0,8% и 0,005% соответственно от количества портландцемента в пересчете на массу вяжущего.

Оптимальное содержание добавки "EthacrylTM -HF" находится в диапазоне 1,0...1,5% от количества портландцемента в пересчете от жидкого компонента и в диапазоне 0,4...0,6 % в пересчете от массы вяжущего. Прочность при этом на обоих цементах увеличилась от 30 до 36%. Дальнейшее увеличение дозировки приводит к снижению эффекта.

Наилучшие результаты прироста прочности цементного камня показала добавка "ДС-5". Прочность увеличилась на 37,3% при содержании 1,0% в пересчете от количества жидкого компонента или 0,4% от массы вяжущего при использовании портландцемента ПАО «Балцем» г. Балаклея и на 41,2% при содержании 1,5% от объема жидких компонентов или 0,6% от массы портландцемента ПАО «Кривой Рог Цемент» г. Кривой Рог. Последующее повышение концентрации "ДС-5" не приводит к дальнейшему увеличению прочности.

3.2. Влияние модифицирующих добавок на физико-механические свойства цементно-песчаного раствора

Определение прочности цементного раствора на сжатие и на изгиб проводилось со всеми типами добавок, при этом образцы изготавливались с оптимальным количеством модифицирующих компонентов, определенном в п. 3.1. Испытания проводились по стандартной методике на образцах балочках 40x40x160 мм. Фиксирование прочностных параметров осуществлялось на 7 и 28 сутки нормальных условий твердения, регламентируемых ДСТУ. Количество суперпластификаторов на основе эфиров поликарбоксилатов было скорректировано, приведено к одному значению равному 1,25% от объема жидкого компонента или 0,5% от массы портландцемента. Результаты испытаний представлены в табл. 3.3 и 3.4.

Таблица 3.3

Результаты физико-механических испытаний раствора на основе ПАТ
«Балцем» г. Балаклея марки ПЦ 1 - 400

№ п/п	Наименование и количество добавок	Наименование показателя					
		R_{cp} , кг/м ³	В/Ц	$R_{изг}$, МПа на:		$R_{сж}$, МПа на:	
				7 сут.	28 сут.	7 сут.	28 сут.
1.	Контрольный состав	2280	0,425	3,83	4,80	22,65	26,58

Продолжение таблицы 3.3

№ п/п	Наименование и количество добавок	Наименование показателя					
		$R_{ср}$, кг/м ³	В/Ц	$R_{изг}$, МПа на:		$R_{сж}$, МПа на:	
				7 сут.	28 сут.	7 сут.	28 сут.
2.	Полипласт СП-1: 0,8% от ПЦ	2315	0,363	4,93	5,76	24,55	34,35
3.	Полипласт СП-1/Fulvec-100: 0,8%/0,25% от ПЦ	2310	0,373	6,14	6,85	21,74	42,64
4.	Ethacryl TM -HF: 0,5% от ПЦ	2320	0,315	5,48	6,04	34,42	40,64
5.	DC-5: 0,5% от ПЦ	2320	0,303	5,97	6,32	28,72	44,58
Относительное изменение показателей, %							
1.	Контрольный состав	-	-	-	-	-	-
2.	Полипласт СП-1: 0,8% от ПЦ	+1,5	-14,6	+28,7	+20,0	+8,4	+29,2
3.	Полипласт СП-1/Fulvec-100: 0,8%/0,25% от ПЦ	+1,3	-12,0	+60,3	+42,7	-4,0	+60,4
4.	Ethacryl TM -HF: 0,5% от ПЦ	+1,8	-25,9	+43,1	+25,8	+52,0	+52,9
5.	DC-5: 0,5% от ПЦ	+1,8	-28,7	+55,9	+31,7	+26,8	+67,7

Таблица 3.4

Результаты физико-механических испытаний раствора на основе
портландцемента марки ПЦ 1 – 400 производства ПАО «Кривой Рог
Цемент»

№ п/п	Наименование и количество добавок	Наименование показателя					
		$R_{ср}$, кг/м ³	В/Ц	$R_{изг}$, МПа на:		$R_{сж}$, МПа на:	
				7 сут.	28 сут.	7 сут.	28 сут.
1.	Контрольный состав	2280	0,420	4,26	5,15	22,90	27,32

Продолжение таблицы 3.4

2.	Полипласт СП-1: 0,8% от ПЦ	2310	0,358	5,37	6,42	24,82	34,45
3.	Полипласт СП-1/Fulvec-100: 0,8%/0,25% от ПЦ	2310	0,363	6,38	7,02	24,53	43,12
4.	Ethacryl TM -HF: 0,5% от ПЦ	2320	0,308	5,62	6,53	35,17	39,33
5.	ДС-5: 0,5% от ПЦ	2320	0,295	6,15	6,40	29,57	43,64
Относительное изменение показателей, %							
1.	Контрольный состав	-	-	-	-	-	-
2.	Полипласт СП-1: 0,8% от ПЦ	+1,3	-14,8	+26,6	+24,7	+8,4	+26,1
3.	Полипласт СП-1/Fulvec-100: 0,8%/0,25% от ПЦ	+1,3	-13,6	+49,8	+36,3	+7,1	+57,8
4.	Ethacryl TM -HF: 0,5% от ПЦ	+1,8	-26,7	+31,9	+26,8	+54,2	+44,0
5.	ДС-5: 0,5% от ПЦ	+1,8	-29,8	+44,4	+24,3	+29,1	+59,7

По результатам табл. 3.3 и 3.4 видно, что прочностные показатели образцов с суперпластификаторами на изгиб и на сжатие выше значений контрольного состава. В первую очередь это связано с увеличением средней плотности растворов и водоредуцирующим действием пластификаторов. Значительный эффект от снижения водопотребности наблюдается при испытаниях на прочность на изгиб в возрасте 7 суток.

Введение добавки "Полипласт-СП-1" способствовало увеличению средней плотности растворов на 1,4%, снижению водопотребности на 14,7% при использовании исследуемых марок портландцементов. За счет этого прочность образцов в возрасте 7 суток увеличилась на изгиб на 26,6...28,7% и на сжатие на 8,4%. На 28 сутки при нормальных условиях твердения прочность на изгиб увеличилась на 20...24,7%, прочность на сжатие увеличилась на 26,1...29,2% в сравнении с показателями контрольных образцов.

При изготовлении цементного раствора, в отличие от цементного теста, при совместном введении "Полипласт СП-1" и дисперсии МУНТ, водопотребность оказалась выше, чем у обычного сульфированного

полиметиленафталина натрия, и оказалась на 12...13,6% ниже В/Ц контрольного состава. Однако прочностные показатели, в частности на изгиб, оказались существенно выше, чем у контрольных образцов и у состава с 0,8% "Полипласта СП-1". Прочность на изгиб в возрасте 7 и 28 суток возросла на 49,8...60,3% и на 36,3...42,7% соответственно относительно контрольных показателей. Прочность на сжатие в возрасте 7 суток при использовании портландцемента ПАТ «Балцем» снизилась на 4%, при применении ПАТ «Кривой Рог Цемент» - увеличилась на 7,1%. На 28 суток при нормальных условиях твердения прочность на сжатие увеличилась на 57,8...60,4% от прочности бездобавочного раствора при использовании обеих марок портландцемента. Проявление данных эффектов указывает на то, что при использовании суперпластификаторов на основе полиметиленафталинсульфонатов натрия совместно с углеродными нанотрубками основную роль при их введении оказывает не пластифицирующее влияние химической добавки, а структурные изменения цементного камня от комплексного действия компонентов, впоследствии приводящие к его упрочнению. Суперпластификаторы 1-й группы эффективности к которым относятся "EthacrylTM -HF" и "DC-5", закономерно показали лучшие прочностные результаты, чем составы с "Полипласт СП-1". Так, введение 0,5% "EthacrylTM -HF" от массы портландцемента, за счет снижения водопотребности на 26...27%, позволило увеличить прочность на изгиб на обоих портландцементах при нормальных условиях твердения в возрасте 7 суток на 31,9...43,1% и 28 суток на 25,8...26,8%. Прочность на сжатие увеличилась на 7 суток на 52...54,2%, на 28 суток на 44...52,9%. Добавка "DC-5" в таком же количестве способствовала снижению водопотребности раствора на 28,7...29,8%. Прочность на изгиб увеличилась на 7 суток на 44,4...55,9%, на 28 суток на 24,3...31,7%. Прочность на сжатие увеличилась на 7 суток на 26,8...29,1%, на 28 суток на 59,7...67,7%.

Как и в случае с составом с "Полипласт СП-1" и "Fulvek-100", так и в случае с "DC-5" наблюдается небольшое снижение динамики набора

прочности в возрасте до 7 суток. Однако в 28 суточном возрасте прочность раствора в присутствии МУНТ имеет стабильную положительную динамику, чем в составах без наносистем. Основываясь на этом наблюдении, можно выдвинуть предположение, что углеродные нанотрубки в среде эфиров поликарбоксилатов в первую очередь оказывают влияние на степень эффективности пластификатора, и в меньшей степени на структуру и свойства цементных систем.

Таким образом, наиболее эффективные показатели по критериям водоредуцирования, динамике набора прочности и конечной прочности достигаются с добавкой "ДС-5" в количестве 0,5% от массы портландцемента в пересчете на массу вяжущего.

3.3. Оптимизация состава тяжелого бетона на основе портландцемента с комплексами различных добавок

Решение задач по оптимизации и определению наиболее эффективного состава бетона заключалось в оценке прочности бетона при центральном сжатии. Для этого изготавливались образцы кубы с размерами 100x100 мм из бетона класса по прочности на сжатие В25, при изготовлении которых в качестве крупного заполнителя применяли речной гравий. Прочность образцов, изготавливаемых на основе экспериментальных составов, сравнивалась с показателями контрольного (бездобавочного) состава. Для обеспечения достоверности полученных результатов готовили 2 серии образцов по 4 куба всех составов бетона, после чего учитывались внутрисерийные показатели среднеквадратического отклонения прочности бетона. Коэффициент вариации прочности бетона при проведении исследований во всех случаях не превышал 10%.

Учитывая результаты исследований (раздел 3) по определению степени влияния суперпластификаторов на основе эфиров поликарбоксилатов на реологические свойства цементных паст и сроки схватывания, для нивелирования нежелательных эффектов, с точки зрения технологичности

бетонных смесей (увеличение начала срока схватывания цемента), основываясь на многочисленных исследованиях данного вопроса, при оптимизации состава тяжелого бетона применялся микрокремнезем. Такое решение позволяет сократить начало схватывания вяжущего при изготовлении тяжелом бетона на его основе, при этом увеличить индукционный период насыщения жидкой фазы цементной матрицы ионами кальция за счет присутствия в системе мелкодисперсного оксида кремния. В свою очередь, для повышения плотности упаковки частиц цементной матрицы, использованный микрокремнезем содержал комбинацию двух размерных фракций: нанокремнезем со средним размером частиц 169 нм и микрокремнезем со средним размером частиц равным 350 нм. Компоненты смешивались в пропорции 1:10. Максимальное количество МК ограничивалось 5 % от массы портландцемента в бетонной смеси. Составы бетонных смесей, а также результаты испытаний представлены в табл. 3.5. Предварительно, перед введением микрокремнезема в состав бетонной смеси, производилось его механическое растирание, затем перемешивание с расчетным количеством воды затворения.

Как видно из результатов испытаний на сжатие, введение микрокремнезема (количество которого ограничивалось 5% от массы портландцемента) в состав низкоподвижной бетонной смеси, не приводит к значительному увеличению механической прочности на 28 сутки нормальных условий твердения. Несмотря на это, наибольшую прочность имеют образцы с содержанием МК равным 3% от массы ПЦ. Также отмечается закономерное повышение водопотребности бетонной смеси с увеличением содержания МК.

Также отмечено, что введение МК повышает прочность бетона в ранние сроки твердения, что отражается на графике динамики набора прочности (рис. 3.1).

Таким образом введение различного количества МК способствовало повышению прочности бетона на 1 сутки нормальных условий твердения на

3,3; 11,4; 72,1% при содержании МК 1, 3, 5% от массы портландцемента соответственно. На 3 суток относительный прирост составил 15,3; 5,4; 5,9%. На 7 суток - 17,9; 25,4; 37,9%.

Таблица 3.5

Результаты оценки динамики набора прочности бетона на основе портландцемента в зависимости от количества добавки микрокремнезема

№	Наименование образца	В/Ц	ОК, см	$\rho_{ср}$, кг/м ³	Статистические данные и прочность образцов											
					$R_{сж,ср}^{1сут}$, МПа	$S_m^{1сут}$, МПа	Δ , %	$R_{сж,ср}^{3сут}$, МПа	$S_m^{3сут}$, МПа	Δ , %	$R_{сж,ср}^{7сут}$, МПа	$S_m^{7сут}$, МПа	Δ , %	$R_{сж,ср}^{28сут}$, МПа	$S_m^{28сут}$, МПа	Δ , %
1	Контрольный (К)	0,43	8	2372	6,1	0,62	-	20,2	0,97	-	24,0	0,88	-	36,3	1,73	-
2	К+0,5%НФ	0,38	15	2392	9,6	0,75	+57,4	23,5	1,08	+16,3	31,5	1,17	+31,3	41,1	2,16	+13,2
3	К+0,5%НФ+1%МК		14	2395	11,5	0,64	+88,5	24,7	0,84	+22,3	33,0	2,17	+37,5	44,0	2,34	+21,2
4	К+0,5%НФ+3%МК		14	2416	13,8	0,81	+126,3	23,9	0,98	+18,3	35,3	1,00	+47,1	46,1	1,57	+27,0
5	К+0,5%НФ+5%МК		13	2403	12,9	0,83	+111,5	24,1	1,24	+19,3	33,1	2,26	+37,9	43,3	2,59	+19,3

Таблица 3.6

Результаты оценки динамики набора прочности бетона на основе портландцемента в зависимости от количества добавки микрокремнезема с суперпластификатором "Полипласт СП-1"

№	Наименование образца	В/Ц	ОК, см	$\rho_{ср}$, кг/м ³	Статистические данные и прочность образцов											
					$R_{сж,ср}^{1сут}$, МПа	$S_m^{1сут}$, МПа	Δ , %	$R_{сж,ср}^{3сут}$, МПа	$S_m^{3сут}$, МПа	Δ , %	$R_{сж,ср}^{7сут}$, МПа	$S_m^{7сут}$, МПа	Δ , %	$R_{сж,ср}^{28сут}$, МПа	$S_m^{28сут}$, МПа	Δ , %
1	Контрольный (К)	0,43	8	2372	6,1	0,62	-	20,2	0,97	-	24,0	0,88	-	36,3	1,73	-
2	К+0,8%СП1	0,39	15	2384	8,2	0,66	+34,4	21,5	0,55	+6,4	27,4	1,37	+14,2	37,4	1,56	+3,0
3	К+0,8%СП1+1%МК		15	2390	8,7	0,44	+42,6	21,7	0,67	+7,4	28,0	1,84	+16,7	38,2	1,89	+5,2
4	К+0,8%СП1+3%МК		14	2378	9,8	0,57	+60,7	22,8	0,81	+12,9	29,7	1,29	+23,8	40,6	1,46	+11,8
5	К+0,8%СП1+5%МК		12,5	2386	11,8	0,75	+93,4	23,4	0,86	+15,8	30,6	1,67	+27,5	36,7	2,08	+1,1

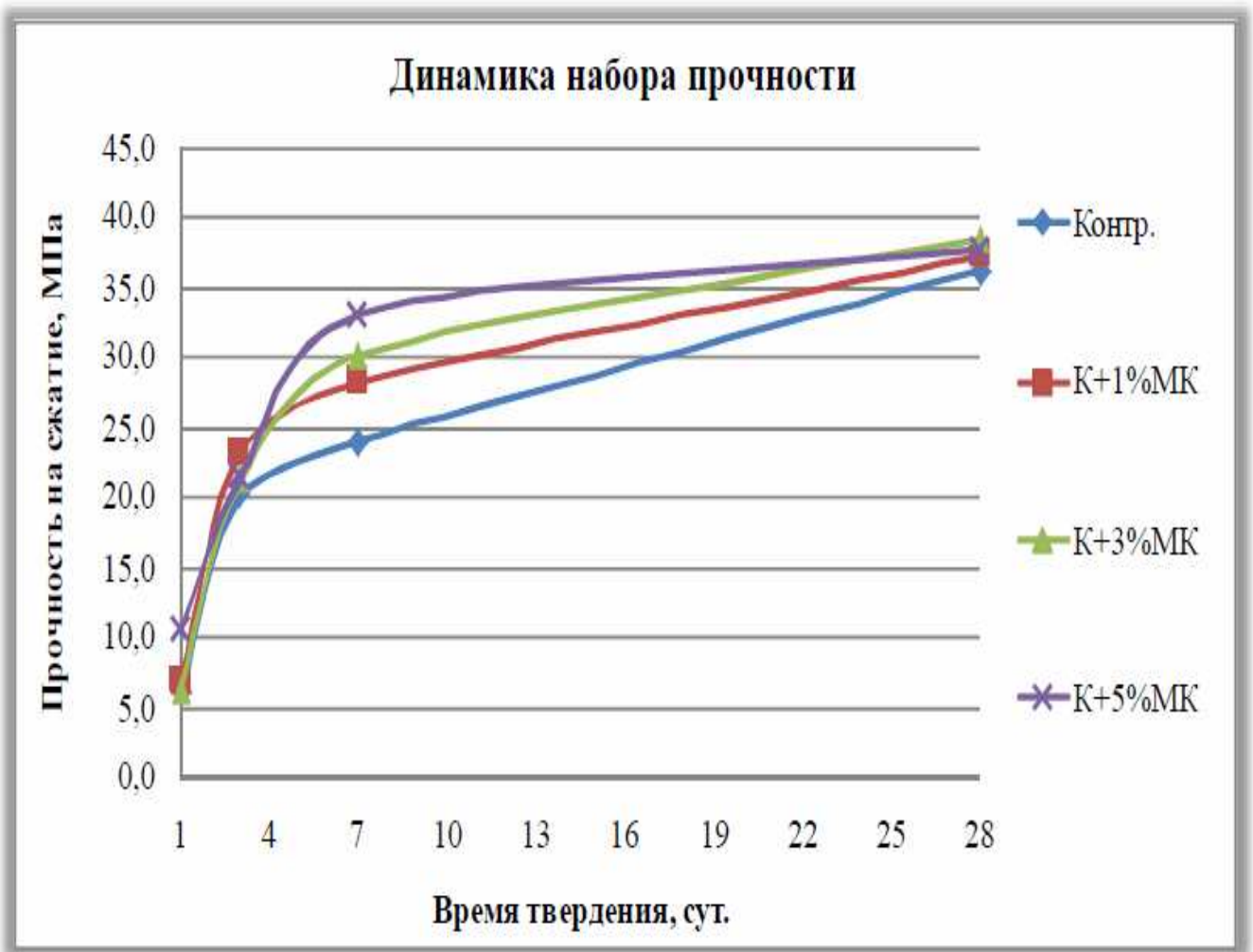


Рис. 3.1. Динамика набора прочности бетона в зависимости от количества МК.

В проектном возрасте относительное повышение не превышало 6% от значений контрольного состава. Отсутствие значительного эффекта от применяемой добавки можно объяснить недостаточно однородным распределением частиц МК в объеме бетонной смеси, несмотря на соблюдение рекомендаций производителя и данных, полученных исследователями о введении МК в бетонную смесь. Для повышения эффективности данной добавки в дальнейшем применялись бетонные смеси с повышенной маркой подвижности (до ПЗ) с применением суперпластификаторов различного типа.

Из результатов испытаний на сжатие образцов тяжелого бетона, введение микрокремнезема в состав бетонной смеси (с повышенной подвижностью за счет применения суперпластификатора "Полипласт СП-1" в количестве 0,8% от массы портландцемента) приводит к увеличению механической прочности на 28 сутки нормальных условий твердения на 11,8% при содержании МК равным 3% от массы ПЦ, в том числе за счет снижения водоцементного отношения с 0,43 до 0,39 (табл 3.6.).

Повышение прочности в ранние сроки твердения при такой комбинации добавок имеют более яркий эффект (рис. 3.2).

