

**СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ**

**Інститут транспорту і логістики
Кафедра міського будівництва та господарства**

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

**до кваліфікаційної роботи
освітнього ступеня магістр**

спеціальність 192 «Будівництво та цивільна інженерія»
(шифр і назва напрямку підготовки)

спеціалізація «Міське будівництво та господарство»
(шифр і назва спеціальності)

на тему «Використання модифікаторів у сучасному
монолітному будівництві»

Виконав: студент групи МБГ-16дм

Холодняк В.В. _____
(прізвище, ініціали) (підпис)

Керівник доц. Уваров П.Є. _____
(науковий ступінь, прізвище, ініціали) (підпис)

Завідувач кафедри проф. Татарченко Г.О. _____
(науковий ступінь, прізвище, та ініціали) (підпис)

Рецензент _____
(науковий ступінь, прізвище, ініціали) (підпис)

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
Розділ 1. Сучасні уявлення про процеси модифікування цементних бетонів....	12
1.1. Класифікація, порівняльні характеристики і відпускні форми органічних добавок, їх вплив на структуру і властивості цементних систем.....	12
1.2. Класифікація, порівняльні характеристики і відпускні форми мінеральних добавок, їх вплив на структуру і властивості цементних систем	20
1.3. Наукова гіпотеза модифікування цементних систем комплексними органо-мінеральними добавками поліфункціональної дії.....	31
1.4. Дослідження фізико-технічних властивостей та ефективності комплексних органо-мінеральних модифікаторів в цементних системах....	36
Висновки по розділу 1	41
Розділ 2. Дослідження механізму дії комплексних органо-мінеральних модифікаторів на формування структури цементних систем.....	43
2.1. Особливості механізму дії комплексних органо-мінеральних модифікаторів на цементні системи.....	43
2.2. Вплив комплексних органо-мінеральних модифікаторів на основні процеси формування структури цементного каменю.....	50
2.3. Вплив співвідношення ультрадисперсних і грубодисперсних матеріалів у складі мінеральної частини комплексних органо-мінеральних модифікаторів на основні процеси формування структури цементного каменю.....	53
2.4. Вплив кількості суперпластифікатора в складі органічної частини комплексних органо-мінеральних модифікаторів на основні процеси формування структури цементного каменю.....	66
2.5. Вплив дозування комплексних органо-мінеральних модифікаторів на основні процеси формування структури цементного каменю.....	72
2.6. Вплив умов тверднення на основні процеси формування структури цементного каменю з комплексними органо-мінеральними модифікаторами	78
Висновки по розділу 2	83

Розділ 3. Вплив складу комплексних органомінеральних модифікаторів на основні властивості бетонних сумішей та бетонів	85
3.1. Вплив кількості органічної частини в складі комплексних органомінеральних модифікаторів на основні властивості бетонних сумішей і бетонів	87
3.2. Вплив співвідношення ультрадисперсних і грубодисперсних матеріалів в складі мінеральної частини комплексних органомінеральних модифікаторів на основні властивості бетонних сумішей та бетонів	92
Висновки по розділу 3	100
Загальні висновки по роботі	101
Список використаних джерел	103

ВСТУП

У теперішній час в області технології бетону були зроблені значні розробки, які змінили початкові уявлення про матеріал, який був і залишається найбільш масовим і популярним у будівництві.

З численних досягнень науки про бетоні найбільш значущими виявилися ті, що поглибили уявлення про процеси, що відбуваються на мікрорівні і сприяють поліпшенню основних характеристик матеріалу – міцності, деформативності, довговічності. Серед них роботи І.Н. Ахвердова, В.В. Бабкова, А.А. Байкова, Ю.М. Баженова, П.Р. Комохова, К.Р. Красильникова, Ю. Н. Кривобородова, Т.В. Кузнєцової, В.С. Лісовика, В.В. Михайлова, В.І. Морозова, О.П. Мчедлова-Петросяна, А.Ф. Полака, В.В. Пухаренко, П.А. Ребіндера, С.В. Самченко, Г.Ф.У. Тейлора, В.Р. Хозіна, Е.М. Чернишова, А.Е. Шейкіна та ін., які дали наукове обґрунтування процесів гідратації цементу та формування структури цементного каменю.

У розвиток теорій Ле Шательє і Міхаеліса проведені численні дослідження систем С-S-H, С-A-H і С-A-F-H, які дозволили зрозуміти сутність процесів, що відбуваються при гідратації цементу, формування кристалогідратів і структури цементного каменю.

Сучасне уявлення полягає в тому, що формування структури цементних систем, згідно А.А. Байкову, умовно поділяється на три стадії: розчинення, колоїдну та кристалізаційну. На першій і другій стадіях, за П.А. Ребіндером [1], спостерігається пептизація частинок і формування коагуляційної структури з оборотними (відновлюваними) контактами між частинками твердої фази і цементна система знаходиться в пластичному стані, що характеризується реологічними параметрами. На третій стадії формується кристалізаційна структура з необоротними фазовими контактами і система знаходиться у стані, який характеризується опором руйнування навантаження і деформативністю. Міцність фазових контактів і, відповідно, структури, за Г.Ф.У. Тейлором [2], багато в чому залежить від умов формування кристалогідратів при гідратації основного мінералу цементу – C_3S , зокрема, від співвідношення C/S .

Переважання в структурі цементного каменю більш дисперсних і стійких гідросилікатів зі співвідношенням $C/S \leq 1,5$ є чинником підвищеної міцності фазових контактів кристалізаційної структури і корозійної стійкості цементного каменю.

На цьому уявленні засноване інше важливе досягнення науки про бетони, яке можна сформулювати як розробку наукових основ захисту бетону і залізобетону від корозії і забезпечення довговічності конструкцій. Останнє знайшло відображення в роботах С.М.Алексєєва, Є.А. Гузєєва, Ф.М. Іванова, О.В. Кунцевича, В.М. Москвіна, М.А. Мощанського, А.М. Підвального, Н.К. Розенталя, В.Ф. Степанової, С.В. Шестоцьорова та ін. Сьогодні загально визнано, що корозійна стійкість бетону залежить від проникності і реакційної здатності цементного каменю і бетону при дії рідких та газоподібних агентів, тобто від диференціальної пористості і фазового складу цементного каменю [3...11]. Крім того, визначено зв'язок морозостійкості з іншими параметрами структури: об'ємом та розміром умовно замкнених пор і відстанню між ними.

У розвитку технології бетону вирішальну роль зіграли сформовані в результаті багаточисельних досліджень В.Р. Батракова, С.С. Каприєлова, В.І. Калашнікова, М. Коллепарді, В.М. Мальхотри, П.К. Мехти, Р.В. Несветаєва, В.С. Рамачандрана, В.Б. Ратінова, Т.В. Розенберга, Н.В. Свирідова, А.В. Ушерова-Маршака, Р.Ф. Фельдмана та інших і підтверджені практикою наукові основи модифікування бетонів добавками-модифікаторами цементних систем.

За останні декілька десятиліть в технології бетону відбулися значні зміни. З'явилися бетони нового покоління, що значно відрізняються за своїми характеристиками від раніше існуючих. Сформульовано нові поняття і терміни. Змінилися деякі традиційні нормативи.

Появу нових бетонів засновано з одного боку на більш глибоких уявленнях про механізм формування структури цементного каменю і бетону (це пов'язано із сучасними методами і апаратом досліджень), а з іншого боку з можливістю

модифікувати цементну систему за допомогою високоефективних добавок [12, 3, 13...20].

Деякі нові поняття і терміни, які характеризують рівень сучасної науки і технології бетону у світі, наводяться у таблиці 1 [21, 22].

Таблиця 1

Нові поняття і терміни в технології бетону

Термін	Поняття	Область застосування
Високоміцні бетони. High-strength concrete (HSC)	Міцність на стиск 80...150 МПа	Елементи каркасів висотних будівель, конструкції мостів, шляхопроводів та інших
Бетони низької проникності і високої корозійної стійкості, що не потребують «вторинного» захисту	Марка по водонепроникності вище W12	Підземні споруди, що експлуатуються в умовах агресивного впливу рідких середовищ
Надвисокоміцні бетони. Ultra high-strength concrete (UHSC)	Міцність на стиск вище 150 МПа	Спеціальні конструкції і елементи (наприклад, опори морських бурових платформ в північних широтах)
Бетони з поліпшеними деформаційними характеристиками. Shrinkage compensated concrete.	Бетони з компенсованою усадкою або з розширенням. Бетони з підвищеною термічною тріщиностійкістю	Протяжні монолітні конструкції. Масивні фундаментні плити.
Самоущільнюючі бетони. Self-compacting concrete	Високорухомі самовирівнюючі суміші стабільної консистенції не потребують віброущільнення	Густоармовані конструкції складної конфігурації
Порошкові бетони. Reactive powder concrete	Дрібнозернисті бетони міцністю 180...250 МПа	Дрібнооб'ємні елементи, огорожувальні конструкції і деталі
Бетон без макродефектів. Macro defect-free concrete	Дрібнозернисті бетони пористістю менше 1% без макродефектів міцністю вище 150 МПа	Дрібнооб'ємні елементи і деталі

Вище перелічені бетони є предметом обговорення практично на всіх наукових конференціях, так як по суті символізують напрями розвитку технології бетону в найближчій перспективі. Частина з цих бетонів має важливе практичне значення вже зараз, так як є основним конструктивним матеріалом сучасних споруд і реалізується у великих масштабах. А деякі більш являють собою концептуальні матеріали і напрямки, так як можуть застосовуватися у незрівнянно менших масштабах.

Такі бетони прийнято позначати терміном High performance concrete (HPC). У вільному перекладі їх можна назвати функціональними бетонами або бетонами з високими експлуатаційними властивостями (ВЕВ), що відповідає поняттю технологічних, високоміцних і довговічних бетонів [22].

Актуальність роботи. Одержання бетонів з високими експлуатаційними властивостями виявилось можливим, насамперед, завдяки комплексному застосуванню водорозчинних органічних добавок – суперпластифікаторів та високоактивних мінеральних добавок, в основному мікрокремнезему. Оптимальне поєднання зазначених добавок, а, при необхідності, поєднання з ними в невеликих кількостях та інших органічних і мінеральних матеріалів дозволяє управляти реологічними властивостями бетонних сумішей та модифікувати структуру цементного каменю на мікрорівні так, щоб надати бетону властивості, що забезпечують високу експлуатаційну надійність конструкцій [23].

В основі зміни властивостей бетонів – складні колоїдно-хімічні і фізичні явища, що відбуваються в цементній системі і піддаються впливу добавок-модифікаторів і відображаються, в кінцевому рахунку, на фазовому складі, пористості і міцності цементного каменю [3, 4, 18, 19, 24]. Очевидно, тому багато фахівців відносять виробництво бетонів ВЕВ до «високих технологій».

Приклади вдалого застосування бетонів з ВЕВ при зведенні різних об'єктів будівництва відомі з 80-х років ХХ століття. А саме, комплекс висотних будівель в Чикаго, тунель під Ла-Маншем, шляхопровід через протоку Нортумберленд в Канаді, ряд мостів в Японії, Норвезькі морські бурові платформи в Північному морі. Особливо відрізняються конструктивними

рішеннями і естетичним виконанням об'єкти пізнього періоду: вежі-близнюки Петронас в Малайзії, будівля Тайпей 101 на Тайвані, комплекс висотних будівель в Шанхаї і найвища будівля (828 м) з тих, що вже експлуатуються у світі – Бурдж-Халіфа в Об'єднаних Арабських Еміратах.

Бетони з ВЕВ на основі добавок суперпластифікаторів і мікрокремнезему, в основному, застосовувалися при виробництві збірних конструкцій з метою економії цементу на підприємствах, розташованих в безпосередній близькості від феросплавних заводів (наприклад, в містах Стаханові, Нікополі).

Однак, при всій привабливості бетонів нового покоління географія об'єктів будівництва з їх застосуванням недостатньо широка. І не тільки тому, що складні незвичайні споруди зводяться в світі не повсюдно. Головна причина – нетехнологічність мікрокремнезему, який, представляючи собою пилоподібний ультрадисперсний матеріал насипною щільністю 150...250 кг/м³, вкрай незручний для транспортування. Не повністю вирішує проблеми транспортабельності та технологічності переробка легкого мікрокремнезему в пастоподібну або ущільнену гранульовану форму [15, 16, 19]. Використання мікрокремнезему у вигляді пасти має ряд значних недоліків, головні з яких полягають у тому, що для стабілізації її властивостей використовуються кислотні стабілізатори (сірчана, соляна або оцтова кислоти), які знижують рН до 4,0...5,5 і викликають корозію металу технологічного обладнання і тари. Неможливість використання при негативних температурах і низька концентрація пасти 35...50% при підвищеній вологості заповнювачів і додаткового використання розчинів суперпластифікаторів обмежує її застосування для виробництва високоміцних бетонів з низьким водов'язучим відношенням. Використання мікрокремнезему в ущільненій гранульованій формі з насипною щільністю вище 500 кг/м³ призводить до зниження його активності [4, 12, 23, 27]. Такий матеріал зазвичай упаковується в незручну дрібнооб'ємну тару і вимагає спеціальних технологічних ліній з приймання, зберігання, дозування і подачі.

Разом з тим, поставлене на початку XXI століття завдання із забезпечення енергетичної та екологічної безпеки країни, послужила імпульсом для використання в будівництві малоенергоємних бетонів на основі «змішаних» в'язучих речовин, в яких крім цементу міститься значна кількість активних мікронаповнювачів техногенного походження. До таких мікронаповнювачів можна віднести кремнеземутримуючі відходи, обсяг яких щорічно становить велику кількість.

Широке комплексне використання в технології бетону активних мінеральних добавок техногенного походження спільно з органічними добавками – суперпластифікаторів дозволить:

- організувати на основі традиційних місцевих матеріалів і виробничої бази, що склалася, масове виробництво бетонів з високими експлуатаційними властивостями;

- знизити енергоємність будівництва, шляхом скорочення витрат матеріальних та енергетичних ресурсів. У перспективі економія цементу може досягати до 5 млн.т / рік;

- знизити витрати зі зведення споруд, шляхом зменшення перетинів несучих конструкцій при використанні високоміцних бетонів і прискорення темпів будівництва;

- підвищити якість, надійність і довговічність залізобетонних конструкцій і споруд та відповідно знизити експлуатаційні витрати;

- зводити сучасні функціональні споруди, що володіють високим естетичним рівнем і комерційним потенціалом;

- поліпшити екологічну обстановку за рахунок зниження забруднення придатної для культивування землі і атмосфери (утилізація відходів виробництв), в тому числі запобігання викидам в атмосферу близько 5 млн. т / рік вуглекислого газу, що виділяється при виробництві цементу.

У зв'язку з вищевикладеним розвиток знань про механізм формування, закономірності і способи управління високоміцною структурою цементного каменю для надання бетону високих фізико-технічних характеристик, розробка

матеріалознавчих основ отримання бетонів з високими експлуатаційними властивостями на основі використання традиційних матеріалів і високотехнологічних комплексних органомінеральних модифікаторів (МБ), а також технічних і технологічних рішень зі зведення та управління якістю конструкцій є актуальною проблемою і приймається в даній роботі в якості **предмету досліджень**.

Розвиток цього напрямку має важливе практичне значення для широкого поширення бетонів з високими експлуатаційними властивостями, і відповідно, для управління довговічністю і надійністю будівельних конструкцій.

Мета роботи: аналіз та дослідження комплексних органо-мінеральних модифікаторів і наукових основ управління параметрами структури цементного каменю для отримання бетонів і конструкцій з високими технологічними та експлуатаційними властивостями.

Відповідно до поставленої мети і висунутої концепції були визначені наступні **завдання досліджень**:

1. Теоретично обґрунтувати принципи суміщення водорозчинних органічних добавок і водонерозчинних кремнеземвмісних мінеральних добавок техногенного походження і розроблені склади високотехнологічних комплексних органомінеральних модифікаторів;

2. Дослідити особливості механізму дії комплексних органомінеральних модифікаторів і виявити закономірності їх впливу на властивості цементних систем, процеси гідратації цементу, формування структури цементного каменю і бетону;

3. Науково обґрунтувати використання комплексних органомінеральних модифікаторів як фактора управління процесом формування мікро- та наноструктури цементного каменю і бетону з заданими характеристиками міцності і деформаційними властивостями;

4. Дослідити і встановити закономірності впливу комплексних органомінеральних модифікаторів на властивості бетонних сумішей і бетонів.

Методологія і методи дослідження: аналіз та дослідження виконувались, як за стандартними, так і за спеціально розробленими методиками, які доповнюють одна одну, дозволяють створити об'єктивну картину досліджуваних процесів і забезпечити достовірність отриманих результатів.

При дослідженні фазового складу цементного каменю застосовувався комплекс методів рентгенофазового, диференційно термічного і мікрорентгеноспектрального аналізів, а також електронної мікроскопії.

Дослідження порової структури цементних систем з МБ здійснювали комплексом взаємодоповнюючих методів, кожен з яких здавався найбільш ефективним у дослідженні певного діапазону діаметрів пор: від 1 до 50 нм – протонного магнітного резонансу; від 50 нм до 0,1 мкм мало-кутової рентгенівської дифракції; від 0,1 до 20 мкм – ртутної порометрії; від 20 до 2000 мкм – оптичної мікроскопії, а також загальної пористості методом водопоглинання.

При проведенні роботи використовувався системно-структурний підхід до дослідження цементних систем, включаючи цементний камінь, дрібнозернистий бетон і бетони з крупним заповнювачем з широким діапазоном властивостей.

Структура і обсяг магістерської кваліфікаційної роботи. Магістерська робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 63 найменувань на 7 сторінках. Загальний обсяг магістерської роботи становить 109 сторінок основного тексту, 37 рисунків, 28 таблиць.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ПРОЦЕСИ МОДИФІКУВАННЯ ЦЕМЕНТНИХ БЕТОНІВ

На сучасному етапі розвитку технологію бетонів важко уявити без застосування органічних і мінеральних добавок – одного з найбільш перспективних і ефективних напрямків, що дозволяють вирішувати проблеми економічності та якості будівництва.

Основним шляхом реалізації концепції бетонів нового покоління з високими експлуатаційними властивостями є модифікування бетонів з використанням більш досконалих і технологічних матеріалів в нових відпускних формах – комплексних органо-мінеральних добавок поліфункціональної дії.

Метою досліджень на даному етапі робіт були вибір найбільш ефективних органічних і мінеральних добавок, принципів їх поєднання, а також обґрунтування складів і оцінка технічної ефективності комплексних органо-мінеральних модифікаторів.

1.1. Класифікація, порівняльні характеристики та відпускні форми органічних добавок, їх вплив на структуру і властивості цементних систем

Сучасні органічні добавки являють собою спеціально синтезовані продукти постійного складу зі строго нормованими властивостями. Вводяться в незначних кількостях – десятих і сотих частках відсотка по відношенню до маси цементу вони істотно впливають на властивості бетонних сумішей, процеси тверднення, структуру і фізико-механічні характеристики бетону.

В якості принципів класифікації органічних добавок у різних роботах [12, 17, 28] були обрані їх хімічний склад, механізм дії та технологічні ефекти в цементних системах.

Досить повне уявлення про взаємозв'язок між будовою молекул органічних матеріалів, властивостями адсорбційних шарів і процесів, що відбуваються в

цементних системах, а також властивостями бетонних сумішей і бетонів наведені в монографії В.Р. Батракова [12].

Ґрунтуючись на цьому, була розроблена загальна класифікація хімічних добавок, наведена в табл. 1.1, яка виділяє основні класи і види добавок з урахуванням переважного технологічного ефекту їх дії на цементні системи.

Таблиця 1.1

Класифікація хімічних добавок за ефектом дії

Клас добавки	Вид добавки	Ефекти дії	
		основний	додаткові
Регулятори реологічних властивостей	Пластифікатори	збільшення рухливості бетонної суміші при постійному вмісті води	підвищення міцності бетону, розшаровуваність і додаткове залучення повітря суміші, збільшення деформацій усадки та повзучості бетону
	Стабілізатори	зниження розчино- відділення бетонної суміші	підвищення однорідності і зниження проникності бетону
	Водоутримуючі	зниження водовідділення бетонної суміші	збільшення рухливості суміші, підвищення однорідності, зниження проникності і міцності бетону
	Поліпшуючі перекачування	поліпшення перекачування суміші бетононасосом	зниження водовідділення суміші, підвищення однорідності і зниження міцності бетону
Регулятори процесів тужавіння і тверднення	Прискорювачі тужавіння і тверднення	прискорення темпів тужавіння і тверднення бетону	збільшення швидкості тепловиділення бетону, зменшення міцності бетону у далекі терміни тверднення, утворення висолів на бетонних поверхнях, корозія арматури
	Сповільнювачі тужавіння і тверднення	збільшення збереженості рухливості бетонних сумішей, уповільнення темпів тужавіння і тверднення бетону	зменшення швидкості тепловиділення бетону, збільшення міцності бетону в далекі терміни тверднення

Клас добавки	Вид добавки	Ефекти дії	
		основний	додаткові
Регулятори структури	Водоредукуючі	зниження витрати води при незмінній рухливості бетонної суміші, підвищення міцності і зниження проникності бетону	зниження розчино- і водовідділення суміші, збільшення швидкості тепловиділення бетону, підвищення морозостійкості та корозійної стійкості бетону
	Повітрозалучуючі	збільшення об'єму залученого в бетонну суміш повітря	підвищення рухливості і зниження розшаровуваності бетонної суміші, підвищення морозостійкості, зниження щільності, міцності та проникності бетону
	Газоутворююча	збільшення об'єму виділеного в бетонну суміш газу	підвищення рухливості і зниження розшаровуваності бетонної суміші, підвищення морозостійкості, зниження щільності, міцності та проникності бетону
	Кольматуючі	зниження проникності бетону	зниження міцності й підвищення корозійної стійкості бетону
Спеціального призначення	Підвищують захисні властивості бетону по відношенню до арматури	забезпечення пасивації арматурної сталі в бетоні	збільшення рухливості бетонної суміші, зниження дифузійної проникності бетону, забезпечення тверднення бетону при негативних температурах
	Протиморозні	забезпечення тверднення бетону при негативних температурах	підвищення електропровідності бетону, прискорення тужавіння і тверднення бетону, утворення висолів на бетонних поверхнях, корозія арматури
	Гідрофобізуючі	зниження водопоглинання та проникності бетону	підвищення електропровідності бетону, прискорення тужавіння і тверднення бетону, утворення висолів на бетонних поверхнях, корозія арматури

Серед численних органічних добавок, що застосовуються в технології бетону, найбільше значення мають пластифікуючі добавки [12], дію яких на цементні системи, при певних умовах, можна віднести відразу до всіх чотирьох класів.

Поява на початку 70-х років ХХ століття суперпластифікаторів (СП) завершив багаторічну тенденцію «хімізації» бетону – застосування в технології різних органічних добавок, що поліпшують ті або інші властивості бетонних сумішей і бетонів. Впливаючи на процеси формування структури, особливо на початковій, коагуляційній стадії, суперпластифікатори змінюють реологічні властивості цементної системи (збільшують рухливість або знижують розчино- і водовідділення, покращують перекачуваність бетонних сумішей), сприяють скороченню її водопотреби, що дає можливість регулювати процеси тужавіння, тверднення і тепловиділення, підвищувати міцність, непроникність і морозостійкість, а також корозійну стійкість бетону.

Завдяки суперпластифікаторам змінилися традиційні уявлення про бетон і технології його виробництва. Зокрема, виявилось можливим отримувати раніше недосяжні ефекти: з застосуванням високопластичних бетонних сумішей ($OK > 20$ см) на звичайних портландцементях і заповнювачах досягати порівняно високої міцності (50 МПа) і зниженої проникності (W10) бетону, скорочувати витрату цементу і енергоресурсів.

Поширені в даний час на ринку суперпластифікатори можна класифікувати за двома ознаками: за природою (складом) матеріалів і за основним ефектом у механізмі дії на цементні системи. Класифікація за другою ознакою представляється більш переконливою у зв'язку з появою різних нових матеріалів, що володіють властивостями СП, стає важко згрупувати їх залежно від складу [29, 30].

В табл. 1.2 наведена класифікація суперпластифікаторів за складом і основним ефектом у механізмі дії на цементні системи із зазначенням об'єму виробництва, оптимальних дозувань і відносних вартісних параметрів.

Таблиця 1.2

Класифікація й ефективність суперпластифікаторів

Позначення	Класифікація СП		Об'єм виробництва (за сухим продуктом), тис. т/рік	Ефективність СП	
	за складом	за основним ефектом механізму дії		рекомендовані дозування, % Ц	відносна вартість сухого полімеру, %
НФ	на основі сульфованих нафталінформальдегідних поліконденсатів електростатичний	електростатичний	30	0,5...0,7	40
МФ	на основі сульфованих меламін-формальдегідних поліконденсатів електростатичний	електростатичний	0,4	0,4...0,7	80
ЛСТ	на основі очищених від цукрів лігносульфонатів електростатичний	електростатичний	10	0,1...0,3	20
П	на основі полікарбоксилатів і поліакрилатів	статичний	–	0,2...0,3	100

В механізмі дії суперпластифікаторів типів НФ, МФ, ЛСТ (позначення згідно табл. 1.2) переважає ефект електростатичного відштовхування частинок цементу і стабілізації, викликаний тим, що адсорбційні шари з молекул суперпластифікатора збільшують величину електрокінетичного ξ -потенціалу на поверхні цементних часток. Величина ξ -потенціалу залежить від адсорбційної здатності суперпластифікатора (чим вище величина адсорбції, тим більше абсолютна величина ξ -потенціалу, що має негативний знак).

У механізмі дії суперпластифікатора типу П роль ξ -потенціалу менше, а взаємне відштовхування частинок цементу і стабілізація суспензії забезпечується за рахунок переважно стеричного ефекту.

Таку відмінність багато фахівців пов'язують з будовою молекул суперпластифікаторів різних типів: НФ, МФ, ЛСТ характеризуються лінійною формою полімерної ланцюга, для суперпластифікатора типу П – характерні

поперечні зв'язки і дво- або тривимірні форми. Саме поперечні ланки створюють адсорбційну об'ємну захисну оболонку навколо частинок твердої фази, запобігаючи злипанню частинок і сприяючи їх взаємному відштовхуванню. Товщина адсорбційного шару, як правило, більше, ніж у випадку з іншими типами суперпластифікаторів, а це значить, що в загальному об'ємі вільної та адсорбційно-зв'язаної води в системі частка останньої збільшується.

За деякими даними сили взаємного відштовхування, які викликаються суперпластифікаторами типу П, майже вдвічі більше сил відштовхування, що викликаються МФ і НФ, і втричі більше сил, викликаних ЛСТ. Схематично електростатичний і стеричний механізми пластифікації і стабілізації цементної суспензії показаний на рис. 1.1.

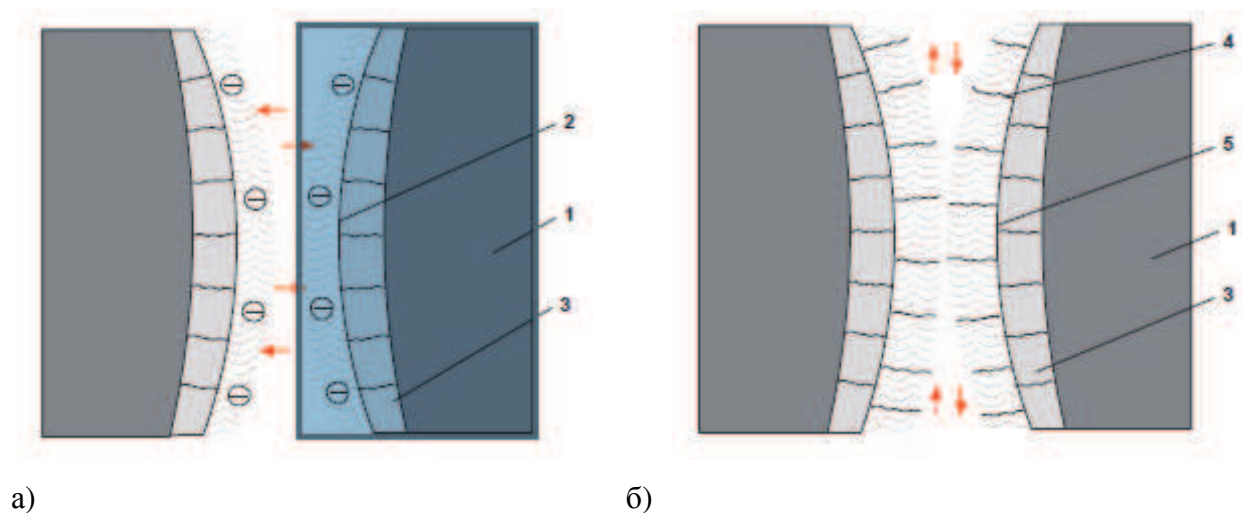


Рис. 1.1. Електростатичний (а) і стеричний (б) ефекти у механізмі дії суперпластифікаторів:
1 – частинки цементу; 2 – молекулярний ланцюг; 3 – адсорбційний шар; 4 – поперечний полімерний ланцюг; 5 – повздовжній полімерний ланцюг

Завдяки таким особливостям, суперпластифікатори типу П більш технічно ефективні, що виражається в порівняно низьких оптимальних дозах, низької чутливості до виду і складу цементу, в тривалому збереженні бетонними сумішами первісної консистенції та в їх підвищеній зв'язності –

нерозшаровуваності. У той же час суперпластифікатори типу П володіють високою чутливістю до введення в цементні системи ультрадисперсних активних мінеральних добавок і є найбільш дорогими продуктами, що призводить до зниження їх загального техніко-економічного ефекту до рівня суперпластифікаторів типу НФ.

Порівняльна оцінка ефективності найбільш поширених вітчизняних суперпластифікаторів на основі сульфованих нафталінформальдегідних поліконденсатів (С-3), сульфованих меламінформальдегідних поліконденсатів (МФАР) і очищених від цукрів лігносульфонатів (ЛСТ) на цементних системах з мікрокремнеземом виявляє тенденцію підвищення міцності бетонів однакового складу (Ц – 288 кг/м³, МК – 57 кг/м³, П – 680 кг/м³, Щ – 1100 кг/м³, В – 170 кг/м³) зі збільшенням до певної границі, кількості СП і зниження міцності по мірі його перевищення (рис. 1.2).

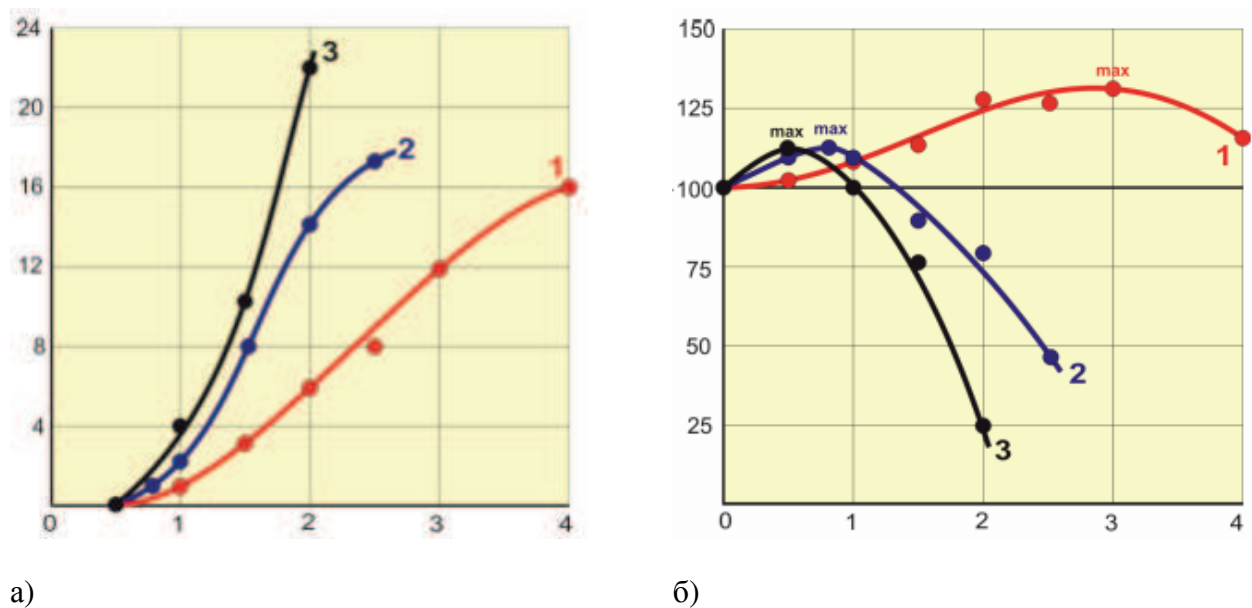


Рис. 1.2. Вплив різних суперпластифікаторів на рухливість бетонних сумішей (а) і міцність бетонів (б), що містять мікрокремнезем : а – рухливість(ОК) бетонних сумішей. Дозування суперпластифікаторів С-3, % (Ц+МК); б – відносна міцність бетону на стиск, %. Дозування суперпластифікаторів С-3, % (Ц+МК) 1 – СП С-3; 2 – СП МФАР; 3 – СП ЛСТ

Використання суперпластифікаторів МФАР і ЛСТ при дозах 0,5% і 0,8% від маси в'язучої речовини (Ц + МК) дозволяє отримати приріст міцності 10...13 %, при цьому рухливість бетонних сумішей збільшується незначно (ОК

не більше 1 см). Більш високі дозування СП, незважаючи на підвищення рухливості бетонних сумішей ($OK=16...18$ см), призводять до зниження міцності бетонів.