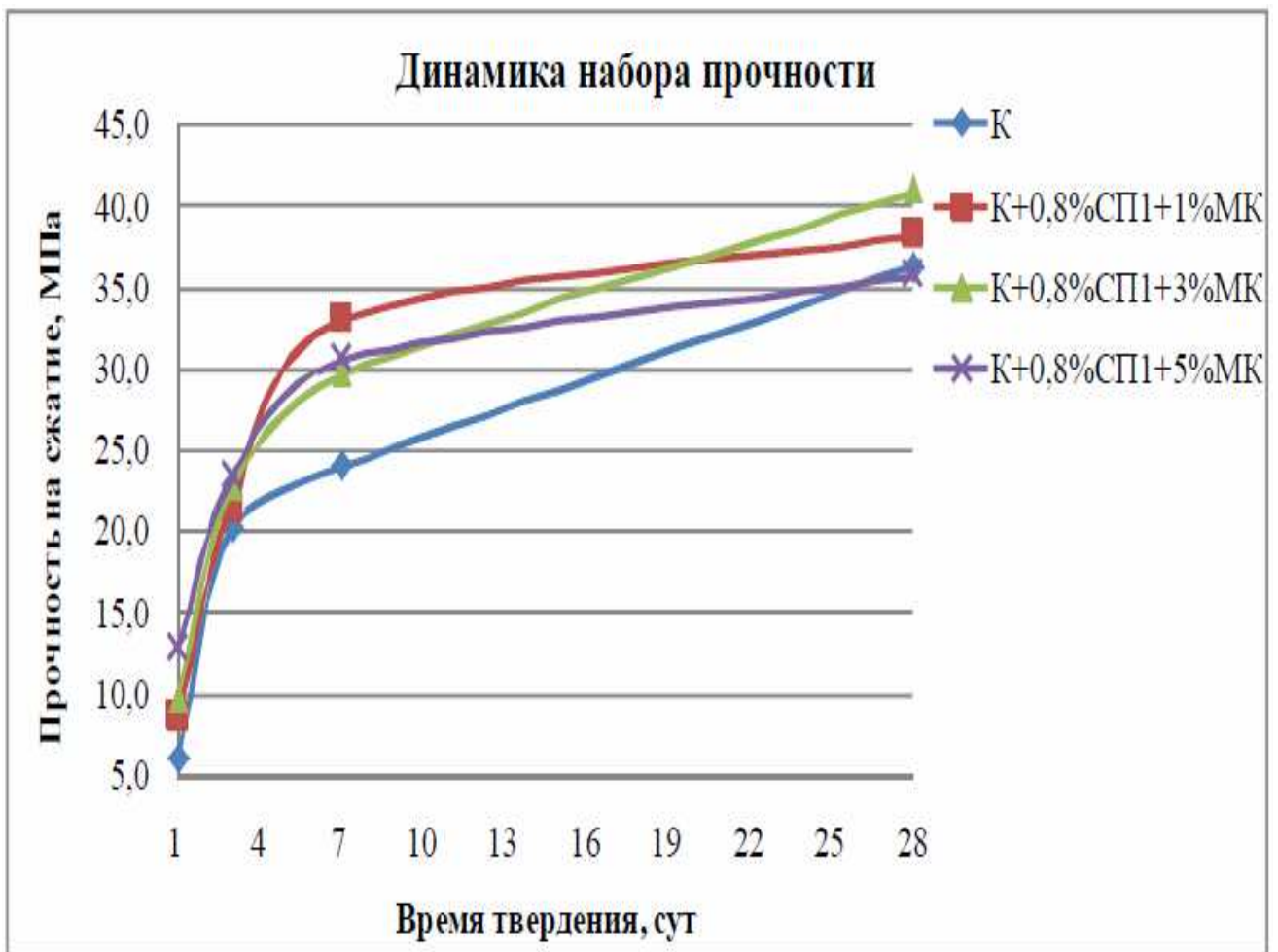


Рис. 3.2. Динамика набора прочности бетона в зависимости от количества МК в сочетании с 0,8% суперпластификатора "Полипласт СП-1" от массы портландцемента.

Введение данных комбинаций добавок способствовало повышению прочности бетона на 1 сутки нормальных условий твердения на 34,4; 42,6; 60,7; 93,4% при содержании МК 0, 1, 3, 5% от массы портландцемента соответственно. На 3 сутки относительный прирост составил 6,4; 7,4; 12,9; 15,8%. На 7 сутки - 14,2; 16,7; 23,8; 27,5%.

Из результатов испытаний на сжатие образцов тяжелого бетона выявлено, что введение микрокремнезема в состав бетонной смеси с повышенной подвижностью (за счет применения суперпластификатора "Ethacryl HF" в количестве 0,5% от массы портландцемента), приводит к увеличению механической прочности на 28 сутки нормальных условий твердения в диапазоне 13,2...27,0% за счет снижения водоцементного отношения с 0,43 до 0,38 и применения МК (табл. 3.7.).

Таблица 3.7.

Результаты оценки динамики набора прочности бетона на основе портландцемента в зависимости от количества добавки микрокремнезема с суперпластификатором "Ethacryl HF"

№	Наименование образца	В/Ц	ОК, см	$\rho_{ср}$, кг/м ³	Статистические данные и прочность образцов											
					$R_{сж,ср}^{1сут}$, МПа	$S_m^{1сут}$, МПа	Δ , %	$R_{сж,ср}^{3сут}$, МПа	$S_m^{3сут}$, МПа	Δ , %	$R_{сж,ср}^{7сут}$, МПа	$S_m^{7сут}$, МПа	Δ , %	$R_{сж,ср}^{28сут}$, МПа	$S_m^{28сут}$, МПа	Δ , %
1	Контрольный (К)	0,43	8	2372	6,1	0,62	-	20,2	0,97	-	24,0	0,88	-	36,3	1,73	-
2	К+0,5%HF	0,38	15	2392	9,6	0,75	+57,4	23,5	1,08	+16,3	31,5	1,17	+31,3	41,1	2,16	+13,2
3	К+0,5%HF+1%МК		14	2395	11,5	0,64	+88,5	24,7	0,84	+22,3	33,0	2,17	+37,5	44,0	2,34	+21,2
4	К+0,5%HF+3%МК		14	2416	13,8	0,81	+126,3	23,9	0,98	+18,3	35,3	1,00	+47,1	46,1	1,57	+27,0
5	К+0,5%HF+5%МК		13	2403	12,9	0,83	+111,5	24,1	1,24	+19,3	33,1	2,26	+37,9	43,3	2,59	+19,3

Динамика набора прочности образцов тяжелого бетона при данной комбинации добавок представлена на рис. 3.3.

Таблица 3.8

Результаты оценки динамики набора прочности бетона на основе портландцемента в зависимости от количества добавки микрокремнезема с суперпластификатором "DC-5"

№	Наименование образца	В/Ц	ОК, см	$\rho_{ср}$ кг/м ³	Статистические данные и прочность образцов											
					$R_{сж,ср}^{1сут}$ МПа	$S_m^{1сут}$ МПа	Δ , %	$R_{сж,ср}^{3сут}$ МПа	$S_m^{3сут}$ МПа	Δ , %	$R_{сж,ср}^{7сут}$ МПа	$S_m^{7сут}$ МПа	Δ , %	$R_{сж,ср}^{28сут}$ МПа	$S_m^{28сут}$ МПа	Δ , %
1	Контрольный (К)	0,43	8	2372	6,1	0,62	-	20,2	0,97	-	24,0	0,88	-	36,3	1,73	-
2	К+0,5%DC-5	0,36	14	2412	13,4	0,89	+119,7	26,0	1,36	+28,7	35,2	1,23	+46,7	43,6	2,31	+20,1
3	К+0,5%DC-5+1%МК		14	2420	15,8	0,76	+159,0	28,4	1,27	+40,6	34,4	0,91	+43,3	46,1	2,65	+27,0
4	К+0,5%DC-5+3%МК		13	2417	18,6	1,09	+204,9	32,9	1,60	+62,9	37,1	1,05	+54,6	49,5	2,76	+36,4
5	К+0,5%DC-5+5%МК		11,5	2421	17,1	1,17	+180,3	32,4	2,44	+60,4	35,4	1,66	+47,5	46,5	3,28	+28,1

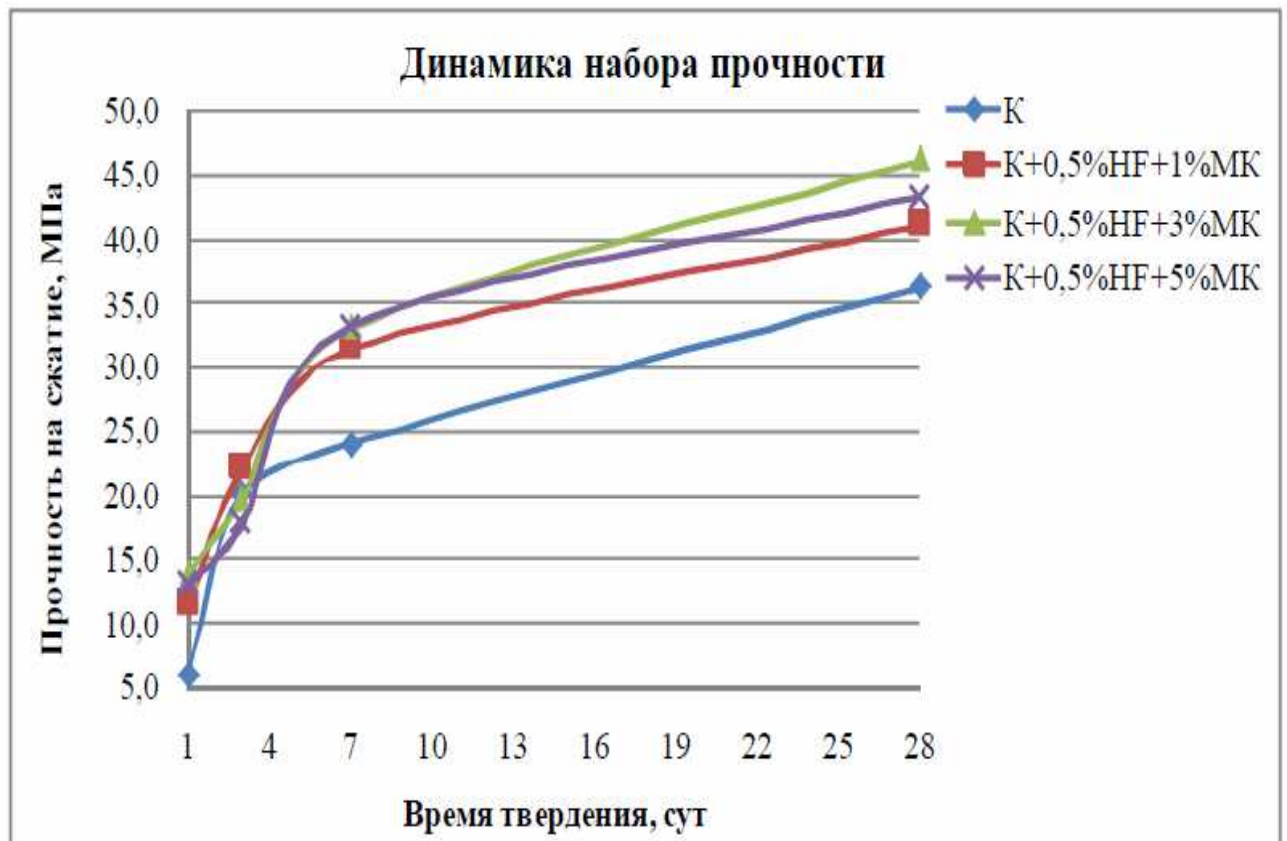


Рис. 3.3. Динамика набора прочности бетона в зависимости от количества МК сочетания с 0,5% суперпластификатора "Ethacryl HF" от массы портландцемента.

Введение данных комбинаций добавок способствовало повышению прочности бетона на 1 сутки при нормальных условиях твердения на 57,4; 88,5; 26,3; 111,5% при содержании МК 0, 1, 3, 5% от массы портландцемента соответственно. На 3 сутки относительный прирост составил 16,3; 22,3; 18,3; 19,3%. На 7 суток - 31,3; 37,5; 47,1; 37,9%. В проектном возрасте максимальный прирост прочности на 27,0% достигается на образцах с 0,5% содержанием суперпластификатора и 3% МК от массы портландцемента. При этом прирост прочности в абсолютных значениях составил 9,8 МПа.

Результаты исследований образцов с содержанием суперпластификатора DC-5" и МК в различных количествах, проведенные для оценки динамики набора прочности и прироста конечной прочности, представлены в таблице 3.7 и на рис. 3.3.

За счет присутствия в суперпластификаторе "DC-5" незначительного количества МУНТ, его эффективность с точки зрения водоредуцирования и пластифицирования несколько выше, чем у схожего с ним по генезису суперпластификатора "Ethacryl HF", что сказывается и на конечных результатах прочности бетона и значительно влияет на динамику набора прочности.

Введение данных комбинаций добавок способствовало повышению прочности бетона на 1 сутки нормальных условий твердения на 119,7; 159,0; 204,9; 180,3% при содержании МК 0, 1, 3, 5% от массы портландцемента соответственно. На 3 суток относительный прирост составил 28,7; 40,6; 62,9; 60,4%. На 7 суток - 46,7; 43,3; 54,6; 47,5%. В проектном возрасте прирост прочности варьируется в диапазоне 20,1...36,4%, при этом максимальное значение достигается на образцах с 0,5% содержанием суперпластификатора и 3% МК от массы портландцемента, прирост прочности в абсолютных значениях при этом составил 13,2 МПа.

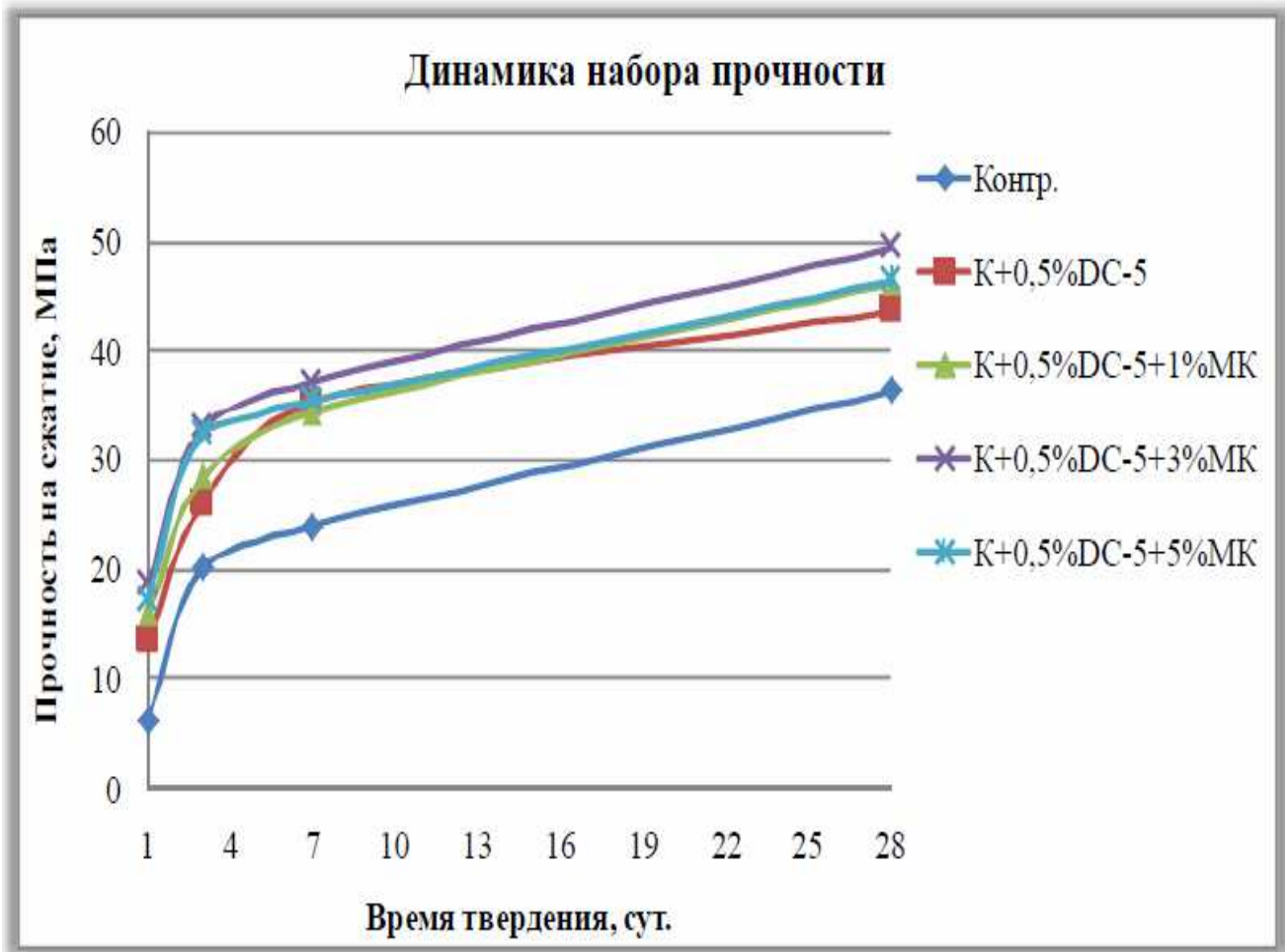


Рис. 3.4. Динамика набора прочности бетона в зависимости от количества МК в сочетании с 0,5% суперпластификатора "DC-5" от массы портландцемента.

Сопоставляя результаты испытаний образцов, изготовленных с 3-мя типами пластифицирующих добавок, на прочность бетона, можно сделать вывод, что более перспективными, с точки зрения снижения В/Ц при сохранении подвижности бетонных смесей, являются суперпластификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов ("Ethacryl HF" и "DC-5"). Оптимальным количеством МК в составе бетона принято 3% вещества от массы портландцемента в составе тяжелого бетона.

Для определения потенциала дальнейшего роста прочности тяжелого бетона класса по прочности В25, с установленным оптимальным содержанием МК и суперпластификаторами на основе эфиров поликарбоксилатов, в состав бетона дополнительно вводилась водная

дисперсия МУНТ "Fulvek-100" в количестве 0,25% от массы портландцемента. Такое количество добавки, содержащее нанокomпоненты, было выбрано исходя из ранее проведенных исследований на кафедре «Железобетонных и каменных конструкций» Харьковского национального университета строительства и архитектуры. Все модифицирующие свойства бетонной смеси и бетона компоненты вводились посредством их предварительного равномерного перемешивания и растворения в расчетном количестве воды затворения.

Результаты испытаний по прочности на 7 и 28 суток, полученные при нормальных условиях твердения с данными комплексами модифицирующих добавок представлены в табл. 3.9.

Таблица 3.9

Результаты оценки прочности бетона на основе портландцемента с оптимальным количеством МК и добавками ГП с введением Fulvek-100

№	Наименование образца	В/Ц	ОК, см	$\rho_{ср}$ кг/м ³	Статистические данные и прочность образцов					
					$R_{сжср}^{7сут}$ МПа	$S_m^{7сут}$ МПа	Δ , %	$R_{сжср}^{28сут}$ МПа	$S_m^{28сут}$ МПа	Δ , %
1	Контрольный (К)	0,43	8	2372	24,0	0,88	-	36,3	1,73	-
2	К+0,5%HF+0,25%FV	0,36	14,5	2388	41,3	1,93	+72,1	50,9	2,46	+40,2
3	К+0,5%HF+3%МК+0,25%FV	0,38	14	2403	43,0	1,56	+79,2	54,3	1,57	+49,6
4	К+0,5%DC-5+0,25%FV	0,35	15	2425	44,4	1,78	+85,0	62,2	1,25	+71,3
5	К+0,5%DC-5+3%МК+0,25%FV	0,36	13	2430	46,7	2,05	+94,6	67,0	2,36	+84,6

Введение МУНТ в состав бетонной смеси способствовало увеличению прочности образцов бетона во всех рассматриваемых сроках твердения. Так, на 7-е сутки при нормальных условиях твердения, прочность образцов содержащих суперпластификаторы "Ethacryl HF" и "DC-5" в количестве 0,5% от массы ПЦ увеличилась на 72,1% и 85,0% соответственно в сравнении с

показателями контрольного образца. Сравнивая фактическую прочность образцов с требуемой ДСТУ прочностью для бетона класса В25 в проектном возрасте (при коэффициенте требуемой прочности $K_{тр}=1,32$) относительное увеличение составило 25,0% и 34,5% уже на 7-е сутки твердения. В проектном возрасте относительное изменение от требуемой прочности составило 54,2% и 88,5%, от показателей контрольного состава на 40,2% и 71,3% соответственно для образцов содержащих "Ethacryl HF" и "DC-5".