Суперпластифікатор С-3 більш істотно впливає на властивості бетонних сумішей і бетонів: при дозі 2,5% маси в'язучої речовини (Ц + МК) міцність бетону на 30% перевищує міцність контрольного зразка, а рухливість сумішей при цьому досить висока ($OK = 12$ см).

На підставі проведених досліджень можна констатувати, що СП С-3 на основі сульфованих нафталінформальдегідних поліконденсатів є найбільш ефективним суперпластифікаторів для цементних систем з мікрокремнеземом.

Будучи продуктами органічного синтезу, всі суперпластифікатори виробляються у вигляді водних розчинів 30...45% концентрації. При додатковій обробці (сушінні розчинів НФ, МФ і ЛСТ і виморожуванні розчину П) можливе отримання сухих порошкоподібних суперпластифікаторів з вологістю до 10% і насипною щільністю не більше 500 кг/м³.

В виду використання низьких доз введення суперпластифікаторів у бетонну суміш проводиться у вигляді водних розчинів 20...30% концентрації, а порошкоподібна форма використовується для їх транспортування на далекі відстані.

Незважаючи на вищевикладене, використання тільки суперпластифікаторів не може одночасно поряд зі створенням або посиленням основного ефекту, змінити в потрібному напрямку і з тією ж ефективністю й інші важливі властивості бетонних сумішей і бетонів. Тому доцільніше застосування комплексної хімічної добавки, що складається з суперпластифікатора та регуляторів процесів тужавіння і тверднення цементних систем [12].

Таким чином, органічна частина модифікатора повинна бути представлена комплексом хімічних добавок, основним компонентом якого є суперпластифікатор на основі сульфованих нафталінформальдегідних поліконденсатів, що володіє високою техніко-економічною ефективністю і випускається в Україні у великих об'ємах.

1.2. Класифікація, порівняльні характеристики і відпускні форми мінеральних добавок, їх вплив на структуру і властивості цементних систем

Мінеральні добавки являють собою неорганічні дисперсні матеріали природного або техногенного походження, які вводяться до складу цементних систем в кількості не менше 5% маси цементу [31]. Мінеральні добавки впливають на властивості бетонних сумішей, процеси тверднення, структуру і фізико-механічні характеристики бетону, але на відміну від органічних добавок вони додатково виконують функції мікронаповнювача, змінюючи співвідношення компонентів цементних систем.

Необхідність вирішення екологічних проблем, що виникають при видобутку природних матеріалів, а також утилізації відходів різних виробництв, сприяє зростанню об'ємів використання в технології бетону мінеральних добавок техногенного походження.

В кінці 80-х років комітет 73-SBC RILEM представив варіант класифікації мінеральних добавок техногенного походження (табл. 1.3), яка виконана за такими критеріями, як пуцоланова активність і в'язучі властивості.

Таблиця 1.3

Класифікація та характеристики кремнеземвмісних матеріалів техногенного походження

Класифікація	Хімічний і мінералогічний склад	Фізичні характеристики
1. Володіють в'язучими властивостями: – швидко охолоджені шлаки	В основному силікатне скло (аморфний кремнезем), що містить оксиди кальцію, магнію, алюмінію. Кристалічні компоненти можуть бути присутні в невеликій кількості.	Являє собою гранули і містить 5...15% вологи. Перед застосуванням висушується і подрібнюється до часток розміром менше 45 мкм, частинки мають шорстку поверхню. Питома поверхня 350...500 м ² /кг

Класифікація	Хімічний і мінералогічний склад	Фізичні характеристики
<p>2 Володіють в'язучими і пуцолановими властивостями:</p> <ul style="list-style-type: none"> – висококальцієві золи виносу ($\text{CaO} > 10\%$) 	<p>В основному силікатне скло (аморфний кремнезем), що містить оксиди кальцію, магнію, алюмінію. Кристалічні компоненти у вигляді кварцу і C_3A, а також вільне вапно і періклаз можуть бути присутні в невеликій кількості. Вуглецю зазвичай менше 2%</p>	<p>Містить від 10 до 15% частинок розміром більше 45 мкм. Велика частина частинок має сферичну форму з діаметром менше 20 мкм. Поверхня частинок в основному гладка, але не така чиста, як у низькокальцієвих зол виносу. Питома поверхня 300...400 м²/кг</p>
<p>3 Володіють високою пуцолановою активністю:</p> <ul style="list-style-type: none"> – мікрокремнезем – золи рисового лущиння 	<p>Складається, в основному, з мікрокремнезему некристалічної (аморфної) модифікації</p> <p>Складаються в основному з кремнезему некристалічної (аморфної) модифікації</p>	<p>Порошок, що складається із сферичних частинок діаметром менше 0,5 мкм. Питома поверхня ≈ 20000 м²/кг</p> <p>Частинки розміром менше 45 мкм, але мають пористу поверхню. Питома поверхня ≈ 60000 м²/кг</p>
<p>4. Володіють нормальною пуцолановою активністю:</p> <ul style="list-style-type: none"> – низькокальцієві золи виносу ($\text{CaO} < 10\%$) 	<p>В основному силікатне скло (аморфний кремнезем), що містить оксиди алюмінію і заліза. Кристалічні компоненти в основному у вигляді кварцу, муліту, магнетиту в невеликій кількості. Вуглецю як правило менше 5%, але в ряді випадків може бути до 10%</p>	<p>Містить від 10 до 15% частинок діаметром більше 45 мкм. Велика частина частинок має сферичну форму з діаметром близько 20 мкм. Питома поверхня 250...350 м²/кг</p>
<p>5. Інші:</p> <ul style="list-style-type: none"> – повільно охолоджені шлаки – золи гідровидалення, шлаки котелень 	<p>Містять в основному кристалічні силікатні мінерали і невелику кількість некристалічних компонентів</p>	<p>Додатково подрібнюються для додання в'язучих або пуцоланових властивостей. Подрібнені частинки мають шорстку поверхню.</p>

Ця класифікація дозволяє оцінити матеріали з точки зору їх впливу на цементні системи, тому представляється більш об'єктивною, ніж звичайна

класифікація мінеральних добавок за їх походженням. Всі матеріали, представлені в класифікації, мають спільну ознаку – практично однаковий якісний склад, але відрізняються співвідношенням компонентів і ступеню дисперсності. Переважання діоксиду кремнію аморфної модифікації і висока дисперсність зумовлюють високу пуцоланову активність мінеральних добавок [21, 32, 33, 34].

Об'єми утилізації та застосування кремнеземвмісних матеріалів техногенного походження, придатних за своїми фізико-хімічними та санітарно-гігієнічними властивостями для використання в якості активних мінеральних добавок (АМД) при виробництві бетону в світі і в Україні наведено в табл. 1.4.

Таблиця 1.4

Об'єми кремнеземвмісних матеріалів техногенного походження, придатних для використання в якості АМД

Активні мінеральні добавки	Обсяги активних мінеральних добавок, тис. т/рік			
	в світі		в Україні	
	утилізації	застосування	утилізації	застосування
Тонкомолоті швидкоохолоджені шлаки	100000	70000	6000	5400
Золи-виносу	140000	40000	7000	1000
Мікрокремнезем	650	90	120	10
Золи гідровидалення і золошлакова суміш	–	–	30000	1200

Примітка – «–» означає, немає даних.

Активні мінеральні добавки, що володіють в'язучими властивостями (швидко охолоджені шлаки і висококальцієві золи) мають об'єми виробництва в Україні близько 6...8 млн. т/рік і практично повністю використовуються в цементній промисловості при виробництві змішаних в'язучих речовин (цементу), в яких крім клінкерних мінералів міститься від 5 до 60% різних мікронаповнювачів.

Інертні або володіючі низькою пуцолановою активністю кремнеземвміщуючі відходи, до яких належать повільно охолоджені шлаки,

золи гідровидалення і шлаки котелень, мають об'єми виробництва в Україні близько 30 млн. т/рік, а також накопичені в значних кількостях 0,8 млрд. тонн у відвалах або шламових басейнах. Відносно невеликий об'єм таких відходів – 1,2 млн. т/рік, в основному використовується в якості дрібного і крупного заповнювачів. Їх застосування в якості АМД при виробництві бетону є малоефективним, оскільки вимагає значних витрат на класифікацію за хімічним складом та санітарно-гігієнічним властивостям, зневоднення та помел.

Особливе місце у наведеній вище класифікації займають мінеральні добавки, що володіють високою пуцолановою активністю, так як висока ефективність виділяє їх серед інших активних мінеральних добавок. При цьому об'єми та географія виробництва мікрокремнезему роблять його більш привабливим порівняно з золою рисового лушпиння.

Будучи ультрадисперсним відходом виробництва феросплавів і кристалічного кремнію, мікрокремнезем (МК) являє собою конденсовані аерозолі з середнім розміром однорідних сферичних частинок близько 0,2 мкм і питомою поверхнею більше 12000 м²/кг (рис. 1.3).

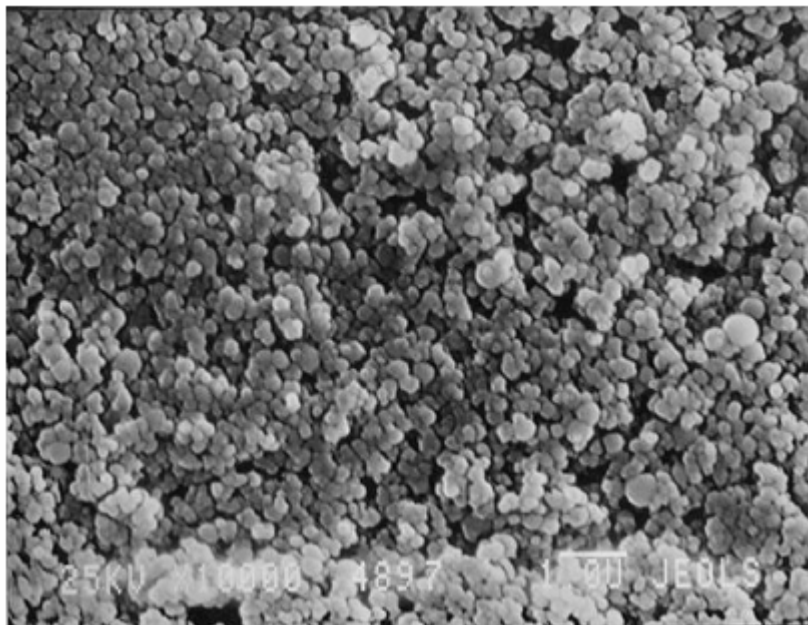


Рис. 1.3. Мікрофотографія мікрокремнезему $\times 10000$

За загальноприйнятою класифікацією він відноситься до категорії димів і має насипну щільність близько 150...250 кг/м³ [32].

Однак фізико-хімічні властивості та ефективність ультрадисперсних відходів різних феросплавних виробництв можуть значно відрізнятися, що зумовлюється якістю сплавів, що виплавлялися, технології газоочистки печей і уловлювання газів, димів [27, 32, 35, 36].

Хімічний склад і основні фізико-хімічні характеристики ультрадисперсних відходів різних феросплавних виробництв представлені в табл. 1.5 та 1.6.

Таблиця 1.5

Хімічний склад ультрадисперсних відходів різних феросплавних
виробництв

Позначення	Хімічний склад, масових %										
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	SiC	Cr ₂ O ₃	MnO	ппп
<i>B_{кр}</i>	91,7	0,4	0,5	1,2	–	–	–	4,2	–	–	2,0
<i>H_{фс}</i>	88,8	2,0	1,7	2,5	0,8	1,9	0,6	–	–	–	1,7
<i>Ч_{фс}</i>	89,2	0,4	1,7	2,1	1,7	1,4	0,5	–	–	–	1,8
<i>Е_{фс}</i>	70,1	3,4	2,0	11,6	0,1	0,9	0,4	–	–	–	11,7
<i>А_{фсх}</i>	65,6	2,4	1,5	0,6	14,6	–	–	–	2,2	–	2,0
<i>З_{см}</i>	33,8	2,3	3,9	4,6	4,0	2,4	3,4	–	–	39,1	1,6
<i>А_{фх}</i>	16,0	1,8	6,6	0,5	38,3	–	–	–	22,1	–	2,0

Примітка: Позначення пилоподібних продуктів газоочистки печей, що утворюються при виробництві:

B_{кр} – кристалічного кремнію марок Кр-1 і Кр-2;

H_{фс} – феросиліцію марки ФС-90;

Ч_{фс} – феросиліцію марки ФС-75 та ФС-65;

Е_{фс} – феросиліцію марки ФС-45;

А_{фсх} – феросилікохромуму марки ФСХ-40;

З_{см} – силікомарганцю марки СМн-20;

А_{фх} – ферохромуму марки ФГ-800.

Таблиця 1.6

Основні фізико-хімічні характеристики ультрадисперсних відходів різних виробництв

Позначення	Основні фізико-хімічні характеристики								
	вміст SiO_2 , %	питома поверхня, $\text{м}^2/\text{кг}$	середній розмір частинок, мкм	гідравлічна активність, мг CaO/г		ефективна щільність, $\text{кг}/\text{м}^3$	насіпна щільність, $\text{кг}/\text{м}^3$	водопогреба, %	діапазон коефіцієнтів ефективності
				85°C	20°C				
$B_{кр}$	91,7	250000	0,2	102	518	2160	150	42	1,420-1,66
$H_{фс}$	88,8	20100	0,2	102	500	2220	260	40	1,47-1,71
$Ч_{фс}$	89,2	24600	0,3	104	380	2200	240	61	1,35-1,52
$E_{фс}$	70,1	44900	0,17	101	480	2070	160	137	1,18-1,27
$A_{фсх}$	65,6	18500	0,25	103	450	2840	260	40	1,31-1,43
$З_{см}$	33,8	4900	0,70	25	150	3030	620	33	1,08-0,99
$A_{фх}$	16,0	6300	0,43	15	46	3100	420	44	1,01-0,93

Примітки:

1. Позначення ультрадисперсних пилоподібних продуктів газоочистки печей прийняті за табл. 1.5.

2. Гідравлічна активність визначена при 85°C в добовому віці, а при 20°C в віці 28 діб. Наведено діапазон коефіцієнтів ефективності при дозуванні відходів 10...30% від маси цементу.

Проведені дослідження ефективності ультрадисперсних пилоподібних продуктів газоочистки печей, що виробляють кристалічний кремній, сплави феросиліцію, ферросилікохрома, ферохрому і силікомарганцю [32, 36...38] дозволили виділити з них ті, які відповідають терміну мікрокремнезем, умовно розділити їх за ступенем ефективності (вмістом діоксиду кремнію) на дві марки і регламентувати основні фізико-хімічні показники (табл. 1.7).

Вплив МК на формування структури і властивостей цементних систем вивчено в роботах [3, 38] і залежить від взаємодії двох факторів, які умовно можна розділити на «фізичний» і «хімічний».

Таблиця 1.7

Основні фізико-хімічні показники мікрокремнезему

Найменування основних показників	Норма показників для марок	
	МК-85	МК-65
Масова частка діоксиду кремнію (SiO_2), % не менш	85	85
Масова частка води (H_2O), % не більше	3	3
Масова частка вільних лугів ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$), % не більше	2	2
Масова частка оксиду кальцію (CaO), % не більше	3	5
Масова частка сірки в перерахунку на сірчаний ангідрид (SO_3), % не більше	0,6	0,6
Масова частка втрат при прожарюванні (п. п. п.), % не більше	3	5
Питома поверхня, $\text{m}^2/\text{кг}$ не менш	12000	12000

Перший фактор, пов'язаний, в основному, з ультрадисперсним розміром МК і, меншою мірою, з хіміко-мінералогічним складом, що робить істотний вплив на поведінку цементної системи на стадії коагуляційного структуроутворення, тобто коли система знаходиться в пластичному стані. Особливості системи з МК пов'язані із заповненням ультрадисперсними частками простору між грубодисперсними частинками цементу і утворенням численних, хоч і ослаблених, коагуляційних контактів між частинками твердої фази. Ці обставини, так само, як зменшення об'єму вільної води в системі (за рахунок збільшення об'єму адсорбційно-зв'язаної) різко змінюють реологічні і технологічні властивості: підвищують в'язкість, пластичну міцність, зв'язність (нерозшаровуваність) і тиксотропність сумішей. Крім того, «фізичний фактор» може сприятливо впливати на формування структури на пізній, кристалізаційній стадії, враховуючи те, що ультрадисперсний матеріал, заповнивши пори в структурі тверднучого каменю, сприяє підвищенню його щільності [30].

Роль «хімічного фактора» пов'язана передусім з хіміко-мінералогічним складом МК і виражається у зміні балансу між гідратними фазами у складі

цементного каменю в бік збільшення об'єму більш міцних і стійких низькоосновних гідросилікатів кальцію (CSH I) з співвідношенням $C/S \leq 1,5$ замість первинних кристалогідратів типу портландиту і високоосновних гідросилікатів кальцію (CSH II) [3, 30, 37, 39]. Тенденція зміни балансу кристалогідратів в системі $C_3S + MK$ наведена на рис. 1.4.

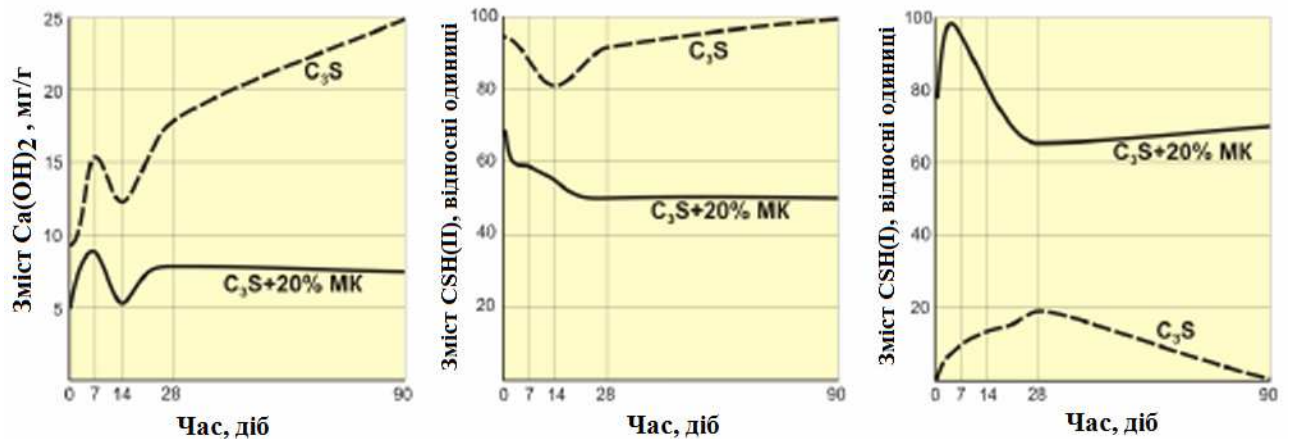


Рис. 1.4. Зміна балансу гідратних фаз в камені з C_3S з добавкою мікрокремнезему [30]

Впливаючи на всіх стадіях процесу формування структури цементних систем, мікрокремнезем в кількості 8...30% маси цементу дозволяє отримувати бетони високої (80...150 МПа) і надвисокої (більше 150 МПа) міцності, низької проникності (W12...W20) і високої корозійної стійкості.

Завдяки таким особливостям, мікрокремнезем є найбільш технічно ефективною АМД, але при цьому найбільш дефіцитним і дорогим продуктом, що володіє високим водовмістом і потребує обов'язкового додаткового використання органічних добавок суперпластифікаторів.

Поставка мікрокремнезему підприємствам будіндустрії, як в Україні [4, 12, 25], так і за кордоном [40] здійснюється в трьох відпускних формах:

- у вигляді сухого неущільненого матеріалу з насипною щільністю 150...250 кг/м³, який вкрай незручний для транспортування і застосування;
- у вигляді сухого ущільненого матеріалу з насипною щільністю 400...500 кг/м³, гранульована форма якого при насипній щільності понад 500 кг/м³ призводить до зниження його активності [12, 27];

– у вигляді водних паст, низькі концентрація 35...50% і рН 4,0...5,5, яких обмежує їх транспортування і застосування при низьких температурах, а також сприяє корозії металу технологічного обладнання і тари.

Таким чином, існуючі відпускні форми, відносно малі об'єми уловлювання і висока вартість мікрокремнезему стримують його широке застосування і знижують економічну ефективність у будівництві.

Найбільш поширеними матеріалами серед АМД техногенного походження є володіють нормальною пуцолановою активністю низькокальцієві (кислі) золи-виносу (ЗВ). Будучи пилоподібним відходом згоряння кам'яного вугілля, які уловлюються фільтрами теплоелектростанцій, золи-виносу являють собою грубодисперсні матеріали з розміром сферичних частинок 1...100 мкм і питомою поверхнею 200...300 м²/кг (рис. 1.5). За загальноприйнятою класифікацією вони відносяться до категорії димів і мають насипну щільність 800...1000 кг/м³.

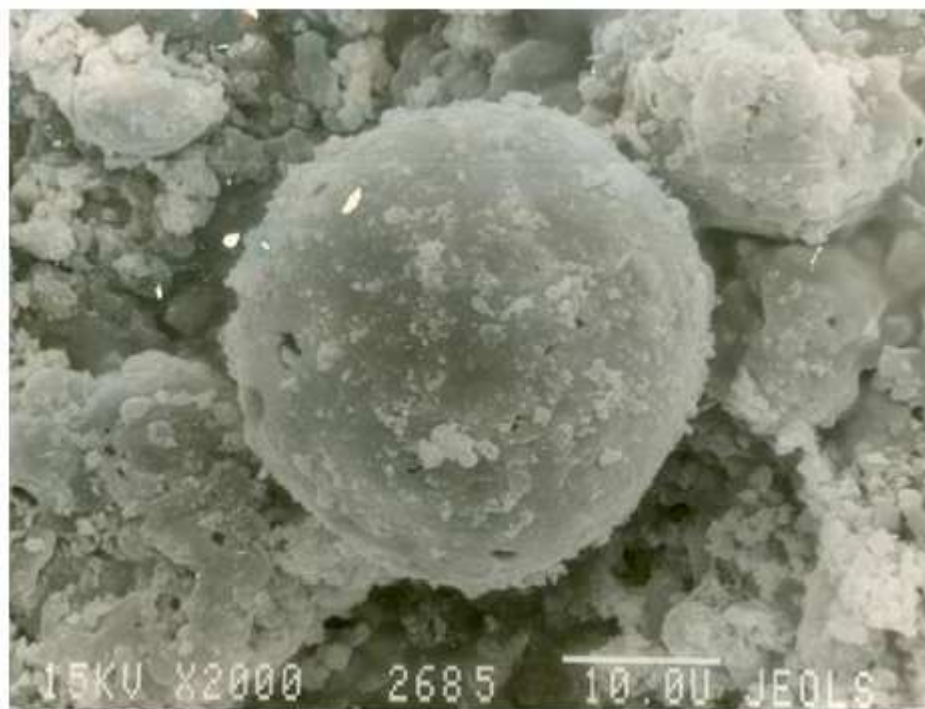


Рис. 1.5. Мікрофотографія золи-виносу: × 2000

Фізико-хімічні властивості та ефективність зол-виносу можуть значно відрізнятися, що зумовлюється якістю вугілля, технологією спалювання і уловлювання газів, димів. У відповідності з ДСТУ Б В 2.7-205:2009 «Золи-виносу теплових електростанцій для бетонів. Технічні умови» залежно від якісних показників низькокальцієві (кислі) золи-виносу поділяються на чотири види (табл. 1.8).

Таблиця 1.8

Фізико-хімічні властивості низькокальцієвих зол-виносу

Найменування показника	Значення показника в залежності від виду золи-виносу			
	I	II	III	IV
Вміст оксиду кальцію (CaO), % за масою, не більше	10	10	10	10
Вміст оксиду кальцію (MgO), % за масою, не більше	5	5	-	5
Вміст сірчистих і сірчаноокислих сполук в перерахунку на SO ₃ , % за масою, не більше	3	5	3	3
Вміст лужних оксидів у перерахунку на Na ₂ O, % за масою, не більше	3	3	3	3
Втрати після прожарювання (п.п.п.), % за масою, не більше	10	15	7	5
Питома поверхня, м ² /кг не менш	250	150	250	300
Залишок на ситі № 008, % за масою, не більше	20	30	20	15

Вплив золи-виносу на формування структури і властивостей цементних систем схоже з мікрокремнеземом, проте володіє значно меншою ефективністю. Низькокальцієві золи-виносу взаємодіючи з продуктами гідратації цементу, активно беруть участь в утворенні гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію, які є основними структурними компонентами цементного каменю.

Застосування золи-виносу у якості добавки в бетон в кількості 10...30% від маси цементу спрямоване, як правило, для економії цементу, зниження тепловиділення та підвищення корозійної стійкості бетонів.

Поставка золи-виносу підприємствам будіндустрії здійснюється у вигляді сухого матеріалу з насипною щільністю близько 1000 кг/м³, який може транспортуватися і застосовуватися аналогічно цементу.

Завдяки значним об'ємам, зручності в транспортуванні і застосуванні, а також низькій вартості золи-виносу є економічно ефективними АМД.

На підставі вищевикладеного можна констатувати, що в даний час в якості безпосередньо АМД до бетону можна розглядати кремнеземмісні матеріали техногенного виробництва, що володіють високою і нормальною пуцоланову активність – мікрокремнезем і кислі золи-виносу.

У табл. 1.9 наведена порівняльна оцінка основних фізико-хімічних показників мікрокремнезему і кислих зол-виносу із зазначенням об'ємів, оптимальних дозувань і відносних вартісних параметрів.

Таблиця 1.9

Фізико-хімічні показники та ефективність мікрокремнезему
і кислої золи-виносу [32, 38]

Найменування основних показників	Активна мінеральна добавка	
	МК	ЗВ
Вміст діоксиду кремнію (SiO ₂), %	62...92	30...60
Питома поверхня, м ² /кг	12000...25000	250...300
Середній розмір частинок, мкм	0,17...0,25	20...30
Гідравлічна активність, мг СаО/г	100	15
Водопотреба (нормальна густина), %	40...137	45
Ефективна щільність, кг/м ³	2200...2800	2100...2200
Насипна щільність, кг/м ³	150...250	800...1000
Рекомендовані дозування, % Ц	8...30	10...30
Коефіцієнт технічної ефективності	1,2...1,7	1,05...0,95
Відносна вартість, %	100	10
Неосвоєні обсяги матеріалу, тис. т/рік	115	5000

Таким чином, з точки зору загальної техніко-економічної ефективності в якості мінеральної частини органо-мінерального модифікатора заслуговує уваги комплексне використання ультра- і грубодисперсних матеріалів техногенного походження – мікрокремнезему і золи-виносу, що володіють

відповідно високою і нормальною пуцолановою активністю. Крім теоретичних передумов і наявного досвіду одержання бетонів з високими технічними характеристиками, це пов'язано з наявністю в Україні достатньої кількості підприємств металургійної промисловості та енергетики, що викидають відходи у вигляді димів своїх виробництв, а також можливістю збільшення об'ємів мінеральних добавок, що використовуються при масовому виробництві бетонів з високими експлуатаційними властивостями і пов'язано з підвищенням їх ефективності, вирішенням проблем транспортування і застосування ультрадисперсних легких відходів, що пилять.

1.3. Наукова гіпотеза модифікування цементних систем комплексними органо-мінеральними добавками поліфункціональної дії

Виробництво бетонів з високими експлуатаційними властивостями зумовлює комплексне використання декількох видів органічних і мінеральних добавок, роздільне введення яких призводить до додаткових витрат, ускладнення технології, зниження якості бетону і продуктивності праці. Тому завдання розробки комплексних органо-мінеральних модифікаторів поліфункціональної дії у вигляді єдиного готового продукту, що володіє універсальною дією в частині поліпшення властивостей бетонних сумішей і бетонів, для зручного транспортування і застосування є актуальним.

З урахуванням проведеного раніше порівняльного аналізу органічних і мінеральних добавок, до складу комплексного органо-мінерального модифікаторів поліфункціональної дії повинні входити компоненти, що впливають на реологічні властивості сумішей, структуру, тужавіння і тверднення цементних систем, призначення і дозування яких пов'язані між собою.

Комплексне використання у складі органічної частини модифікатора регуляторів реологічних властивостей бетонних сумішей – суперпластифікатора на основі сульфованих нафталінформальдегідних поліконденсатів і процесів тужавіння і тверднення –

нітрилотриметиленфосфонової кислоти дозволить впливати на процеси формування структури і властивості цементних систем, особливо на початковій, коагуляційній, стадії.

Взаємодіючи з катіонами металів і адсорбуючись на поверхні цементу і новоутворень, вони змінять кінетику гідратації цементу, будуть сприяти пептизації частинок, вивільненню іммобілізованої води, і як наслідок скорочення водопотреби, підвищення і стабілізованію рухливості сумішей, а також дозволять регулювати процеси схоплювання, твердіння і тепловиділення. Можливість зниження водопотреби сумішей призведе до ущільненню і зміцненню структури цементних систем на пізній, кристалізаційній стадії.

Використання модифікатора у складі органічних добавок воздухововлекающего і газообразующої дії, а також протиморозних добавок недоцільно, так як їх призначення і дозування не пов'язані з основними компонентами МБ, а залежать від температурно-вологісних умов експлуатації конструкцій і виробництва бетонних робіт. У разі необхідності ці та інші добавки можуть бути додатково використані при приготуванні бетонних сумішей, а також при виробництві спеціальних органо-мінеральних модифікаторів, спрямованих на вирішення конкретних завдань.

Комплексне використання у складі мінеральної частини модифікатора регуляторів структури – ультрадисперсного мікрокремнезему і грубодисперсної золи-виносу дозволить впливати на фізичні й хімічні процеси, що відбуваються в цементних системах, а також призведе до значної економії цементу, розширить матеріальну базу виробництва органо-мінеральних модифікаторів і буде сприяти рішенню важливої екологічної проблеми – утилізації відходів виробництв.

Заповнення простору між грубодисперсними частками цементу комплексом кулястих практично монофракційних ультрадисперсних частинок мікрокремнезема з середнім розміром близько 0,2 мкм і поліфракційних грубодисперсних частинок золи-винесення з розмірами 1...100 мкм призведе до зміни «фізичного» фактора формування структури цементних систем –

утворення численних маломіцних і оборотних контактів на початковій, коагуляційній, стадії, створення обмежених умов зростання новоутворень і ущільнення структури на пізній, кристалізаційній стадії.

Висока пуцоланова активність ультрадисперсного мікрокремнезему з питомою поверхнею 12000...40000 м²/кг, що складається на 85...95% з аморфного діоксиду кремнію, а також заміщення частини цементу грубодисперсною золою-виносу, що володіє нормальній пуцолановій активності призведе до зміни «хімічного» фактора формування структури цементних систем – кінетики утворення і якісного складу твердої фази, що проявляються у зменшенні кількості найбільш крупних і маломіцних кристалів Са(ОН)₂ і збільшенні дисперсних і високоміцних низькоосновних гідросилікатів кальцію CSH (I), що буде сприяти утворенню великої кількості необхідних фазових контактів, щільності і міцності структури на пізній, кристалізаційній стадії.

Комбінація і баланс основних фізичних та колоїдно-хімічних процесів, що відбуваються в цементних системах з комплексом перерахованих вище органічних і мінеральних добавок, дасть можливість регулювати і направлено модифікувати мікроструктуру цементних систем на всіх стадіях утворення, що дозволить отримувати бетони високої міцності, непроникності, морозостійкості та корозійної стійкості з високорухливих сумішей, тобто бетони з високими експлуатаційними властивостями.

Основні принципи розробки водорозчинних комплексних поліфункціональних модифікаторів (ПФМ) були запропоновані В.Р. Батраковим, згідно з яким вимоги відбору вихідних речовин – компонентів ПФМ умовно розділені на дві групи: техніко-економічні та технологічні.

До техніко-економічних вимог відносяться [12]:

- не дефіцитність речовини (доступність для широкого застосування);
- прояв позитивного ефекту від введення речовини в цементні системи.

Технологічні вимоги припускають оцінку наступних факторів [12]:

- прояви побічних позитивних і негативних ефектів від введення речовини в цементні системи;
- активності речовини, що характеризується її кількістю по відношенню до маси цементу, що дає максимальний економічний ефект;
- технологічною чутливістю речовини, що характеризується зміною його ефективності в залежності від зміни характеристик складових бетону;
- чутливості дозування речовини, тобто допустимих змін у її дозуванні без істотної зміни ефективності;
- нетоксичність;
- стабільності при зберіганні;
- сумісність з можливими компонентами комплексу.

Завдання отримання ПФМ полягає в розробці його складу, що враховує особливості технології виробництва робіт і вимог по наданню бетону комплексу високих експлуатаційних властивостей.

Дані принципи носять загальний характер, тому їх можна використовувати при розробці складів комплексних органо-мінеральних модифікаторів, що включають в себе як водорозчинні хімічні, так і водонерозчинні активні мінеральні добавки.

На підставі запропонованої робочої гіпотези в табл. 1.10 наведено якісний склад основних компонентів комплексного органо-мінерального модифікатора, їх доступні об'єми, рекомендовані дозування і ефекти дії в цементних системах.

Якісний склад комплексних органо-мінеральних модифікаторів «запроектований» таким чином, щоб компоненти посилювали основний ефект і усували небажані побічні дії кожного з них окремо, що дозволить досягти синергічного ефекту та універсальності їх дії в бетонах, приготованих з використанням різних матеріалів.

Дійсно, використання СП і НТФ буде посилювати основний ефект дії МК і ЗВ щодо підвищення міцності і зниження проникності бетону, а також компенсує зниження рухливості суміші і прискорення темпів тужавіння властиві цементним систем з МК та ЗВ.

Таблиця 1.10

Склад основних компонентів органо-мінерального модифікатора

Основні компоненти модифікатора	Доступний об'єм, тис. т/рік	Рекомендовані дозування, % Ц	Ефект дії в цементних системах	
			основний	додатковий
Мінеральна частина: Регулятор структури – високоактивна (ультрадисперсна) мінеральна добавка – мікрокремнезем (МК)	115	8...30	підвищення міцності і зниження дифузійної проникності бетону	зниження рухливості, розшарування і водовідділення суміші, прискорення темпів тужавіння і тверднення, підвищення корозійної стійкості, зниження деформацій усадки та повзучості, зменшення швидкості тепловиділення бетону
Регулятор структури – активна (грубодисперсна) мінеральна добавка – кисла зола-виносу (ЗВ)	5000	10...30	зниження витрати цементу та проникності бетону	зниження розшаровуваності і водовідділення суміші, підвищення корозійної стійкості, зменшення тепловиділення бетону
Органічна частина: Регулятор реологічних властивостей – суперпластифікатор на основі сульфованих нафталінформальдегідних поліконденсатів (СП)	30	0,5...0,8	збільшення рухливості суміші при постійному вмісті води	підвищення міцності бетону, розшаровуваність і додаткове залучення повітря суміші, збільшення деформацій усадки та повзучості бетону
Регулятор тужавіння і тверднення – сповільнювач нітрлотриметиленфосфонова кислота (НТФ)	0,4	0,02...0,15	збільшення збереженості рухливості сумішей, уповільнення темпів тужавіння і тверднення бетону	зменшення швидкості тепловиділення бетону, збільшення міцності бетону в далекі терміни тверднення

У той же час, МК і ЗВ сприятимуть усуненню розшаруванню та водовідділенню високорухливих сумішей, а також зниження деформацій усадки і повзучості цементних систем з СП. Спільне використання всіх компонентів сприятиме зменшенню швидкості тепловиділення і підвищення корозійної стійкості цементних систем.

Форма і агрегатний стан комплексного органо-мінерального модифікатора у вигляді сухого порошкоподібного продукту забезпечать зручність транспортування і зберігання в різних кліматичних умовах, а його застосування при виробництві бетонів буде здійснюватися без використання спеціального обладнання за наявною на бетонозмішувальних вузлах схемою прийому, зберігання і подачі цементу.

Таким чином, комплексне використання органічних і мінеральних добавок у вигляді сухого порошкоподібного продукту органо-мінерального модифікатора, що доповнюють один одного, дозволить управляти реологічними властивостями бетонних сумішей та направлено модифікувати структуру цементного каменю так, щоб надати бетону властивості, що забезпечують високу експлуатаційну надійність конструкцій.

1.4. Дослідження фізико-технічних властивостей та ефективності комплексних органо-мінерального модифікаторів в цементних системах

У зв'язку з тим, що склад комплексних органо-мінеральних модифікаторів характеризується практично двома змінними показниками (кількістю органічної частини в складі модифікатора і співвідношенням кількості мікрокремнезему і золи-виносу в складі його мінеральної частини) в подальших дослідах було прийнято відповідне позначення – МБ з двома індексами, що дозволяє за маркуванням оцінювати їх кількісний склад. Перший цифровий індекс в позначенні вказує на вміст пластифікатора в масі модифікатора (%), другий – на вміст золи-виносу в масі мінеральної частини модифікатора (%).

Комплексні органо-мінеральні модифікатори полі функціональної дії (МБ), отримані гранулювання при сушінні суспензій вихідних компонентів (МК, ЗВ,

СП і НТФ), представляють собою сухий порошкоподібний матеріал, що складається в залежності від відношення кількостей мікрокремнезему і золи-виносу в складі мінеральної частини модифікатора з мікрогранул із середнім розміром частинок від 30 мкм до 100 мкм (рис. 1.6).

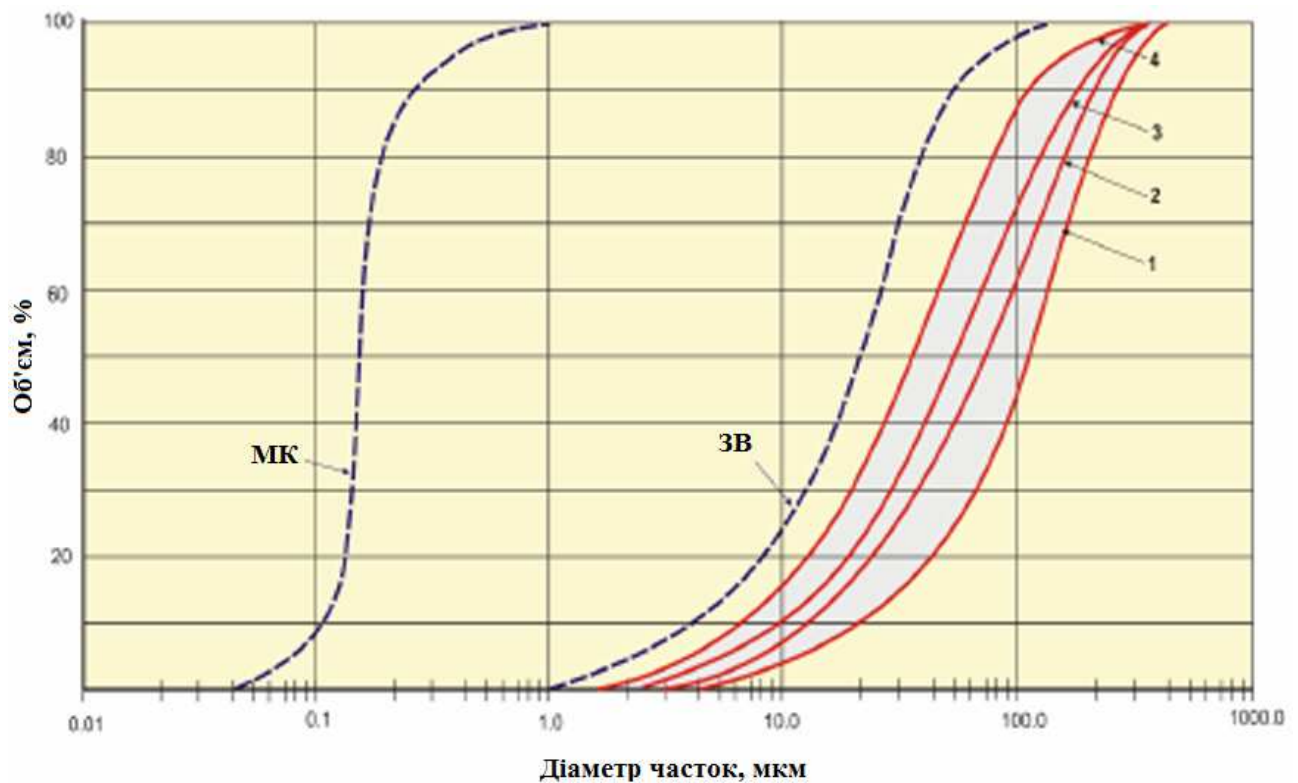
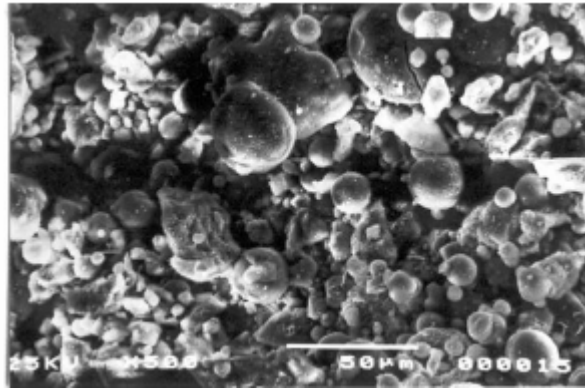


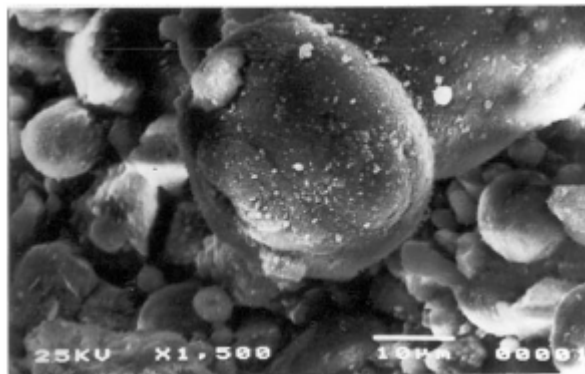
Рис. 1.6. Гранулометричний склад комплексних органомодифікаторів бетону і їх мінеральних компонентів: 1, 2, 3, 4 – співвідношення МК / ЗВ в складі мінеральної частини модифікатора 100/0, 70/30, 50/50 і 10/90 масових відсотків

Насипна щільність порошкоподібних комплексних органомінеральних модифікаторів знаходиться в діапазоні 700...800 кг/м³, а відносна вологість не перевищує 3%.

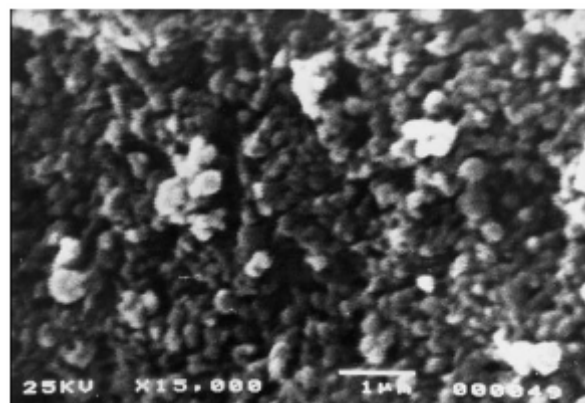
Кожна гранула представляє собою агрегат з ультрадисперсних частинок мікрокремнезему або суміші частинок мікрокремнезему і золи-виносу, рівномірно покритих тонким шаром суперпластифікатора та інших органічних компонентів модифікатора, який «склеює» частинки мікронаповнювача між собою, що призводить до формування міцних і стійких в повітряному середовищі гранул (рис. 1.7).



Загальний вигляд сухого порошку ($\times 500$)



Загальний вигляд гранули ($\times 1500$)



Поверхня гранули ($\times 15000$)

Рис. 1.7. Мікрофотографії комплексного органомодифікатора

Оцінка ефективності комплексних органомінеральних модифікаторів у вигляді твердої порошкоподібної речовини у якості добавки в цементні системи, здійснювалася шляхом порівняння основних властивостей бетонів (міцності на стиск і проникності), приготованих з рівнорухомих бетонних сумішей з добавка МК, СП і НТФ, введеними в суміш окремо і у вигляді єдиного продукту – модифікатора.

Склади бетонних сумішей наведені в табл. 1.11, а властивості бетонних сумішей і бетонів в табл. 1.12.

Таблиця 1.11

Склади бетонних сумішей з добавками МК, СП і НТФ і порошкоподібних комплексних органомінеральних модифікаторів

№ складу	Склад бетонної суміші, кг/м ³								
	Ц	Добавки					П	Щ	В
		МК	СП	НТФ	МБ 10-0	МБ 10-30			
1	300	32	6,6	0,03	–	–	735	1115	175
2	300	–	–	–	35	–	745	1120	173
3	300	–	–	–	–	36	740	1120	174
4	310	45	6,9	0,05	–	–	730	1125	165
5	310	–	–	–	50	–	745	1130	163
6	310	–	–	–	–	50	740	1125	163
7	450	45	6,6	0,05	–	–	760	1060	171
8	450	–	–	–	50	–	670	1060	170
9	450	–	–	–	–	52	665	1055	170
10	500	60	11,2	0,07	–	–	580	1080	167
11	500	–	–	–	70	–	585	1080	165
12	500	–	–	–	–	70	580	1080	166

Примітка – використовувалися матеріали:

Ц – портландцемент М400;

МК – мікрокремнезем марки МК-85;

СП – суперпластифікатор С-3;

НТФ – нітрлотриметилфосфонова кислота;

МБ10-0 – комплексний органомінеральний модифікатор у вигляді сухого порошку, що складається з МК = 89,9%, СП С-3 = 10% і НТФ = 0,1%;

МБ10-30 – комплексний органомінеральний модифікатор у вигляді сухого порошку, що складається з МК = 63%, ЗВ = 26,9%, СП С-3 = 10% і НТФ = 0,1%;

П – пісок кварцовий з $M_{кр} = 2,2$;

Щ – щебінь гранітний фракції 5...20 мм;

В – вода.

На підставі отриманих результатів (див. табл. 1.12) видно, що основні властивості (міцність на стиск і проникність) бетонів з комплексними органомінеральними модифікаторами у вигляді сухого порошкоподібного продукту практично не відрізняються від властивостей бетонів, приготованих при роздільному введенні добавок МК, СП і НТФ.

Таблиця 1.12

Властивості бетонних сумішей і бетонів з добавками МК, СП і НТФ і порошкоподібних комплексних органомінеральних модифікаторів

№ за табл. 1.11	Властивості бетонних сумішей				Властивості бетону				
	В/Ц	ОК, см	економія, %		міцність бетону R, в віці			проникність	
			СП	МК	3	7	28	a _c , см ³ /с	W
1	0,58	19	–	–	12,7	22,0	42,3	0,0432	W12
2		20	47	–	12,5	26,4	45,4	0,0414	W12
3		20	44	29	12,3	25,2	45,0	0,0410	W12
4	0,53	20	–	–	20,0	30,7	59,6	0,0185	W16
5		22	28	–	19,5	33,2	63,0	0,0197	W16
6		22	28	30	18,7	33,0	64,6	0,0186	W16
7	0,38	20	–	–	31,4	47,4	70,0	0,0152	W18
8		22	24	–	31,0	50,6	76,1	0,0138	W18
9		24	31	27	30,4	52,8	78,3	0,0142	W18
10	0,33	20	–	–	50,6	66,2	85,1	0,0080	W20
11		20	37	–	50,2	68,8	92,2	0,0073	W20
12		22	37	26	50,0	94,0	94,0	0,0085	W20

Примітки:

В / Ц – водоцементне відношення;

ОК – рухливість бетонної суміші за осадкою стандартного конуса;

R – міцність бетону на стиск за ДСТУ Б В.2.7-214: 2009 «Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення міцності по контрольних зразках»;

a_c – параметр повітропроникності за ДСТУ Б В.2.7-170:2008 «Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення середньої щільності, вологості, водопоглинання, пористості і водонепроникності»;

W – марка бетону за водонепроникністю за ДСТУ Б В.2.7-170:2008 «Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення середньої щільності, вологості, водопоглинання, пористості і водонепроникності».

Застосування комплексних органомінеральних модифікаторів в кількості 10...15% маси цементу дозволяє отримувати малоцементні бетони (витрата цементу М400 – 300...310 кг / м³) з міцністю 45...65 МПа і маркою за водонепроникністю W12...W16, а з витратою 450...500 кг / м³ високоміцні бетони міцністю 76...94 МПа з маркою за водонепроникністю W18...W20.

Разом з тим, в комплексних органомінеральних модифікаторах, які дозволяють отримувати більш пластичні суміші і підвищену міцність бетону, вміст найбільш дорогих і дефіцитних компонентів – суперпластифікатора на 21...47% і мікрокремнезему на 26...30% менше, ніж в бетоні, приготованому з роздільним введенням тих же компонентів (див. табл. 1.12).

Таким чином, органічні та мінеральні добавки, з'єднані в єдиний продукт у новій відпускній формі – комплексний органомінеральний модифікатор, набувають нової якості – стають більш ефективними.

Висновки по розділу 1

1. Розглянуто класифікацію та характеристики органічних хімічних добавок за складом, механізмом дії і впливом на структуру і властивості цементних систем з точки зору їх техніко-економічної ефективності. Виявлено, що для виробництва бетонів з високими експлуатаційними властивостями доцільно застосування комплексу органічних хімічних добавок, що складається з регуляторів реологічних властивостей, процесів тужавіння і тверднення цементних систем, основним компонентом якого є суперпластифікатор на основі сульфованих нафталінформальдегідних поліконденсатів.

2. Вивчено характеристики і об'єми утворення активних мінеральних добавок техногенного походження, а також їх класифікація за ефективністю дії на структуру і властивості цементних систем. Аналіз механізму дії, технологічності і доступних об'ємів використання показав, що найбільшою техніко-економічною ефективністю володіє комплекс з ультра- і грубодисперсних матеріалів техногенного походження – мікрокремнезему конденсованого і кислої золи-виносу, володіють відповідно високою і нормальною пуцолановою активністю і є регуляторами структури цементних систем.

3. Запропоновано принципи поєднання водорозчинних органічних і водонерозчинних ультра- і грубодисперсних активних мінеральних добавок. Основним критерієм вибору речовин і технології виробництва комплексних

органомінеральних модифікаторів є виключення або зведення до мінімуму можливості міжкомпонентної хімічної взаємодії, що дозволяє зберегти властивості і підвищити ефективність кожного компонента в одному продукті.

4. Основні властивості бетонних сумішей та бетонів з комплексними органо-мінеральними модифікаторами у вигляді сухого порошкоподібного продукту перевершують ті ж властивості бетонів, приготованих при роздільному введенні добавок мікрокремнезему, суперпластифікатора С-3 і регулятора тверднення НТФ, при економії найбільш дорогих і дефіцитних компонентів – суперпластифікатора і мікрокремнезему. Таким чином, органічні та мінеральні добавки, з'єднані в єдиний продукт у новій відпускній формі – комплексний органо-мінеральний модифікатор бетону, набувають нової якості – стають більш ефективними.

РОЗДІЛ 2

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ДІЇ КОМПЛЕКСНИХ ОРГАНОМІНЕРАЛЬНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ЦЕМЕНТНИХ СИСТЕМ

Дослідження фізико-хімічних явищ, що протікають в цементних системах, а також процесів формування структури цементного каменю служать основою для пояснення зростання міцності, непроникності і корозійної стійкості розчинів і бетонів.

Метою досліджень є виявлення особливостей механізму дії комплексних органо-мінеральних модифікаторів та оцінка їх впливу на закономірності формування структури цементних систем з заданими міцнісними та деформаційними характеристиками.

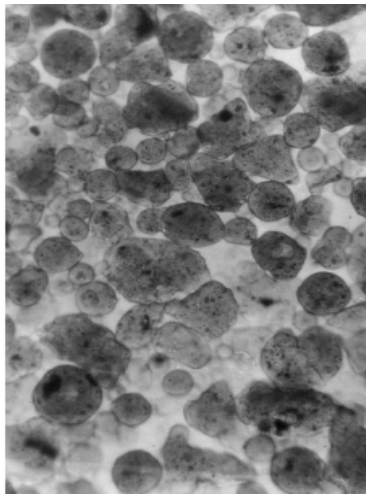
В дослідженнях використовувались комплексні органо-мінеральні модифікатори, що відрізняються співвідношенням ультра- і грубодисперсних матеріалів (МК/ЗВ) у складі мінеральної частини і кількістю суперпластифікатора (СП С-3) в складі органічної частини.

2.1. Особливості механізму дії комплексних органо-мінеральних модифікаторів на цементні системи

Особливості механізму дії комплексних органо-мінеральних модифікаторів в цементних системах пов'язані з їх якісним і кількісним складом, так і з їх відпускнуою формою та агрегатним станом.

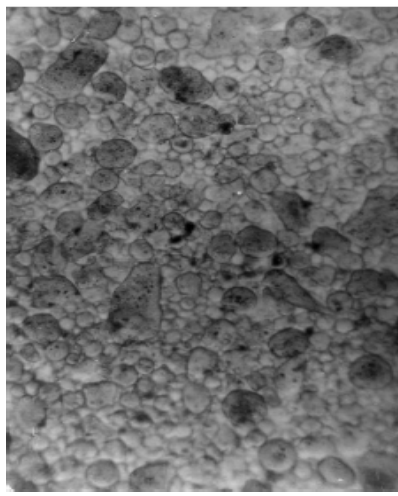
Дія органо-мінеральних модифікаторів у вигляді порошкоподібного продукту на цементні системи полягає в тому, що при затворенні водою і перемішуванні відбувається поступове розчинення шару органічних компонентів «склеюючих» водонерозчинні частки мінеральної частини. В результаті міцні та стійкі в повітряному середовищі гранули модифікатора у водному середовищі дезагрегуються (рис. 2.1) з утворенням розчину органічної частини (суперпластифікатора та регулятора тверднення) і рівномірно

розподілених в системі частинок різного ступеня дисперсності мінеральної частини (мікрокремнезему і золи-виносу).



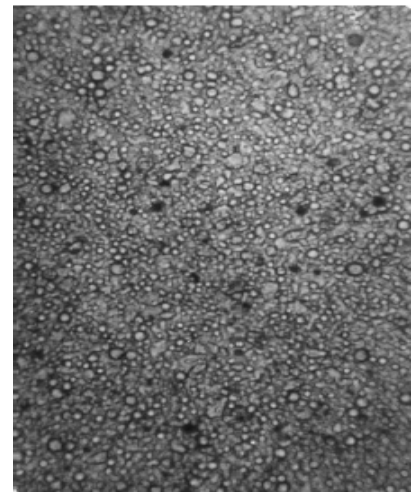
Розмір гранул 30...50 мкм

а



Розмір гранул 10...20 мкм

б



Розмір гранул 2...5 мкм

в

Рис. 2.1. Деагрегація гранул органо-мінерального модифікатора у водному середовищі: а, б, в – через 1, 5 та 10 хвилин після замішування (збільшення у 163 рази, В/МБ=0,5)

Це відповідає класичному уявленню про те, що присутність поверхнево-активної речовини в рідкій фазі дисперсної системи інтенсифікує як примусове, так і мимовільне диспергування «твердого тіла з дефектами структури», яким є у даному випадку гранула модифікатора[41].

У міру розчинення органічних компонентів і деагрегації гранул модифікатора в рідку фазу «порційно» надходять молекули суперпластифікатора, які пластифікують цементну систему. Час і швидкість процесів розчинення і деагрегації залежать від інтенсивності перемішування і водотвердого відношення (рис. 2.2).

Можливо, саме «порційне» надходження суперпластифікатора в рідку фазу і розтягнута в часі деагрегація гранул модифікатора і відповідно насичення системи ультрадисперсними частками мікрокремнезему є причиною зниженої водопотреби або порівняно низьких витрат СП для отримання цементних систем заданої рухливості.

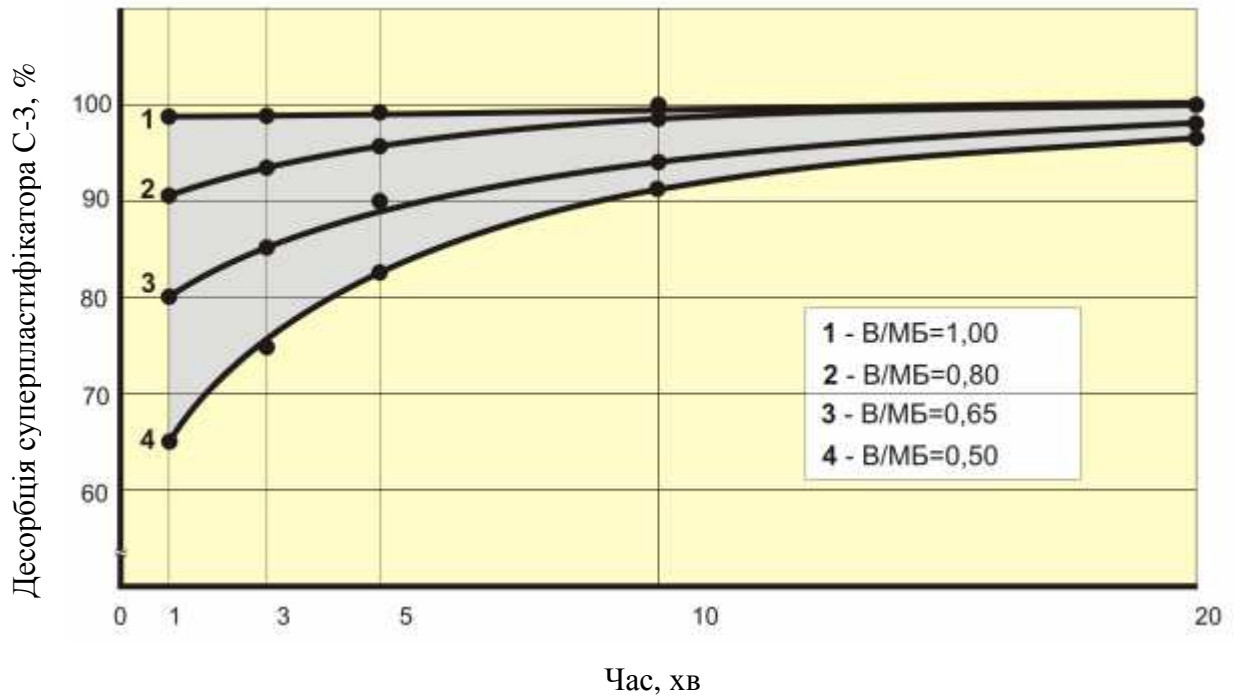


Рис. 2.2. Кінетика десорбції суперпластифікатора С-3 з гранул органіно-мінерального модифікатора МБ 10-0 при різному співвідношенні В/МБ [42]

Разом з тим, заміна значної частини цементу комплексом полідисперсних частинок МК та ЗВ спільно з підвищеною кількістю суперпластифікатора, що поступово надходить у систему, призводить до зміни властивостей цементного тіста і структуроутворення цементного каменю.

Дослідження впливу комплексних органіно-мінеральних модифікаторів і компонентів, що входять до їх складу, на такі властивості цементних систем, як в'язкість, терміни тужавіння, кінетика наростання пластичної міцності і тепловиділення, проводилися на цементному тісті при постійному водов'язучому відношенні $V/(Ц+Добавка)$ за відпрацьованими методиками за допомогою ротаційного віскозиметра «Полімер РПЕ-1М», приладу Віка, кінцевого пластометра МДУ і диференціального мікрокалориметра.

Використовувалися: портландцемент марки ПЦ І - 500 - Н, відповідний ДСТУ Б В.2.7-46:2010; суперпластифікатор С-3; мікрокремнезем конденсований; зола-виносу, відповідна ДСТУ Б В.2.7-205:2009 і комплексний органіно-мінеральний модифікатор МБ 10-50.

Співвідношення між ультрадисперсним МК і грубодисперсним ЗВ в мінеральній частині модифікатора дорівнювало 50/50, співвідношення органічної та мінеральної частин в МБ 10-50 було 10/90, а вміст НТФ становило 0,1%.

Перемішування всіх сумішей здійснювалося в розчинозмішувачі примусової дії фірми «Testing» протягом 5 хвилин.

Результати досліджень в'язкості, строків тужавіння, кінетики наростання пластичної міцності і тепловиділення наведені на рис. 2.3...2.6.

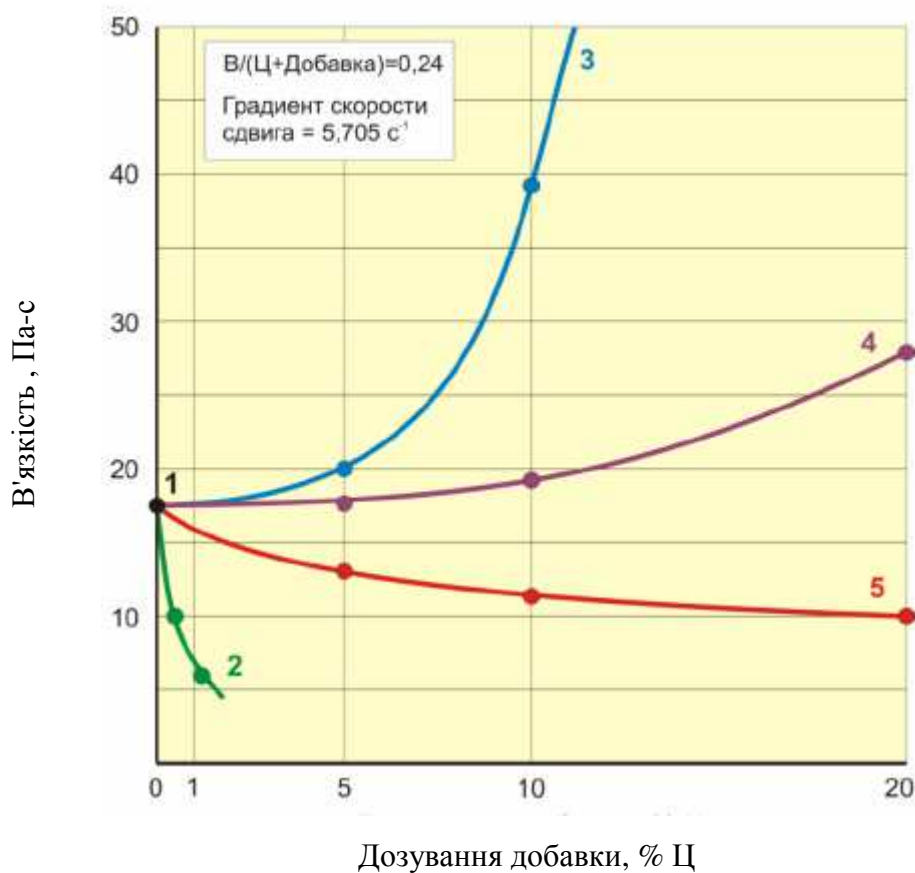


Рис. 2.3. В'язкість цементного тіста з різними добувками при постійному вмісті:

1, 2, 3, 4, 5 – без добувок і з добувками СП С-3, МК, ЗУ і МБ10-50

Можна зазначити, що органічні і мінеральні компоненти комплексного органо-мінерального модифікатора різноспрямовано впливають на досліджувані властивості цементних систем.