В сочетании с МК, данные экспериментальные составы бетона имеют значительные изменения прочности. Так, на 7-е сутки нормальных условий твердения, прочность образцов, содержащих суперпластификаторы "Ethacryl HF" и "DC-5" в количестве 0,5% и МК в количестве 3% от массы ПЦ, увеличилась на 79,2% и 94,6% соответственно при сравнении с показателями контрольного образца. От требуемой ДСТУ прочности для бетона класса В25 в проектном возрасте (при коэффициенте требуемой прочности $K_{тр}=1,32$) относительное увеличение составило 30,3% и 41,5% на 7-е сутки твердения. В проектном возрасте относительное изменение от требуемой прочности составило 64,5% и 103,0%, от показателей контрольного состава на 49,6% и 84,6% соответственно для образцов содержащих "Ethacryl HF" и "DC-5".

3.4. Физико-химические исследования структуры и свойств модифицированных бетонов

Для понимания и трактовки результатов, полученных при физико-механических испытаниях, было проведено исследование микроструктуры образцов бетона с модифицированными составами.

В контрольных образцах отмечена микроструктура вяжущего (рис. 3.5), характеризующаяся в основном аморфной структурой матрицы, состоящей из низкоосновных и высокоосновных гидросиликатов кальция. Структура при этом не однородна, имеется значительное количество дефектов, в которых просматривается мелкокристаллический портландит (рис. 3.5 и 3.6), образующийся после формирования первоначальной структуры "несущего"

каркаса. На рис. 3.7 также просматриваются дефекты строения контактной зоны "вяжущее - заполнитель", что прослеживается в виде образования зазора между цементным камнем и заполнителем.

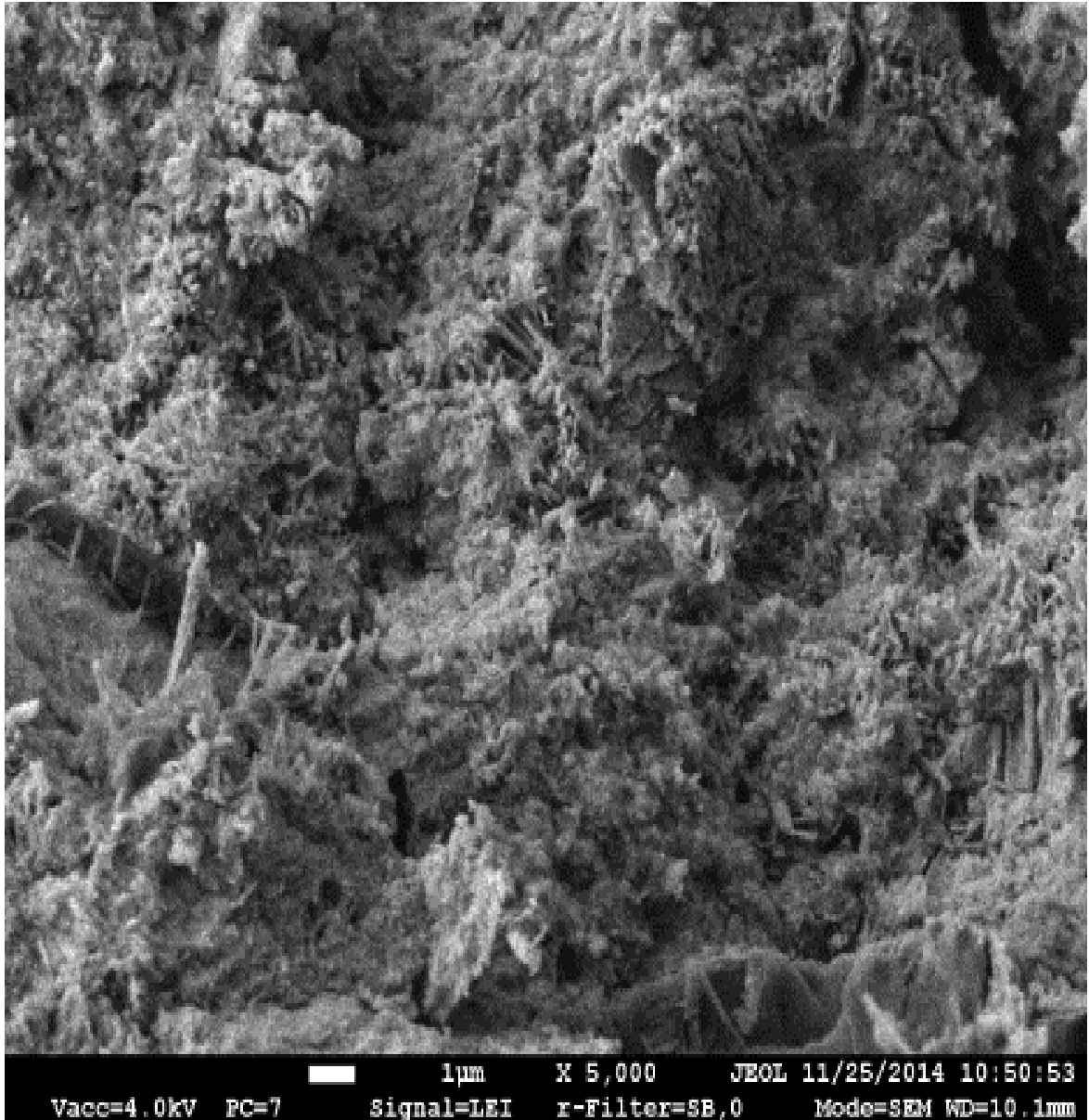


Рис. 3.5 Микроструктура цементного бетона в контрольных образцах общий вид, на котором прослеживаются гидроксид и гидросиликаты кальция.

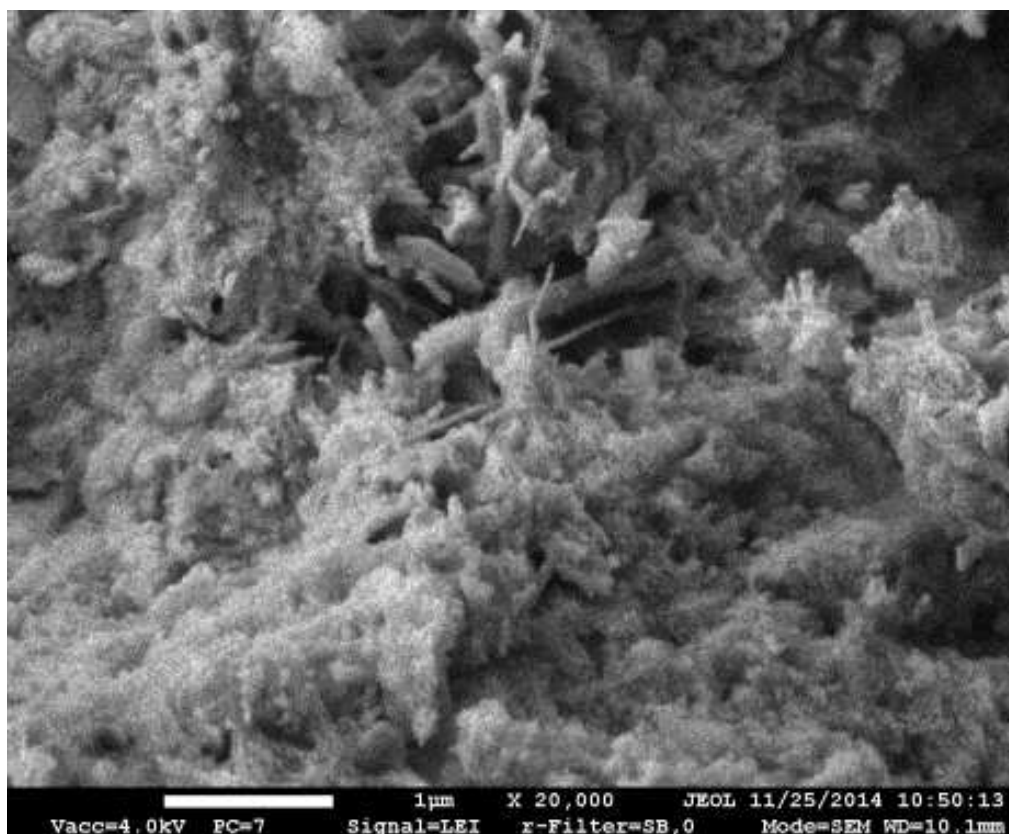


Рис. 3.6 Микроструктура цементного бетона в контрольных образцах - фрагмент микроструктуры с гидросиликатами кальция.

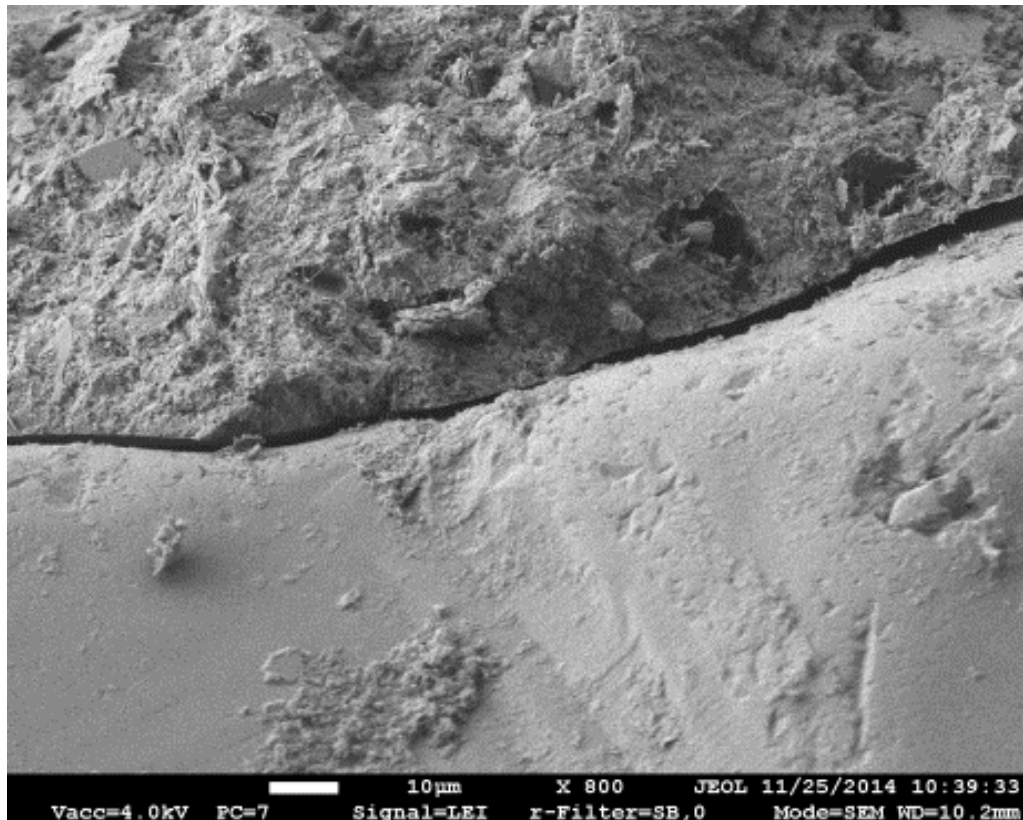


Рис. 3.7 Микроструктура цементного бетона в контрольных образцах - контактная зона "вяжущее-заполнитель" (вяжущее в верхней части снимка).

Присутствие суперпластификатора 0,5% "Ethacryl HF" в бетонной смеси в сочетании с 3% МК в расчете от массы портландцемента в последствии предопределяет образование более плотной микроструктуры вяжущей матрицы, чем в контрольном образце (рис. 3.8). Это достигается за счет снижения общего количества требуемой воды затворения, что напрямую влияет на снижение капиллярной пористости затвердевшего вяжущего. Отмечена меньшая степень дефектности структуры, рост новых типов кристаллов игольчатой и пластинчатой формы (рис. 3.8, 3.9), контактная зона "вяжущее-заполнитель" (рис. 3.10) более плотная в сравнении с микроснимками бетона контрольного состава.

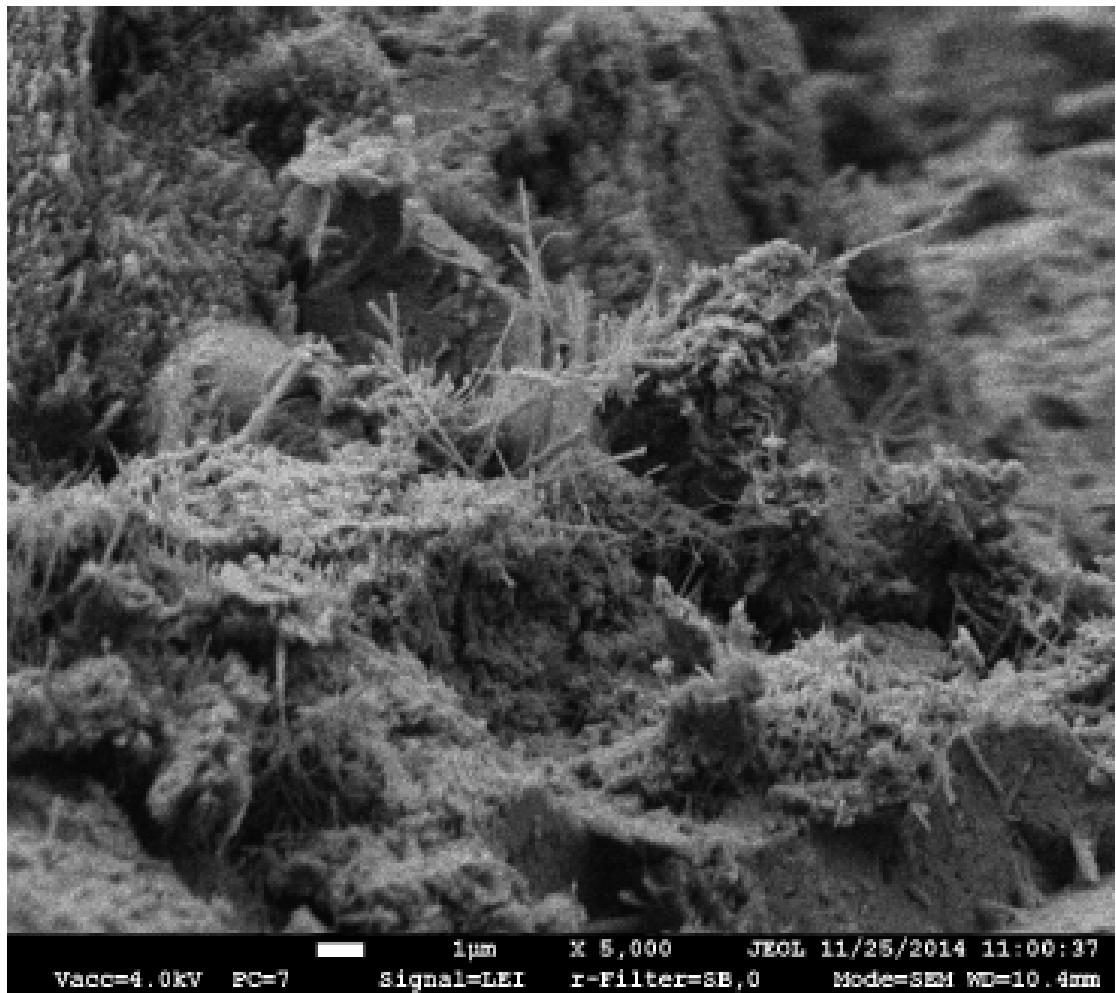


Рис. 3.8. Микроструктура цементного бетона, модифицированного 0,5% "Ethacryl HF" и 3% МК – игольчатые гидросиликаты кальция на поверхности гелеподобной структуры.



Рис. 3.9. Микроструктура цементного бетона, модифицированного 0,5% "Ethacryl HF" и 3% МК – фрагмент микроструктуры повышенной плотности с заблокированными пластинчатыми новообразованиями.

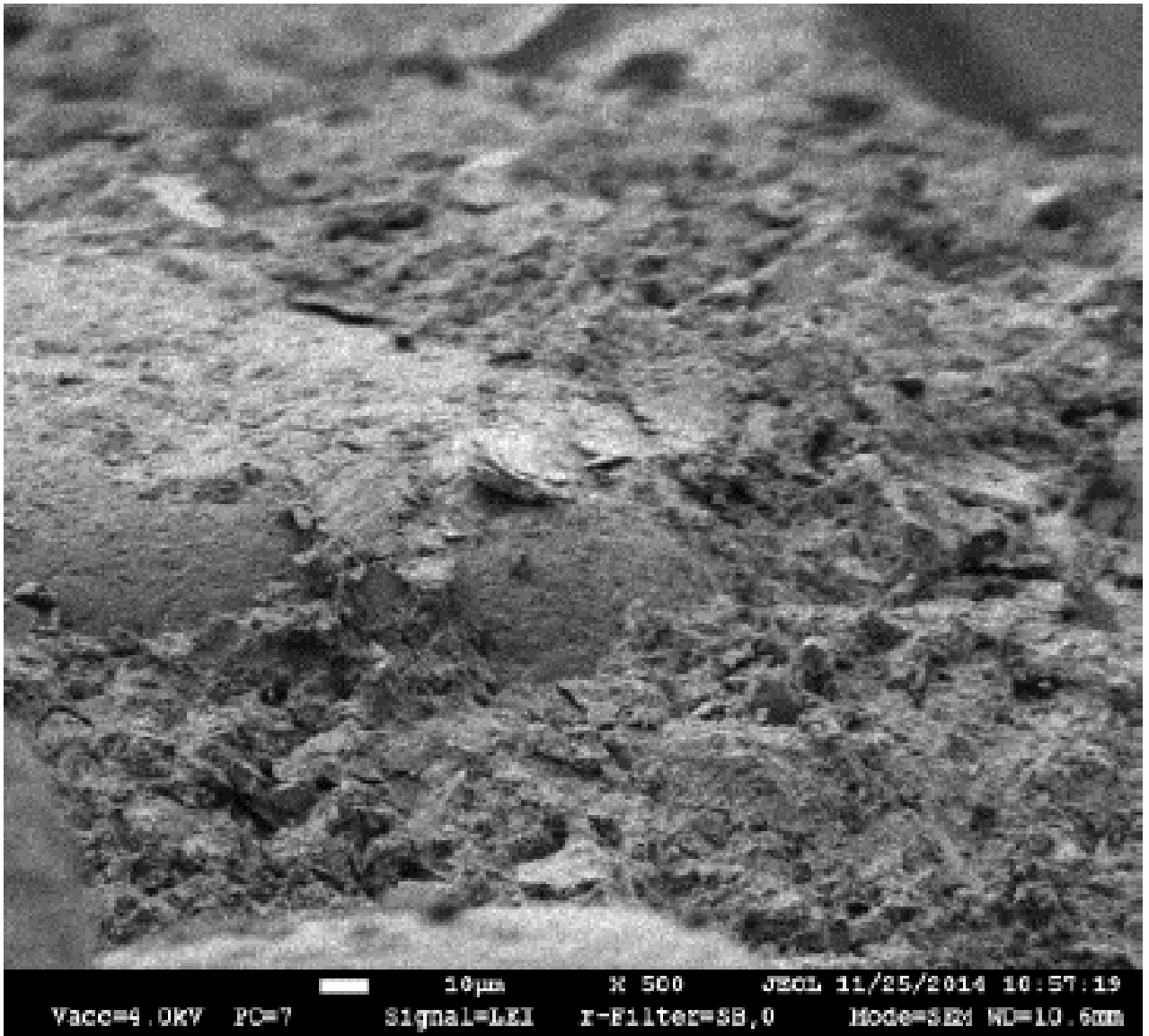


Рис. 3.10. Микроструктура цементного бетона, модифицированного 0,5% "Ethacryl HF" и 3% МК - контактная зона "вяжущее-заполнитель" (вяжущее - вокруг заполнителя, расположенного в центральной части снимка).