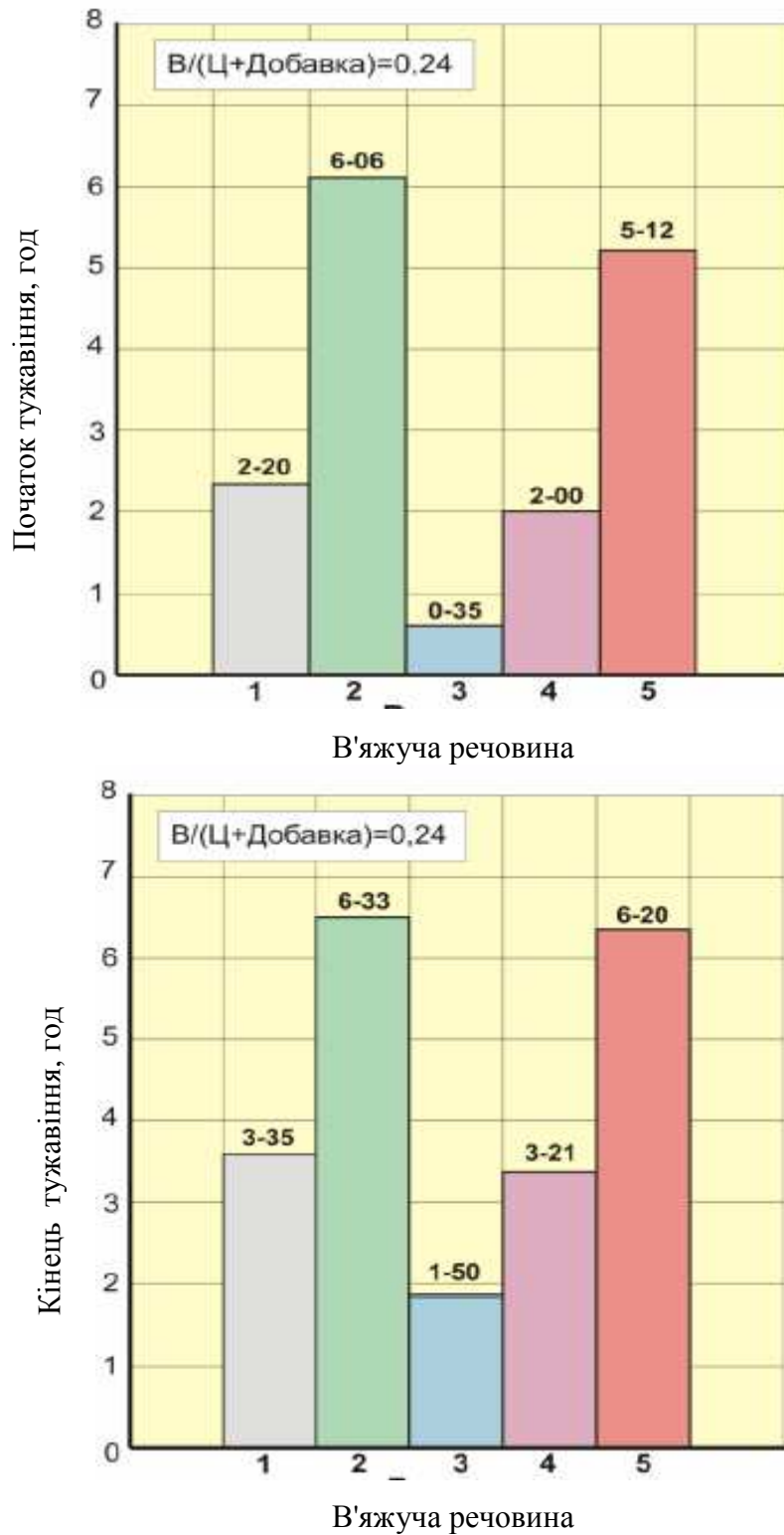


Рис. 2.4. Терміни тужавіння цементних систем з різними добавками при постійному водовмісті. В'язуча речовина: 1 – 100 % Ц; 2 – 99 % Ц+1 % СП С-3; 3 – 80 % Ц + 20 % МК; 4 – 80 % Ц + 20 % ЗВ; 5 – 80 % Ц + 20 % МБ10-50.

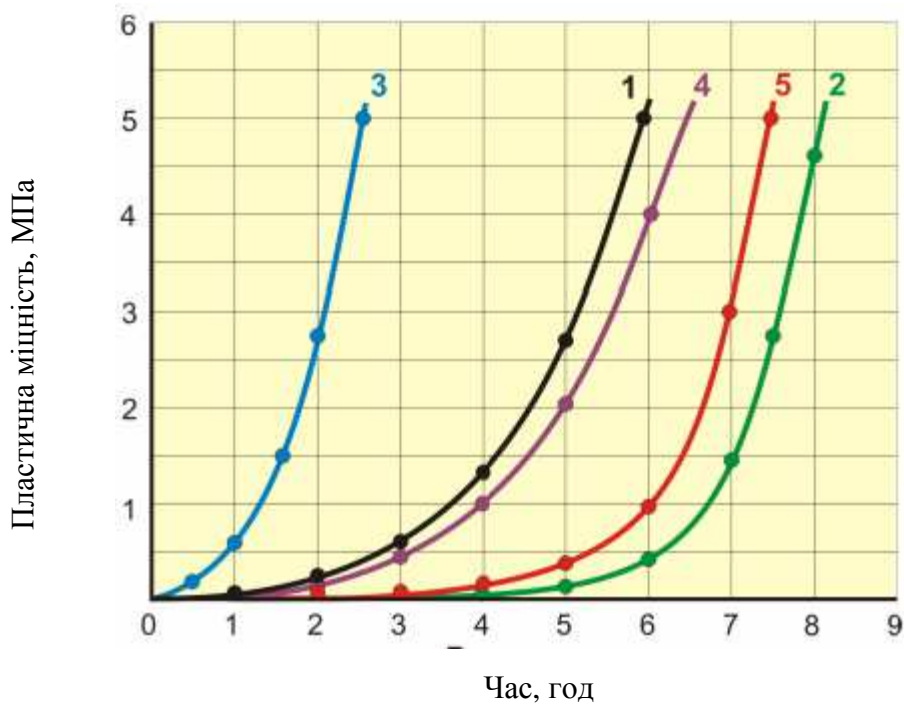


Рис. 2.5. Кінетика наростання пластичної міцності цементних систем з різними добавками при постійному водовмісті. В'язуча речовина: 1 – 100 % Ц; 2 – 99 % Ц+1 % СП-3; 3 – 80 % Ц + 20 % МК; 4 – 80 % Ц + 20 % ЗВ; 5 – 80 % Ц + 20 % МБ10-50; $V/(Ц + \text{добавка}) = 0,24$.

Введення в цементну систему органічного компонента – суперпластифікатора С-3 в кількості до 1% маси цементу, при постійному водовмісті, призводить до різкого зниження в'язкості, збільшення термінів тужавіння, уповільнення зростання пластичної міцності та інтенсивності тепловиділення, при незмінній сумарній теплоті гідратації (№ 2 за рисунках 2.3...2.6). Подальше збільшення кількості суперпластифікатора (більше 1% від маси цементу) призводить до водовідділення і розшарування цементного тіста.

Застосування замість цементу ультрадисперсного мікрокремнезему в кількості до 20% маси цементу, при постійному водовмісті, навпаки, сприяє значному підвищенню в'язкості, зниженню термінів тужавіння і прискорення наростання пластичної міцності при зниженні інтенсивності тепловиділення і сумарної теплоті гідратації (№ 3 за рисунками 2.3...2.6).

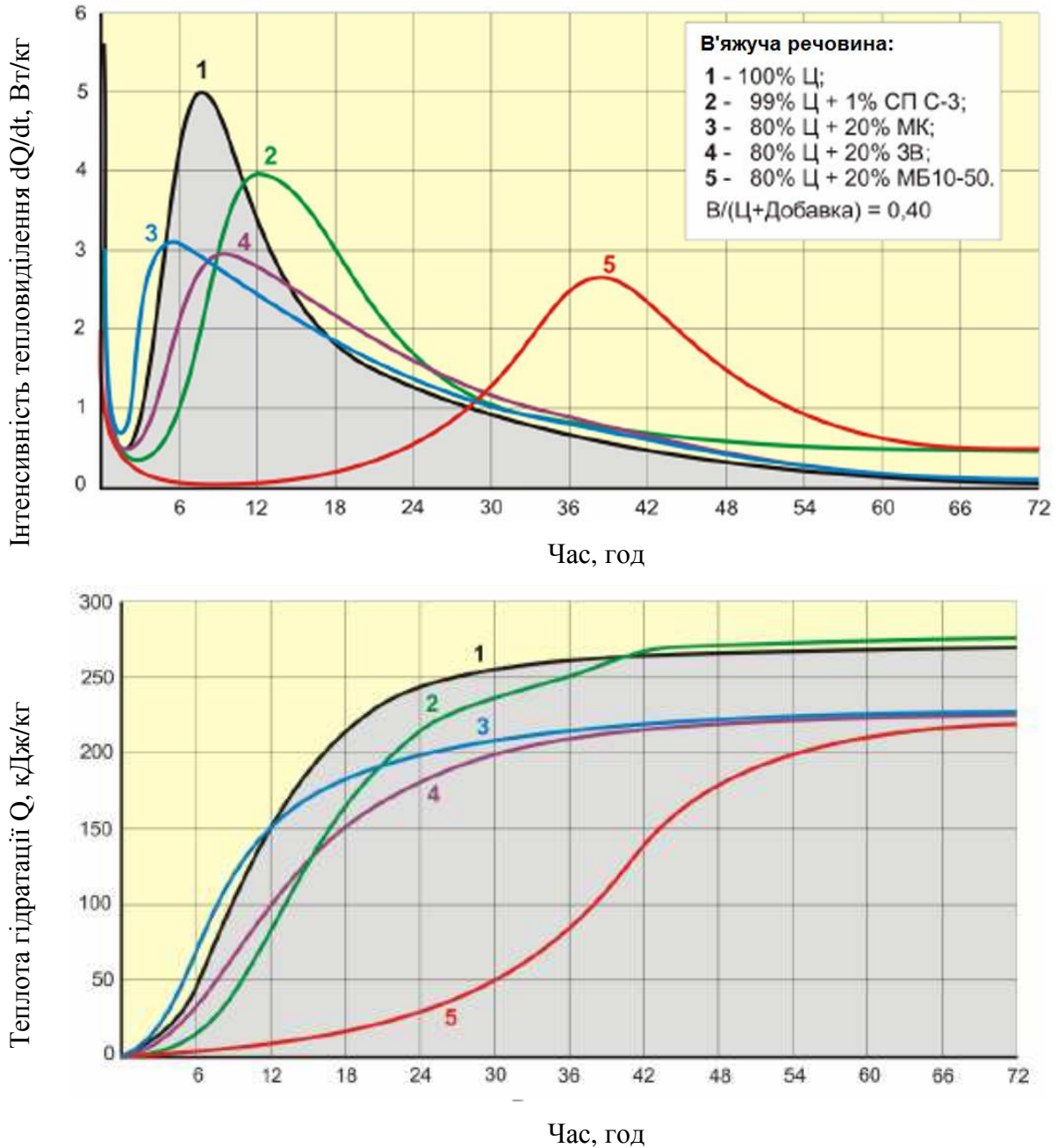


Рис. 2.6. Тепловиділення цементних систем з різними добавками при постійному водовмісті

Використання замість цементу грубодисперсної золи-виносу в кількості до 20% маси цементу, при постійному водовмісті, сприяє підвищенню в'язкості, практично не змінює терміни тужавіння і кінетику пластичної міцності, але призводить до зниження інтенсивності тепловиділення і сумарної теплоти гідратації (№ 4 за рис. 2.3...2.6).

Використання комплексного органо-мінерального модифікатора МБ 10-50 в кількості до 20% маси цементу, при постійному водовмісті, за рахунок підвищеної кількості суперпластифікатора в складі його органічної частини, призводить до стабілізації в'язкості цементних систем з полідисперсним комплексом мінеральних добавок МК+ЗВ, збереженням високих значень термінів тужавіння і кінетики набору пластичної міцності, при ще більшому зниженні інтенсивності тепловиділення і сумарної теплоти гідратації (№5 за рис. 2.3...2.6).

При цьому варіювання співвідношенням МК/ЗВ у складі мінеральної частини, а також кількістю органічної частини (СП) у складі модифікатора, за рахунок синергічного ефекту дозволить посилювати позитивну дію і компенсувати шкідливий вплив кожного компонента окремо і тим самим управляти властивостями цементного тіста та структуроутворенням цементного каменю.

Таким чином, розвиток взаємопов'язаних колоїдно-хімічних і фізичних явищ, заснованих на поступовому і направленому вступі в цементну систему, що гідратується, заданих кількостей органічних компонентів (суперпластифікатора та регулятора тверднення) і мінеральних частинок різного рівня дисперсності (мікрокремнезему і золи-виносу), дозволяє направлено регулювати структуру цементних систем, як на ранній стадії, коли система знаходиться в пластичному стані, так і на стадії формування фазового складу і порової структури цементного каменю.

2.2. Вплив комплексних органо-мінеральних модифікаторів на основні процеси формування структури цементного каменю

Формування структури цементних систем з комплексними органо-мінеральними модифікаторами має відбуватися за відомим закономірностям [3, 39], характерним для цементних систем з мікрокремнеземом і суперпластифікатором з урахуванням особливостей механізму дії та наявності у складі мінеральної частини модифікаторів різних комбінацій ультра- і грубодисперсних матеріалів.

Для виявлення закономірностей формування структури цементних систем з комплексними органомінеральні модифікаторами досліджено вплив співвідношення ультрадисперсних і грубодисперсних матеріалів (МК/ЗВ) у складі мінеральної частини МБ, кількості суперпластифікатора в складі органічної частини МБ, дозування модифікатора та умов тверднення на процеси гідратації цементу, фазовий склад новоутворень, диференціальну та інтегральну пористість, а також кінетику тверднення високоміцного цементного каменю і дрібнозернистого бетону.

Дослідження фазового складу новоутворень високоміцного цементного каменю з комплексними органомінеральними модифікаторами проводили комплексом методів рентгенофазового (РФА) та диференційно-термічного (ДТА) аналізу, а також скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та мікрорентгеноспектрального аналізу (МРСА), які, доповнюючи один одного, дозволяють створити об'єктивну картину процесів гідратації і фазових перетворень.

Методом РФА оцінювали ступінь гідратації цементу за інтенсивністю основного рефлексу C_3S ($d=1,76$) і відносну кількість утворених фаз гідросилікатів кальцію, порівнюючи інтенсивності основних рефлексів β - CS ($d=2,97$) або α - CS ($d=3,23$) для CSH (I) і β - C_2S ($d=2,79$) для CSH (II) обпалених при $980...1000^\circ C$ зразках гідратованого цементного каменю. Ідентифікацію фаз проводили за міжнародною таблицею JCPDS.

Методом ДТА визначали кількість зв'язаної води і $Ca(OH)_2$ в цементному камені за втратою маси в інтервалі температур $450...550^\circ C$ [43].

Методом МРСА досліджували склад гідросилікатів кальцію, а за допомогою СЕМ мікроструктуру і морфологію новоутворень цементного каменю.

Дослідження порової структури цементних систем з комплексними органомінеральними модифікаторами здійснювали комплексом взаємодоповнюючих методів, кожен з яких здавався найбільш ефективним у дослідженні певного діапазону діаметрів пор [44...48]: від 1 до 50 нм – протонного магнітного резонансу (ПМР); від 50 нм до 0,1 мкм малокутової рентгенівської дифракції (МРД); від 0,1 до 20 мкм – ртутної порометрії (РП); від 20 до 2000 мкм – оптичної мікроскопії (ОМ), а також загальної пористості методом водопоглинання.

Для аналізу диференціальної пористості використовувалася одна з відомих класифікацій структури цементних систем за ступенем дисперсності [17], згідно якої пори і елементи каркаса на основі своїх лінійних розмірів поділяються на чотири групи:

– *перший надмолекулярний рівень дисперсності* ($1 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-3}$ мкм). Незважаючи на вузький інтервал, цей рівень дисперсності дуже важливий, так як він включає в себе розміри частинок, що відповідають стійким тривимірним зародкам, недосконаlostям структури у вигляді дислокацій, а також гелеві пори, об'ємів яких може досягати до 28% об'єму твердої фази [49] і зазвичай пов'язаний зі ступенем гідратації і вмістом високодисперсних гідратів типу CSH(I), що визначають міцність цементних систем;

– *другий субмікроскопічний рівень дисперсності* ($5 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1}$ мкм). У цей рівень потрапляють основна маса гідратних новоутворень, складових структуру цементного каменю, окремі частинки МК і непрогідратовані зерна цементу, а також утворювані, в основному, більш крупними гідратами типу CSH(II) мікрокапіляри, які визначають водо- і газопроникність цементної системи;

– *третій мікроскопічний рівень дисперсності* ($1 \cdot 10^{-1} \dots 2 \cdot 10^1$ мкм). До нього віднесено весь спектр частинок цементу, МК і ЗВ, деякі новоутворення: гіпс, гідроксид і карбонат кальцію, а також утворені ними мікродефекти і макрокапіляри, які впливають на міцність, проникність і морозостійкість цементних систем;

– *четвертий макроскопічний рівень дисперсності* ($2 \cdot 10^1 \dots 2 \cdot 10^3$ мкм). Йому відповідають технологічні пори у вигляді повітряних бульбашок, а також макронеоднорідності і макродефекти, які можуть бути пов'язані з залученим або затисненим повітрям, раковинами та ін.

Використання даної класифікації структури цементних систем за ступенем дисперсності, дозволяє одночасно з єдиних позицій врахувати формування, як порового простору, так і утворюючої його твердої фази.

2.3. Вплив співвідношення ультрадисперсних і грубодисперсних матеріалів у складі мінеральної частини комплексних органомінеральних модифікаторів на основні процеси формування структури цементного каменю

Дослідження впливу співвідношення ультрадисперсних і грубодисперсних матеріалів у складі мінеральної частини МБ на основні процеси формування структури цементного каменю проводилося на чотирьох марках органомінеральних модифікаторів: МБ 10-0, МБ 10-30, МБ 10-50, МБ 10-90, які вводилися в цементну систему у кількості 20% від маси цементу [50, 51].

Співвідношення між мінеральною та органічною частинами вибраних зразків модифікаторів було однаковим і дорівнювало 90/10, а вміст НТФ становив 0,1%. При цьому, їх склад мінеральної частини був різним: в МБ 10-0 вона складалася лише з ультрадисперсного МК (100%), МБ 10-30, МБ 10-50 і МБ 10-90 – із суміші ультрадисперсного МК і грубодисперсної ЗВ в співвідношенні 70/30, 50/50 і 10/90, відповідно.

У табл. 2.1 наведено склади і основні властивості комплексних органомінеральних модифікаторів.

Таблиця 2.1

Склад і фізико-хімічні характеристики комплексних органомінеральних модифікаторів

Марка модифікатора	Склад модифікатора, мас. %				Характеристики модифікаторів				
	мінеральна частина		органічна частина		МК/ЗВ, %	SiO ₂ , %	S, м ² /кг	D, мкм	Y, кг/м ³
	МУ	ЗВ	С-3	НТФ					
МБ10-0	90	0	9,99	0,01	100/0	80,1	18200	100	750
МБ10-30	63	27	9,99	0,01	70/30	70,1	12800	70	765
МБ10-50	45	45	9,99	0,01	50/50	64,6	9200	50	775
МБ10-90	8	82	9,99	0,01	10/90	51,3	1900	40	800

Примітка: МК/ЗВ – співвідношення мікрокремнезем /зола-виносу;

SiO₂ – вміст діоксиду кремнію;

S – сумарна питома поверхня компонентів мінеральної частини;

D – середній розмір гранул;

Y – насипна щільність.

В якості в'язучої речовини використовували портландцемент ПЦ І - 500, відповідний ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Цементи загальнобудівельного призначення». В якості дрібного заповнювача – пісок з $M_{кр} = 2,2$, відповідний ДСТУ Б В.2.7-32-95 «Пісок щільний природний для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умови».

Дослідження фазового складу новоутворень високоміцного цементного каменю з комплексними органо-мінеральними добавками (дозування МБ – 20% Ц) і водотвердим відношенням В/(Ц+МБ) рівним 0,14 і 0,18 проводили у віці 28 діб нормального тверднення.

Дослідження порової структури та кінетики тверднення проводили на зразках високоміцного дрібнозернистого бетону, які були приготовлені з високорухливих сумішей (ОК) 21...23 см за складами, наведеними у табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Склади високоміцних дрібнозернистих бетонів з комплексними
органомінеральними модифікаторами

№	Марка модифікатора	МК/ЗВ, %	Склад суміші, кг / м ³				В/Ц+МБ
			Ц	МБ	П	В	
1	МБ 10-0	100/0	1330	266	531	223	0,14
2	МБ 10-50	70/30	1318	264	527	221	
3	МБ 10-90	50/50	1306	262	522	219	
4	МБ 10-90	10/90	1275	255	510	214	
5	МБ 10-0	100/0	1272	255	508	275	0,18
6	МБ 10-50	70/30	1258	259	502	271	
7	МБ 10-90	50/50	1246	257	498	269	
8	МБ 10-90	10/90	1191	246	476	257	

Примітка: МК/ЗВ – співвідношення мікрокремнезем /зола-виносу у складі мінеральної частини модифікатора. Дозування МБ у всіх зразках становила 20% від маси цементу.

Пористість визначалася на зразках розміром 10×10×30 мм, а міцність на стиск на зразках розміром 70×70×70 мм, що тверднули в нормальних умовах протягом 28 діб.

Кінетику тверднення високоміцних дрібнозернистих бетонів з різними комплексними органомінеральними модифікаторами представлена в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Кінетику тверднення високоміцних дрібнозернистих бетонів з комплексними органомінеральними модифікаторами

№	Марка модифікатора	МК/ЗВ, %	Міцність бетону на стиск, МПа у віці ...					В/(Ц+МВ)
			1	3	7	14	28	
1	МБ 10-0	100/0	68,1	91,5	110,6	114,7	128,3	0,14
2	МБ 10-50	70/30	67,6	92,1	110,3	116,3	124,8	
3	МБ 10-90	50/50	65,7	96,8	116,2	112,3	122,5	
4	МБ 10-90	10/90	62,4	77,5	81,3	85,7	90,1	
5	МБ 10-0	100/0	43,3	80,8	94,5	106,4	115,2	0,18
6	МБ 10-50	70/30	46,5	81,5	92,6	105,5	113,8	
7	МБ 10-90	50/50	50,7	83,5	94,8	104,8	114,2	
8	МБ 10-90	10/90	56,4	75,6	75,6	81,0	86,0	

Примітка: МК/ЗВ – співвідношення мікрокремнезем / зола-виносу у складі мінеральної частини модифікатора. Дозування МБ у всіх зразках становила 20% від маси цементу.

Вплив співвідношення ультрадисперсних і грубодисперсних матеріалів у складі мінеральної частини комплексних органомінеральних модифікаторів на фазовий склад цементного каменю представлено в табл. 2.4.

Результати РФА цементного каменю показали, що ступінь гідратації цементу в віці 28 діб практично не залежить від присутності в цементній системі того або іншого різновиду органо-мінерального модифікатора (тобто від співвідношення МК/ЗВ), але залежить від загального водовмісту (див. табл. 2.4). Зокрема: у всіх зразках з різними модифікаторами при $V/(Ц+МВ)=0,14$ ступінь гідратації цементу виявилася на рівні 30...35%, а при збільшенні кількості води до $V/(Ц+МВ) = 0,18$ на рівні 50...55%.

Таблиця 2.4

Вплив співвідношення ультрадисперсних і грубодисперсних матеріалів у складі мінеральної частини комплексних органомінеральних модифікаторів на фазовий склад цементного каменю

№ за табл. 2.2	В/(Ц+МБ)	МК/ЗВ, %	Показники		
			α , %	Гідросилікати кальцію, відносні одиниці	
				CSH(I)	CSH(II)
1	0,14	100/0	30	1,00	0,50
2		70/30	33	0,47	0,61
3		50/50	32	0,32	0,71
4		10/90	35	0,15	1,00
5	0,18	100/0	53	1,00	0,12
6		70/30	50	0,60	0,30
7		50/50	52	0,45	0,45
8		10/90	55	0,45	1,00

Примітка: МК/ЗВ – співвідношення мікрокремнезем/зола-виносу;

α – ступінь гідратації цементу;

CSH(I) – відносний вміст низькоосновних гідросилікатів кальцію;

CSH(II) – відносний вміст високоосновних гідросилікатів кальцію.

Результати ДТА показують, що на термограмах всіх зразків цементного каменю присутні три чітких ефекту (рис. 2.7):

- значний ендотермічний ефект в інтервалі температур 100...320°C з амплітудою при 135...165°C, викликаний видаленням адсорбційно зв'язаної (у тому числі «міжшарової») води з гелеподібних продуктів гідратації (в основному гідросилікатів кальцію) і хімічно зв'язаної (кристалізаційної води з гідроалюмінатів кальцію і гідросульфоалюміната кальцію трисульфатної форми;

- невеликий ендотермічний ефект в інтервалі температур 690...830°C з амплітудою при 778...805°C, що відповідає розкладанню CaCO₃;

- невеликий екзотермічний ефект в інтервалі температур 750...870°C з амплітудою при 850...860°C, що відповідає другій стадії дегідратації гідросилікатів кальцію (CSH) і переходу їх в воластоніт.

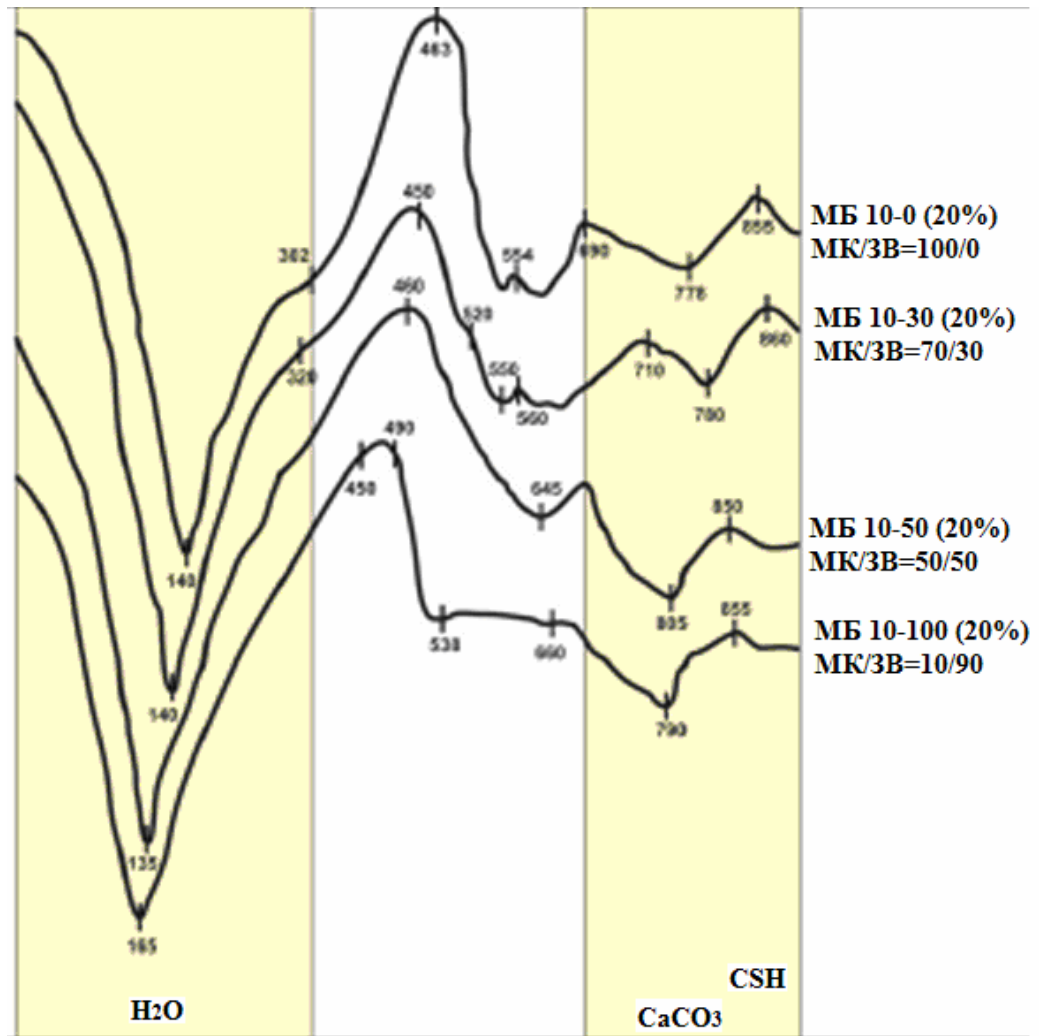


Рис. 2.7. Термограми зразків цементного каменю з комплексними органо-мінеральними добавками, що мають різне співвідношення МК/ЗВ (МБ = 20 % маси цементу, В/(Ц+МБ) = 0,18)

Відсутність ендотермічного ефекту і втрати маси в інтервалі температур 450...550°C (рис. 2.7), що обумовлюють дегідратацію $\text{Ca}(\text{OH})_2$, показують на практично повну відсутність портландіта у всіх зразках цементного каменю з різними органо-мінеральними добавками.

Силікатні фази в портландцементі ПЦ І - 500 складають 78% ($\text{C}_3\text{S}=59,1\%$ і $\text{C}_2\text{S}=19,1\%$), що обумовлює переважання гідросилікатів кальцію (ГСК) у тверднучому цементному камені. Гідросилікати кальцію (ГСК), що утворюються в нормальних умовах складами і ступенем закристалізованості, що характеризуються змінюваністю в широких межах, тому умовно їх поділяють на дві групи [39]: володіють високою міцністю низкоосновні ГСК –

CSH(I) зі співвідношенням $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 1,5$ і менш міцні високоосновні ГСК – CSH(II) зі співвідношенням $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1,5$.

Введення до складу цементного каменю комплексних органомінеральних модифікаторів з різним співвідношенням ультрадисперсних і грубодисперсних матеріалів у складі їх мінеральної частини суттєво змінює склад утворених гідратних фаз.

Результати РФА зневоднених зразків цементного каменю виявили тенденції зміни вмісту високоосновних і низькоосновних гідросилікатів кальцію в залежності від співвідношення МК/ЗВ (див. табл. 2.4 та рис. 2.8).

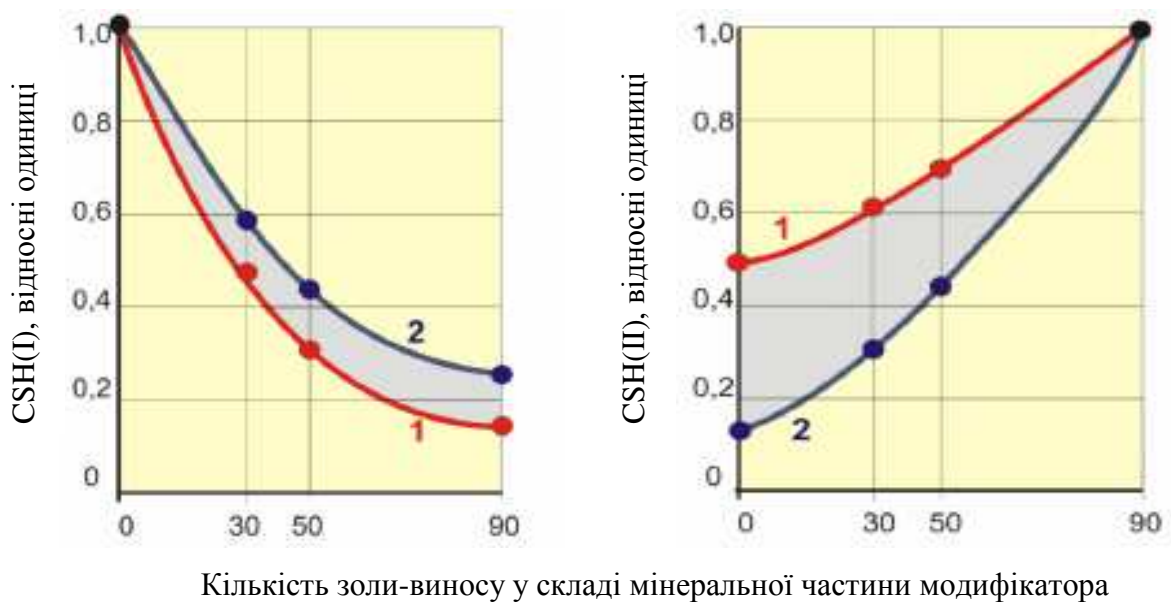


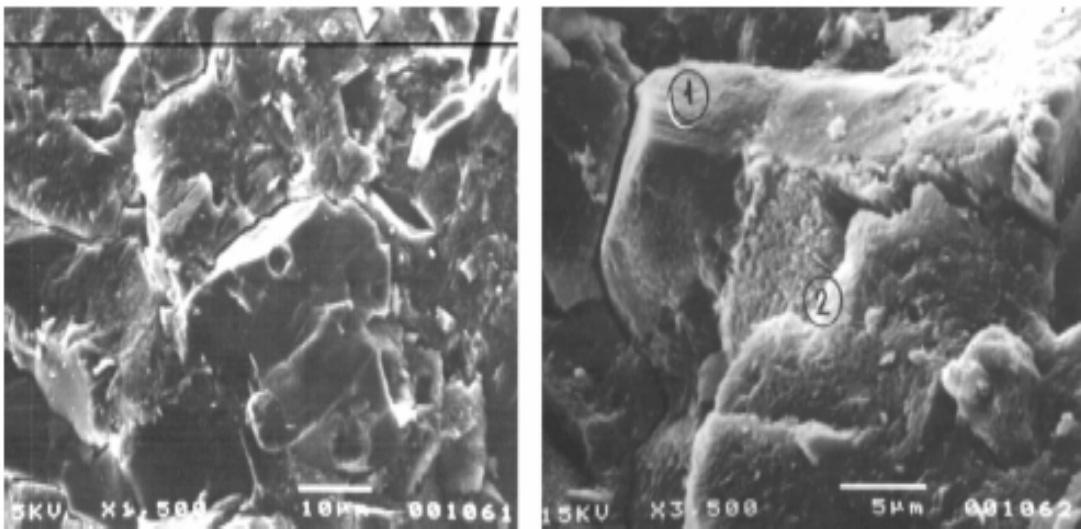
Рис. 2.8. Вплив складу мінеральної частини модифікатора (МК/ЗВ) на відносний вміст гідросилікатів кальцію в цементному камені [52]: 1 – $V/(\text{Ц}+\text{МБ})=0,14$; 2 – $V/(\text{Ц}+\text{МБ})=0,18$

Із збільшенням частки золи-виносу у складі мінеральної частини комплексних органо-мінеральних модифікаторів, вміст вторинних гідратних фаз низькоосновних ГСК типу CSH(I) зменшується. Ця тенденція посилюється із зменшенням водотвердого відношення $V/(\text{Ц}+\text{МБ})$, що пояснюється порівняно невисоким ступенем гідратації цементу.

Зворотна картина спостерігається при визначенні фаз типу CSH(II): із збільшенням частки золи-виносу у складі мінеральної частини модифікатора в

цементному камені виявляється підвищений вміст високоосновних ГСК. При цьому за рентгенограмами виявляються гідросилікати невизначеної будови – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(1,5-2,0)\text{H}_2\text{O}$. Утворення саме таких гідросилікатів характерно для цементних систем з низьким водоцементним відношенням. З підвищенням В/Ц вони зазвичай переходять в інші форми – тоберморитоподібні структури з $\text{C/S} = 1,5 \dots 2$ $\text{C/S} = 1 \dots 1,5$ [85].

Особливості процесів гідратації та фазових перетворень високоміцного цементного каменю з комплексними органо-мінеральні модифікаторами та низьким вмістом води, підтверджуються даними СЕМ. На мікрофотографіях характерних ділянок відколу цементного каменю з $\text{V}/(\text{Ц}+\text{МБ}) = 0,14$ у віці 28 діб нормального тверднення видна щільна структура з включенням зерен негідратованого аліта, що підтверджує низький ступінь гідратації цементу, поверхня яких покрита тонким шаром гідросилікатів кальцію (рис. 2.9).



×1500

× 3500

Рис. 2.9. Мікрофотографії характерних ділянок відколу цементного каменю з комплексними органо-мінеральними модифікаторами при $\text{V}/(\text{Ц}+\text{МБ}) = 0,14$: 1 – зерна негідратованого C_3S ; 2 – гідросилікат кальцію

При аналізі фізико-хімічних характеристик різних марок органо-мінеральних модифікаторів (табл. 2.1) можна помітити, що кількість діоксиду кремнію і питома поверхня залежать від співвідношення ультрадисперсних і

грубодисперсних матеріалів (МК/ЗВ) і зменшуються по мірі збільшення частки золи-виносу в складі їх мінеральної частини.

Результати, наведені на рис. 2.10 відображають залежності утворення CSH(I) та CSH(II) від вмісту SiO_2 і питомої поверхні мінеральної частини МБ, відповідають раніше проведеними дослідженнями [39] і показують, що саме ці характеристики пояснюють виявлені відмінності у фазовому складі цементного каменю в залежності від марки введених в цементну систему модифікаторів.

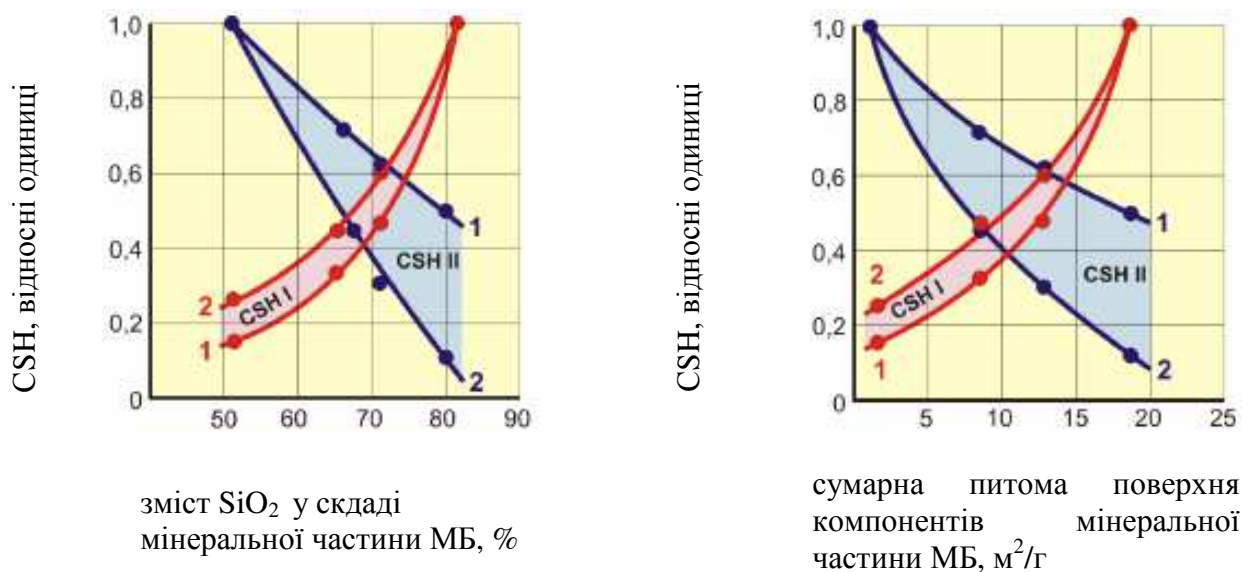


Рис. 2.10. Залежно освіти CSH(I) та CSH(II) в цементному камені від вмісту SiO_2 і питомої поверхні мінеральної частини МБ: 1 – $V/(Ц+МБ) = 0,14$; 2 – $V/(Ц+МБ) = 0,18$

Це прояв так званого «хімічного фактора» у механізмі дії комплексних органо-мінеральних модифікаторів на структуру цементних систем, який пов'язаний з пуцолановою активністю їх мінеральної частини і підтверджує відоме положення про те, що хімія кремнезему в умовах звичайних температур і тисків є, насамперед, хімія його поверхні.

Результати визначення диференціальної пористості високоміцних дрібнозернистих бетонів з різними комплексними органо-мінеральними добавками, що містять у складі мінеральної частини різне співвідношення ультрадисперсних і грубодисперсних матеріалів (МК/ЗВ) при різних водов'язучих відношеннях/(Ц+МБ) – 0,14 і 0,18, наведені в табл. 2.5 та на рис. 2.11.

Таблиця 2.5

Вплив співвідношення ультрадисперсних і грубодисперсних матеріалів у складі мінеральної частини комплексних органомінеральних модифікаторів на диференціальну пористість високоміцного цементного каменю

№ за табл. 2.2	В/(Ц+МБ)	МК/ЗВ, %	Пористість цементного каменю, %					
			Гелева, $1 \times 10^{-3} \text{ мкм} \leq d < 5 \times 10^{-3} \text{ мкм}$	Гідросилікати кальцію, цементного відносні одиниці			Технологічна, $2 \times 10^1 \text{ мкм} \leq d < 2 \times 10^3 \text{ мкм}$	Загальна, $1 \times 10^{-3} \text{ мкм} \leq d < 2 \times 10^3 \text{ мкм}$
				Субмікрокапіляри $5 \times 10^{-3} \text{ мкм} \leq d < 1 \times 10^{-1} \text{ мкм}$	Мікрокапіляри, $1 \times 10^{-1} \text{ мкм} \leq d < 2 \times 10^1 \text{ мкм}$	Всього, $5 \times 10^{-3} \text{ мкм} \leq d < 2 \times 10^1 \text{ мкм}$		
1	0,14	100/0	5,5	4,5	6,0	10,5	5,0	21,0
2		70/30	4,0	8,5	3,0	11,5	6,0	21,5
3		50/50	3,0	5,5	7,5	12,7	6,3	22,0
4		10/90	2,0	5,5	9,5	15,0	7,5	24,5
5	0,18	100/0	10,0	8,5	2,0	10,5	4,5	25,0
6		70/30	10,0	9,0	0,5	9,5	4,5	24,0
7		50/50	10,5	10,5	1,0	12,0	4,0	26,0
8		10/90	6,0	10,0	5,0	15,0	6,5	27,5

Примітка: МК/ЗВ – співвідношення мікрокремнезем/зола-виносу.

При низькому значенні $V/(Ц+МБ) = 0,14$ характер кривих розподілу пор у всіх зразках практично однаковий, хоча по них можна судити про переважання пор того або іншого розміру (рис. 2.11). При цьому в зразку з комплексним модифікатором, де мінеральна частина на 90% складається з грубодисперсної ЗВ, гелева пористість в 2...3 рази нижче, а капілярна і технологічна пористість на 20...50% вище, ніж у інших зразків, що призводить до збільшення на 10% загальної пористості цементної системи (крива 4, рис. 2.11, а).

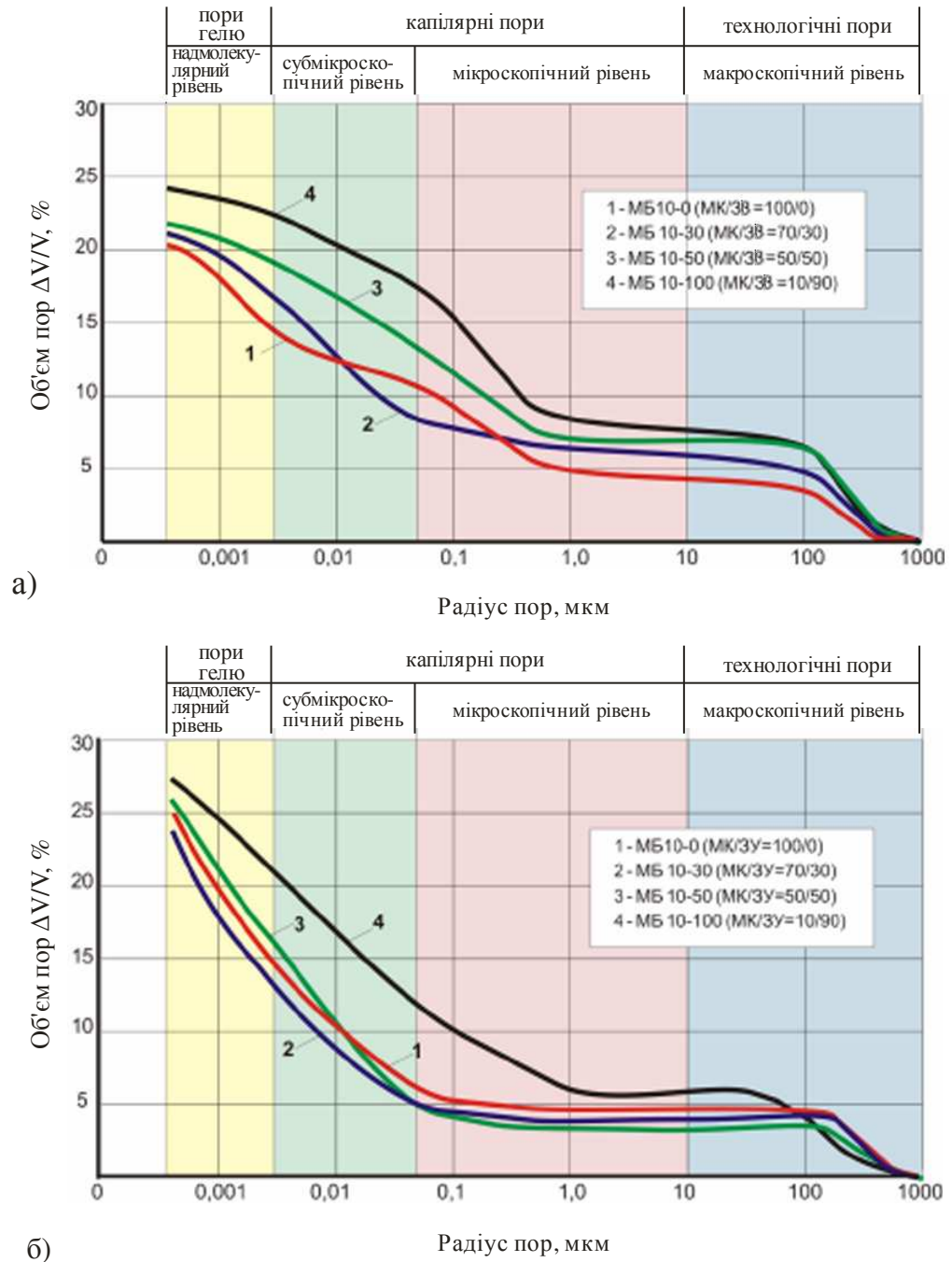


Рис. 2.11. Диференціальна пористість високоміцного дрібнозернистого бетону з різними комплексними органомінеральними модифікаторами:

а – $V/(Ц+МБ) = 0,14$, б – $V/(Ц+МБ) = 0,18$

Із збільшенням кількості води і ступеня гідратації при $V/(Ц+МБ)=0,18$ виявляється більш суттєва різниця: у всіх зразках, де в мінеральній частині комплексних модифікаторів присутній ультрадисперсних МК в кількості від 50% до 100%, характер розподілу пор практично однаковий (криві 1, 2, 3, рис.

2.11, б) і помітно відрізняється від зразка, де мінеральна частина на 90% складається з грубодисперсної ЗВ (крива 4, рис. 2.11, б).

Дані, наведені на рис. 2.12, показують, що з підвищенням частки ЗВ у складі мінеральної частини модифікатора об'єм гелевих пор зменшується. Це узгоджується з відповідним зниженням відносного вмісту CSH(I) на рис. 2.8 і підтверджує відоме уявлення [17] про взаємозв'язок фазового складу новоутворень і пористості цементних систем.

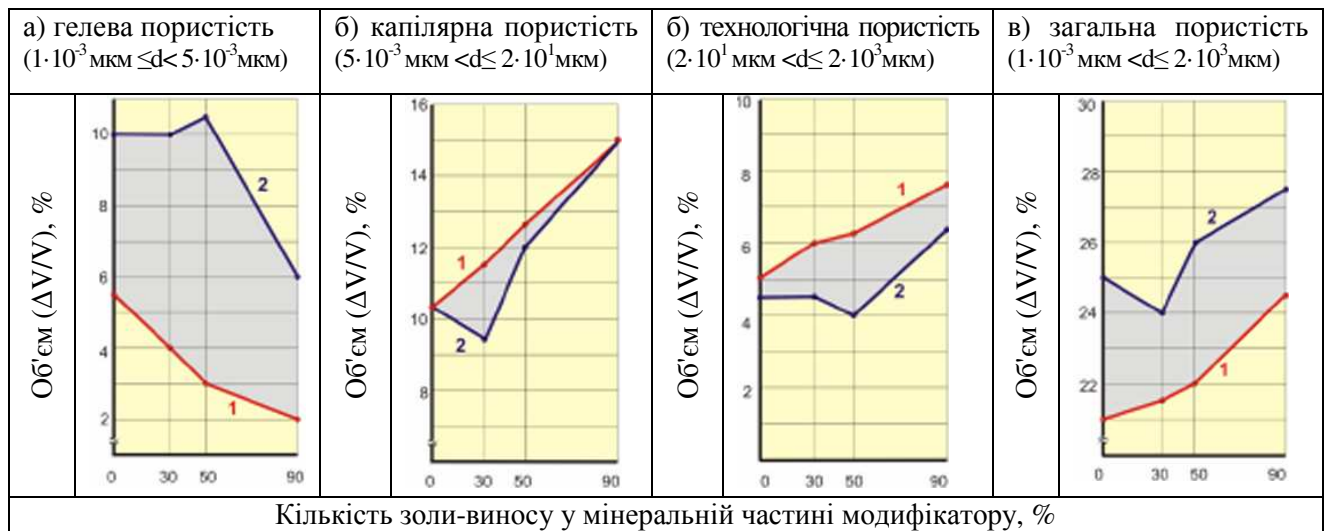


Рис. 2.12. Вплив складу мінеральної частини модифікатора (МК/ЗВ) на пористість високоміцного дрібнозернистого бетону [50]:1 – В/(Ц+МБ)=0,14; 2 – В/(Ц+МБ)=0,18

Тенденція зміни об'ємів капілярних і технологічних пор зворотна: з підвищенням частки ЗВ в мінеральній частині модифікатора спостерігається збільшення об'єму цих пор, відповідальних значною мірою за міцність і проникність. Проте, об'єми пор різного рівня дисперсності (гелевих, капілярних, технологічних) у зразках, виготовлених з різними комплексними органо-мінеральними добавками, в яких МК в кількості до 50% заміщений золою-виносу, співставні.

Збільшення об'єму капілярних пор пов'язано з підвищенням вмісту гідросилікатів типу CSH(II), викликаного заміною високоактивного ультрадисперсного (МК) на менш активний грубодисперсний мікронаповнювач

(ЗВ), співвідношення яких залежить від складу введених в цементну систему модифікаторів.

Це підтверджують результати, наведені на рис. 2.13, що відбивають залежність об'єму капілярної пористості від дисперсності новоутворень (гідросилікатів кальцію), вираженої відносним вмістом $CSH(I)$ і питомої поверхні мінеральної частини МБ.

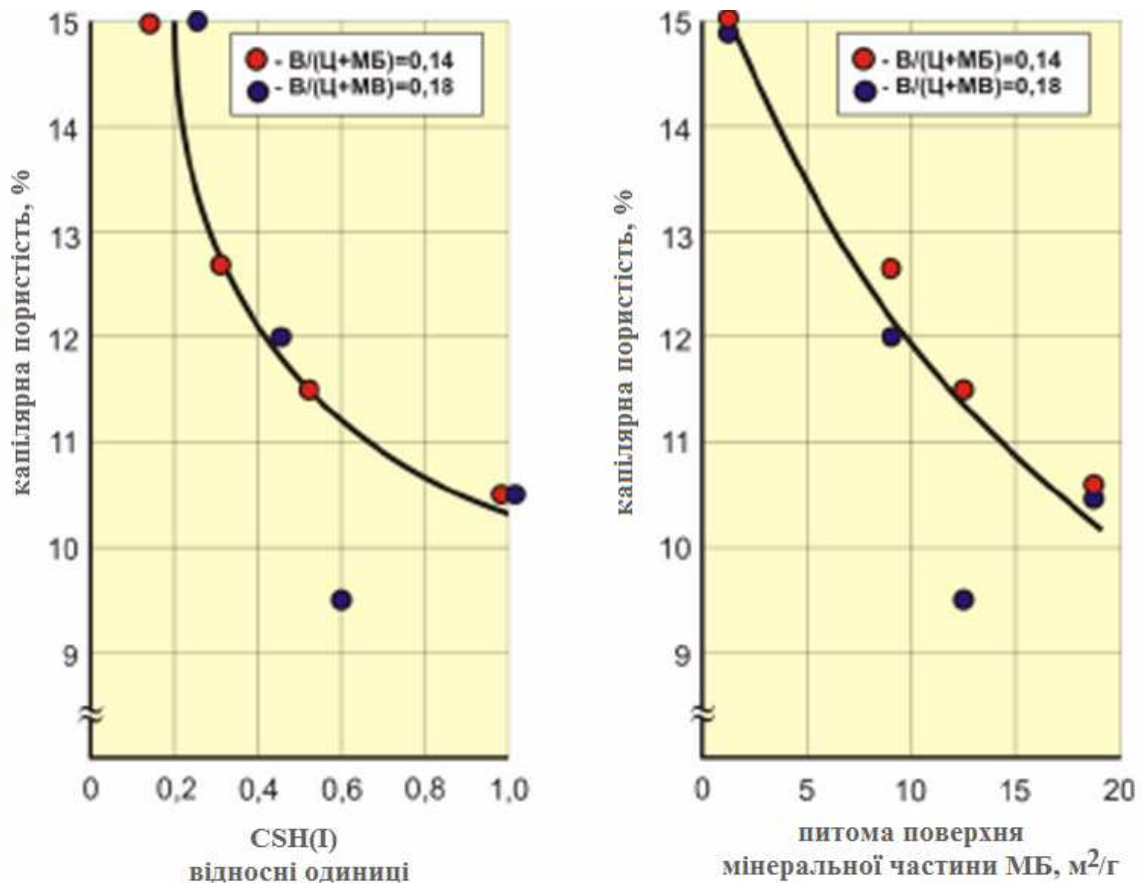


Рис. 2.13. Залежно від об'єму капілярної пористості від дисперсності новоутворень і питомої поверхні мінеральної частини МБ

По-суті, це прояв так званого «фізичного фактора» у механізмі дії комплексних органомінеральних модифікаторів на структуру цементних систем, який пов'язаний з дисперсністю їх мінеральної частини.

Нелінійні залежності міцності дрібнозернистих бетонів від кількості гідросилікатів кальцію і об'єму капілярної пористості (рис. 2.14), пов'язаних з вмістом SiO_2 і питомою поверхнею мінеральної частини МБ, показують, що зміни фазового складу («хімічний фактор») або тільки пористості («фізичний

фактор») цементного каменю не може повною мірою відобразити зміни міцності, а отже, і самостійно характеризувати структуру цементних систем.

Грунтуючись на отриманих результатах, можна констатувати, що існує граничне співвідношення між високоактивним ультрадисперсним і менш активним грубодисперсним матеріалами у складі мінеральної частини комплексного модифікатора, при якому в складі новоутворень формується оптимальний баланс між гідросилікатами кальцію різної основності CSH(I) та CSH(II), а також порами різного ступеня дисперсності, що в кінцевому підсумку призводить до якісних змін у структурі високоміцних цементних систем.

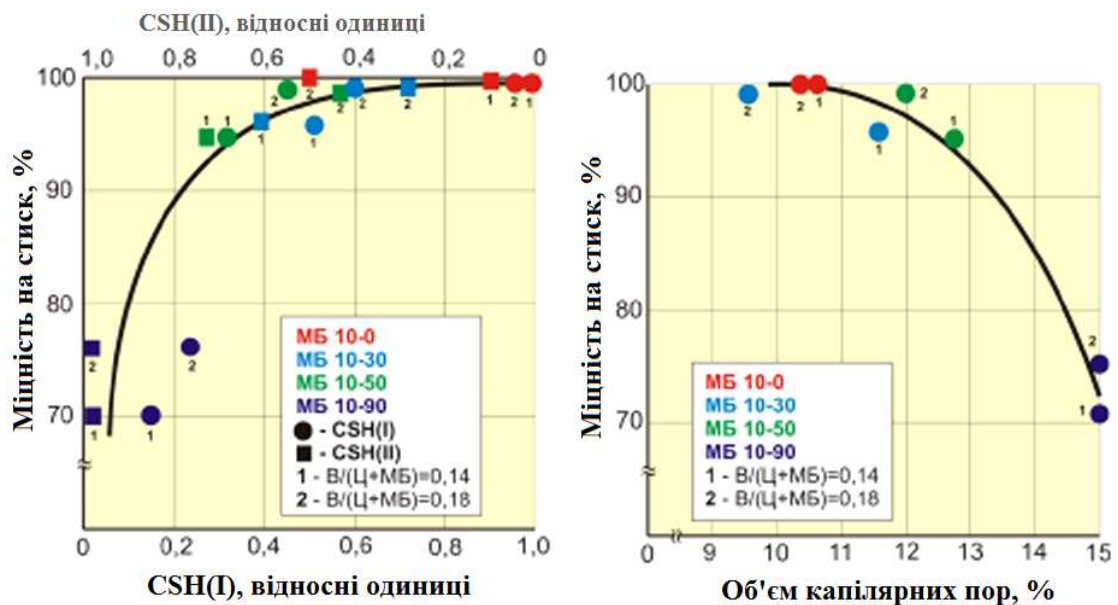


Рис. 2.14. Залежність міцності дрібнозернистого бетону від кількості гідросилікатів кальцію у складі твердої фази і капілярної пористості цементного каменю

Це дає підставу припустити, що модифікатори, мінеральна частина яких складається тільки з МК або суміші МК і ЗУ в співвідношенні 70/30 або 50/50 можуть практично однаково впливати на властивості бетону.

Вищевказані закономірності зміни параметрів структури цементного каменю і високоміцного дрібнозернистого бетону в залежності від співвідношення між МК та ЗВ у складі мінеральної частини комплексних органомінеральних модифікаторів знайшли підтвердження при дослідженні

міцності, водонепроникності і морозостійкості важкого бетону, а також ступеня ефективності різних модифікаторів, яка визначалась по відносному (в %) зміні кожного з параметрів.

2.4. Вплив кількості суперпластифікатора в складі органічної частини комплексних органомінеральних модифікаторів на основні процеси формування структури цементного каменю

Дослідження впливу кількості суперпластифікатора в складі органічної частини МБ на основні процеси формування структури цементного каменю проводилося на трьох марках органомінеральних модифікаторів: МБ 6-30, МБ 10-30 і МБ 14-30 які вводилися в цементну систему в кількості 20% маси цементу.

Співвідношення між ультрадисперсним МК і грубодисперсною ЗВ в мінеральній частині обраних зразків модифікаторів було однаковим і дорівнювало 70/30, а вміст НТФ становило 0,1%. При цьому, співвідношення органічної і мінеральної частин МБ було різним: 6/94 в МБ 6-30, 10/90 в МБ 10-30 і 14/86 в МБ 14-30, відповідно.

У табл. 2.6 наведені склади і основні фізико-хімічні характеристики комплексних органомодифікаторів.

Таблиця 2.6

Склад і фізико-хімічні характеристики комплексних органомодифікаторів

Маркування модифікатора	Склад модифікатора, мас. %				Характеристики модифікаторів				
	мінеральна частина		органічна частина		МК/ЗВ, %	SiO ₂ , %	S, м ² /кг	D, мкм	Y, кг/м ³
	МК	ЗВ	С-3	НТФ					
МБ 6-30	66	28	5,99	0,01	70/30	75,3	13400	52	780
МБ10-30	63	27	9,99	0,01	70/30	72,1	12800	50	775
МБ14-30	60	26	13,99	0,01	70/30	68,9	12200	50	756

Примітки:

МК / ЗВ – співвідношення мікрокремнезем / зола-виносу;

SiO₂ – вміст діоксиду кремнію;

S – сумарна питома поверхня компонентів мінеральної частини;

D – середній розмір гранул;

Y – насипна щільність.

Використання даних складів комплексних органомінеральних модифікаторів дозволяє звести до мінімуму вплив на структуру цементних систем мінеральної частини МБ, що має приблизно однаковий вміст SiO_2 (68,9...75,3%) і питому поверхню (12200...13400 $\text{м}^2/\text{кг}$).

В якості в'язучої речовини використовували портландцемент ПЦ І - 500, що відповідає ДСТУ Б В.2.7-46:2010.

Дослідження фазового складу новоутворень і кінетики тверднення високоміцного цементного каменю з МБ в кількості 20% маси цементу і $V/(Ц+МБ)=0,23$ з урахуванням особливостей механізму дії комплексних органомінеральних модифікаторів проводили на зразках розміром 30×30×30 мм в віці від 1 до 28 діб нормального тверднення.

Кінетика затвердіння високоміцного цементного каменю з різними комплексними органомінеральними модифікаторами представлена в табл. 2.7.

Таблиця 2.7.

Кінетика затвердіння високоміцного цементного каменю з комплексними органомінеральними модифікаторами

№ складу	Маркування модифікатора	Орг/Мін, мас. %	Міцність на стиск, МПа в віці ...				
			1	3	7	14	28
1	МБ 6-30	6/94	42,3	92,0	100,5	106,3	108,0
2	МБ 10-30	10/90	35,0	87,0	102,4	112,6	118,7
3	МБ 14-30	14/86	26,1	72,4	84,0	92,5	100,4

Примітка: Орг / Мін – співвідношення органічної та мінеральної частин модифікатора. Дозування МБ у всіх зразках становило 20% від маси цементу.

Дослідження порової структури проводили на зразках високоміцного цементного каменю однакового складу ($\rho = 1350 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{МБ} = 270 \text{ кг/м}^3$, $V = 373 \text{ л/м}^3$), які в залежності від кількості органічної частини в складі МБ мали різну рухливість.

Пористість визначалася на зразках розміром 10×10×30 мм, тверднули в нормальних умовах протягом 28 діб.

Вплив кількості органічної частини (суперпластифікатора) в складі комплексного органомінерального модифікатора на кінетику зміни фазового складу цементного каменю представлено в табл. 2.8 і на рис. 2.15.

Результати РФА цементного каменю показали, що збільшення кількості органічної частини (СП С-3) в складі модифікатора від 6 до 14% веде до насичення мономолекулярного адсорбційного шару на поверхні частинок в'язучої речовини і новоутворень, що призводить до первісного уповільнення гідратації цементу з 44 до 26%, яка інтенсифікується після 3...7 діб тверднення і в віці 28 діб становить від 62 до 72% (рис. 2.15, а). інтенсифікація гідратації цементу в більш пізні терміни, очевидно викликана більшим ступенем пептизації частинок в'язучої речовини, яка компенсує уповільнення гідратації, пов'язане з екрануючим впливом насиченого адсорбційного шару в початкові терміни.