Модифицирование цементного бетона добавкой "DC-5" в количестве 0,5% и МК в количестве 3% от массы портландцемента приводит к формированию наряду с игольчатыми новообразованиями (рис. 3.11 и 3.12) плотных фрагментов микроструктуры (рис. 3.13) с размерами от 3 до 10 мкм в поперечнике, равномерно распределенных в объеме цементного камня.

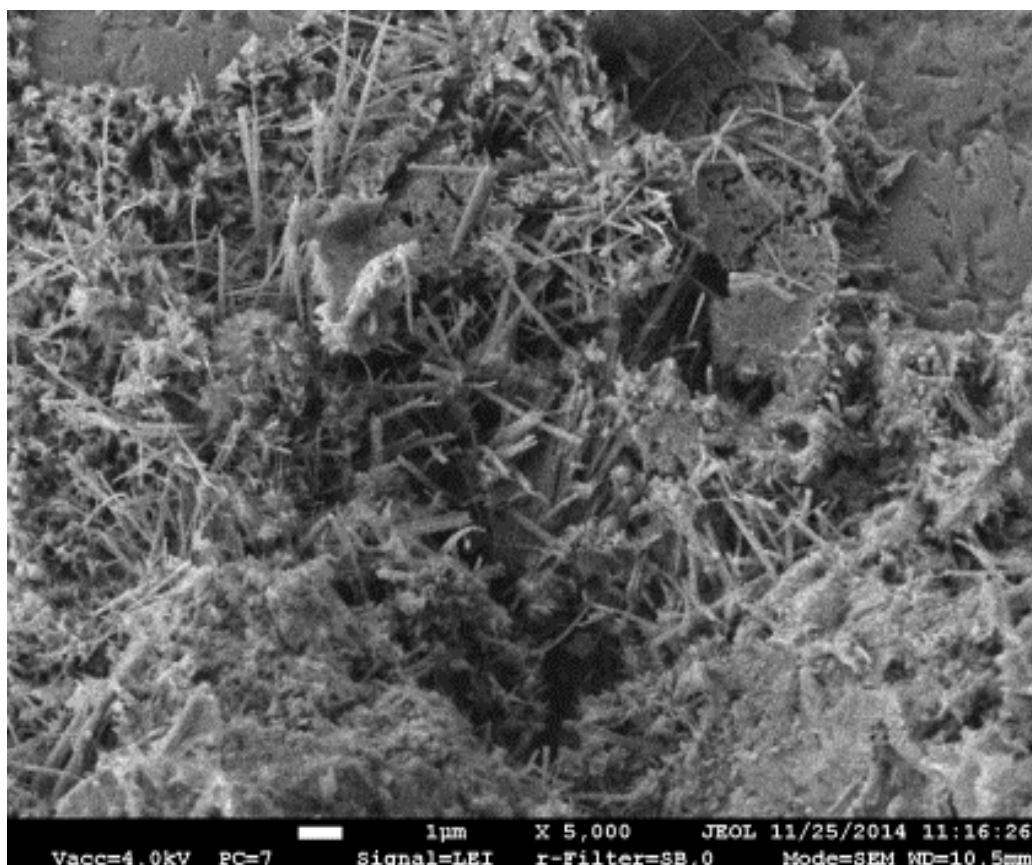


Рис. 3.11. Микроструктура цементного бетона модифицированного добавкой 0,5 % DC-5 + 3% МК – игольчатые новообразования

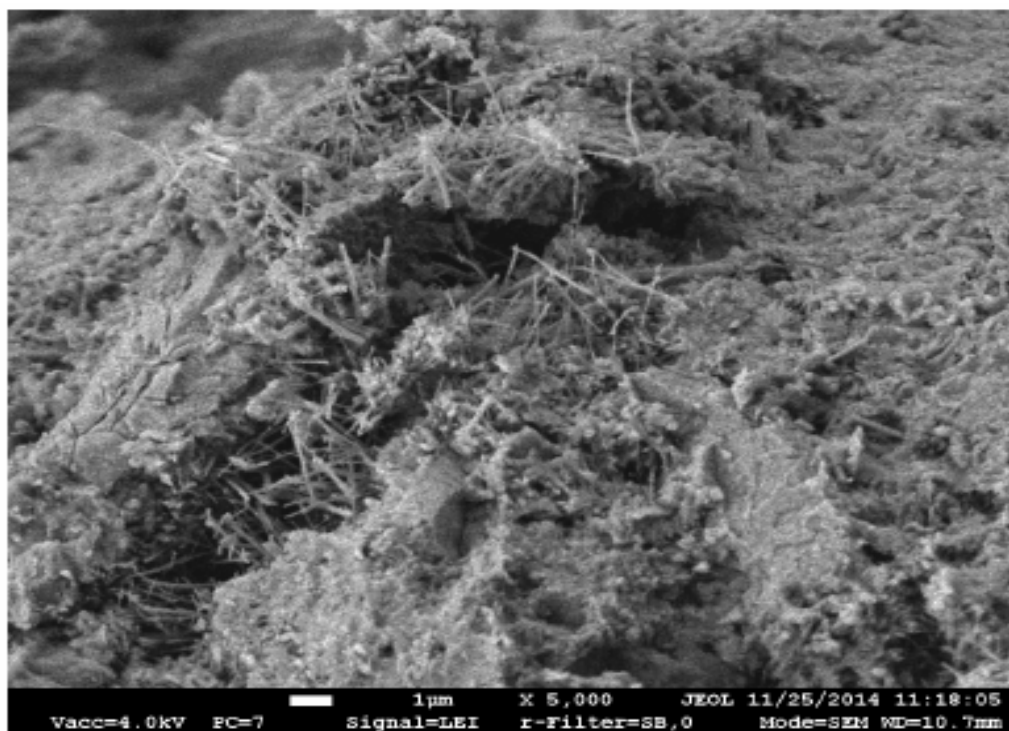


Рис. 3.12. Микроструктура цементного бетона модифицированного добавкой 0,5 % DC-5 + 3% МК - уплотненные новообразования

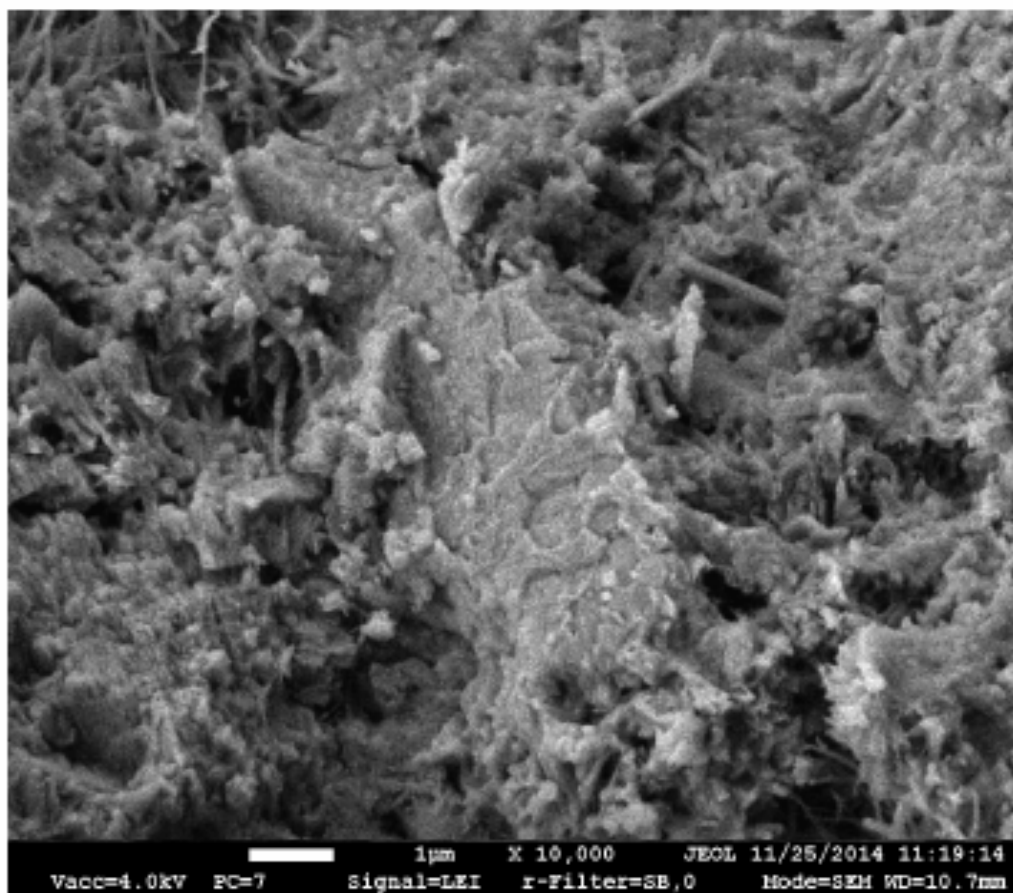
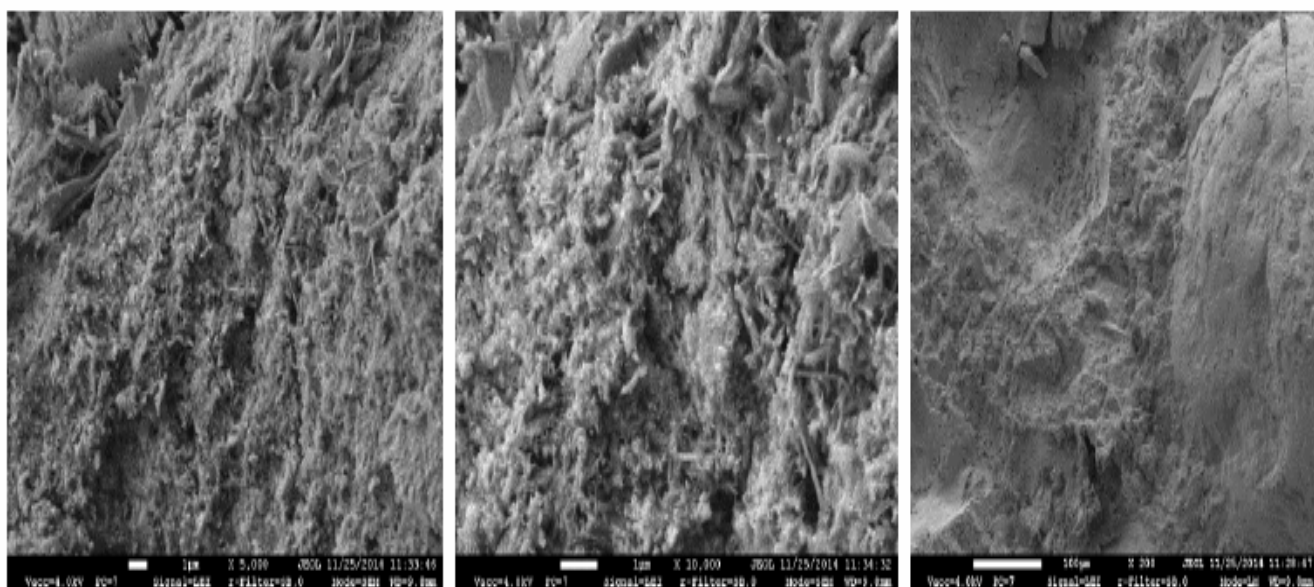


Рис. 3.13. Микроструктура цементного бетона модифицированного добавкой 0,5 % DC-5 + 3% МК – фрагмент микроструктуры уплотненной новообразованиями.

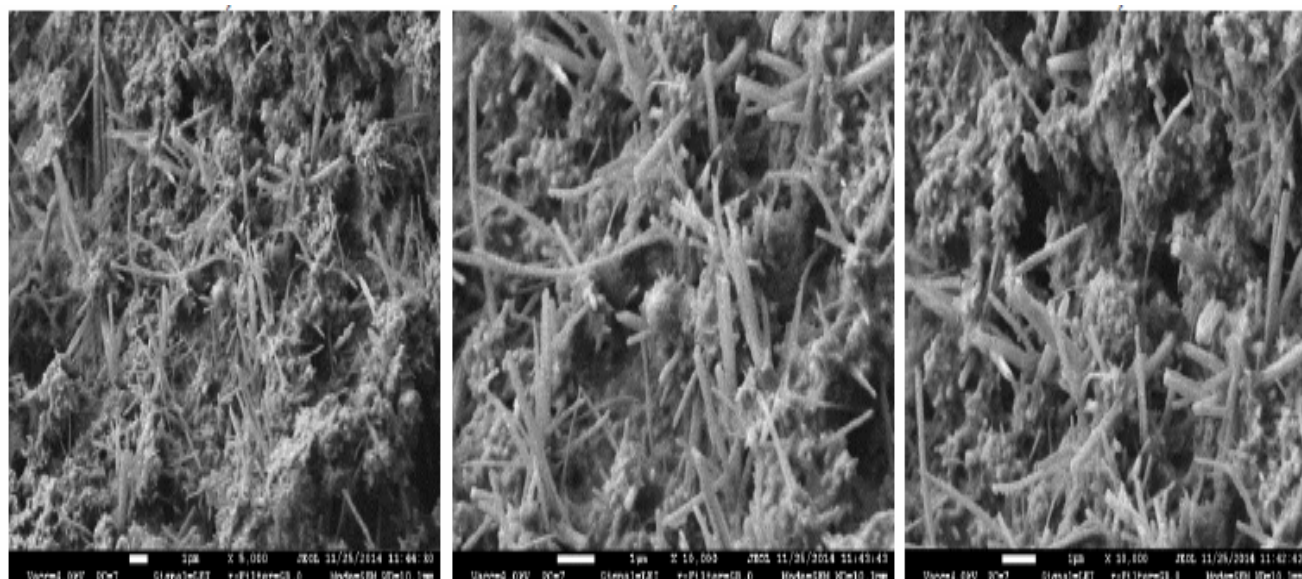
Возможно, что данные составляющие структуры цементного камня формируются вокруг углеродных нанотрубок, которые, в свою очередь, недостаточно эффективно диспергированы в добавке DC-5 [178]. Контактная зона "вяжущее-заполнитель" в модифицированном бетоне плотная, без усадочных микротрещин. Плотность этой зоны не имеет существенных отличий от контактной зоны "вяжущее-заполнитель" бетона, модифицированного 0,5% "Ethacryl HF", приведенной на рис. 3.10 в.



а)

б)

в)



г)

д)

ж)

Рисунок 3.14. Микроструктура цементного бетона модифицированного комплексом добавок (0,5% DC-5 + 3% МК + 0,25% FV-100): (а) и (б) – микроструктура вяжущего, уплотненная гидросиликатными новообразованиями, (в) – контактная зона "вяжущее-заполнитель" (заполнитель в правой части снимка), (г, д) – фрагменты микроструктуры цементного камня в местах образования удлиненных кристаллов гидросиликата кальция при разных увеличениях, (ж) – структура цементного камня в местах скопления МК.

Использование комбинации добавок, включающей 0,5% "DC-5", микрокремнезема в количестве 3 % и 0,25% дисперсии МУНТ "Fulvek-100" от массы портландцемента приводит к уплотнению кристаллической структуры гидросиликатными новообразованиями (рис. 3,14 а, б), также обеспечивается плотный контакт между вяжущим и заполнителем (рис. 3.14 в). Формирование такой структуры приводит к существенному повышению как прочности цементной матрицы, так и прочности модифицированного бетона в целом.

На приведенных снимках микроструктура цементного камня неоднородная. Частично просматриваются скопления удлинённых игольчатых кристаллов (рис. 3.14 г), фрагменты которых приведены на (рис. 3.14 д, ж). Возможно, что причиной неоднородности структуры цементного камня является недостаточно равномерное распределение в объёме вяжущего микрокремнезема. МК вызывает обогащение материала гидросиликатными новообразованиями в местах скопления частиц добавки, а нанотрубки являются центрами кристаллизации, ускорителями гидратации силикатов кальция и стимуляцией роста кристаллов гидросиликатов кальция.

Таким образом повышенная прочность цементного камня в вяжущей матрице цементного бетона, модифицированного комплексами различных активных минеральных и химических добавок, обуславливается:

- во-первых, снижением водоцементного отношения в присутствии высокоэффективных суперпластификаторов на основе эфиров поликарбоксилатов допированных МУНТ;

- во-вторых, применением комбинированного микрокремнезема, за счет которого происходит связывание большего количества ионов Ca^{2+} возникающего при процессах диссоциации зерен цементного клинкера, что способствует образованию низкоосновных гидросиликатов кальция;

- в-третьих, введением водных дисперсий многослойных углеродных нанотрубок, которое способствует интенсификации процессов гидратации портландцемента. Как и в случае с микрокремнеземом, адсорбируя на своей

поверхности за счет высокой поверхностной энергии части ионов Ca^{2+} в процессе формирования каркасной структуры вяжущего и, взаимодействуя с продуктами гидратации содержащих $-\text{Si}-$ и $-\text{OH}-$ группы в насыщенном растворе. Протекание данных процессов обеспечивает более полную гидратацию зерен цемента за счет увеличения ионной проницаемости оболочек, формирования на своей поверхности центров кристаллизации гидросиликатов кальция и тем самым способствуя более равномерному перераспределению прогидратированной массы в структуре цементной матрицы.

Проведенный дифференциально-термический анализ цементной матрицы после 28 суток нормальных условий твердения показал более интенсивную кривую потери массы с температуры $470\text{ }^{\circ}\text{C}$, причем данный показатель температуры выше чем контрольного образца (рис. 3.15) в сравнении с результатами, которые показали модифицированные образцы (рис. 3.16, 3.17, 3.18). При увеличении данной температуры, которая считается пороговой и связана с разложением свободного гидроксида кальция в цементном камне, можно говорить о большем количестве связанного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в процессе гидратации в модифицированных образцах. Данное изменение сохраняется с увеличением вещества, способствующего связыванию свободного иона кальция, и тем самым приводит к снижению количества свободного портландита в системе.

Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементной системе контрольного образца, определенное графическим методом по кривым потери массы в области температур 470°C , составляет 2,06%. Введение суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов "Ethacryl HF" способствовало снижению содержания портландита на 4,4% относительно контрольного образца и составило 1,97% от общей массы вещества. Цементная система модифицированная посредством введения эфиров поликарбоксилатов допированных углеродными нанотрубками ("DC-5") показала снижение свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до 1,89%, что на 8,3% ниже данного параметра у

контрольного образца. В цементной матрице, сформированной в присутствии 3% микрокремнезема, 0,5% суперпластификатора "DC-5" и 0,25% "Fulvek-100" от массы портландцемента, содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ составило 1,77%, что на 14,1% ниже величины данной характеристики контрольного образца.

С другой стороны, повышение интенсивности эндотермических эффектов в области температуры 500 °С в модифицированных комплексами добавок образцах (рис. 3.16, 3.17, 3.18) в сравнении с контрольным образцом (рис. 3.15), косвенно указывает на увеличение общего объема первичного гидроксида кальция, формирующегося в условиях ускоренной гидратации портландцемента в твердеющем бетоне.

Также можно говорить, что образующиеся гидросиликаты кальция в контрольном и модифицированных образцах отличаются основностью.

Температура эндотермического эффекта, соответствующая дегидратации гидросиликатов кальция (рис. 3.18), у образца с комплексами различных добавок смещается в сторону более низкой температуры с 839 до 819 °С. При этом отмечено повышение интенсивности эндотермических эффектов, соответствующих дегидратации гидросиликатов кальция у образцов с суперпластификатором "Ethasyl HF" (рис. 3.16) и добавкой "DC-5" (рис. 3.17), что, вероятно, связано с увеличением объема гидросиликатов кальция за счет более интенсивного связывания гидроксида кальция.

Кривые ДСК и ТГ цементной матрицы контрольного образца изображены на рис. 3.15.

Кривые ДСК и ТГ цементной матрицы образца с содержанием 0,5% "Ethasyl HF" от массы портландцемента представлены на рис. 3.16.

Кривые ДСК и ТГ цементной матрицы образца с содержанием 0,5% DC-5" от массы портландцемента представлены на рис. 3.17.