Таблиця 2.8

Вплив кількості органічної частини в складі комплексних органомінеральних модифікаторів на ступінь гідратації цементу і фазовий склад цементного каменю

№ складу за табл. 2.7	Орг / Мін мас. %	Показник	Значення показника в віці, діб				
			1	3	7	14	28
1	6/94	$\alpha, \%$	44	55	60	61	62
		Ca(OH) ₂ , мг/г	5,7	7,4	8,2	5,5	4,7
		CSH(I), віднос. од.	0,46	0,49	0,63	0,72	0,75
2	10/90	$\alpha, \%$	31	51	62	68	72
		Ca(OH) ₂ , мг/г	4,3	7,0	8,8	5,2	4,5
		CSH(I), віднос. од.	0,61	0,65	0,81	0,90	0,92
3	14/86	$\alpha, \%$	26	47	55	61	64
		Ca(OH) ₂ , мг/г	3,2	5,1	6,0	4,8	4,2
		CSH(I), віднос. од.	0,67	0,72	0,86	0,94	1,00

Примітки:

Орг / Мін – співвідношення органічної та мінеральної частин модифікатора;

α – ступінь гідратації цементу;

Ca(OH)₂ – кількість портландіта;

CSH (I) – відносний вміст низькоосновних гідросилікатів кальцію

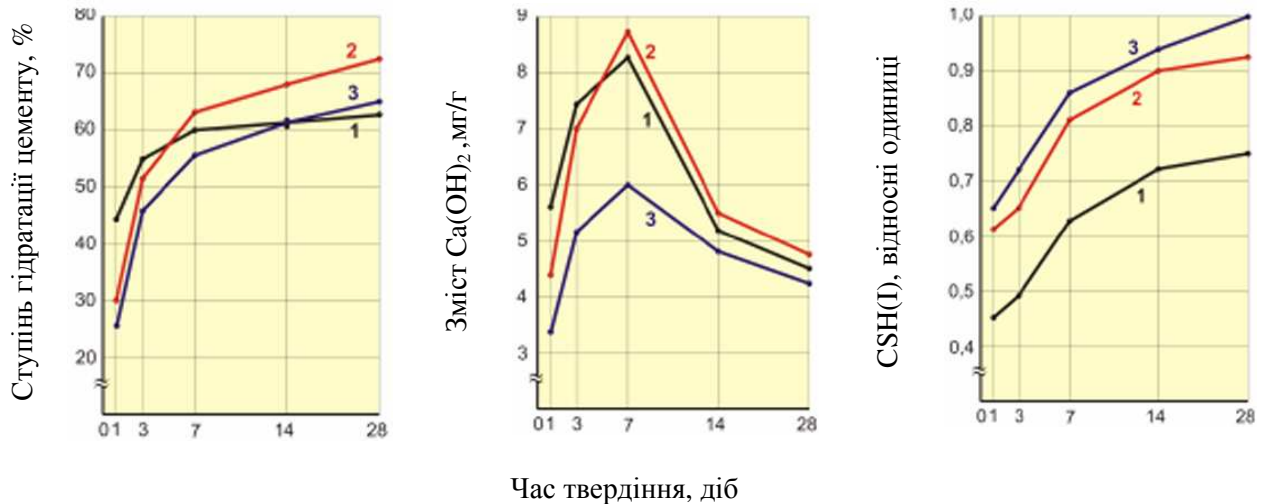


Рис. 2.15. Вплив кількості органічної частини в складі модифікатора на ступінь гідратації і фазовий склад високоміцного цементного каменю: 1, 2, 3 – 6%, 10% і 14% СП С-3 у складі органічної частини МБ

Результати ДТА і РФА зневоднених зразків цементного каменю показують, що підвищена кількість органічної частини (СП С-3) в складі МБ змінює кінетику утворення портландиту (рис. 2.15, б) і збільшує в 1,2...1,3 рази вміст низькоосновних гідросилікатів кальцію CSH (I) (рис. 2.15, в).

Можна припустити, що блокування гідратації аліта підвищеними кількостями суперпластифікатора знижує швидкість появи в рідкій фазі іонів кальцію, що, певною мірою, блокує утворення великих кристалів Ca(OH)₂ і сприяє більш повному зв'язуванню Ca²⁺, що виділяються аморфним діоксидом кремнію частинок мінеральної частини модифікатора.

Результати визначення диференціальної пористості високоміцного цементного каменю з комплексними органомінеральними модифікаторами, що містять в складі органічної частини різну кількість суперпластифікатора, наведені в табл. 2.9 і на рис. 2.16.

Отримані результати показують, що зміна кількості органічної частини модифікатора не призводить до суттєвих змін загальної пористості високоміцного цементного каменю з МБ, яка становить 33,2...34,5%, проте призводить до зміни розподілу пор різного рівня дисперсності.

Таблиця 2.9

Вплив кількості органічної частини в складі комплексних органомінеральних модифікаторів на диференціальну пористість високоміцного цементного каменю

№ складу за табл. 2.7	В(Ц+МБ)	Орг/Мін, мас. %	Пористість цементного каменю, %					
			Гелева, 1×10^{-3} мкм $\leq d < 5 \times 10^{-3}$ мкм	Капілярна			Технологічна, 2×10^1 мкм $\leq d < 2 \times 10^3$ мкм	Загальна, 1×10^{-3} мкм $\leq d < 2 \times 10^3$ мкм
				Субмікрокапіляри, 5×10^{-3} мкм $\leq d < 1 \times 10^{-1}$ мкм	Мікрокапіляри, 1×10^{-1} мкм $\leq d < 2 \times 10^1$ мкм	Всього, 5×10^{-3} мкм $\leq d < 2 \times 10^1$ мкм		
1	0,23	6/94	20,1	5,1	2,9	8,0	5,1	33,2
2		10/90	22,0	4,5	3,1	7,6	4,2	33,8
3		14/86	22,4	6,2	2,4	8,6	3,6	34,6

Примітка: Орг / Мін – співвідношення органічної та мінеральної частин модифікатора

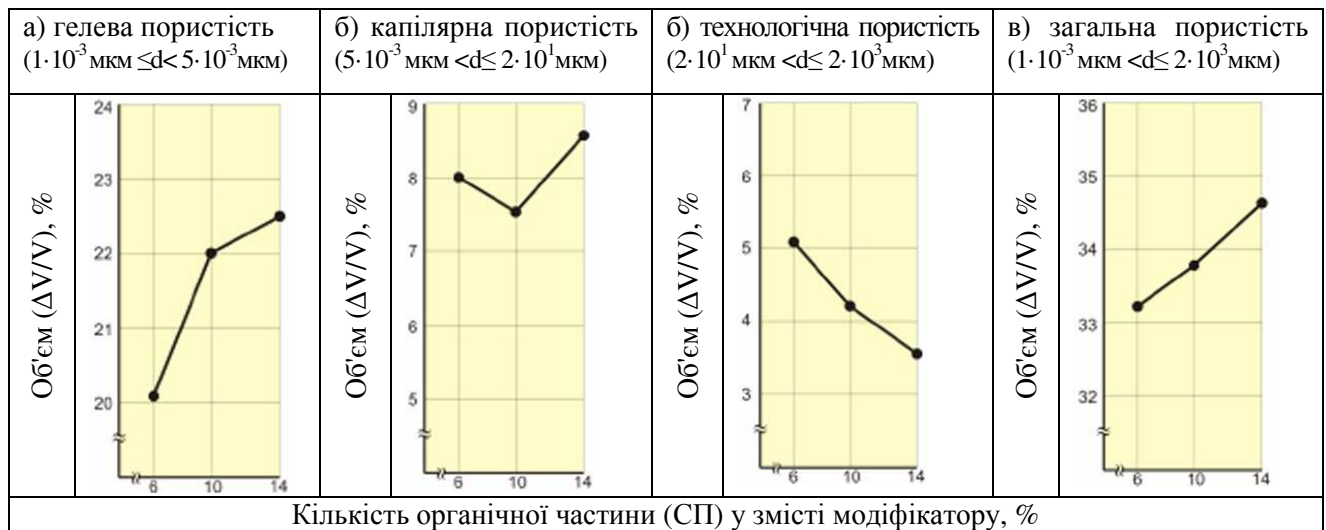


Рис. 2.16. Вплив кількості органічної частини в складі модифікатора на диференціальну пористість високоміцного цементного каменю

Збільшення кількості СП С-3 у складі органічної частини модифікатора з 6 до 14% призводить до підвищення гелевої пористості з 20,1 до 22,4% (рис.

2.16), що, пов'язано з підвищенням ступеня гідратації цементу і збільшенням кількості гелеподібних фаз, що складаються в основному з низькоосновних гідросилікатів кальцію типу CSH (I) (рис. 2.15, а, в).

Капілярна пористість практично не залежить від кількості суперпластифікатора і становить 7,6...8,6%, що можна пояснити однаково значним зниженням вмісту $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у всіх складах цементного каменю (рис. 2.15, б), кристали якого утворюють пори (макрокапілярів) даних розмірів.

Результати оптичної мікроскопії шліфів цементного каменю показали, що максимальна кількість пор лежить в діапазоні 100...200 мкм і має, як правило, сферичну форму, що підтверджує їх технологічне походження. Збільшення кількості СП С-3 з 6 до 14% в складі органічної частини модифікатора призводить до зниження технологічної пористості від 5,1 до 3,6% (рис. 2.16), що пов'язано зі зменшенням в'язкості системи (Ц-МБ-ЗВ-В), більшим ступенем пептизації частинок в'язучої речовини та рівномірним їх розподіленням в об'ємі цементного каменю.

Аналіз даних, отриманих в результаті досліджень структури цементного каменю з різними комплексними органомінеральними модифікаторами, показав, що найбільший вплив зміна кількості органічної частини в складі МБ робить вплив на швидкість гідратації цементу і пов'язаної з нею кінетики процесів формування фазового складу, пористості і міцності цементних систем (рис. 2.17).



Рис. 2.17. Залежність міцності цементного каменю з МБ від ступеня гідратації цементу:

● – МБ6-30; ■ – МБ10-30; ▲ – МБ14-30

Це дає підставу припустити, що використання підвищеної кількості СП у складі органічної частини МБ буде призводити не тільки до збільшення рухливості і зниження в'язкості цементних систем, а й до зменшення швидкості тепловиділення і набору бетоном міцності в ранні терміни, які компенсуються в більш пізньому віці.

Вищевказані закономірності зміни параметрів структури цементного каменю в залежності від кількості органічної частини (суперпластифікатора) в складі комплексних органомінеральних модифікаторів знайшли підтвердженням при дослідженні міцності важкого бетону, а також ступеня ефективності різних модифікаторів.

2.5. Вплив дозування комплексних органомінеральних модифікаторів на основні процеси формування структури цементного каменю

Дослідження впливу дозування МБ на основні процеси формування структури цементного каменю проводилося з використанням комплексного органо-мінерального модифікатора МБ 14-50, який вводився в цементну систему в кількості від 10 до 50% маси цементу.

Співвідношення між ультрадисперсним МК і грубодисперсною ЗВ в мінеральній частині модифікатора дорівнювало 50/50, співвідношення органічної та мінеральної частин в МБ 14-50 було 14/86, а вміст НТФ становив 0,1%.

В якості контрольного, використовувався склад без комплексного органо-мінерального модифікатора, але містив суперпластифікатор С-3 в кількості 3% маси цементу.

В якості в'язучої речовини використовували портландцемент ПЦ І - 500, що відповідає ДСТУ Б В.2.7-46:2010.

Дослідження фазового складу новоутворень, пористості і міцності цементного каменю з МБ 14-50 в кількості 0%, 10%, 20%, 30% і 50% маси цементу і $V / (Ц + МБ) = 0,23$ проводили на зразках розміром 10×10×30 мм і 30×30×30 мм у віці 28 і 210 діб нормального тверднення.

Результати досліджень структури і міцності цементного каменю з різним дозуванням комплексного органомінерального модифікатора МБ 14-50, наведені в табл. 2.10 і 2.11, а також на рис. 2.18

Таблиця 2.10

Вплив дозування комплексного органомінерального модифікатора на фазовий склад і міцність цементного каменю

№ складу	Вік, діб	Дозування МБ, % Ц	Показники			
			α , %	Ca(OH) ₂ , мг/г	CSH(I), віднос. од.	R, МПа
1	28	0	53	8,3	1,0	90,3
2		10	55	6,5	1,3	96,5
3		20	58	4,4	2,2	100,4
4		30	60	4,0	4,9	103,9
5		50	55	3,5	6,0	95,3
6	210	0	63	9,1	1,0	94,1
7		10	59	5,9	1,4	102,2
8		20	64	3,2	2,6	109,3
9		30	67	3,0	6,3	114,6
10		50	66	2,9	8,1	110,2

Примітки: α – ступінь гідратації цементу;

Ca(OH)₂ – кількість портландіта;

CSH (I) – відносний вміст низькоосновних гідросилікатів кальцію;

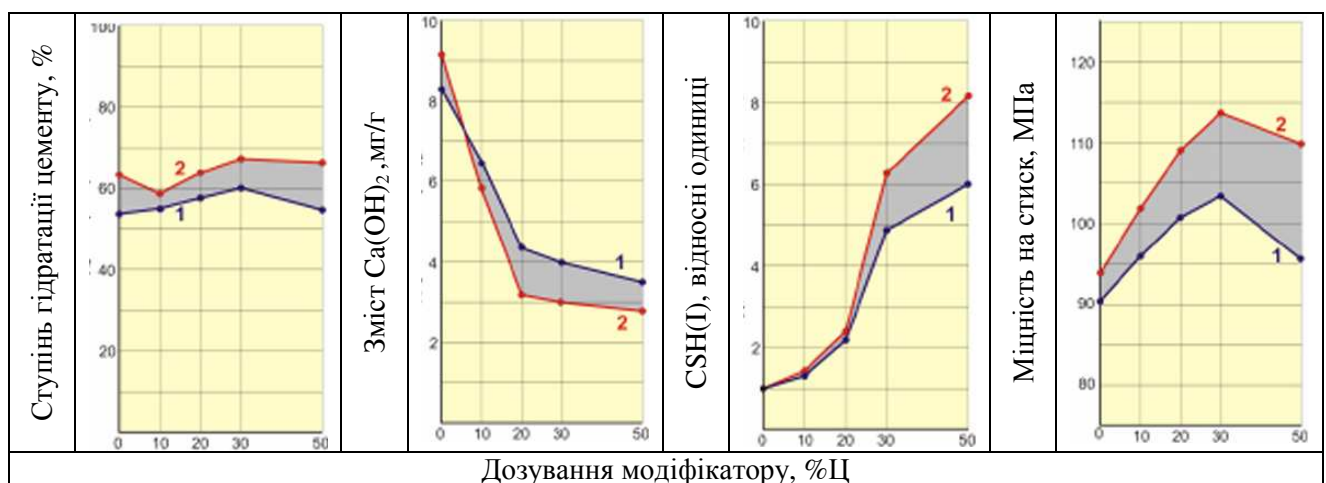


Рис. 2.18. Вплив дозування комплексного органомінерального модифікатора на ступінь гідратації, фазовий склад і міцність цементного каменю: 1 – у віці 28 діб; 2 – у віці 210 діб

Таблиця 2.11

Вплив дозування комплексного органомінерального модифікатора на диференціальну пористість високоміцного цементного каменю

№ складу за табл. 2.10	Вік, діб	Дозування МБ 14-50, % маси цементу	Пористість цементного каменю, %					
			Гелева, пористість 1×10^{-3} мкм $\leq d < 5 \times 10^{-3}$ мкм	Капілярна пористість			Технологічна пористість, 2×10^1 мкм $\leq d < 2 \times 10^3$ мкм	Загальна пористість, 1×10^{-3} мкм $\leq d < 2 \times 10^3$ мкм
				Субмікрокапіляри, 5×10^{-3} мкм $\leq d < 1 \times 10^{-1}$ мкм	Мікрокапіляри, 1×10^{-1} мкм $\leq d < 2 \times 10^1$ мкм	Всього, 5×10^{-3} мкм $\leq d < 2 \times 10^1$ мкм		
1	28	0	16,9	8,2	5,6	13,8	2,7	33,4
2		10	20,7	7,7	2,8	10,5	3,0	34,2
3		20	22,4	5,5	3,1	8,6	3,6	34,6
4		30	24,6	4,7	1,8	6,5	3,6	34,7
5		50	26,1	3,5	1,6	5,1	3,5	34,7
6	210	0	17,5	8,1	4,4	12,5	2,5	32,5
7		10	21,7	7,4	1,6	9,0	2,9	33,6
8		20	23,3	5,5	1,2	6,7	3,6	33,6
9		30	25,0	4,4	1,0	5,4	3,5	33,9
10		50	27,9	2,5	0,6	3,1	3,5	34,5

Введення в цементні системи різних дозувань комплексних органомінеральних модифікаторів в значній мірі змінює як їх фазовий склад, так і диференціальну пористість, що в цілому відповідає результатам попередніх досліджень.

За даними РФА ступінь гідратації цементу в усіх зразках приблизно однакова і становить у віці 28 діб 55...60%, а у віці 210 діб 59...67% (рис. 2.18, а). Збільшення дозування МБ призводить до незначного до 5...8% збільшення ступеня гідратації цементу, що пов'язано з одного боку з інтенсифікацією процесів гідратації за рахунок збільшення до 1,5 раз істинного В / Ц, а з іншого боку їх уповільненням за рахунок збільшення в цементній системі сумарного вмісту суперпластифікатора.

Підвищений вміст в цементній системі СП С-3 і дисперсних МК і ЗВ, що володіють високою пуцолановою активністю, пов'язане зі збільшенням

дозувань МБ, призводить за даними ДТА і РФА до значного і прогресуючого в часі (від 28 до 210 діб) зниження в 2,5...3 рази вмісту $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і збільшення в 6...8 разів кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію типу CSH (I), що сприяє підвищенню міцності цементного каменю (рис. 2.18, б, в, г).

Крім того, зі збільшенням дозування модифікатора від 0% до 50% маси цементу, при незмінних загальній (33...34%) і технологічній (2,5...3,3%) пористості, значно змінюється баланс між гелевими ($1 \times 10^{-3} \text{ мкм} \leq d < 5 \times 10^{-3} \text{ мкм}$) і капілярними ($5 \times 10^{-3} \text{ мкм} \leq d < 2 \times 10^1 \text{ мкм}$) порами (табл. 2.11).

Так в контрольному зразку, без модифікатора об'єми гелевої і капілярної пористості можна порівняти (їх співвідношення знаходиться в діапазоні 1,2...1,4) і складають у віці 28...210 діб 16,9...17,5% і 13,8...12,5%, відповідно.

При збільшенні дозування модифікатора у складі цементного каменю з 10 до 50% у віці 28 діб відбувається поступове збільшення гелевої пористості від 21 до 26% за рахунок зростання об'ємів дисперсних пластинчастих кристалів CSH (I) і зниження капілярної пористості від 10 до 5% за рахунок зменшення вмісту крупних кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При цьому співвідношення між порами цих рівнів дисперсності значно збільшується і становить вже від 2,1 до 5,2. У більш пізньому віці – 210 діб, відбувається зменшення на 1...2% об'єму капілярних і збільшення на 0,4...1,8% гелевих пор, яке пов'язане з процесами триваючої гідратації і утворення гідросилікатів кальцію, кристалізація яких відбувається переважно в поровому просторі цементного каменю, що призводить до підвищення міцності системи (табл. 2.11 і рис. 2.18, г).

Дослідження структури високоміцного цементного каменю виявили різку відміну фазового складу новоутворень і розподілу пор за розмірами в зразках цементного каменю з комплексним органомодифікатором і без нього.

Мікроструктура цементного каменю без комплексного органомодифікатора характеризується дрібною кристалізацією гідратних новоутворень з великими полями портландиту (рис. 2.19), а гідросилікатна фаза, за даними мікрорентгеноспектрального аналізу (табл. 2.12), представлена,

в основному, високоосновними гідросилікатами кальцію типу CSH (II) з співвідношенням $\text{CaO} / \text{SiO}_2 > 1,5$ з великим вмістом мікро- і макропор.

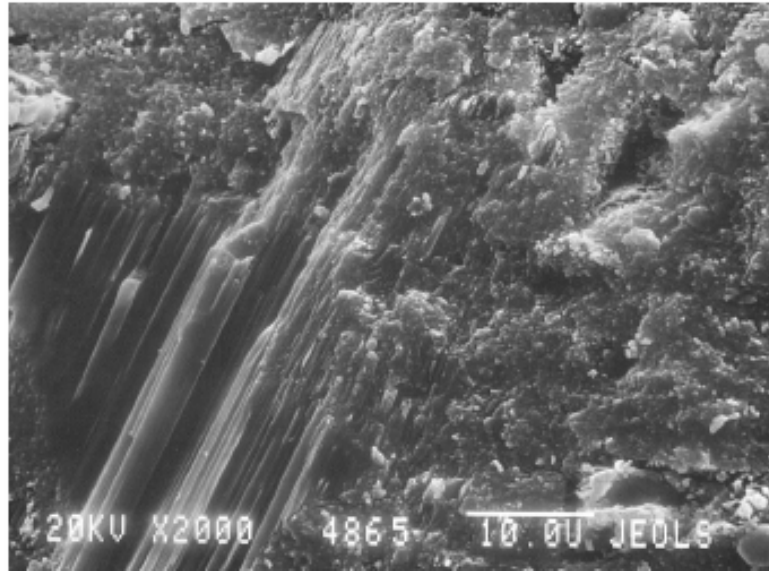


Рис. 2.19. Мікрофотографії характерних ділянок відколу цементного каменю без комплексного органомінерального модифікатора (Ц-СП-В) $\times 2000$

Таблиця 2.12

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу характерних ділянок відколу зразків з модифікатором і без нього

Дозування МБ, %	Вміст оксидів, %									CaO/ SiO ₂
	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	
	50,9	23,8	1,6	13,0	6,7	0,4	0,7	1,6	1,3	2,14
	41,4	36,9	1,4	13,6	2,7	0,6	0,4	2,4	0,6	1,12

Добавка комплексного органомінерального модифікатора змінює характер мікроструктури цементного каменю, яка характеризується практично відсутністю полів портландиту, високою щільністю і великим вмістом гелеподібних фаз (рис. 2.20), що представляють собою, за даними мікрорентгеноспектрального аналізу, низькоосновні гідросилікати кальцію типу CSH (I) з відношенням $\text{CaO} / \text{SiO}_2 < 1,5$ (табл. 2.12).

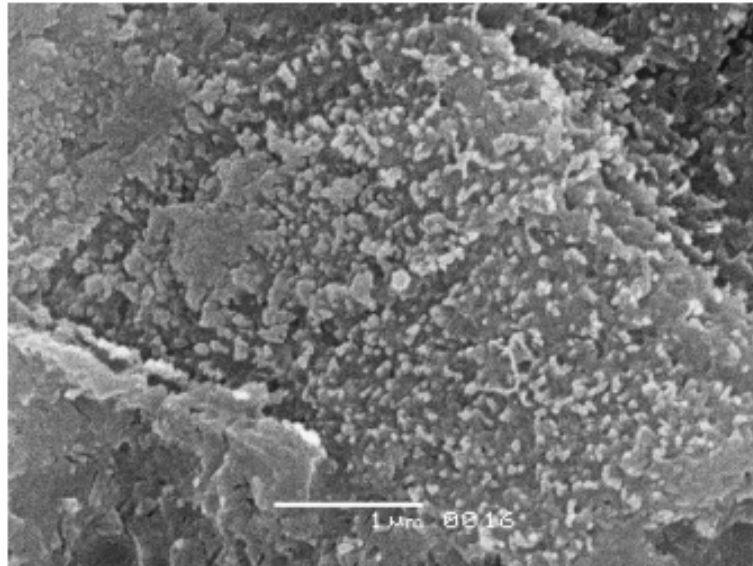


Рис. 2.20. Мікрофотографії характерних ділянок відколу цементного каменю з комплексним органомінеральним модифікатором (Ц-МБ-В) $\times 25000$

Аналіз даних, отриманих в результаті досліджень структури цементного каменю з різною кількістю комплексних органомінеральних модифікаторів, показав, що закономірності зміни процесів гідратації, фазового складу новоутворень і диференціальної пористості, в цілому, відповідають отриманим раніше результатами, з точки зору зміни загального вмісту ультрадисперсного МК і СП в цементній системі, пов'язаних зі збільшенням дозування МБ.

Це дає підставу припустити, що модифікатори з різним співвідношенням мінеральних компонентів (МК / ЗВ) і кількістю органічної частини (СП) мають різні оптимальні дозування, при яких можуть практично однаково впливати на властивості бетону. Дана обставина дозволяє, шляхом вибору складу і кількості комплексного органомінерального модифікатора, фактично проектувати властивості бетонних сумішей (економію цементу, в'язкість, рухливість, збереженість та ін.) і бетону (тепловиділення, кінетику тверднення, проникність, морозостійкість та ін.) в залежності від прийнятої технології зведення конструкцій і умов їх експлуатації.

Вищевказані закономірності зміни параметрів структури цементного каменю в залежності від дозування комплексних органомінеральних

модифікаторів знайшли підтвердження при дослідженні міцності, водонепроникності і морозостійкості важкого бетону.

2.6. Вплив умов тверднення на основні процеси формування структури цементного каменю з комплексними органомінерального модифікаторами

Умови тверднення в значній мірі впливають на процеси гідrataції, структуру і властивості цементних систем, в тому числі з високоактивними пуцолановому мікронаповнювачами і суперпластифікаторами [12, 54...58].

У зв'язку з тим, що витримування бетону при підвищеному тиску (автоклавна обробка) можливо тільки в спеціальних апаратах для невеликих штучних елементів і виробів, то розглядалися зміни фазового складу новоутворень і диференціальної пористості цементних систем з комплексним органо-мінерального модифікатором у віці 28 діб в залежності від трьох температурних режимів тверднення:

НУ – в нормальних умовах при температурі $20\pm 2^{\circ}\text{C}$, відносної вологості $95\pm 5\%$;

ТВО – після обробки їх по режиму 6 + 3 + 6 + 3 години при температурі ізотермічної витримки 80°C з подальшим твердненням в нормальних умовах;

ТО – з попередньою витримкою протягом 1 доби і подальшої теплової обробкою протягом 6 годин при температурі 200°C з подальшим твердненням в нормальних умовах.

Дослідження впливу температурних режимів тверднення на основні процеси формування структури цементного каменю проводилося з використанням комплексного органомінерального модифікатора МБ 10-0, який вводився в цементну систему в кількості 20% маси цементу. Співвідношення між органічною та мінеральною частиною, що складається з ультрадисперсного мікрокремнезему, в МБ 10-0 дорівнювало 10/90, а вміст НТФ становило 0,1%.

В якості в'язучої речовини використовували портландцемент ПЦ І - 500, що відповідає ДСТУ Б В.2.7-46:2010. У якості дрібного заповнювача – пісок з

$M_{кр} = 2,2$, що відповідає ДСТУ Б В.2.7-32-95 «Пісок щільний природний для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умови».

Результати досліджень фазового складу новоутворень високоміцного цементного каменю з комплексним органомінеральним модифікатором МБ 10-0 при дозуванні 20% маси цементу і водотвердим відношенням $V / (Ц + МБ) = 0,14$ представлені на рис. 2.21 та 2.22 а, б.

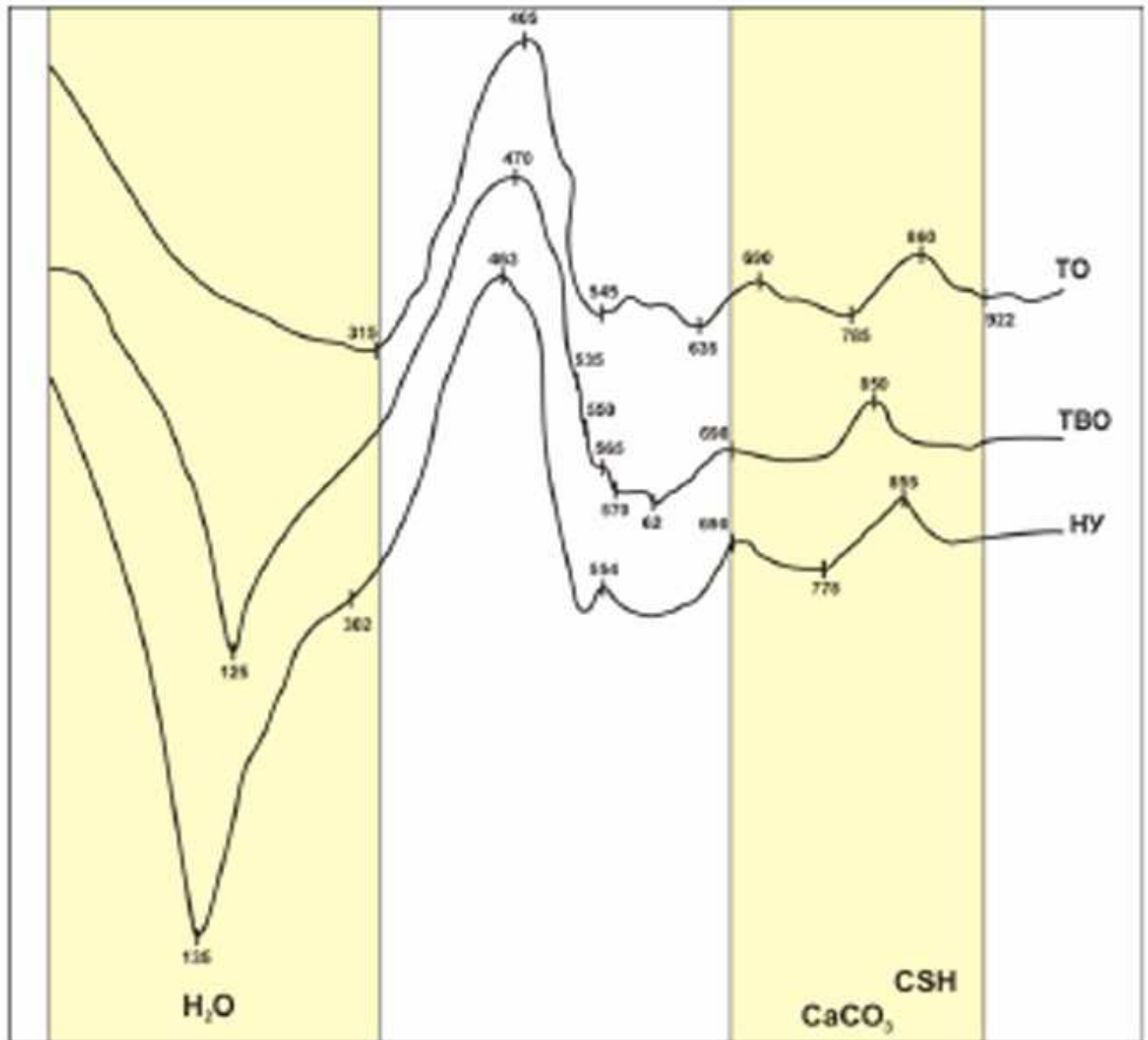
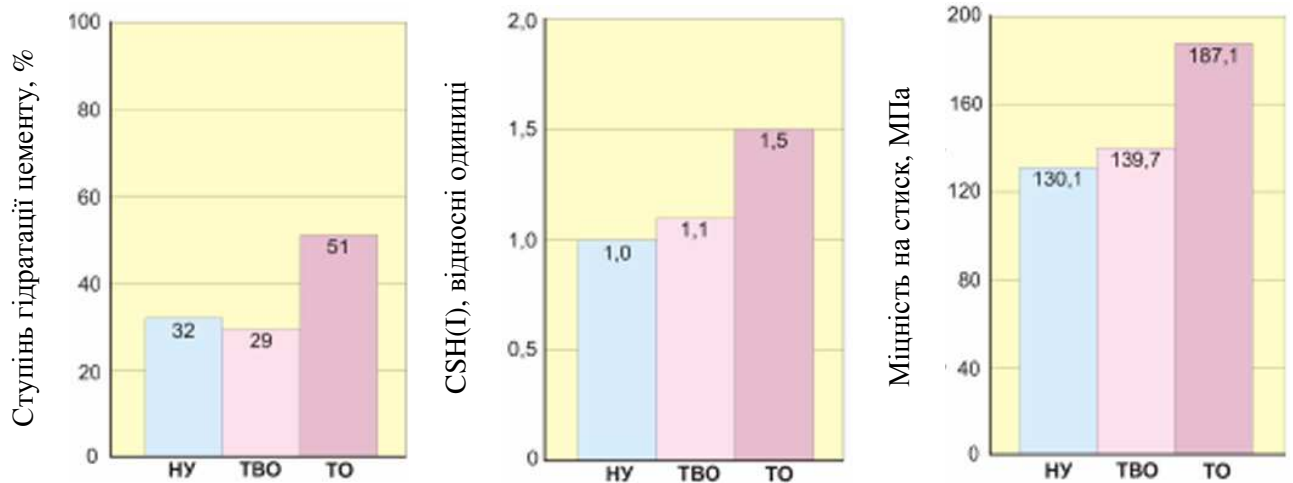


Рис. 2.21. Термограми зразків цементного каменю з комплексним органомінеральним модифікатором при різних температурних режимах тверднення: МБ 10-0 = 20% маси цементу, $V / (Ц + МБ) = 0,14$



Температурний режим твердіння

Рис. 2.22. Вплив температурного режиму тверднення на ступінь гідратації, фазовий склад і міцність цементних систем з комплексним органомінеральним модифікатором: МБ 10-0 = 20% маси цементу, $V / (Ц + МБ) = 0,14$

Міцність і розподіл пор за розмірами дрібнозернистого бетону однакового складу: $Ц = 1300 \text{ кг/м}^3$, $МБ = 260 \text{ кг/м}^3$, $П = 520 \text{ кг/м}^3$, $V = 218 \text{ л/м}^3$ в залежності від температурного режиму тверднення наведені на рис. 2.22, в та 2.23.

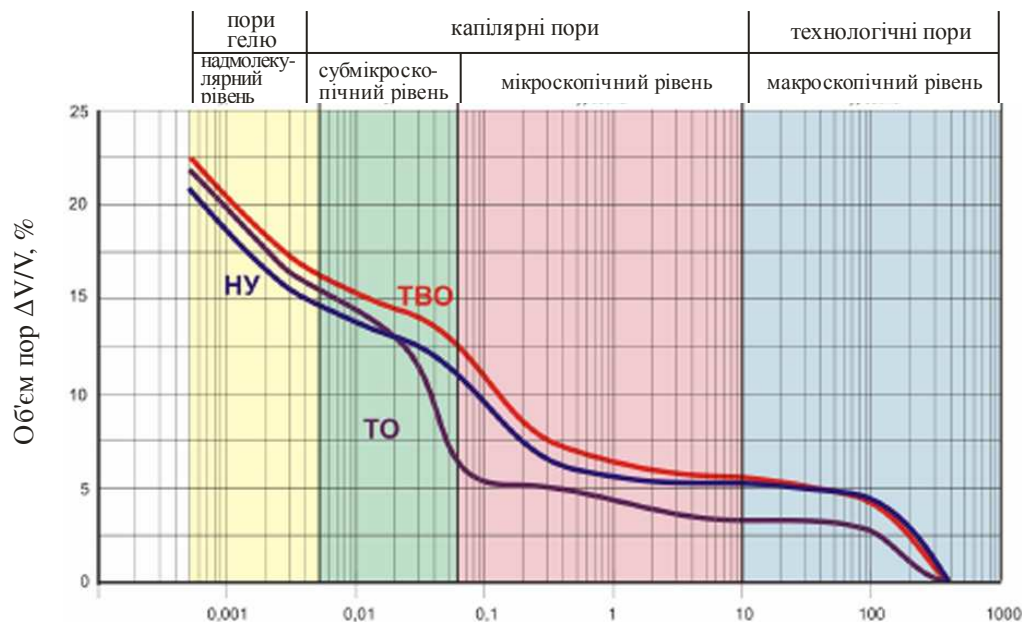


Рис. 2.23. Диференціальна пористість високоміцного дрібнозернистого бетону з комплексним органомінеральним модифікатором при різних температурних режимах тверднення: МБ10-0 = 20% масі цементу, $V / (Ц + МБ) = 0,14$

Аналіз результатів РФА і ДТА показав, присутність фаз C_3S і C_2S , що не прореагували, практично повна відсутність портландиту і наявність ізотермічного ефекту кристалізації волостаніту (CS) при температурі 855...860°C (рис. 2.21) як в зразках нормального тверднення і ТВО, так і в зразку, підданому тепловій обробці.

В цілому можна відзначити, що в цементній системі підданій ТВО, спостерігаються ті ж закономірності формування фазового складу і порової структури, як і при нормальному твердненні. При практично незмінному ступеню гідратації цементу 29...32% ТВО сприяє незначному на 10% росту вмісту низькоосновних гідросилікатів кальцію (рис. 2.22, б), внаслідок зростання реакційної здатності МК при підвищенні температури [58], і збільшення капілярної пористості на мікрорівні (рис. 2.23) за рахунок прискореного виділення Ca^{2+} , що в присутності МК, обумовлює збільшення кількості утворення і розмірів високоосновних гідросилікатів кальцію типу CSH (II), особливо в початковий період [57]. Дані зміни структури цементного каменю відповідають міцності дрібнозернистого бетону, яка в віці 28 діб становить 130,1 МПа при НУ і 139,7 МПа при ТВО (рис. 2.22, в).

Теплова обробка значно змінює характер структури цементного каменю з комплексним органомінеральним модифікатором.

Процес зневоднення затверділого цементного каменю, що відбувається при підвищеній до 200°C температурі, призводить до перекристалізації еtringіту з утвореннями безводного браунмелериту та гіпсу, а також до ущільнення та кристалізації утворюваного гелю CSH, що підтверджується відсутністю характерного ендотермічного ефекту при 135°C (рис. 2.21) та зниження втрат маси після ДТА з 9,9 до 6,3%.

Комплексне дослідження процесів гідратації та фазового складу методами ДТА та РФА показало, що в зразку, підданому тепловій обробці, підвищується ступень гідратації цементу з 32 до 51%, а відносна кількість низькоосновних гідросилікатів кальцію типу CSH (I), визначена за інтенсивністю дифракційної аналітичної лінії волостаніту (α -CS) з $d = 3,2318 \text{ \AA}$, збільшується на 50% в порівнянні зі зразками що, тверднули в нормальних умовах.

Узагальнюючі дані, наведені на рис. 2.23, показують, що тепла обробка практично не змінює загальну та гелеву пористість, але призводить до суттєвого на 40% зниження кількості технологічних пор та збільшенню об'єму

мікрокапілярів, особливо на субмікроскопічному рівні дисперсності. Дані зміни порової структури, пов'язані з тим, що при ТО затверділого цементного каменю подальші процеси гідратації відбуваються, в основному, в рідкій фазі порового простору, насиченого іонами кальцію, в якому при підвищеній до 200°C температурі збільшується внутрішній тиск та кристалізуються гідросилікати кальцію. Ці процеси викликають додаткову кольматацию порового простору та послідовний перерозподіл пор різного рівня дисперсності за розмірами.

При цьому, природно, відбувається ущільнення, а, отже, й зміцнення цементного каменю, які дозволяють підвищити на 42% міцність дрібнозернистого бетону та довести її до 187,1 МПа (рис. 2.22, в).

Ущільнення цементних систем з комплексним органомінеральним модифікатором та низьким водовмістом під дією підвищеної до 200°C температури, підтверджуються даними СЕМ. На мікрофотографіях характерних ділянок відколу цементного каменю підданого ТО, має місце наявність дрібніших та щільно упакованих зерен С3S, не прореагував, простір між якими заповнюють гідросилікати кальцію, що формують щільну структуру цементного каменю з високими показниками міцності (рис. 2.24).

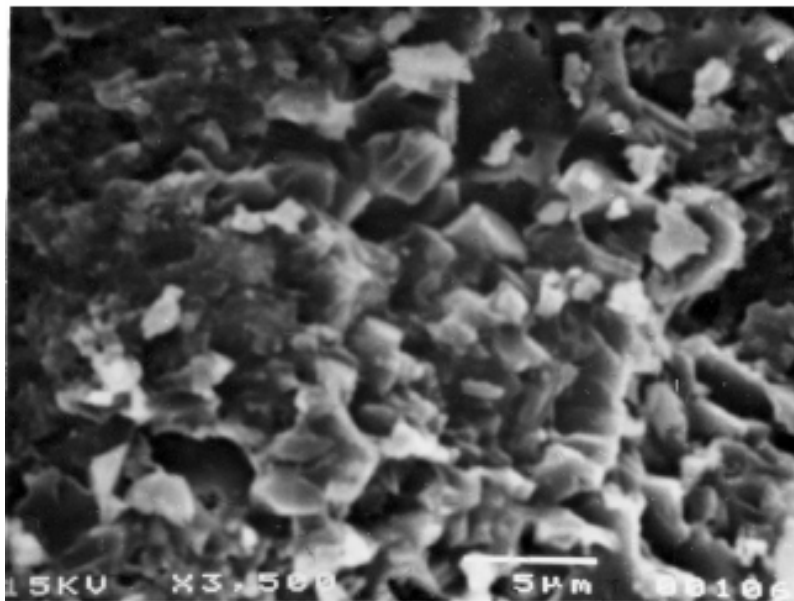


Рис. 2.24. Мікрофотографія характерної ділянки відколу цементного каменю з комплексним органомінеральним модифікатором, підвернутим тепловій обробці при температурі 200°C: МБ 10-01 = 20% маси цементу, В / (Ц + МБ) = 0,14 (×3500)

Вищевказані закономірності зміни параметрів структури цементного каменю з комплексним органомінеральним модифікатором, узгоджуються з

поясненням причин підвищення міцності звичайних цементних систем, підданих тепловій обробці при підвищеній до 200°C температурі, наведеним в роботах [59...61].

Висновки по розділу 2

1. Виявлено послідовність і взаємозв'язок основних процесів в механізмі дії комплексних органомінеральних модифікаторів в цементних системах з урахуванням синергічного ефекту компонентів, що входять до його складу.

2. Синергетичний ефект (збільшення ефективності) окремих органічних (СП і НТФ) і мінеральних (МК і ЗВ) компонентів, з'єднаних в одному продукті – комплексному органо-мінеральному модифікаторі пов'язано з тим, що агрегатний стан МБ, кількісний склад і механізми дії матеріалів, що входять в нього, доповнюючи один одного, створюють умови для зміни мікро- і наноструктури цементного каменю і за допомогою цього дозволяють направлено формувати властивості цементних систем.

3. Відпускна форма, склад і дозування МБ дозволяють поступово і в заданій кількості збільшувати в системі Ц-МБ-В вміст СП і пуцолановоактивних матеріалів різного рівня дисперсності (МК і ЗВ), що призводить до зменшення водовмісту та створення обмежених умов тверднення та що сприяє обмеженню росту кристалів новоутворень, а також дає можливість керувати швидкістю процесів гідратації, тобто виділення Ca^{2+} та їх зв'язування кремнікисневими аніонами цементу, МК і ЗВ з переважаючим утворенням низькоосновних гідросилікатів кальцію.

4. Визначено граничне співвідношення (50/50) між високоактивним ультрадисперсним (МК) і менш активним грубодисперсним (ЗВ) матеріалами в складі мінеральної частини комплексного модифікатора, при якому в об'ємі новоутворень формується оптимальний баланс між гідросилікатами кальцію різної основності CSH (I) і CSH (II), а також порами різного ступеня дисперсності, що в кінцевому підсумку призводить до якісних змін в структурі високоміцних цементних систем. Заміна до 50% дефіцитного мікрокремнезему

на більш доступну золу-виносу несуттєво позначається на ефективності органомінеральної композиції і в той же час дозволяє розширити сировинну базу виробництва високоефективних модифікаторів, зменшуючи при цьому їх вартість.

5. Зміна кількості органічної частини в складі МБ надає найбільший вплив на швидкість гідратації цементу і пов'язану з нею кінетику процесів формування фазового складу, пористості і міцності цементних систем.

6. Управління процесами, що відбуваються в цементних системах за рахунок використання комплексного органомінерального модифікатора і різних умов тверднення, дозволяє цілеспрямовано змінювати фазовий склад цементного каменю – зменшити розміри і кількість найбільш слабких і схильних до корозійних впливів кристалів портландіту, збільшити щільність і міцність основної маси новоутворень гідросилікатів кальцію і створити умови для самоорганізації нанооб'єктів – плівкової форми гелю CSH (I), що призводить до збільшення міцності цементних систем.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ СКЛАДУ КОМПЛЕКСНИХ ОРГАНОМІНЕРАЛЬНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ БЕТОННИХ СУМІШЕЙ ТА БЕТОНІВ

Комплексні органомінеральні модифікатори завдяки своїй відпускнуї формі і синергічного ефекту окремих органічних і мінеральних компонентів, що входять до їх складу, дозволяє в оптимальному ступені поєднувати «фізичні» і «хімічні» фактори в механізмі дії, надають особливий вплив на фазовий склад, порову структуру і деформаційні властивості цементного каменю. Ступінь впливу залежить як від складу (співвідношення МК / ЗВ в мінеральній частині та кількості СП в органічній частині) і дозування комплексних органомінеральних модифікаторів, так і умов тверднення цементних систем. У зв'язку з цим в бетонних сумішах і бетонах з комплексними органомінеральними модифікаторами природно очікувати особливі, які значно перевищують раніше існуючі, технологічні та технічні ефекти і властивості.

Дослідження властивостей бетонних сумішей і бетонів здійснювалося з урахуванням концепції бетонів з високими експлуатаційними властивостями, яка полягає у наступному [22, 62]:

– доступна технологія виробництва високорухливих і самоущільнюваних бетонних сумішей і бетонів з широким діапазоном властивостей, заснована на використанні виробничої бази, що склалася, традиційних матеріалів і добавок модифікаторів;

– задані фізико-технічні характеристики бетонів – висока міцність, низька проникність для води і газів, низькі екзотермії, усадка і повзучість, підвищені корозійна стійкість і довговічність, тобто властивості, поєднання яких або переважання одної з яких забезпечує високу надійність конструкцій в залежності від конкретних умов експлуатації.

Такий підхід цілком обґрунтований. З одного боку бетон повинен зберігати всі переваги, які зробили його основним конструкційним матеріалом будівництва, тобто виготовлятися, головним чином, з місцевих ресурсів в безпосередній близькості від будмайданчиків з невеликими затратами, як при виробництві сумішей, так і при бетонуванні конструкцій. З іншого боку, він повинен володіти достатнім потенціалом, щоб сприймати без «вторинного» захисту підвищені фізико-механічні навантаження при експлуатації конструкцій в різних, в тому числі сильно-агресивних середовищах.

Метою досліджень на даному етапі робіт було вивчення й установлення закономірностей впливу комплексних органомінеральних модифікаторів на властивості бетонних сумішей та бетонів.

Для виявлення закономірностей формування основних властивостей цементних систем з комплексними органомінеральними модифікаторами досліджено вплив співвідношення ультра- і грубодисперсних матеріалів (МК/ЗВ) в складі мінеральної частини і кількості органічної частини (СП) в складі модифікатора на водовміст, рухливість, повітрозалучення, водовідділення та розшаровуваність бетонних сумішей, а також міцність, водонепроникність і морозостійкість бетонів.

Дослідження властивостей бетонних сумішей і бетонів проводили по стандартизованими методикам ДСТУ Б В.2.7-114-2002 (ГОСТ 10181-2000) «Суміші бетонні. Методи випробувань», ДСТУ Б В.2.7-187:2009 «Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск», ДСТУ Б В.2.7-214:2009 «Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення міцності по контрольних зразках», ДСТУ Б В.2.7-43-96 «Бетони важкі. Технічні умови» а і ДСТУ Б В.2.7-49-96 (ГОСТ 10060.2-95) «Бетони. Прискорені методи визначення морозостійкості при багаторазовому заморожуванні та відтаванні».

3.1. Вплив кількості органічної частини в складі комплексних органомінеральних модифікаторів на основні властивості бетонних сумішей і бетонів

Основним компонентом органічної частини комплексних модифікаторів є суперпластифікатор, основний ефект механізму дії, якого спрямований на збільшення рухливості бетонних сумішей при постійних водовмісті і міцності бетону або зниження водопотребности і відповідно підвищення міцності бетону при постійній рухливості сумішей. Тому вплив кількості органічної частини (СП С-3) в складі комплексних органомінеральних модифікаторів, що містять постійний склад мінеральної частини (МК / ЗВ) оцінювали за основними властивостями сумішей – рухливості і водопотреби, а також кінетики тверднення та міцності дрібнозернистого бетону складу Ц: МБ: П = 0,9: 0,1: 3 в порівнянні з контрольним стандартним складом – Ц: П = 1: 3 без модифікатора.

Використовувалися: портландцемент марок ПЦ І - 500 і ПЦ І - 500 - Н, що відповідають ДСТУ Б В.2.7-46:2010; поліфракційний кварцовий пісок, що відповідає ДСТУ Б В.2.7-189:2009 «Будівельні матеріали. Пісок стандартний для випробувань цементів. Технічні умови»; комплексні органомінеральні модифікатори з різним складом мінеральної частини (співвідношення МК / ЗВ становило 100/0, 70/30, 50/50, 25/75 і 10/90) вміст суперпластифікатора в кожному з яких, знаходився в діапазоні від 2 до 14%, а вміст НТФ становив 0,1%.

Рухливість оцінювалася за розпливом конуса (РК) сумішей за ДСТУ Б В.2.7-187:2009 «Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності при згині і стиску» з постійним водовмістом, а водопотребу за витратою води в сумішах з постійною рухливістю (РК = 115...117 мм). Міцність дрібнозернистих бетонів визначалася за ДСТУ Б В.2.7-214:2009 «Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення міцності за контрольними зразками» випробуванням контрольних зразків-кубів розмірами 100×100×100 мм, що тверднули в нормальних умовах.

Результати дослідження впливу кількості органічної частини в складі комплексних органомінеральних модифікаторів на рухливість і водопотребу сумішей, а також міцність дрібнозернистого бетону наведені в табл. 3.1 і на рис. 3.1.

Таблиця 3.1

Вплив кількості суперпластифікатора С-3 у складі комплексних органомінеральних модифікаторів на властивості бетонних сумішей і міцність дрібнозернистого бетону

Співвідношення МК/ЗВ у складі мінеральної частини МБ, %	Кількість СП С-3 у складі МБ, мас. %	При постійному водовмісті В/(Ц+МБ) = constant*		При постійній рухливості РК = 115...117 мм	
		РК, мм	R, МПа	В/(Ц+МБ)	R, МПа
Контрольний	0	115/117	66,9/68,3	0,348/0,363	66,9/68,3
100/0	2	125/126	74,3/76,0	0,331/0,350	81,0/82,8
	6	155/160	79,0/80,6	0,300/0,315	88,3/88,8
	10	205/210	80,3/82,2	0,260/0,271	91,0/92,2
	14	242/245	78,3/80,0	0,233/0,240	93,7/96,3
70/30	2	125/125	74,1/76,0	0,330/0,351	81,0/83,0
	6	154/155	79,4/81,0	0,296/0,310	88,1/89,0
	10	207/210	79,7/82,7	0,258/0,270	92,0/92,7
	14	240/248	77,8/79,6	0,232/0,242	95,1/97,0
50/50	2	124/126	73,5/75,7	0,327/0,350	78,9/79,2
	6	156/161	77,3/80,0	0,296/0,308	85,0/85,4
	10	210/211	79,6/81,5	0,255/0,268	87,0/89,5
	14	245/245	77,0/78,3	0,230/0,240	89,6/90,2
25/75	2	117/120	71,6/72,7	0,335/0,350	74,3/75,1
	6	150/154	77,2/78,3	0,303/0,316	81,0/82,0
	10	195/200	77,0/80,1	0,268/0,280	83,2/86,0
	14	228/235	73,4/75,0	0,243/0,256	85,6/86,7
10/90	2	116/118	69,6/71,7	0,334/0,350	71,6/73,8
	6	140/146	73,5/75,1	0,306/0,320	75,5/77,5
	10	185/190	74,3/75,5	0,275/0,288	78,8/81,3
	14	218/223	71,6/74,0	0,258/0,270	81,0/82,0

Примітки

Перед рисою показники для портландцементу ПЦ І - 500 - Н, після риси для ПЦ І - 500;

РК – розплив конуса дрібнозернистих бетонних сумішей за ДСТУ Б В.2.7-187:2009;

R - міцність дрібнозернистого бетону на стиск у віці 28 діб нормального тверднення;

В / (Ц + МБ) * становило 0,348 для ПЦ І - 500 - Н і 0,363 для ПЦ І - 500.

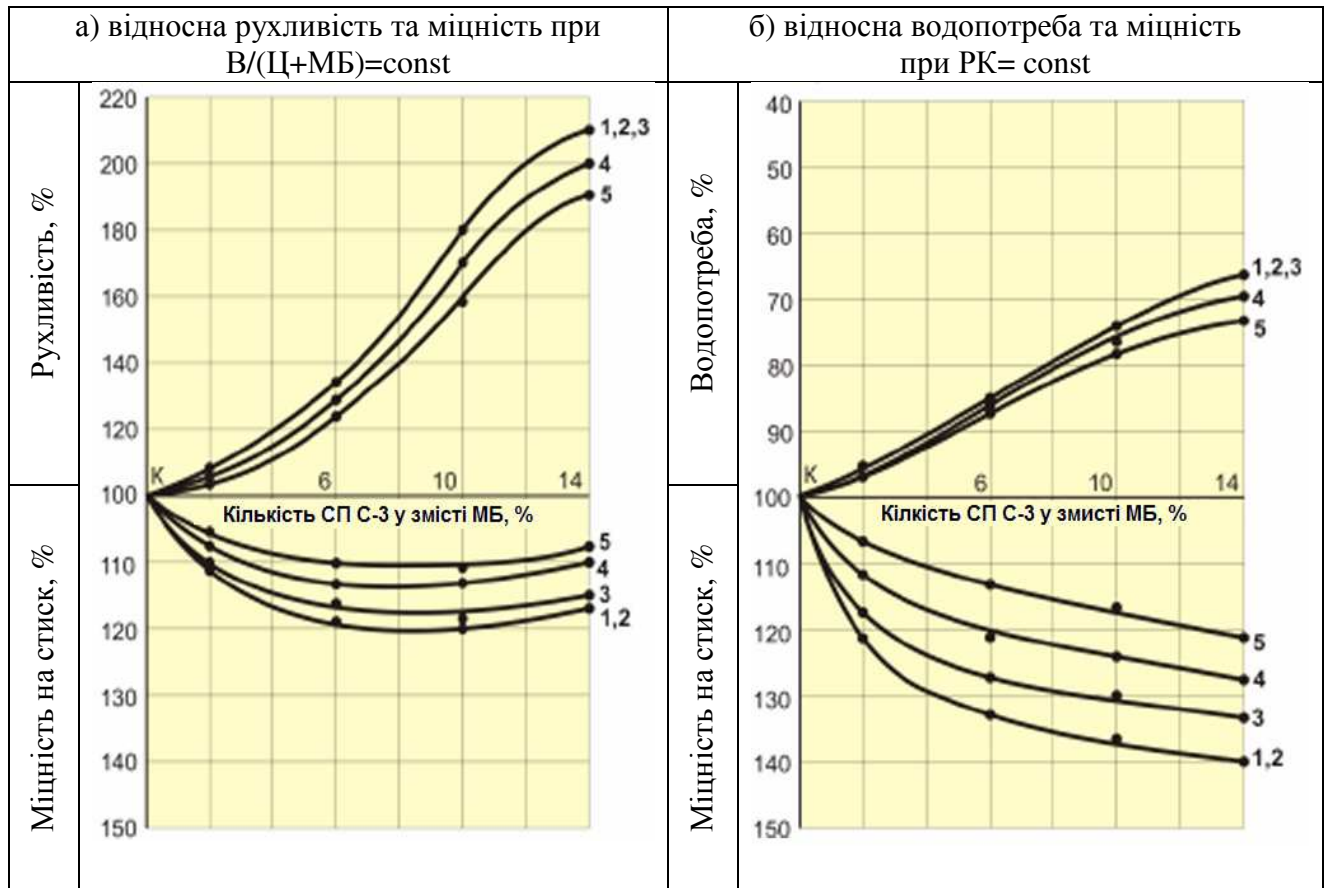


Рис. 3.1. Вплив кількості суперпластифікатора С-3 у складі МБ на властивості бетонних сумішей та міцність дрібнозернистого бетону: 1, 2, 3, 4, 5 – співвідношення МК / ЗВ в складі мінеральної частини модифікатора відповідно 100/0, 70/30, 50/50, 25/75 і 10/90 масових відсотків; К – контрольний склад без модифікатора

З наведених даних видно, що зі збільшенням кількості органічної частини (СП С-3) в складі МБ підвищується рухливість і знижується водопотреба бетонних сумішей практично незалежно від марки цементу і складу мінеральної частини модифікатора. Так, збільшення кількості СП С-3 з 2 до 14% в складі модифікатора призводить:

– при постійному водовмісті до збільшення рухливості бетонних сумішей більш ніж в 2 рази і підвищення міцності дрібнозернистого бетону постійного складу від 10% до 20%. При цьому в залежності від складу мінеральної частини МБ (МК / ЗВ) максимальний приріст міцності спостерігається при вмісті СП С-3 в кількості 6...10% маси МБ (рис. 3.1, а);

– при постійній рухливості до зниження на 30% водопотреби бетонних сумішей і підвищення від 21% до 41% міцності дрібнозернистого бетону в залежності від складу мінеральної частини модифікатора (рис. 3.1, б). При цьому зростання міцності бетону спостерігається зі збільшенням кількості СП С-3 і відповідно зниженням водовмісту і $V / (Ц + МБ)$ (рис. 3.2).

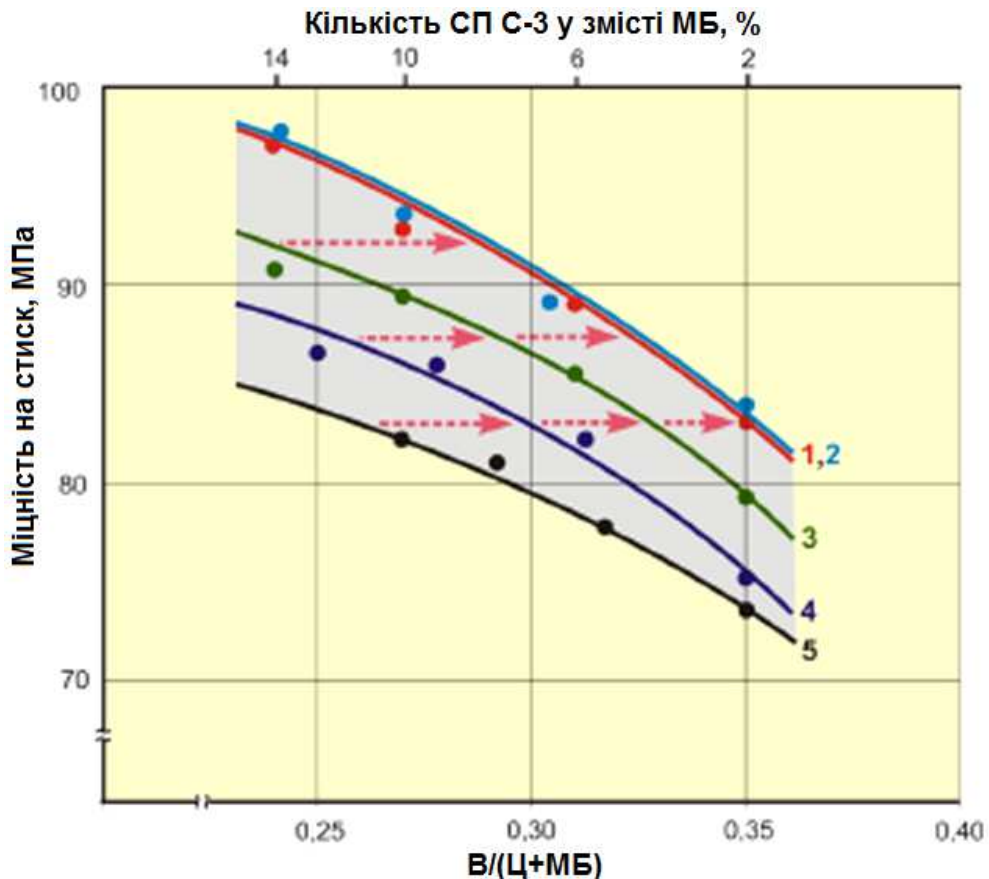


Рис. 3.2. Вплив водоредукуючого ефекту суперпластифікатора С-3 на $V / (Ц + МБ)$ і міцність дрібнозернистого бетону з МБ: 1, 2, 3, 4, 5 – співвідношення МК / ЗВ в складі мінеральної частини модифікатора відповідно 100/0, 70/30, 50/50, 25/75 і 10/90 масових відсотків

При постійній рухливості бетонних сумішей, використання підвищених кількостей суперпластифікатора в органічній частині модифікатора дозволяє за рахунок потужного водоредукуючого ефекту і зниження $V / (Ц + МБ)$ компенсувати зниження активності мінеральної частини з великим 75...90% вмістом золи-виносу та отримувати високі характеристики міцності бетонів (рис. 3.2).

Разом з тим, збільшення кількості органічної частини (СП С-3) в складі МБ змінює кінетику тверднення бетону. На рис. 3.3 представлена кінетика тверднення дрібнозернистого бетону на портландцементі марки ПЦ І - 500 складу Ц: МБ: П = 0,9: 0,1: 3,0 з комплексним органомінеральним модифікатором, що має постійний склад мінеральної частини (МК / ЗВ = 70/30) і різну кількість органічної частини (від 2 до 14% СП С-3) в порівнянні з контрольним стандартним складом – Ц: П = 1: 3 без добавок.

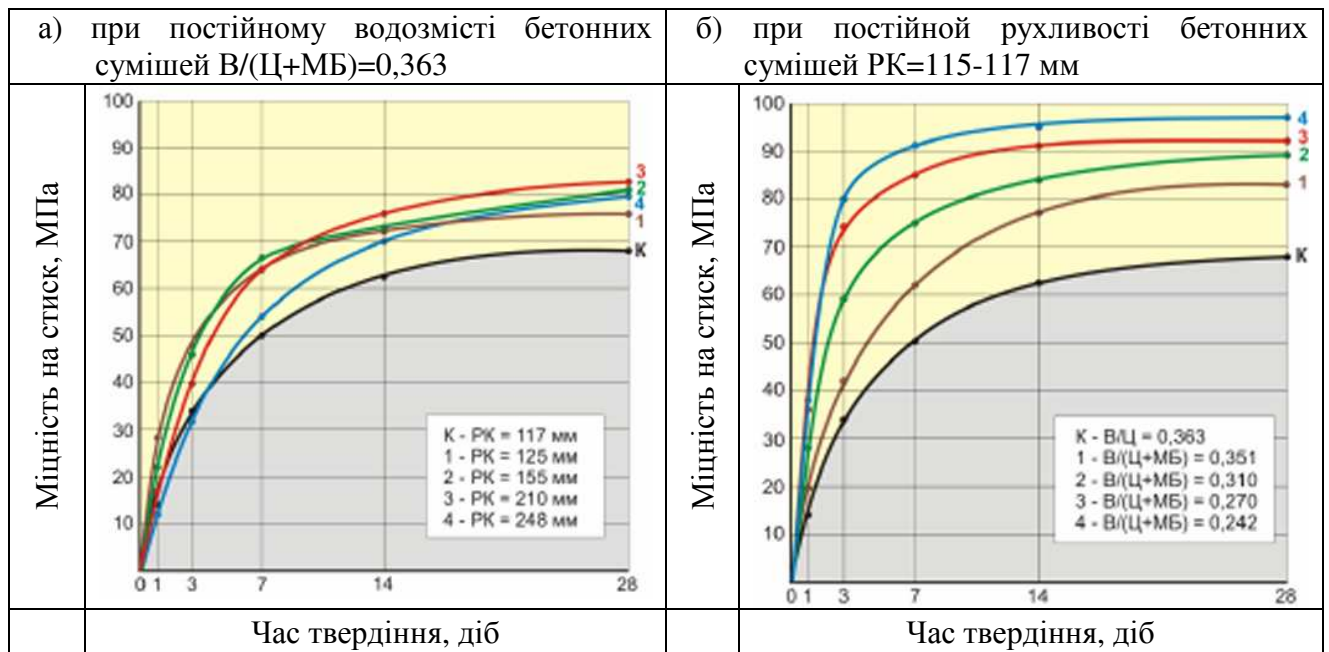


Рис. 3.3. Вплив кількості суперпластифікатора С-3 у складі МБ на кінетику тверднення дрібнозернистого бетону: 1, 2, 3, 4 – кількість СП С-3 у складі органічної частини модифікатора відповідно 2, 6, 10 і 14 масових відсотків; К – контрольний склад без добавок

При постійному водовмісті ($V / (Ц + МБ) = 0,363$) збільшення кількості СП С-3 у складі модифікатора від 2 до 14%, крім збільшення рухливості бетонних сумішей від 125 до 248 мм, призводить до первісного уповільнення кінетики тверднення бетону в віці 1...3 діб. Надалі відбувається інтенсифікації кінетики тверднення і в віці 28 діб спостерігається зростання на 5...8% міцності бетону з 76,0 МПа до 82,7 МПа (рис. 3.3, а).