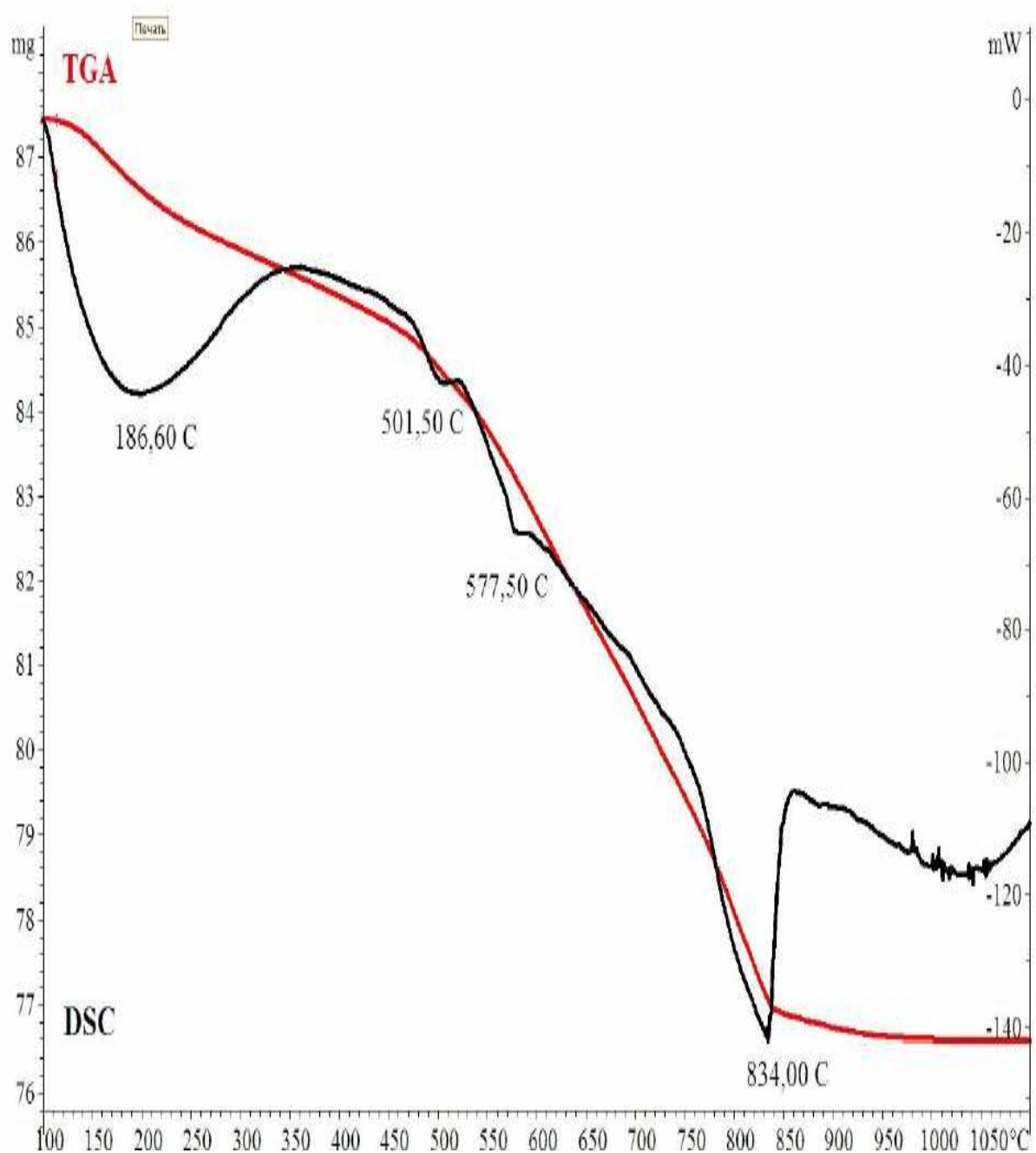


Рис. 3.15. Кривые ДСК и ТГ цементной матрицы контрольного образца.

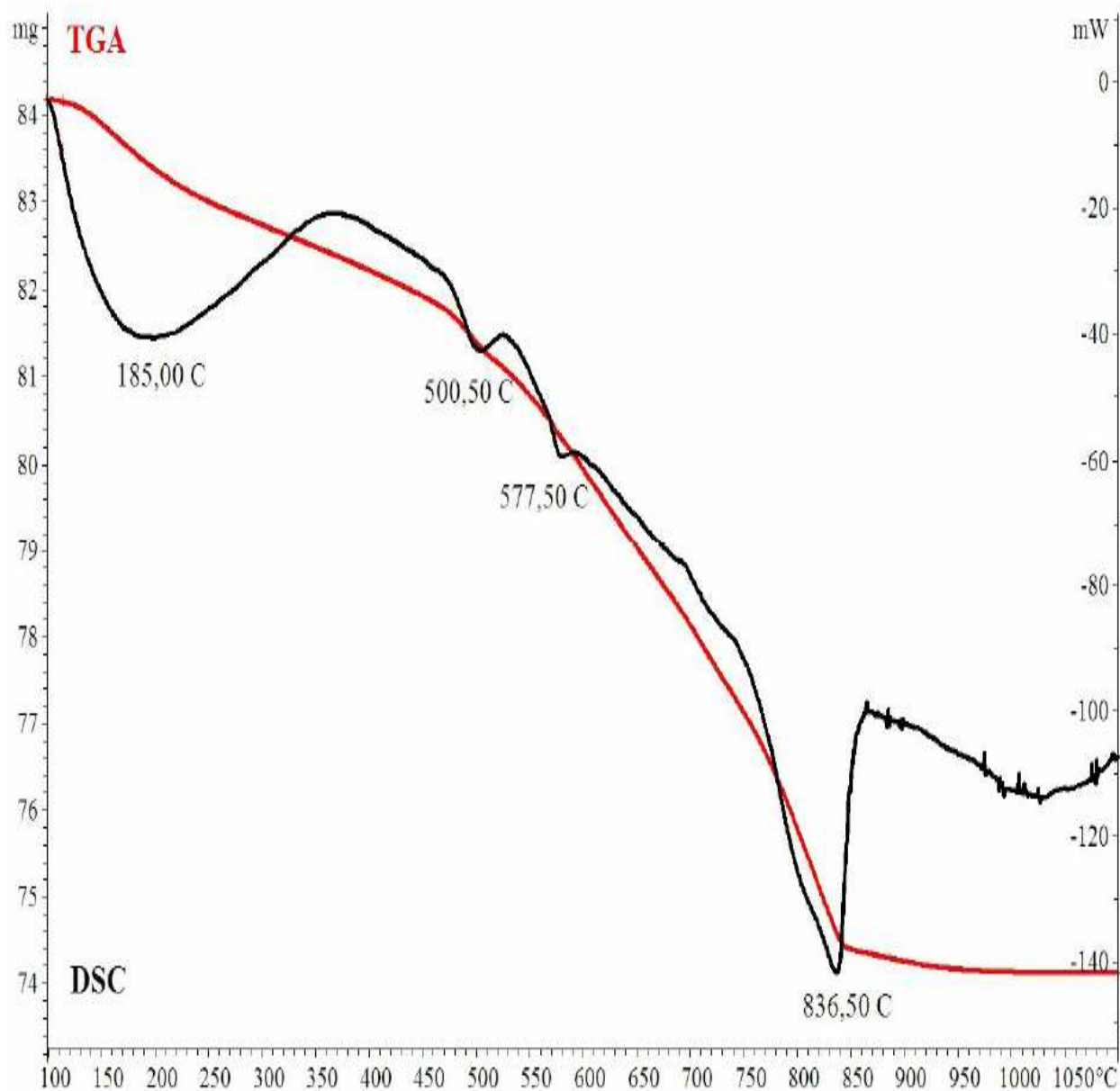


Рис. 3.16. Кривые ДСК и ТГ цементной матрицы образца с содержанием 0,5% "Ethacryl HF" от массы портландцемента.

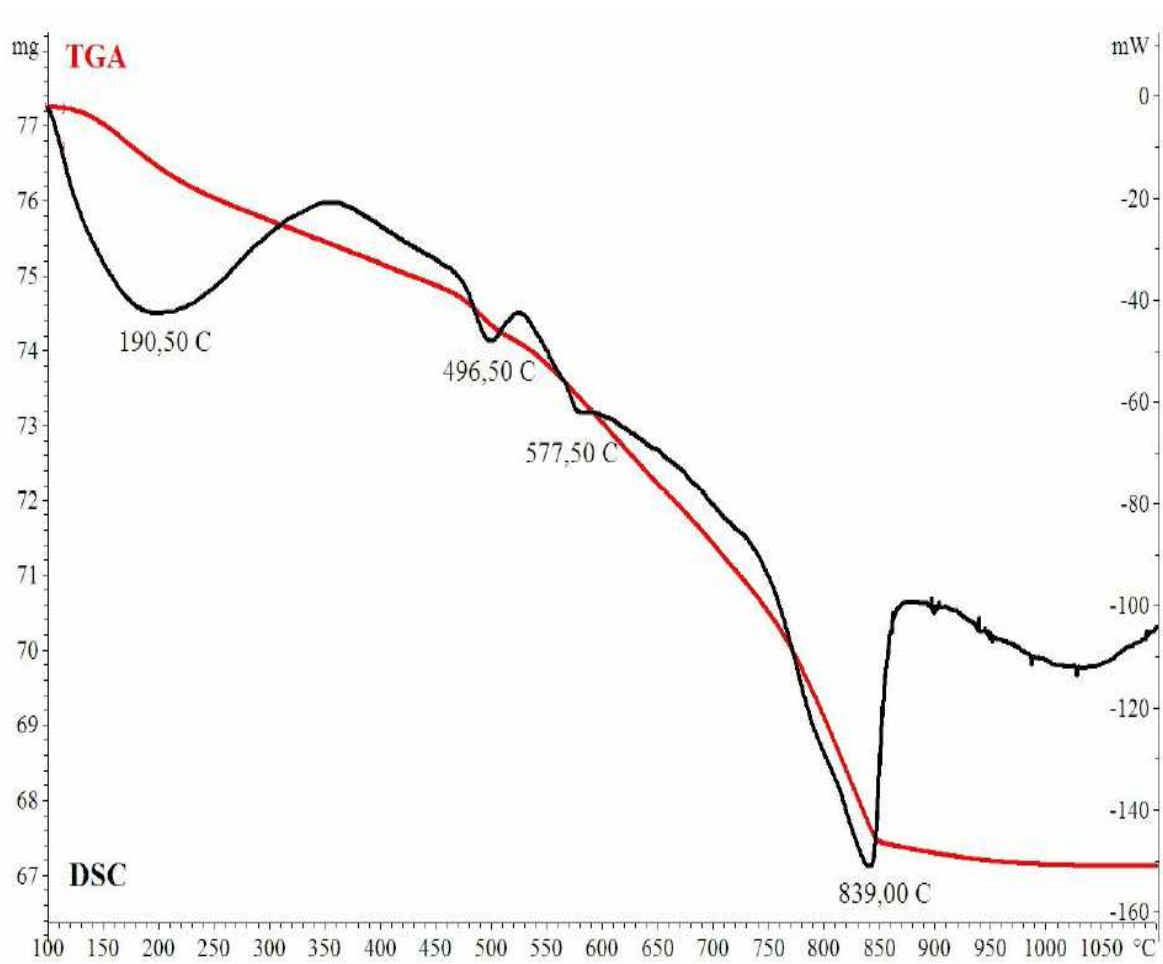


Рис. 3.17. Кривые ДСК и ТГ цементной матрицы образца с содержанием 0,5% DC-5" от массы портландцемента.

Кривые ДСК и ТГ цементной матрицы образца с содержанием 0,5% "DC-5", 3% МК и 0,25% "Fulvek-100" от массы портландцемента представлены на рис. 3.18.

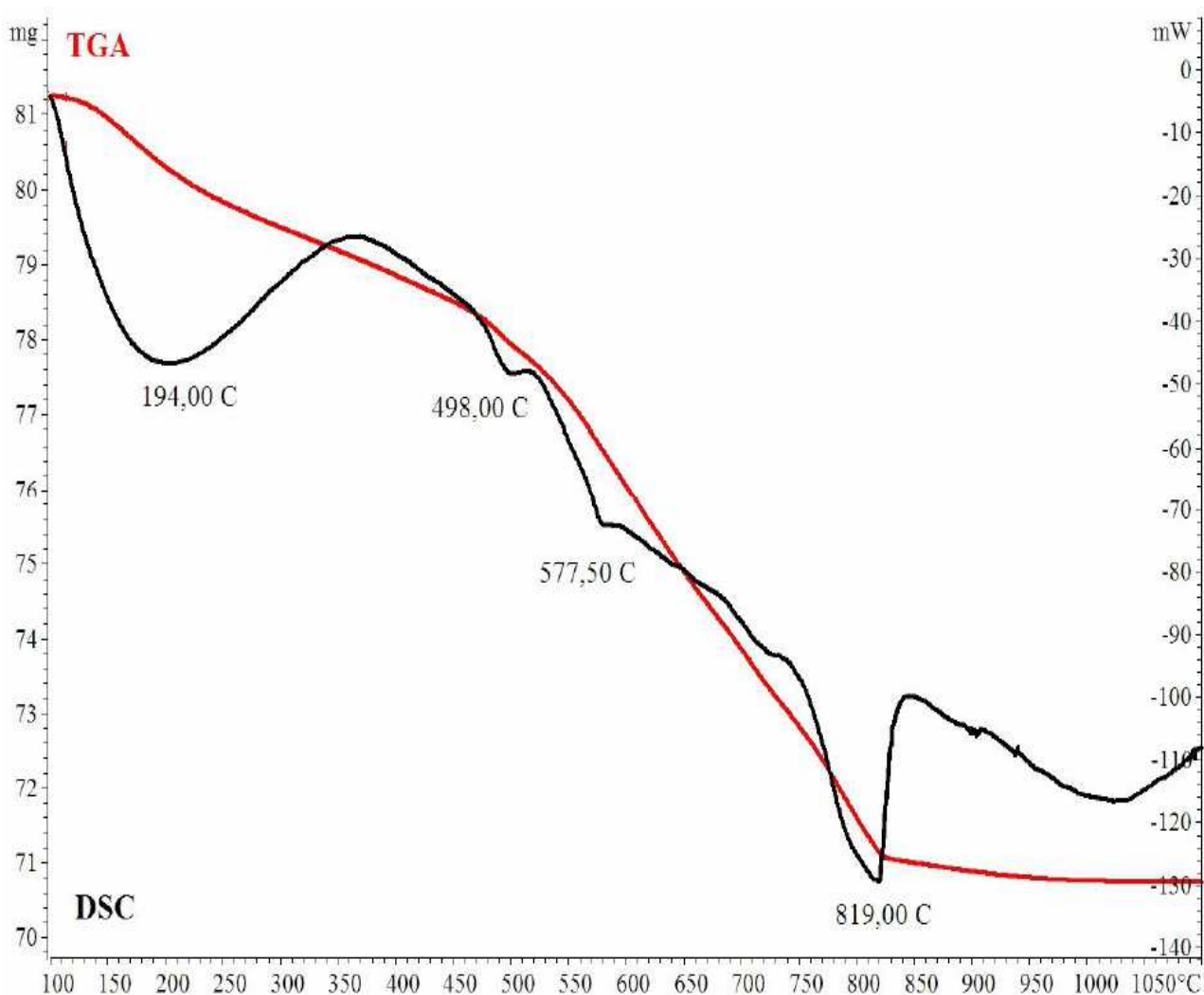


Рис. 3.18. Кривые ДСК и ТГ цементной матрицы образца с содержанием 0,5% "DC-5", 3% МК и 0,25% "Fulvek-100" от массы портландцемента.

ИК - спектральный анализ контрольного образца (рис. 3.13) и образцов, модифицированных добавкой 0,5 % "Ethacryl HF" (рис. 3.14), 0,5% "DC-5" (рис. 3.15) и комплексом добавок (0,5% DC-5 + 3% МК-85 + 0,25% "Fulvek-100" от массы портландцемента) (рис. 3.16) подтвердили интенсификацию гидратации портландцемента с формированием дополнительного объема гидросиликатов кальция (увеличение интенсивности линий поглощения 1085 и 1089 см⁻¹).

Образование гидросиликатов кальция разной основности также подтверждается проявлением дополнительной линии поглощения 1033 см⁻¹ (рис. 3.16).

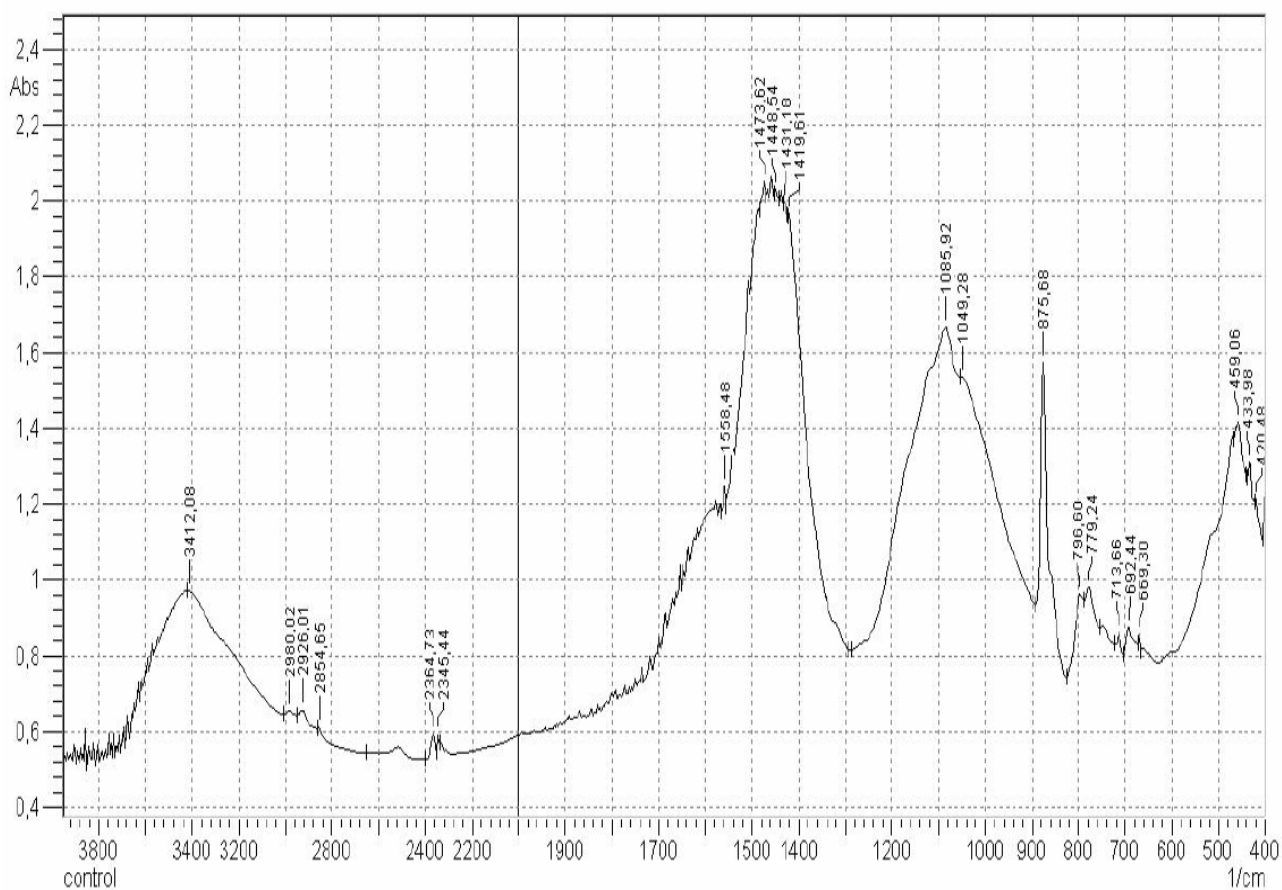


Рисунок 3.19. ИК-спектры цементной матрицы контрольного образца.

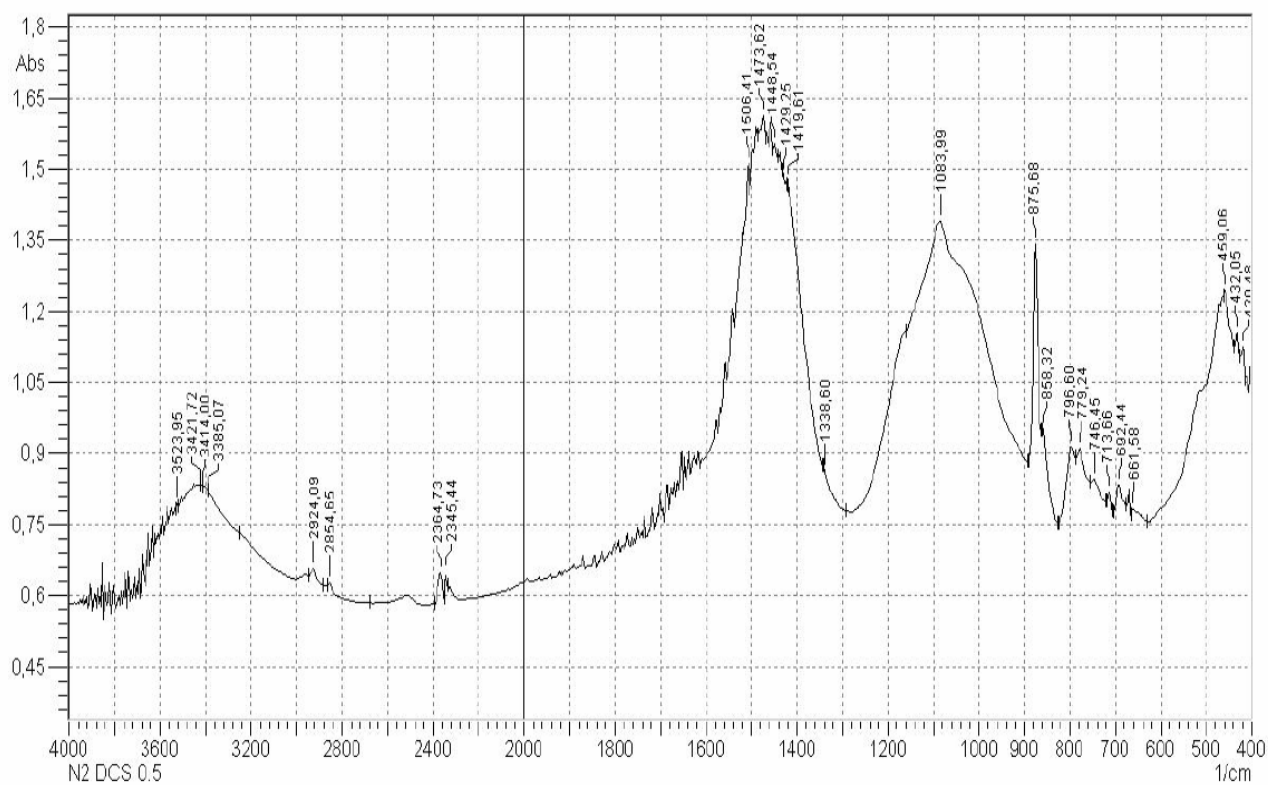


Рис. 3.20. ИК-спектры цементной матрицы образца с содержанием 0,5% "Ethacryl HF" от массы портландцемента.

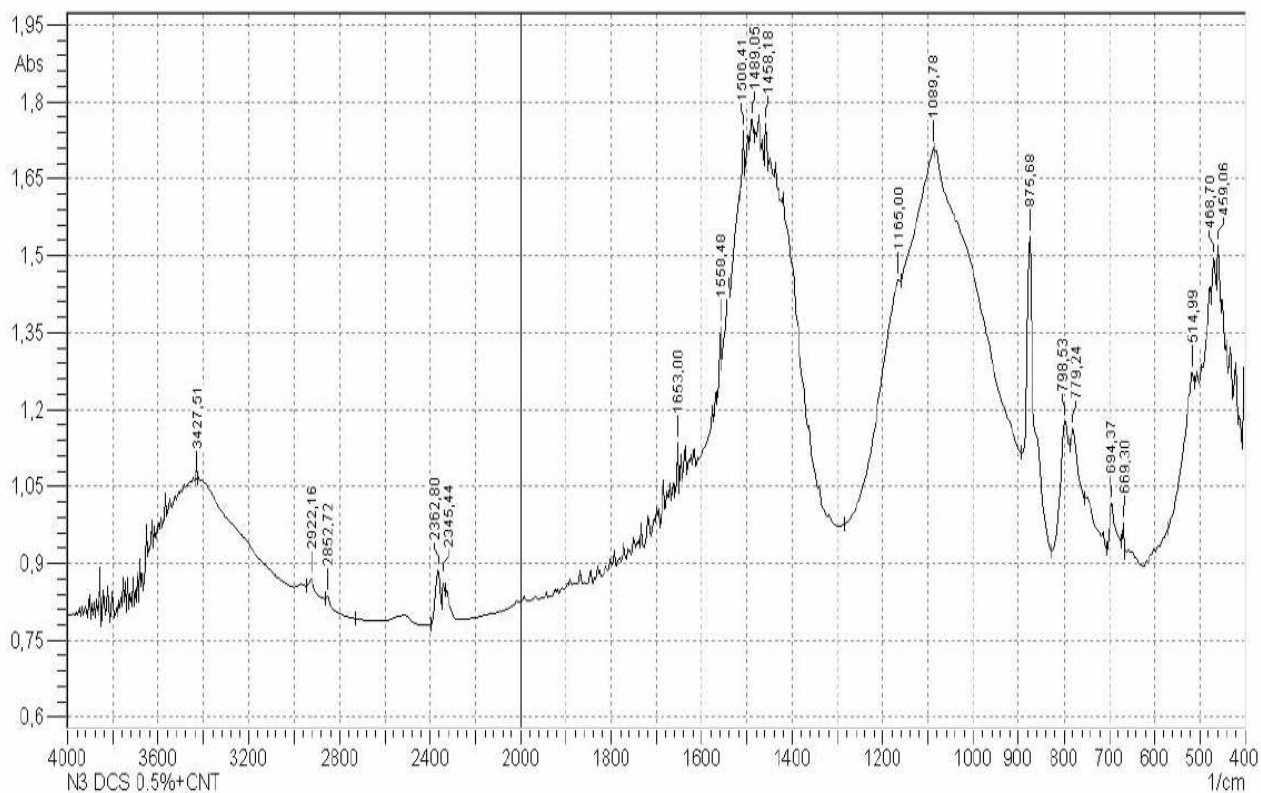


Рис. 3.21. ИК-спектры цементной матрицы образца с содержанием 0,5% "DC-5" от массы портландцемента.

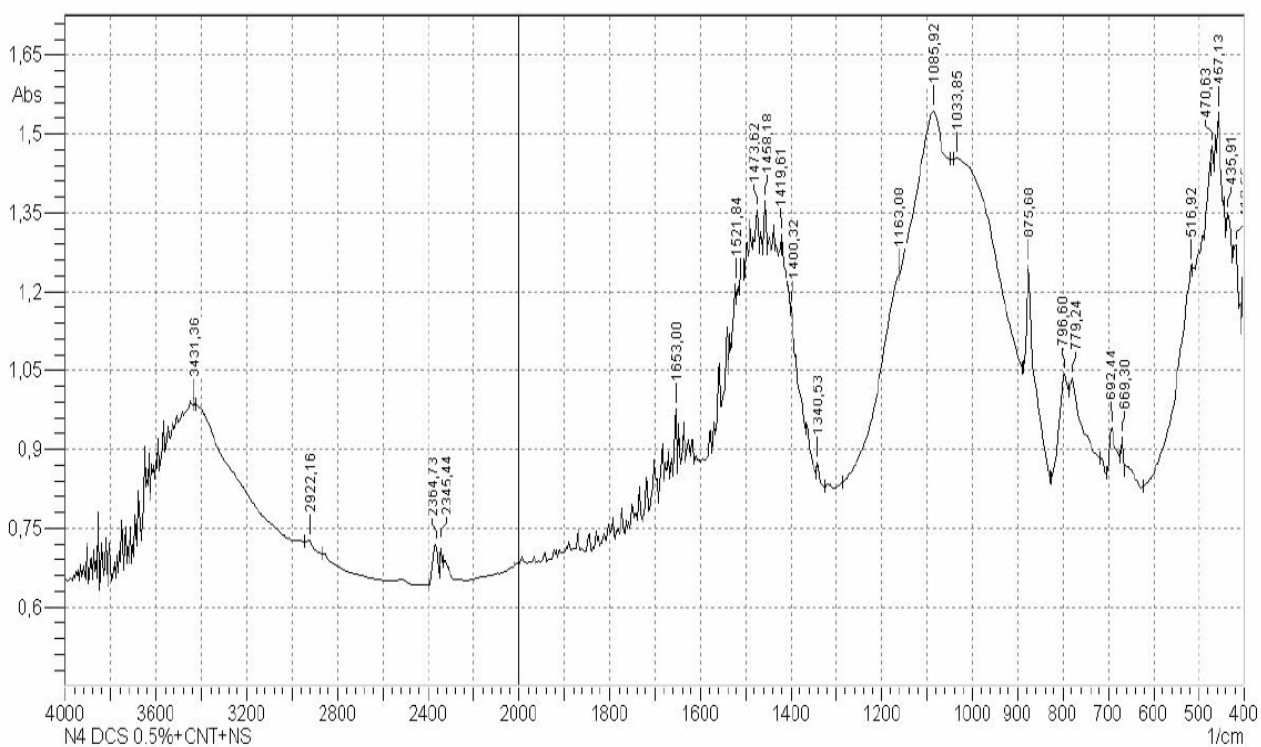


Рис. 3.22. ИК-спектры цементной матрицы образца с содержанием 0,5% "DC-5", 3% МК и 0,25% "Fulvek-100" от массы портландцемента.

Таким образом было установлено, что модификаторы на основе поликарбоксилата интенсифицирует гидратацию портландцемента, способствуют уплотнению структуры цементной матрицы в бетоне, обеспечивая, тем самым, повышение прочности цементного бетона. Наличие многослойных углеродных нанотрубок в составе добавки "DC-5" способствует значительному уплотнению структуры цементного бетона, однако недостаточное диспергирование нанотрубок в среде карбоксилата и неоднородность их распределения в составе цементной матрицы снижает эффективность действия комплексной добавки.

Одновременное применение комплексов добавок, включающих наряду с эфирами поликарбоксилатов микрокремнезем МК-85 и водную дисперсию многослойных углеродных нанотрубок приводит к дополнительному уплотнению структуры цементной матрицы гидросиликатами кальция, улучшая при этом механические показатели модифицированного цементного бетона.

3.5. Исследование физико-технических свойств модифицированных бетонов

Основываясь на результатах испытаний по определению механической прочности и физико-химических исследованиях образцов тяжелого бетона на основе портландцемента, модифицированных различными добавками, были проведены испытания по определению дополнительных физико-технических характеристик полученных составов бетонов с наилучшими показателями механической прочности. Изменение процесса структурообразования и конечной структуры цементной матрицы тяжелого бетона в целом, при ее модифицировании различными добавками, позволяет предположить, что за счет направленного роста кристаллов в насыщенном растворе уменьшится количество микропор и капилляров, приводящих к фильтрации воды в бетоне.

Водонепроницаемость бетона является одним из важнейших параметров, оказывающих влияние на долговечность бетона. В значительной степени водонепроницаемость зависит от группы факторов, среди которых основным является степень и характер пористости материала. На причины возникновения этих факторов в первую очередь влияет недостаточная уплотненность бетонной смеси, излишняя вода затворения и усадка бетона при высыхании. Для их исключения, определение фактической марки бетона по водонепроницаемости, морозостойкости и определение пористости по кинетике насыщения материала жидкостью проводились в соответствии с установленными ДСТУ методиками на аттестованном лабораторном оборудовании.

Применение пластифицирующих и водоредуцирующих добавок в бетонных смесях приводит к снижению водоцементного отношения при сохранении подвижности бетонной смеси. Меньшее количество воды затворения в твердеющей бетонной массе закономерно влияет на водопоглощение и физико-механические свойства тяжелого бетона в проектном возрасте за счет снижения параметров пористости. Определение данных характеристик проводилось для образцов контрольного состава и составов, модифицированных различными добавками по непрерывному методу (т.е. определение параметров пористости по кинетике насыщения материала жидкостью) согласно ДСТУ Б В.2.7-43-96. «Бетони важкі. Технічні умови». По результатам проведенных исследований строились характерные кривые скорости водопоглощения от времени испытания, представленные на рис. 3.23. Наиболее значимые результаты проведенных исследований приведены в таблицах 3.10. и 3.11.

Таблица 3.10

Кинетика водопоглощения образцов бетона

№ складу	Наименование состава	В/Ц	ρ_{cp} , кг/м ³	Водопоглощение, % по массе				
				5 мин	15 мин	30 мин	60 мин	3 сут
1.	Контрольный (К)	0,43	2372	2,1	3,2	4,1	4,9	7,4
2.	К+0,5%HF+0,25%FV	0,36	2388	1,7	2,7	3,2	3,8	6,2
3.	К+0,5%HF+3%МК+0,25%FV	0,38	2403	1,9	2,7	3,4	4,1	6,4
4.	К+0,5%DC-5+0,25%FV	0,35	2425	1,5	2,5	3,1	3,7	6,0
5.	К+0,5%DC- 5+3%МК+0,25%FV	0,36	2430	1,3	2,3	2,9	3,4	5,6

Таблица 3.11

Показатели пористости образцов бетона

№ состава	Показатели поровой структуры					
	Полный объем пор, P_n	Объем открытых капиллярных пор, P_0	Объем условно- закрытых пор,, P_3	Показатель микропорис- тости, P_{mk}	Средний размер пор, λ	Однород- но- сть размера пор, α
1.	14,5	10,4	1,7	1,9	42,7	0,50
2.	11,4	7,0	2,1	1,3	32,0	0,47
3.	12,9	6,7	3,1	2,4	36,0	0,52
4.	9,6	4,6	2,0	1,6	24,6	0,46
5.	7,2	2,8	1,6	1,1	17,4	0,58

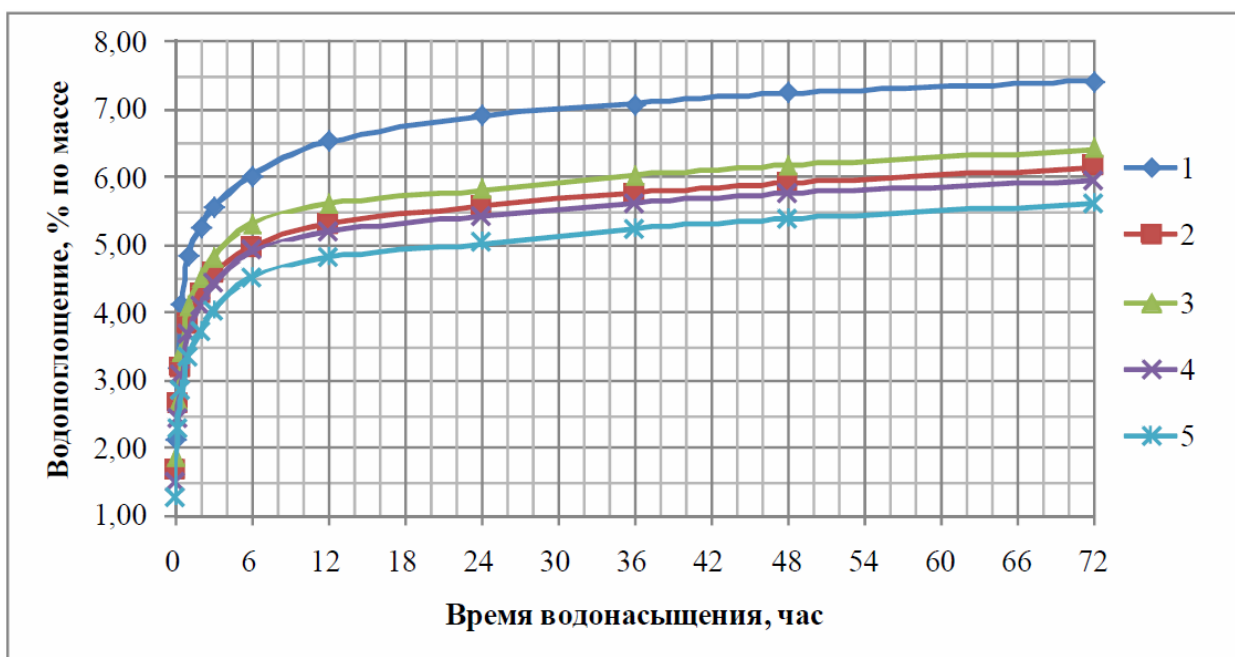


Рис. 3.23. Кинетика водопоглощения образцов контрольного и модифицированных составов (номер кривой соответствует составу указанному в табл. 3.10.)

Согласно полученным экспериментальным данным, наибольшей пористостью обладает образец контрольного состава без добавок. Образцы данного состава характеризуются более высоким водоцементным отношением и пониженной средней плотностью в сравнении с образцами модифицированными различными комплексами добавок. Повышенное содержание воды способствует формированию большего количества капиллярных пор в структуре затвердевшего бетона. По показателю среднего размера пор можно судить о общей низкой капиллярной пористости бетона, что является предпосылкой к получению бетона высокой водонепроницаемости и морозостойкости. Из таблицы 5.6. видно, что наряду со снижением водоцементного отношения снижается водопоглощение образцов. В среднем водопоглощение бетонов модифицированных составов меньше контрольного на 16,2...24,3%. Общая пористость при этом снижается на 21,4...50,3% в сравнении с составом без добавок. Рассматривая дальнейшие показатели поровой структуры видно, что наряду со снижением общей пористости и среднего размера пор, растет относительное и

абсолютное объемное содержание условно-закрытых пор с увеличением количества модифицирующих компонентов в добавках. Если в контрольном образце по результатам испытаний содержание Пз составило 16,3%, то в модифицированных составах этот показатель увеличился до 30,0...57,1% из расчета от общей пористости материала. Средний размер пор в модифицированных бетонах снижается в относительных единицах на 25,1...59,3%. Снижение среднего размера пор, а также общей пористости, в первую очередь капиллярной, положительно влияет на такие свойства бетона как водонепроницаемость и морозостойкость.

Испытания на водонепроницаемость проводились как прямым методом "мокрого пятна" так и ускоренным методом определения марки по водонепроницаемости бетона по воздухопроницаемости. Испытания прямым методом проводились на аттестованной лабораторной установке в независимой лабораторией ТОВ «Строительная испытательная лаборатория» (свидетельств №123-28, выдано ФГУ «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Харьков»). Давление воды повышалось ступенями по 0,2 МПа в течение 1-2 минут. Время выдерживания образцов под давлением на каждую ступень составляло 16 часов. По результатам испытаний представленных в табл. 3.12 марка бетона по водонепроницаемости контрольной серии образцов составила W6. Для экспериментальной серии образцов испытания проводились до 7 ступени включительно (давление воды 1,4 МПа), в результате чего на верхней торцевой поверхности образца признаков фильтрации воды в виде капель или мокрого пятна обнаружено не было. Испытание было остановлено из-за ограниченных возможностей испытательной установки. В результате марка по водонепроницаемости экспериментальных серий образцов бетона составила W14.

Таблица 3.12

Результаты определения фактической марки водонепроницаемости образцов
тяжелого бетона методом "Мокрого пятна"

№ состава	Наименование состава	В/Ц	Максимальное давление воды, МПа	Марка по водонепр-сти, W
1.	Контрольный (К)	0,43	0,6	6
2.	К+0,5%HF+0,25%FV	0,36	1,4	14
3.	К+0,5%HF+3%МК+0,25%FV	0,38	1,4	14
4.	К+0,5%DC-5+0,25%FV	0,35	1,4	14
5.	К+0,5%DC5+3%МК+0,25%FV	0,36	1,4	14

Таблица 3.13

Результаты определения фактической марки водонепроницаемости образцов
тяжелого бетона ускоренным методом по воздухопроницаемости

№ состава	Наименование состава	В/Ц	Сопротивление бетона прониканию воздуха m_c , с / см ³	Марка по водонепр-сти, W
1.	Контрольный (К)	0,43	10,4	8
2.	К+0,5%HF+0,25%FV	0,36	51,7	16
3.	К+0,5%HF+3%МК+0,25%FV	0,38	46,2	16
4.	К+0,5%DC-5+0,25%FV	0,35	78,8	18
5.	К+0,5%DC5+3%МК+0,25%FV	0,36	88,7	20

Испытания косвенным методом проводились в строительной лаборатории завода железобетонных изделий и конструкций г. Харьков. По результатам испытаний представленных в табл. 3.13 марка бетона по водонепроницаемости контрольной серии образцов составила W8. Для экспериментальных серий образцов с комплексами добавок на основе "Ethacryl HF", микрокремнезема и водной дисперсии многослойных углеродных нанотрубок водонепроницаемость образцов увеличилась в 2 раза и составила W16. С применением добавки "DC-5", МК и "Fulvek-100" марка бетона по водонепроницаемости возросла до W18-W20, что является практическим подтверждением увеличения степени гидратации портландцемента с образованием большего количества низкоосновных

гидросиликатов кальция, приводящих к изменению гелевой и капиллярной пористости.

Второй важной характеристикой, влияющей на эксплуатационные свойства бетона и его долговечность, является способность бетона выдерживать многовариантные и переменные циклы замораживания и оттаивания в насыщенном водой (или растворами солей) состоянии является морозостойкость. Причиной разрушения материала в таких условиях является давление замерзающей воды на стенки микропор, микротрещин и других структурных дефектов бетона. Поэтому на морозостойкость бетона большое влияние оказывает характер пористости, размеры и форма пор, т.к. в основном от этого зависит распределение образующегося при отрицательных температурах льда и, следовательно, распределение возникающих напряжений и интенсивность протекания процесса деструкции бетона. На степень устойчивости бетона к многовариантным процессам замораживания и оттаивания влияют множество факторов. Широкий спектр таких факторов приводил Шестоперов С.В. и др.[118], среди которых качество заполнителей, количество вовлеченного воздуха, В/Ц отношение бетона, среда выдерживания бетона перед воздействием отрицательных температур и т.д. Также на морозостойкость оказывает влияние прочность бетона и цементного камня, степень и структура капиллярной пористости, плотность контактного слоя. Как и в случае с проницаемостью бетона, принято считать, что на морозостойкость значительное влияние оказывает количество вовлеченного воздуха, характер пор, размеры, равномерность распределения их в бетоне, наличие соединений капиллярных пор, способствующих миграции свободной воды в теле бетона, что приводит к росту кристаллов льда в процессе замораживания. Так, в микропорах бетона диаметром 10^{-5} см обычно содержится связанная вода, которая не переходит в твердую фазу даже при очень низких температурах (до -78 °С), поэтому микропоры не оказывают заметного влияния на морозостойкость бетона, которая главным образом зависит от объема макропор в бетоне и от их строения [119].

Определение фактической марки по морозостойкости серий образцов тяжелого бетона проводилось в независимой лаборатории ТОВ «Строительная испытательная лаборатория» (свидетельств №123-28, выдано ФГУ «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в г. Харьков»). Сравнение проводилось с контрольной серией образцов-кубов, изготовленных из тяжелого бетона без добавления комплексов добавок. При испытании учитывались потеря массы образцов, снижение прочности и разрушение поверхности бетона (наличие сколов, трещин и шелушений поверхности) в промежутках между испытаниями.

Результаты исследований показали увеличение марки бетона по морозостойкости с F150 для контрольной серий образцов до F400...F600 для модифицированных составов. При этом максимальное значение показали образцы с комплексом модифицирующих добавок, состоящих из 0,5% "DC-5", 3% МК и 0,25% "Fulvek-100". Марку по морозостойкости равную F400 показали модифицированные образцы на основе комплексов добавок из 0,5% "Ethacryl HF", 3% МК и 0,25% "Fulvek-100". Морозостойкость F500 в равной степени показали образцы с содержанием 0,25% "Fulvek-100" в сочетании с суперпластификаторами "DC-5" и "Ethacryl HF".

ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ 3

1. Изучено влияние различных суперпластификаторов (Полипласт СП-1, Полипласт СП-1 + Fulvec-100; Ethacryl; DC-5) на реологические свойства цементного теста и прочность цементного камня. Установлено, что наиболее эффективными добавками по параметру снижение водопотребления при сохранении нормальной густоты цементного теста являются добавки на основе эфиров поликарбоксилатов Ethacryl и DC-5. Оптимальное содержание этих добавок по максимального прироста прочности цементного камня составил 0,6% от массы портландцемента.

2. Выявлено, что в возрасте 28 суток наибольший эффект на прочность на сжатие образцов мелкозернистого бетона, которые содержат оптимальное количество различных пластифицирующих добавок, оказывают добавки, содержащие в своем составе наноконпоненты, что позволяет увеличить прочность цементно-песчаного раствора на 58...68% по сравнению с показателями контрольного состава.

3. При определении оптимального количества компонентов в комплексе добавок для модификации тяжелого бетона класса по прочности В25, были установлены наиболее эффективные пластифицирующие и водоредуцирующие химические добавки, такие как "Ethacryl HF" и "DC-5" в количестве 0,5% от массы портландцемента. В сочетании с микрокремнезема в количестве 3% от массы портландцемента, данные комплексы добавок увеличивают первоначальную прочность бетона на 1 сутки нормальных условий твердения на 126,3 ... 204,9%. На 28 суток увеличения прочности составило 27,0 ... 36,4%.

4. Добавление к вышеописанным комплексам химических и активных минеральных добавок водной дисперсии многослойных углеродных нанотрубок "Fulvec-100" способствовало увеличению проектной прочности бетона в возрасте 28 суток на 49,6 ... 84,6% по сравнению с значениями контрольного образца.

5. Исследование микроструктуры образцов цементной матрицы модифицированного бетона показали изменение морфологии кристаллогидратов, которая характеризуется ростом кристаллов игольчатой и пластинчатой формы, уплотненной аморфной фазой за счет которой обеспечивается более плотный контакт между вяжущим и заполнителем.

6. Введение комплекса добавок в количестве 0,5% "DC-5", 3% МК и 0,25% "Fulvec-100" от массы портландцемента позволило снизить объемное содержание пор в бетоне с 14,5% до 7,2%, средний размер пор уменьшился на 59,3%, капиллярная пористость снизилась с 10,4% до 2,8%. За счет изменения структурной пористости повысилась водонепроницаемость образцов модифицированного бетона на 4...6 ступеней. Морозостойкость полученных составов увеличивается на 200-400 циклов замораживания-оттаивания по сравнению с контрольным составом.

7. Показана возможность повышения класса прочности тяжелого бетона с комплексами добавок в количестве 0,5% "DC-5", 3% МК и 0,25% "Fulvec-100" от массы портландцемента с В25 до В50 или сокращение расходов портландцемента при получении равнопрочных бетонов.

ВЫВОДЫ

Итоги выполненного исследования:

1. Обоснованы повышение прочности, водонепроницаемости и морозостойкости бетона за счет применения гиперпластификаторов, дисперсий многослойных углеродных нанотрубок в сочетании с высокодисперсной аморфным диоксидом кремния, которые формируют кристаллогидратные новообразования, образующиеся в процессе их формирования на поверхностях нанотрубок, способствует повышению степени гидратации цемента и снижению капиллярной пористости.

2. Проанализирована технология повышения эксплуатационных свойств бетона, включая комплекс добавок на основе дисперсий с МУНТ, способствующих повышению прочности бетона класса В25 в диапазоне от 51 до 67 МПа, при этом показатели водонепроницаемости повышаются с W8 к W20 и морозостойкости с F150 до F400.

3. Установлено влияние от совместного действия комплексов добавок: включающие суперпластификатор на основе эфиров поликарбоксилаты, допированных многослойными углеродными нанотрубками, комбинированного диоксида кремния, состоящий из нано- и микрокремнезема, и водную дисперсию многослойных углеродных нанотрубок на прочность, водонепроницаемость и морозостойкость тяжелых бетонов.

4. Установлено, что применение комплекса добавок способствует снижению структурной пористости цементного камня за счет снижения В / Ц отношения, а также обеспечивает формирование низкоосновных гидросиликатов кальция повышенной плотности за счет взаимодействия высокодисперсного аморфного диоксида кремния с продуктами гидратации портландцементного клинкера, что приводит к повышению механической прочности бетона. Дополнительное введение МУНТ интенсифицирует процессы гидратации и формирования центров кристаллизации

гидросиликатов кальция, тем самым способствуя уплотнению структуры цементной матрицы.

5. С использованием сканирующей электронной микроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии и инфракрасной спектроскопии установлено, что при введении дисперсий с МУНТ происходит ускорение гидратации минералов портландцемента, которое сопровождается формированием кристаллогидратных новообразований плотной структуры на поверхности твердой фазы цементного камня и в дефектах микроструктуры композита. Это обеспечивает создание каркасной матрицы, связывает компоненты бетона в конгломерат с повышенными физико-механическими свойствами и долговечностью.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Mehta, P.K.* Tools for reducing carbon emissions due to cement consumption / P.K. Mehta, H. Meryman // Structure magazine. - 2009. - с.11-15.
2. *Oliver, J.G.* Trends in global CO2 emissions 2012 report / J.G. Oliver, J.-M. Greet, J. Peters // PBL Netherlands Environmental Assessment Agency. - 2012. - с. 17
3. *Шестоперов, С.В.* Контроль качества бетона / С.В. Шестоперов. - М.: Высшая школа. - 2012. - 244 с.
4. *Сулименко, Л.М.* Механохимическая активация вяжущих композиций / Л.М. Сулименко, Н.И. Шалуненко, Л.А. Урханова // Известия вузов "Строительство". - 2010. - №11. - с. 63-68.
5. *Волженский, А.В.* Смешанные цементы повторного помола и бетоны на их основе / А.В. Волженский, Л.Н. Попов. - М.: Госстройиздат. – 2012. - с. 107.
6. *Кузнецова, Т.В.* Механоактивация портландцементных сырьевых смесей / Т.В. Кузнецова, Л.М. Сулименко // Цемент. - 2010. - №4. - с. 20-21.
7. *Сулименко, Л.М.* Влияние механоактивации на технологические свойства портландцементных сырьевых смесей / Л.М. Сулименко, Ш.Н. Майснер // Известия вузов "Химия и химическая технология". - 2012. - № 1. - с. 80-84.
8. *Прокопец, В.* Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ / В. Прокопец // Строительные материалы. - 2003. - №9. - с. 28-29.
9. *Ронин, В.В.* Способ обработки цементного клинкера / В.В. Ронин // А.с.2194676 РФ Опубл.20.12.02. Б.И. 2012. - №8. - с. 22.
10. *Рыбакова, М.В.* Композиционный материал на основе цементной суспензии мокрого помола / М.В. Рыбакова, В.Д. Барбанягрэ // Строительные материалы. - 2011. - № 11. - с. 42-43.

11. *Федосов, С.В.* Определение технологических параметров механомагнитной активации водных систем с пластифицирующей добавкой / С.В.Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, В.И. Касаткина // Строительные материалы. - 2010. - №3. - с. 49-51.

12. *Касаткина, В.И.* Влияние механомагнитной активации водных систем на свойства бетона / В.И. Касаткина, С.В. Федосов, М.В. Акулова // Строительные материалы. - 2007. - № 8. - с. 58-59.

13. *Классен, В.И.* Омагничивание водных систем/ В.И. Классен. - М.: Химия. - 2010. - с. 240.

14. *Ерофеев, В.Т.* Композиционные строительные материалы на активированной воде затворения / В.Т. Ерофеев, Е.А. Митина, А.А. Матвиевский, А.К. Осипов, Д.В. Емельянов // Строительные материалы. - 2007. - №11. - с. 56- 57.

15. *Freyssinet, E.* Cement Concrete Manufacture / E. Freyssinet // Cement Concrete Manufacture. - 2010. - Vol. 9. - с. 71.

16. *Roy, D.M.* Very high strength cement pastes prepared by hot pressing and other high pressure techniques/ D.M. Roy, G.R. Gouda, A. Bobrowsky // Cement and Concrete Research. - 2008. - Vol. 2, No. 3. - с. 349-366.

17. *Roy, D.M.* High strength generation in cement pastes / D.M. Roy, G.R. Gouda // Cement and Concrete Research. - 2008. - Vol 3 (6). - с. 807-820.

18. *Гусев, Б.В.* Способы повышения технических характеристик мелкозернистых бетонов дорожных изделий / Б.В. Гусев, В.Д. Кудрявцева, И.Н. Минсадров // Транспортное строительство. - 2009. - №5. - с. 18–19.

19. *Гусев, Б.В.* Малоэнергоёмкие технологии производства изделий из мелкозернистого бетона / Б.В. Гусев, И.Н. Минсадров, В.Д. Кудрявцева //Надёжность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов: материалы. V междунар. конф. ВолгГАСУ. – Волгоград, 2009. - с. 13–19.

20. *Усачев, С.М.* Реализация нанотехнологического подхода для вибропрессованных бетонов / С.М. Усачев, В.Т. Перцев // Строительные материалы. - 2007. - №1. - с. 45-47.

21. *Ратинов, В.В.* Добавки в бетон / В.В. Ратинов, Т.И. Розенберг. - М: Стройиздат. -2011. - с. 208.

22. *Ушеров-Маршак, А.В.* Химические и минеральные добавки в бетон / А.В.Ушеров-Маршак. – Харьков: Колорит. - 2015. – с. 280.

23. *Глекель, Ф.Л.* Физико-химические основы применения добавок к минеральным вяжущим / Глекель Ф.Л. - Ташкент: Изд-во "Фай", - 2011. - с. 200.

24. *Ласман, И.А.* Эффективность применения пластифицирующих добавок при производстве бетонных смесей и бетонов / И. А. Ласман, С. В. Васюнина, А. В. Дунин // Технологии бетонов. - 2012. - № 1/2. - с. 16-17.

25. *Афанасьев, Н.Ф.* Добавки в бетоны и растворы / Н.Ф. Афанасьев, М.К. Целуйко. - К.: Будівельник. - 2012. - с. 128.

26. *Ануфриев, Л.Н.* Экономия материальных и топливно-энергетических ресурсов / Л.Н. Ануфриев // Бетон и железобетон. - 2013. - № 10. - с. 4-6.

27. *Чумаков, Ю.М.* Влияние суперпластификаторов на свойства бетона / Ю.М.Чумаков, Б.Д. Тринкер // Бетон и железобетон. - 2012. - № 10. - с. 16-17.

28. *Sakai, E.* Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement / E. Sakai, T. Kasuga, T. Sugiyama, K. Asaga, M. Daimon // Cement and Concrete Research. - 2006. - Vol.36. - с. 204-205.

29. *Zhang, Y-R.* Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes / Y-R. Zhang, X-M. Kong, Z-B. Lu, Z-C. Lu, S-S. Hou // Cement and Concrete Research. - 2015. - Vol.67. - с. 184-196.

30. *Plank, J.* Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption/ J. Plank, C. Hirsch // Cement and Concrete Research. - 2012. - Vol.37. - c. 537-542.

31. *Jansen, D.* Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer - calculation of heat flow curves from XRD data/ D. Jansen, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler, R. Haerzschel, W.D. Hergeth / Cement and Concrete Research. - 2012. - Vol.42. - c. 327-332.

32. *Winnefield, F.* Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on the performance in cementitious systems / F. Winnefield, S. Becker, J. Pacusch, T. Gotz // Cement Concrete Composite. - 2007. - Vol.29. - c. 251-262.

33. *Wong, H.H.* Packing density: a key concept for mix design of high performance concrete / H.H. Wong, A.K. Kwan // Proceedings of Materials Science and Technology in Engineering Conference (MaSTEC), Hong Kong. - 2005. - c. 100-105.

34. *De Larrard, F.* Ultrafine particles for the making of very high strength concrete / F. De Larrard // Cement and Concrete Research. - 2010. - Vol.19. - c. 161-172.

35. *De Larrard, F.* Optimization of high-performance concrete / F. De Larrard // Proceedings of the international conference on micromechanics of concrete and cementitious composites, Lausanne, Switzerland. - 2010. - c. 45.

36. *Lothenbach, B.* Supplementary cementitious materials / B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton // Cement and Concrete Research. - 2011. - Vol. 41. - c. 1244-1256.

37. *Bullard, J.W.* Mechanisms of cement hydration / J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonate, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, K.L. Scrivener, J.J. Thomas // Cement and Concrete Research. - 2011. - c. 1-50.

38. *Крамар, Л.Я.* Влияние добавки микрокремнезема на гидратацию алита и сульфатостойкость цементного камня / Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, Л.С. Талисман [и др.] // Цемент. - 2012. - №6. - с. 14-17.

39. *Батраков, В.Г.* Модифицированные бетоны. Теория и практика, 2-е изд., перераб. и доп./ В.Г. Батраков. - М. - 2015. - с. 768.

40. *Кардумян, Г.С.* Новый органоминеральный модификатор серии ЭМБЭЛИТ для производства высококачественных бетонов / Г.С. Кардумян, С.С. Каприелов // Строительные материалы. – 2005. – №8. – с. 12–16.

41. *Каприелов, С.С.* Уникальные бетоны и опыт их реализации в современном строительстве / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян // Промышленное и гражданское строительство. – 2013. – №1. – с. 42–43.

42. *Дубенский, М.С.* Микрокремнезем отход или современная добавка / М.С. Дубенский, А.А. Каргин // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2012. – №1. – с. 119–120.

43. *Кафтаева, М.В.* Применение минеральных добавок в мелкозернистых пресованных бетонах / М.В. Кафтаева, Р.В. Лесовик, А.В. Черноусов // Строительные материалы. - 2007. - № 8. - с. 44-45.

44. *Федорова, Г.Д.* Экспериментальное исследование прочности бетона с комплексной добавкой / Г.Д. Федорова, А.Т. Винокуров, О.Н. Кравцова, А.М. Тимофеев // Строительные материалы. - 2012. - № 4. - с.70 - 71.

45. *Шатов, А.Н.* Высокопрочные бетоны. Доступные способы химической модификации. / А.Н. Шатов // Технологии бетонов. - 2012. - № 9-10. - с. 9-12.

46. *Лесовик, В.С.* О развитии научного направления "Наносистемы в строительном материаловедении" / В.С. Лесовик, В.В. Строкова // Строительные материалы. - 2006. - №9/Наука №8. - с. 18-20.

47. *Ребиндер, П.А.* Физико-химическая механика / П.А. Ребиндер. - М.: Знание. - 2015. - с. 64.

48. *Плугин, А.Н.* Коллоидно-химические основы прочности, разрушения и долговечности бетона и железобетонных конструкций / А.Н. Плугин, А.А. Плугин, О.А. Калинин // Цемент. - 2012. - №2. - с. 28-32.

49. *Гарькина, И.А.* Строительные материалы как системы / И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев // Строительные материалы. - 2006. - № 7. - с. 55-58.

50. *Данилов, А.М.* Системный подход к конструированию композиционных материалов / А.М. Данилов, И.А. Гарькина // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2012. - № 7. - с. 23-25.

51. *Ребиндер, П.А.* Новые проблемы коллоидной химии минеральных вяжущих материалов / П.А. Ребиндер, Е.Е. Сегалова // Природа. - 2012. - № 12. - с. 45-52.

52. *Сегалова, Е.Е.* Исследование механизма процессов структурообразования в цементных суспензиях и влияния добавок гидрофильного пластификатора ССБ на эти процессы / Е.Е. Сегалова, Е.С. Соловьева // Труды совещания по химии цемента. - 2012. - с. 138 -153.

53. *Сегалова, Е.Е.* Возникновение кристаллизационных структур твердения и условия развития их прочност и / Е.Е. Сегалова, П.А. Ребиндер // В кн. : Новое в химии и технологии цемента. - М.: Госстройиздат. - 2012. - с. 260-294.

54. *Полак, А.Ф.* Твердение мономинеральных вяжущих веществ / А.Ф. Полак. - М. - Стройиздат. - 2012. - с. 213.

55. *Урьев, Н.Б.* Коллоидные цементные растворы / Н.Б. Урьев, И.С. Дубинин. - П.: Стройиздат, - 2012. - с. 192.

56. *Thomas, J.J.* Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement / J.J. Thomas, H.M. Jenings, J.J. Chen // Journal of Physical Chemistry. - 2009. - Vol. 11. - с. 432-433.

57. *Gallucci, E.* Microstructural development of early age hydration shells around cement grains / E. Gallucci, P. Mathur, K.I. Scrivener // Cement and Concrete Research. - 2010. - Vol. 40. - с. 4-13.

58. *Бабков, В.В.* Структурообразование и разрушение цементных бетонов / В.В. Бабков, В.Н. Мохов, С.М. Капитонов, П.Г. Комохов. - Уфа: Уфимский полиграфкомбинат. - 2002. - с. 376.

59. *Бабаков, В.В.* Роль аморфного микрокремнезема в процессах структурообразования и упрочнения бетонов / В.В. Бабаков, Р.Р. Сахибгареев, Ром.Р. Сахибгареев, А.Е. Чуйкин, В.В. Кабанец // Строительные материалы. - 2010. - №6. - с. 44-46.

60. *Singh, L.P.* Beneficial role of nanosilica in cement based materials - A review / L.P. Singh, S.R. Karade, S.K. Bhattacharyya, M.M. Yousuf, S. Ahalawat // Construction and Building Materials. - 2013. - Vol. 47. – с. 106-107.

61. *Ziganitidis, I.* Nanomechanical characterization of cement-based pastes enriched with SiO₂ nanoparticles / I. Ziganitidis, M. Stefanidou, N. Kalfagiannis, S. Logothetidis // Materials Science and Engineering. - 2011. - Vol.176 B. - с. 158-158.

62. *Singh, L.P.* Preparation of silica nanoparticles and its beneficial role in cementitious materials / L.P. Singh, S.K. Bhattacharyya, S. Ahalawat // Nanomaterials and Nanotechnology. - 2011. - Vol. 1. - с. 44-51.

63. *Урьев, Н.Б.* Физико-химическая механика в технологии дисперсных структур / Н.Б. Урьев. - М.: Химия. - 2015. - с. 256.

64. *Эйнштейн, А.* Броуновское движение / А. Эйнштейн, М. Смолоуховский // В сб. статей. ОНТИ. - 2010.

65. *Молчанов, В.И.* Активация минералов при измельчении / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов. - М.: Недра. - 2012. - с. 208.

66. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия / Ю.Д.Третьяков. - М.: Академия; Т.1. - 2004. - с. 240.

67. *Рамчандран, В.С.* Добавки в бетон: Справ.пособие / В.С. Рамчандран, Р.Ф. Фельдман, М. Колленарди, В.М. Мальхотра и др. - М.: Стройиздат. - 2010. - с. 575.

68. *Жидкова, Т.В.* Бетон с добавкой мела, как высокодисперсной составляющей его вяжущего компонента: автореферат диссертации канд.техн.наук / Т.В. Жидкова; Харьковский автомобильно-дорожный институт. - Харьков. - 2012. - с. 14.

69. *Череватова, А.В.* Теоретические основы проектирования строительных композитов с использованием высококонцентрированных вяжущих систем / А.В. Череватова // Строительные материалы. - 2007. - № 8. - с. 29-31.

70. *Семириков, И.С.* Физическая химия строительных материалов: Учебное пособие / И.С. Семириков. Екатеринбург: ГОУ УГТИ-УПИ. - 2002. - с. 245.

71. Пахомов В. А., Гончаров В. В. Бетон и железобетон. – К.: Будівельник, 1974. – 166 с.

72. Хаютин Ю.Г. Монолитный бетон: Технология производства работ. – М.: Стройиздат, 1991. – 576 с.

73. *Ходаков, Г.С.* Тонкое измельчение строительных материалов / Г.С. Ходаков. - М: Изд-во литературы по строительству. - 2012. - с. 239.

74. *Лесовик, В.С.* Повышение эффективности вяжущих за счет использования наномодификаторов / В.С. Лесовик, В.В. Потапов, Н.И. Алфимова, О.В. Ивашова (О.В. Казлитина) // Строительные материалы. - 2011. - № 12. - с. 60-62.

75. *Хозин, В.Г.* Эффективность применения золы уноса Гусиозерской ГРЭС в составе цементов низкой водопотребности / В. Г. Хозин, О. В. Хохряков, А. В. Битцер, Л. А. Урханова // Строительные материалы. - 2011. - №7. - с. 76-77.

76. *Бердов, Г.И.* Влияние минеральных микронаполнителей на свойства строительных материалов / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, В.Н. Зырянова, Н.И. Никоненко, В.А. Сухаренко // Строительные материалы. - 2012. - №9. - с. 79-83.

77. *Каприелов, С.С.* Опыт возведения уникальных конструкций из модифицированных бетонов на строительстве комплекса "Федерация" / С.С. Каприелов, В.И. Травуш, Н.И. Карпенко, А.В. Шейнфельд // Промышленное и гражданское строительство. - 2006. - №8. - с. 20-22.

78. Каприелов С.С. Модифицированные высокопрочные бетоны класса В80 и В90 в монолитных конструкциях / С.С. Каприелов, В.И. Травуш, Н.И. Карпенко, А.В. Шейнфельд // Строительные материалы. - 2008. - №3. - с. 9-13.

79. Полак, А.Ф. Сравнительный обзор теорий твердения минеральных вяжущих веществ / А.Ф. Полак. - В кн.: Успехи коллоидной химии. - М.: Химия. - 2012 - с. 316.

80. Козомазов, В.Н. Структура и свойства высоконанполненных строительных полимерных композитов / В.Н. Козомазов // диссертация докт. техн. наук. - Москва. - 2011. - с. 348.

81. Драгункина, О.С. Взаимосвязь физико-химических и эксплуатационных показателей композиционных материалов с дисперсными наполнителями / О.С. Драгункина // дис. канд. хим. наук, СГУ им.Н.Г. Чернышевского. - Саратов. - 2007. - с. 122.

82. Ali, I. New generation absorbents for water treatment / I. Ali // Chemical Reviews. - 2012. - Vol.112. - с. 550-551.

83. Collepardi, M. Optimization of silica fume, fly ash and amorphous nano-silica in superplasticized high-performance concrete / M. Collepardi, S. Collepardi, U. Sarp, // ACI Materials Journal. - 2004. - с. 495-506.

84. Kawashima, S. Study of the mechanisms underlying the fresh-state response of cementitious materials modified with nanoclays / S. Kawashima, J.H. Kim, D.J. Corr // Construction and Building Materials. - 2012. - Vol.36. - с.749-757.

85. Nochaiya, T. Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials / T. Nochaiya, A. Chaipanich // Applied Surface Science. - 2011. - Vol.257. - с. 194–195.

86. Konsta-Gdoutos, M. Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites/ M. Konsta-Gdoutos, Z.S. Metaxa, S.P. Shah // Cement and Concrete Composites. - 2010. - Vol.32. - с.110–115.

87. *Sakulich, A.R.* Nanoscale characterization of engineered cementitious composites (ECC) / A.R. Sakulich, V.C. Li // *Cement and Concrete Research*. - 2011. - Vol.41. - с. 169–175.

88. *Sanchez, F.* Nanotechnology in concrete – a review/ F. Sanchez, K. Sobolev // *Construction Building Materials*. - 2010. - Vol.24. - с.206-207.

89. *Пухаренко, Ю.В.* Влияние углеродных наномодификаторов на структуру и свойства цементных композитов / Ю.В. Пухаренко, И.У. Аубакирова, В.Д. Староверов, Д.К. Летенко // *Сухие строительные смеси*. - 2009. - № 5-6. - с. 62- 63.

90. *Староверов В.Д.* Структура и свойства наномодифицированного цементного камня / В.Д. Староверов // диссертация канд. техн. наук, СПбГАСУ. - СПб. - 2009. - с. 173.

91. *Белоусов, В.П.* Фуллерены / В.П. Белоусов, В.П. Будтов, О.В. Данилов // *Оптический журнал*. -2008. - Т. 64, №12. - с. 3.

92. *Gubin, S.P.* Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers/ S.P. Gubin, G.Yu. Yurkov, I.D. Kosobudsky // *International Journal of Materials and Product Technology*. - 2005. - Vol. 23. - с. 2-25.

93. *Елецкий, А.Н.* Углеродные нанотрубки / А.Н. Елецкий // *Успехи физических наук*. - 2007. - № 9. - с. 35.

94. *Лукутцова, Н.П.* Наномодифицирующие добавки в бетон / Н.П. Лукутцова // *Строительные материалы*. - 2010. - №9. - с. 101-104.

95. *Ратинов, В.Б.* Добавки в бетон. - 2-е изд., перераб. и доп. / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. - М.: Стройиздат. - 2011. - с. 188.

96. *Wang, B.* Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites / B. Wang, Y. Han, S. Liu // *Construction and Building Materials*. - 2013. - Vol.46. - с. 8-12.

97. *Пухаренко, Ю.В.* Коррозинностойкие наномодифицированные цементные бетоны / Ю.В. Пухаренко, И.У. Аубакирова, В.Д. Староверов, Т.В. Гюннер, М.К. Кудобаев // *Технологии бетонов*. - 2010. - №7-8. - с. 24-27.

98. Каприелов, С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов / С.С. Каприелов // Бетон и железобетон. - 2010. - № 4. - с. 16–20.

99. Ткачев, А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев // Монография. - 2007. - с. 316.

100. Толчков, Ю.Н. Модифицирование строительных материалов углеродными нанотрубками / Ю.Н. Толчков, З.А. Михалёва, А.Г. Ткачев // Технологии бетонов. - 2012. - № 7-8. - с. 65-66.

101. Урханова, Л.А. Бетон повышенной прочности на композиционном вяжущем / Л.А. Урханова, В.В. Лхасаранов, С.П. Бардаханов // Строительные материалы. - 2012. - №3. - с. 23-25.

102. Толмачев, С.Н. Повышение долговечности тяжелого бетона путем комплексной активации структурных уровней / С.Н. Толмачев, Е.А. Беличенко // Строительные материалы. - 2012. - №9. - с. 76-78.

103. Толмачев, С.Н. Технологические, механические и структурные характеристики цементных систем с углеродными коллоидными частицами / С.Н. Толмачев, Е.А. Беличенко, А.Г. Холодный // Строительные материалы. - 2010. - № 9. - с. 96-100.

104. Гуняев, Г.М. Фуллероидные наноматериалы - активные структурные модификаторы полимеров и полимерных композитов / Г.М. Гуняев, С.И. Ильиченко, В.М. Алексашин // Пластмассы. - 2003. - №10. - с. 15-18.

105. Юдович, М.Е. Регулирование свойств пластичности и прочности бетонов / М.Е. Юдович, А.Н. Пономарев, П.В. Великоруссов, С.В. Емелин // Строительные материалы. - 2007. - №1. - с. 56-57.

106. Чикова, А.О. Самопроизвольное диспергирование в процессах сплавообразования как причина расслоения металлических расплавов / А.О. Чикова // Расплавы. - 2008. - № 9. - с. 54-64.

107. Урханова, Л.А., Бетоны на композиционных вяжущих с нанодисперсной фуллеренсодержащей добавкой / Л.А. Урханова, С.Л.

Буянтуев, С.А. Лхасаранов, А.С. Кондратенко // Нанотехнологии в строительстве. - 2012. - №1. - с. 39-45.

108. *Ruan, B.* Ultrasonication effects on thermal and rheological properties of carbon nanotubes suspensions / B. Ruan, A.M. Jacobi // *Nanoscale Research Letters*. - 2012. - Vol.7. - с. 127.

109. *Королев, Е.В.* Параметры ультразвука для гомогенизации дисперсных систем с наноразмерными модификаторами / Е.В. Королев, М.И. Кувшинова // *Строительные материалы*. - 2010. - №9. - с. 85-88.

110. *Королев, Е.В.* Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов / Е.В. Королев, А.С. Иноземцев // *Строительные материалы*. - 2012. - №4. - с.76-79.

111. *Konsta-Gdoutos, M.* Highly dispersed carbon nanotubes reinforced cement based materials/ M. Konsta-Gdoutos, Z.S. Metaxa, S.P. Shah // *Cement and Concrete Research*. - 2010. - Vol.40. - с. 105–109.

112. *Rausch, J.* Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media/ J. Rausch, R.C. Zhuang, E. Moder // *Composites A*. - 2010. - Vol. 41. - с. 103–105.

113. *Yazdanbakhsh, A.* Distribution of carbon nanofibers and nanotubes in cementitious composites / A. Yazdanbakhsh, Z. Grasley, B. Tyson, Al-Rub R.Abu // *Trans. Res. Rec*. - 2010. - Vol.1. - с. 95–98.

114. *Mendoza, O.* Influence of super plasticizer and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications / O. Mendoza, G. Sierra, J.I. Tobon // *Construction and Building Materials*. - 2013. - Vol.47. - с. 771-778.

115. *Li, H.* Microstructure of cement mortar with nanoparticles / H. Li, H.G. Xiao, J. Yuan, J. Ou // *Composites Part B: Engineering*. - 2004. - Vol.35. - с. 185-189.

116. *De Ibarra, Y.S.* Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions/ Y.S. De Ibarra, J.J. Gaitero, Campillo // *Physica Status Solidi A*. - 2006. - Vol. 203. - с. 107–110.

117. *Xiang, X.J.* Carbon Nanotubes as a new reinforcement material for modern cement-based binders / X.J. Xiang, T.L. Torwald, T. Staedler, R.H.F. Trettin // In Proceedings of 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction, NICOM2. - 2005. - с. 209–214.

118. *Makar, J.M.* Carbon nanotube/cement composites-early results and potential applications / J.M. Makar, J. Margeson, J. Luh // Construction Materials. In Proceedings of ConMat'05 and Mindess Symposium. - 2005. - с. 32.

119. *Li, G.Y.* Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes/ G.Y. Li, P.M. Wang, X. Zhao // Carbon. - 2005. - Vol. 43. - с. 123-127.

120. *Musso, S.* Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites / S. Musso, J.M. Tulliani, G. Ferro, A. Taglaferro // Composite Science Technology. - 2009. -Vol.69. - с. 198-203.

121. Аношкин И.В. Химическое модифицирование и фракционирование тонких многослойных углеродных нанотрубок / И.В. Аношкин // диссертация канд. хим. наук, Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. - Москва. - 2008. - с. 137.

122. *Skowroski, J. M.* Short pitch-based carbon fibres as micro-reinforcement in cement composites / J. M. Skowroski, A. Losarczyk // Przemysl Chemiczny. - 2009. - Vol. 88/7. - с. 823-826.

123. *Cwirzen, A.* Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotubes composites / A. Cwirzen, K. Habermehl-Cwirzen, V. Pentalla // Advances in Cement Research. - 2008. -Vol.20(2). - с. 65.

124. *Kahattha, C.* Study of acid-treated multiwall carbon nanotubes by electron microscopy and raman spectroscopy/ C. Kahattha, P. Woointranont, T. Chodjarusawad, W. Pecharapa // Journal of the Microscopy Society of Thailand. - 2010. - Vol.24(2). - с. 133-135.

125. *Yu, M.F.* Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under trnsile load / M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kely, R.S. Ruoff // Science. - 2000. - Vol. 287. - с. 637-640.

126. *Cumings, J.* Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwalled carbon nanotubes / J. Cumings, A. Zettl // *Science*. - 2002. - Vol.289. - c. 602-604.

127. *Stynoski, P.* Novel properties to improve CNT utility in cement / P. Stynoski, P. Mondal, C. March // *Proceedings of the 4th International Symposium on the Nanotechnology in Construction*. - 2012. - c. 523-526.

128. *Sobolkina, A.* Surface properties of CNTs and their interaction with silica/ A. Sobolkina, V. Mechtcherine, C. Bellmann, V. Khavrus, S. Oswald, S. Hampel, A. Leonardt // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2013. - Vol.413. - c. 43-53.

129. *Hou, P.* Modification effects of colloidal nano SiO₂ on cement hydration and its gel property / P. Hou, S. Kawashima, D. Kong, Corr. David, J. Qian, S.P. Shah // *Composites, Part B*. - 2013. - Vol.45. - c. 440-448.

130. *Zapata, L.E.* Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro/nano SiO₂ additions / L.E. Zapata, G. Portela, O.M. Suarez, O. Carrasquillo // *Construction and Building Materials*. - 2013. - Vol.41. - c. 708-716.

131. *Madani, H.* The pozzalanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence of the hydration characteristics of Portland cement / H. Madani, A. Bagheri, T. Parhizkar // *Cement and Concrete Research*. - 2012. - Vol.42. - c.156-163.

132. *Bjornstrom, J.* Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement / J. Bjornstrom, A. Martinelli, A. Matic, L. Borjesson, I. Panas // *Chemical Physics Letters*. - 2004. - Vol. 392. - c. 242-248.

133. *Richard, P.* Reactive Powder Concrete, A new Ultra-High– Strength cementitious material / P. Richard // *4th International Symposium on Utilization of High-Strength/High Performance Concrete*. - 2010. - c. 739-753.

134. *Sobolev, K.* The development of a simulation model of the dense packing of large particulate assemblies / K. Sobolev, A. Amirjanov // Powder Technology. - 2004. - Vol. 141. - с. 155-160.

135. *Belkowitz, J.* The investigation of nanosilica in the cement hydration process / J. Belkowitz, D. Armentrout // In American Concrete Institute Special Publication. - 2009. - с. 87-100.

136. *Wang, B.* Freezing Resistance of HPC with nano-SiO₂ / B. Wang, L. Wang // Journal of Wuhan University Technology. - 2008. - Vol 23(1). - с.85-88.

137. *Khanzadi, M.* Influence of Nano-Silica Particles on Mechanical Properties and Permeability of Concrete / M. Khanzadi, M. Tadayon, H. Sepehri, M. Sepehri // Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. - 2010. - с. 1-7.

138. *Han, B.* Specific resistance and pressure-sensitivity of cement paste admixing with nano-TiO₂ and carbon fiber / B. Han, X. Guan, J.Ou // Journal of the Chinese Ceramic Society. - 2004. - Vol. 32. - с. 884-887.

139. *Тимашев, В.В.* Структура самоармированного цементного камня / В.В. Тимашев, И.И. Сычева, Н.С. Никонова // Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов. - М.: Наука. -2010. - с. 390-400.

140. *Чернышов, Е.М.* Модифицирование структуры цементного камня микро- и нано-размерными час тицами кремнезема (вопросы теории и приложений) / Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. - 2008. - №5. - с. 30–32.

141. *Маламатов, А.Х.* Структура, свойства и механизмы усиления полимерных нанокомпозитов / А.Х. Маламатов // диссертация докт. техн. наук, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. - Нальчик. - 2006. - с. 297.

142. *Бурункова, Ю.Э.* Наномодификация полимерных композитов: эффекты структурирования и оптические свойства / Ю.Э. Бурункова // диссертация канд. физ.-мат. наук, СПбГУИТМиО. - Санкт-Петербург - 2008. - с. 240.

143. *Юдович, В.М.* Физико-химические свойства и структурные особенности композитных материалов на основе эпоксидных смол, модифицированных углеродными тороидальными наночастицами / В.М. Юдович // диссертация канд. хим. наук, СПбГУ. - Санкт-Петербург. - 2011. - с. 128.
144. Черненко В. К., Ярмоленко М. Г. Технологія будівельного виробництва: Підручник. – К.: Вища школа, 2002. – 430 с.
145. Методы исследования цементного камня и бетона / под ред. З.М. Ларионовой. - М.: Стройиздат. - 2010. - 159 с.
146. *Ларионова, З.М.* Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона / З.М. Ларионова, Л.В. Никитина, В.Р. Гарашин // М.: Стройиздат. - 2007. - 260 с.
147. *Горшков, В.С.* Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев // - М.: Высшая школа. - 2011. – 334 с.
148. *Шелехов, Е.В.* Пакет программ для рентгеновского анализа поликристаллов // Сб. докл. нац. конф. по применению рентгеновского и синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. – Дубна. - 2012. – с. 316-320.
149. *Горшков, В.С.* Термография строительных материалов / В.С. Горшков. - М.: Стройиздат. - 2010. – с.237.
150. *Гамалий, Е.А.* Комплексные модификаторы на основе эфиров поликарбонатов и активных минеральных добавок для тяжелого конструкционного бетона / Диссертация на соиск. уч. степени канд. техн. наук. - Челябинск. - 2009. - 217 с.
151. Зинюк, О.Ю. ИК-спектроскопия в неорганической технологии / О.Ю. Зинюк, А.Г. Балыков, И.Б. Гавриленко и др. // – К.: Хімія. -2013. –111 с.
152. Невиль, А.М. Свойства бетона / Сокр. перевод с англ. В.Д. Парфёнова, Т.Ю. Якуб // под ред. Ф.М. Иванов. - М. - Стройиздат. - 2015. - 345 с.