Вищевказані закономірності зміни кінетики тверднення бетонів з комплексними органомінеральними модифікаторами, пов'язані з впливом

підвищеної кількості суперпластифікатора на ступінь гідратації цементу і відповідають результатам досліджень параметрів структури цементних систем в залежності від кількості органічної частини (СП С-3) в складі МБ.

Зворотна картина спостерігається при твердненні бетонних сумішей з однаковою рухливістю (при використанні водоредукуючого ефекту суперпластифікатора). Збільшення кількості СП С-3 у складі модифікатора від 2 до 14% призводить до зниження $V / (Ц + МБ)$ від 0,351 до 0,242 і відповідно до інтенсифікацією кінетики тверднення бетону в ранні терміни. При цьому міцність бетонів з МБ, що містять у складі органічної частини від 6 до 14% СП С-3, може складати у віці: 1 діб 30...40% (28,0...38,0 МПа), 3 доби 65...80% (59,2...80,0 МПа) і 7 діб 85...95% (75,1...91,8 МПа) від міцності бетону в віці 28 діб. Надалі спостерігається повільне зростання і вирівнювання міцності бетону, яка у віці 28 діб у міру збільшення кількості СП С-3 в складі МБ підвищується на 7...12% і знаходиться в діапазоні від 83,0 МПа до 97,0 МПа (рис. 3.3, б).

Отримані результати показують, що поєднання СП С-3 з мінеральними компонентами (МК і ЗВ) в єдиному продукті – комплексному органомінеральному модифікаторі, призводить до збільшення ефективності суперпластифікаторів, так як крім зростання основних ефектів дії, пов'язаних з пластифікацією або водоредукуванням сумішей дозволяє додатково отримувати значний ефект підвищення міцності бетону.

3.2. Вплив співвідношення ультрадисперсних і грубодисперсних матеріалів в складі мінеральної частини комплексних органомінеральних модифікаторів на основні властивості бетонних сумішей та бетонів

Дослідження впливу співвідношення ультра- і грубодисперсних матеріалів в складі мінеральної частини МБ на основні властивості дрібнозернистих і важких бетонних сумішей і бетонів проводилося на п'яти видах комплексних органомінеральних модифікаторів: МБ 10-0, МБ 10-30, МБ 10-50, МБ 10-75 і МБ 10-90.

Співвідношення між мінеральною і органічною частинами обраних зразків модифікаторів було однаковим і дорівнювало 90/10, а вміст НТФ становив 0,1%. При цьому, склад їх мінеральної частини був різним: в МБ 10-0 вона складалася лише з ультрадисперсного МК (100%), в МБ 10-30, МБ 10-50, МБ 10-75 і МБ 10-90 – з суміші ультрадисперсного МК і грубодисперсної ЗВ в співвідношеннях 70/30, 50/50, 25/75 і 10/90, відповідно.

Дослідження впливу співвідношення ультра- і грубодисперсних матеріалів в складі мінеральної частини комплексних органомінеральних модифікаторів на рухливість і водопотребу бетонних сумішей проводили на дрібнозернистих сумішах складу Ц: МБ: П = 0,9: 0,1: 3.

Результати досліджень наведені в табл. 3.1 і на рис. 3.4.

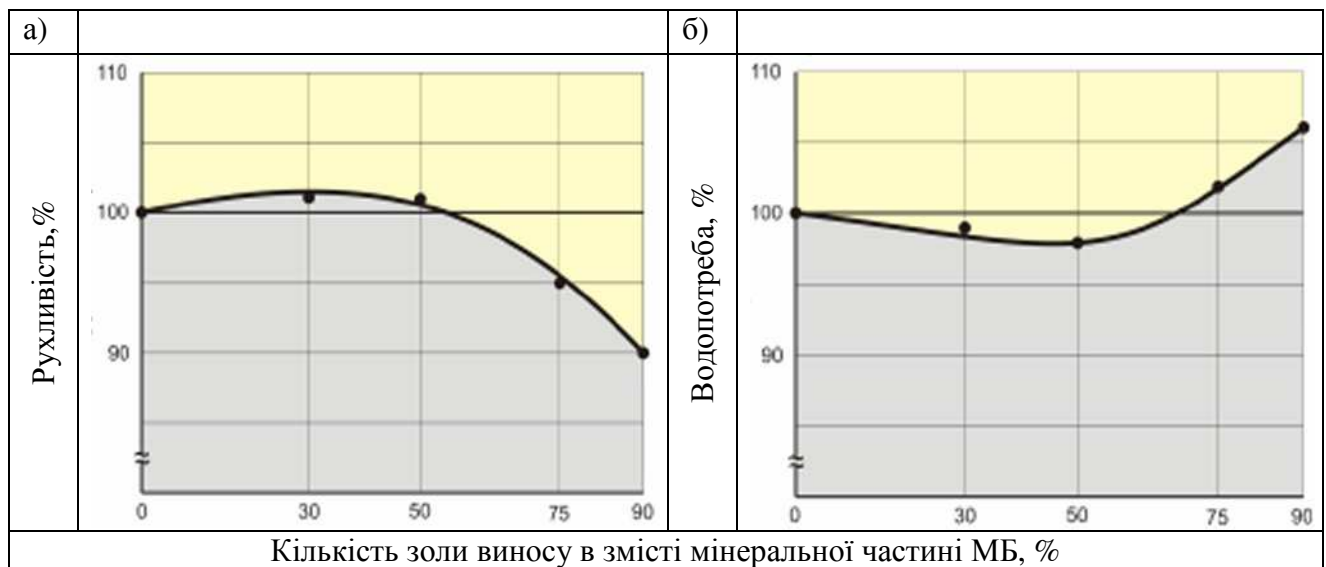


Рис. 3.4. Вплив співвідношення ультра-і грубодисперсних матеріалів в складі мінеральної частини МБ на рухливість і водопотребу бетонних сумішей: а – відносна рухливість при постійному водовмісті; б – відносний водовміст при постійній рухливості

Дані, наведені на рис. 3.4, показують, що підвищення частки ЗВ в складі мінеральної частини модифікатора до 50% не призводить до істотної зміни рухливості і водовмісту бетонних сумішей. Подальше збільшення кількості ЗВ від 50% до 90% призводить до зниження до 10% рухливості або підвищення до 6% водопотреби бетонних сумішей.

Дослідження впливу співвідношення ультра-і грубодисперсних матеріалів в складі мінеральної частини комплексних органомінеральних модифікаторів на водовідділення і розшаровуваність сумішей проводили на рівнорухливих

бетонних сумішах з однаковим В/Ц і кількістю в'язучої речовини (Ц + МБ) в порівнянні з контрольним складом з суперпластифікатором С-3.

Використовувалися: портландцемент ПЦ І - 500 з питомою поверхнею $0,357 \text{ м}^2 / \text{г}$ і ПЦ І - 400 з питомою поверхнею $0,302 \text{ м}^2 / \text{г}$, відповідні ДСТУ Б В.2.7-112-2002 «Будівельні матеріали. Цементи. Загальні технічні умови»; пісок з $M_{кр} = 2,7$, що відповідає ДСТУ Б В.2.7-32-95 «Пісок щільний природний для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умови»; гранітний щебінь фракції 5...20 мм, що відповідає ДСТУ Б В.2.7-75-98 «Щебінь і гравій щільні природні для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умови»; суперпластифікатор С-3; комплексні органомінеральні модифікатори з різним складом мінеральної частини МБ 10-0, МБ 10-30, МБ 10-50, МБ 10-75 і МБ 10-90.

Водовідділення і розшаровуваність оцінювалися за ДСТУ Б В.2.7-114-2002 (ГОСТ 10181-2000) «Суміші бетонні. Методи випробувань».

Склади і властивості бетонних сумішей наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Склади і характеристики бетонних сумішей

№ складу	МК/ЗВ, %	Склад бетонних сумішей, кг/м ³						Властивості бетонних сумішей			
		Ц	С-3	МБ	П	Щ	В	В/Ц+МБ	ОК, см	П _в , %	П _р , %
1	–	440	3,1	–	728	1051	181	0,41	22	0,95	–
2	100/0	401	–	40	730	1050	180		23	0,10	–
3	70/30	400	–	40	730	1052	178		24	0,13	–
4	50/50	398	–	40	728	1047	179		24	0,16	–
5	25/75	400	–	40	730	1050	180		22	0,30	–
6	10/90	397	–	40	725	1045	182		22	0,50	–
7	–	542	3,5	–	670	966	187	0,35	23	–	10
8	100/0	498	–	50	677	975	174		24	–	2
9	70/30	497	–	50	675	974	173		24	–	2
10	50/50	496	–	50	676	975	173		24	–	3
11	25/75	496	–	50	676	974	174		23	–	4
12	10/90	497	–	50	675	973	175		22	–	5

Примітки: МК / ЗВ – співвідношення мікрокремнезем / зола-виносу в складі мінеральної частини модифікатора; У складах 1...6 використовувався портландцемент ПЦ І - 400, а в складах 7...12 і ПЦ І - 500.

П_в – показник водовідділенням бетонної суміші.

П_р – показник розчиновідділення бетонної суміші.

Вплив співвідношення ультра-і грубодисперсних матеріалів в складі мінеральної частини МБ на водовідділення і розшаровуваність бетонних сумішей порівняно з контрольним складом з суперпластифікатором С-3 наведено на рис. 3.5.

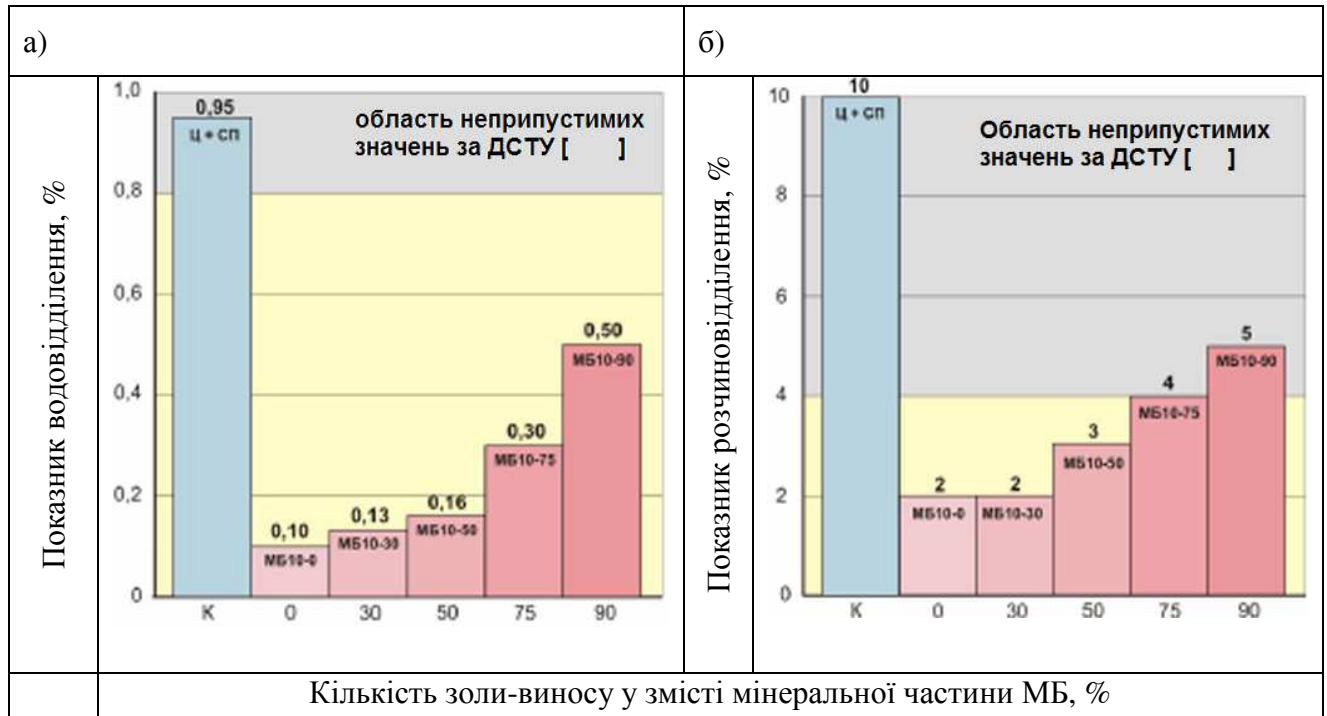


Рис. 3.5. Вплив співвідношення ультра- і грубодисперсних матеріалів в складі мінеральної частини МБ на водовідділення і розшаровуваність бетонних сумішей: а – водовідділення; б – розчиновідділення

З наведених даних видно, що високорухливі бетонні суміші з комплексними органомінеральними модифікаторами в порівнянні зі звичайними бетонними сумішами з суперпластифікатором в меншій мірі схильні до водовідділення і відрізняються підвищеною зв'язністю – нерозшарованістю. При цьому, підвищення частки ЗВ в складі мінеральної частини модифікатора до 50% не призводить до істотної зміни водо- і розчиновідділення бетонних сумішей. Подальше збільшення кількості ЗУ в складі мінеральної частини МБ від 50 до 90% незважаючи на підвищення водо- і розчиновідділення бетонних сумішей в 2...2,5 рази, в основному, дозволяє

залишити ці показники в області допустимих значень за ДСТУ Б В.2.7-96-2000 (ГОСТ 7473-94) «Суміші бетонні. Технічні умови».

Дослідження вплив співвідношення ультра- і грубодисперсних матеріалів в складі мінеральної частини МБ на основні властивості бетонів (міцність, водонепроникність і морозостійкість) проводилося на бетонах однакового складу з комплексними органомінеральними модифікаторами в кількості 10% і 20% маси цементу [50, 51, 63].

Використовувалися: портландцемент марки ПЦ І-500-Н, пісок з $M_{кр} = 2,2$, гранітних щебінь фракції 5...20 мм, газоутворююча кремнійорганічна емульсія КЕ 30-04 50% концентрації і комплексні органомінеральні модифікатори з різним складом мінеральної частини МБ 10-0, МБ 10-30, МБ 10-50, МБ 10-75 та МБ 10-90.

Рухливість бетонних сумішей визначалася за осадкою стандартного конуса (ОК), а повітро- газовміст компресійним методом за ДСТУ Б В.2.7-114-2002 (ГОСТ 10181-2000) «Суміші бетонні. Методи випробувань». Міцність бетонів визначалася за ДСТУ Б В.2.7-214:2009 «Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення міцності за контрольними зразками» випробуванням контрольних зразків-кубів розмірами 100×100×100 мм, тверднули 28 діб в нормальних умовах. Водонепроникність бетонів оцінювалася за опору бетону проникненню повітря за ДСТУ Б В.2.7-170:2008 «Бетони. Методи визначення середньої густини, вологості, водопоглинання, пористості і водонепроникності», а морозостійкість бетону оцінювалася по відношенню міцності бетону після 35 циклів заморожування і відтавання за 3-м методом ДСТУ Б В.2.7-49-96 (ГОСТ 10060.2-95) «Бетони. Прискорені методи визначення морозостійкості при багаторазовому заморожуванні та відтаванні» до міцності бетону нормального тверднення.

Склади і властивості бетонних сумішей наведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Склади і властивості бетонних сумішей з комплексними органомінеральними модифікаторами, що мають різний склад мінеральної частини

№ складу	МК/ЗВ, %	Склад бетонних сумішей, кг/м ³						Властивості бетонних сумішей		
		Ц	МБ	П	Щ	В	КЕ	V/(Ц+МБ)	ОК, см	V _{ВВ} , %
1	100/0	351	35	800	982	170	0,5	0,44	18	3,6
2	70/30	350	35	800	980	169	0,5		19	3,6
3	50/50	352	35	804	985	170	0,5		20	3,8
4	25/75	348	35	800	978	169	0,5		17	4,0
5	10/90	345	35	795	975	167	0,5		16	4,2
6	100/0	350	70	798	980	151	0,5	0,36	20	3,2
7	70/30	353	70	806	988	151	0,5		20	3,2
8	50/50	352	71	808	985	150	0,5		22	3,3
9	25/75	349	70	798	977	152	0,5		20	3,8
10	10/90	346	69	789	966	151	0,5		18	4,0

Примітки: МК / ЗВ – співвідношення мікрокремнезем / зола-виносу в складі мінеральної частини модифікатора. У складах 1-5 дозування модифікатора становить 10%, а в складах 6-10 – 20% маси цементу.

КЕ – кремнійорганічна емульсія КЕ 30-04 50% концентрації.

ОК – осадка стандартного конуса бетонної суміші.

V_{ВВ} – об'єм залученого в бетонну суміш повітря і газу, що виділився.

Фізико-технічні показники бетонів з комплексними органо-мінеральними модифікаторами, що мають різний склад мінеральної частини наведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Показники бетонів з комплексними органомінеральними модифікаторами,
що мають різний склад мінеральної частини

Дозування МБ, % Ц	МК/ЗВ, %	Фізико-технічні показники бетонів							
		Міцність		Проникність			Морозостійкість		
		R, МПа	%	m _c , сек/см ³	W	%	R ₃₅ , МПа	F ₁	R ₃₅ /R, %
10	100/0	48,0	100	37,6	W14	100	48,7	F ₁ 1000	100
	70/30	49,1	102	36,8	W14	98	47,9	F ₁ 1000	98
	50/50	45,8	99	34,6	W14	92	43,8	F ₁ 1000	96
	25/75	41,8	87	32,3	W14	86	34,3	–	82
	10/90	36,0	78	27,5	W12	73	26,4	–	73
20	100/0	72,6	100	58,3	W16	100	74,7	F ₁ 1000	100
	70/30	76,2	105	58,3	W16	100	70,1	–	92
	50/50	72,0	100	57,0	W16	98	60,5	–	84
	25/75	61,7	85	54,2	W16	93	41,3	–	67
	10/90	52,4	72	50,2	W16	86	27,3	–	52

Примітки:

МК / ЗВ – співвідношення мікрокремнезем / зола-виносу в складі мінеральної частини модифікатора.

R – міцність бетону на стиск у віці 28 діб нормального тверднення за ДСТУ Б В.2.7-214:2009 «Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення міцності за контрольними зразками».

m_c – опір бетону проникненню повітря за ДСТУ Б В.2.7-170:2008 «Бетони. Методи визначення середньої густини, вологості, водопоглинання, пористості і водонепроникності».

W – марка бетону по водонепроникності.

R₃₅ – міцність бетону після 35 циклів заморожування і відтавання за 3-м методом ДСТУ Б В.2.7-49-96 (ГОСТ 10060.2-95) «Бетони. Прискорені методи визначення морозостійкості при багаторазовому заморожуванні та відтаванні».

F₁ – марка бетону по морозостійкості.

Вплив співвідношення ультра- і грубодисперсних матеріалів в складі мінеральної частини МБ на міцність, проникність і морозостійкість бетону наведено на рис. 3.6.

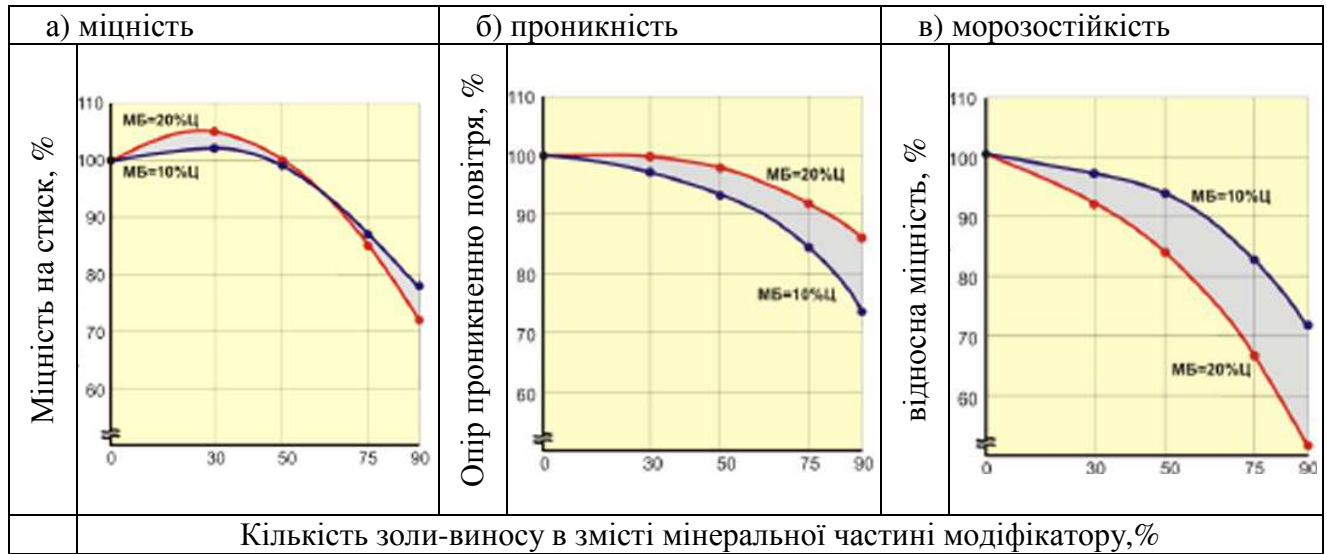


Рис. 3.6. Вплив співвідношення ультра- і грубодисперсних матеріалів в складі мінеральної частини МБ на основні властивості бетонів

Наведені в табл. 3.4 дані показують, що застосування комплексних органомінеральних модифікаторів дозволяє отримувати бетони з високими фізико-технічними показниками: міцністю 50...70 МПа, водонепроникністю W12...W16 і морозостійкістю до F₁1000 з високорухливих бетонних сумішей з витратою портландцементу 350 кг/м³.

З рис. 3.4 видно, що підвищення частки ЗВ в складі мінеральної частини модифікатора до 50% не призводить до істотної зміни міцності, проникності і морозостійкості бетону. При цьому при співвідношенні МК / ЗВ = 70/30 спостерігається підвищення міцності бетону, що очевидно пов'язано зі збільшенням активності «фізичного фактора» в механізмі дії МБ за рахунок більш рівномірної гранулометрії частинок його мінеральної частини. Збільшення кількості ЗВ в складі мінеральної частини МБ до 75...90% призводить до підвищення на 14...27% проникності, зниження на 13...28% міцності і на 18...48% морозостійкості бетону.

Вищевказані закономірності зміни властивостей бетонних сумішей і бетонів з комплексними органомінеральними модифікаторами відповідають

результатам досліджень параметрів структури цементних систем в залежності від складу мінеральної частини МБ.

Отримані результати показують тенденцію зміни основних властивостей бетонних сумішей і бетонів в залежності від складу комплексних органомінеральних модифікаторів, яка полягає в тому, що заміщення в складі мінеральної частини МБ до 50% ультрадисперсного мікрокремнезему на грубодисперсну золу-виносу практично не змінює рухливість, водовміст, водовідділення і розшаровуваність бетонних сумішей, а також міцність, проникність і морозостійкість бетонів. Зі збільшенням частки золи-виносу в складі мінеральної частини МБ до 75...90% бетон стає більш проникним, менш міцним і морозостійким.

Таким чином, комбінування в певному діапазоні (МК / ЗВ від 100/0 до 50/50) високоактивного ультрадисперсного мікрокремнезему з менш активною грубодисперсною золою-виносу, спільно з суперпластифікатором в єдиному продукті – комплексному органо-мінеральному модифікаторі, призводить до підвищення їх ефективності.

Висновки по розділу 3

1. Проведено дослідження і встановлені закономірності впливу складу і дозування комплексних органомінерального модифікаторів, а також температури тверднення на властивості широкої гама бетонних сумішей і бетонів, які показали, що комбінування високоактивного ультрадисперсного мікрокремнезему з менш активною грубодисперсною золою-виносу, спільно з суперпластифікатором в єдиному продукті – комплексному органо-мінеральному модифікаторі, призводить до підвищення їх ефективності.

2. Виявлено тенденцію зміни основних властивостей бетонних сумішей і бетонів в залежності від складу комплексних органомінеральних модифікаторів, яка полягає в тому, що заміщення в складі мінеральної частини МБ до 50% ультрадисперсного мікрокремнезему на грубодисперсну золу-виносу практично не змінює властивості бетонних сумішей (рухливість і збереженість, водовміст і

повітрозалучення, водовідділення і розшаровуваність), а також основні властивості бетонів (міцність, проникність і морозостійкість). Зі збільшенням частки золи-виносу в складі мінеральної частини МБ до 75...90% бетон стає більш проникним, менш міцним і морозостійким. Використання підвищених кількостей суперпластифікатора в органічній частини модифікатора дозволяє за рахунок потужного водоредукуючого ефекту компенсувати зниження активності мінеральної частини з великим вмістом золи-виносу та отримувати високі фізико-технічні показники бетонів.

3. Високорухливі бетонні суміші з комплексними органомінеральними модифікаторами в порівнянні зі звичайними бетонними сумішами з суперпластифікатором в меншій мірі схильні до водовідділення, відрізняються підвищеною зв'язністю та не розшаровуються, мають більш стабільну консистенцію і збереженість рухливості в часі. Це пов'язано з тим, що підвищення в'язкості і пластифікація бетонної суміші, відбуваються не відразу, а паралельно і поступово, у міру розчинення і «порційного» надходження в рідкої фази суперпластифікатора і сповільнювача тверднення, що становлять органічну частину МБ, а також комплексу ультра- і грубодисперсних частинок мікрокремнезему і золи-виносу, складових мінеральну частину модифікатора.

Загальні висновки по роботі

1. Вивчено характеристики і об'єми утворення активних мінеральних добавок техногенного походження, а також їх класифікація за ефективністю дії на структуру і властивості цементних систем. Аналіз механізму дії, технологічності і доступних об'ємів використання показав, що найбільшою техніко-економічною ефективністю володіє комплекс з ультра- і грубодисперсних матеріалів техногенного походження – мікрокремнезему конденсованого і кислої золи-виносу, володіють відповідно високою і нормальною пуцолановою активністю і є регуляторами структури цементних систем.

2. Основні властивості бетонних сумішей та бетонів з комплексними органо-мінеральними модифікаторами у вигляді сухого порошкоподібного продукту перевершують ті ж властивості бетонів, приготованих при роздільному введенні добавок мікрокремнезему, суперпластифікатора С-3 і регулятора тверднення НТФ, при економії найбільш дорогих і дефіцитних компонентів – суперпластифікатора і мікрокремнезему. Таким чином, органічні та мінеральні добавки, з'єднані в єдиний продукт у новій відпускній формі – комплексний органо-мінеральний модифікатор бетону, набувають нової якості – стають більш ефективними.

3. Управління процесами, що відбуваються в цементних системах за рахунок використання комплексного органо-мінерального модифікатора і різних умов тверднення, дозволяє цілеспрямовано змінювати фазовий склад цементного каменю – зменшити розміри і кількість найбільш слабких і схильних до корозійних впливів кристалів портландіту, збільшити щільність і міцність основної маси новоутворень гідросилікатів кальцію і створити умови для самоорганізації нанооб'єктів – плівкової форми гелю CSH (I), що призводить до збільшення міцності цементних систем.

4. Виявлено тенденцію зміни основних властивостей бетонних сумішей і бетонів в залежності від складу комплексних органо-мінеральних модифікаторів, яка полягає в тому, що заміщення в складі мінеральної частини МБ до 50% ультрадисперсного мікрокремнезему на грубодисперсну золю-виносу практично не змінює властивості бетонних сумішей (рухливість і збереженість, водовміст і повітрозалучення, водовідділення і розшаровуваність), а також основні властивості бетонів (міцність, проникність і морозостійкість). Зі збільшенням частки золи-виносу в складі мінеральної частини МБ до 75...90% бетон стає більш проникним, менш міцним і морозостійким. Використання підвищених кількостей суперпластифікатора в органічній частини модифікатора дозволяє за рахунок потужного водоредукуючого ефекту компенсувати зниження активності мінеральної частини з великим вмістом золи-виносу та отримувати високі фізико-технічні показники бетонів.

Список використаних джерел

1. Ребиндер, П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур / П.А. Ребиндер. – Москва: Наука, 1966. - С.3-16.
2. Taylor, H. Proposed Structure for C-S-H Gel / H. Taylor // J. Amer. Ceramic Soc. - V.69,6. - 1986. – P.464-467.
3. Каприелов, С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов / С.С. Каприелов // Бетон и железобетон. - № 4. – 1995. - С.16–20.
4. Каприелов, С.С. Микрокремнезем в бетоне: обзорная информация / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд. – М.: ВНИИТПИ, серия: Строительные материалы, Вып.1, 1993.
5. Кунцевич, О.В. Бетоны высокой морозостойкости для сооружений крайнего Севера /О.В. Кунцевич. – Ленинград: Стройиздат, 1983.
6. Курбанов, Ф.М. Исследование диффузионной проницаемости бетона железобетонных напорных труб со стальным сердечником, уплотненного виброрейкой / Ф.М. Курбанов, С.Н. Алексеев, А.В. Шейнфельд // Подземное и шахтное строительство. - № 3. – 1991. - С.29-32.
7. Москвин, В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузеев. – Москва: Стройиздат, 1980. - 536с.
8. Подвальный, А.М. Долговечность бетона при физических воздействиях среды. Общая модель процесса образования повреждений /А.М. Подвальный // Технологии бетонов. - №05-06. – 2010. - С.57-59.
9. Розенталь, Н.К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости / Н.К. Розенталь. – Москва: ФГУП ЦПП, 2006 – 520 с.
10. Розенталь, Н.К. Коррозионностойкие бетоны особо малой проницаемости / Н.К.Розенталь, Г.В. Чехний // Бетон и железобетон. - № 1. – 1998. - С.27–29.

11. Шейкин, А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е. Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. – Москва: Стройиздат, 1979. - 344с.
12. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В.Г. Батраков. – Москва: Технопроект, 1998. – 768с.
13. Несветаев, Г.В. Бетоны. Учебное пособие. / Г.В. Несветаев. – Ростов н/Д: Феникс, 2013. – 381с.
14. Несветаев, Г.В. Самоуплотняющиеся бетоны: модуль упругости и мера ползучести / Г.В. Несветаев, А.Н. Давидюк // Строительные материалы. - №6. – 2009. – С.68-71.
15. Рамачандран, В.С. Наука о бетоне / В.С. Рамачандран, Р.Ф. Фельдман, Дж. Бодуэн. – Москва: Стройиздат, 1986. - 280 с.
16. Рамачандран, В.С. Добавки в бетон. Справочное пособие / В.С. Рамачандран, Р.Ф. Фельдман, М. Коллепарди и др. – Москва: Стройиздат, 1998. - 571 с.
17. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – Москва: Стройиздат, 1989.
18. Самченко, С.В. Роль этtringита в формировании и генезисе структуры камня специальных цементов / С.В. Самченко. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005 – 154с.
19. Чернышов, Е.М. Структура порового пространства твердофазных строительных материалов: материаловедческое обобщение / Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких, Г.С. Славчева // Вестник ОН РААСН. – Вып.13, Т.2 - 2009. – С. 119-126.
20. Malhotra, V.V. Innovative Applications of Superplasticizers in Concrete – A Review / V.V. Malhotra // CANMET/ACI Symposium on Advances in Concrete Science Techn.: Proceedings. – Rome, Italy, 1997. – P.271-314.
21. Nakamura, N. Properties of High-Strength Concrete Incorporating Very Finely Ground Granulated Blast Furnace Slag / N. Nakamura, M. Sakai, K. Koibuchi, Y. Iijima // Second CANMET/ ACI, International Conference on Fly-Ach,

Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete: Proceedings, V.2. - Madrid, Spain, 1986. – P.1361-1380.

22. Каприелов, С.С. Новые бетоны и технологии в конструкциях высотных зданий / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян, Ю.А. Киселева, О.В. Пригоженко // Высотные здания. - № 5. - 2007. - С.94-101.

23. Каприелов, С.С. Новые модифицированные бетоны / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян. – Москва: ООО «Типография «Парадиз», 2010. – 258 с.

24. Несветаев, Г.В. О проектировании состава высокопрочного самоуплотняющегося бетона / Г.В. Несветаев, Г.С. Кардумян // Бетон и железобетон. - №6. – 2012. – С.8-11.

25. Каприелов, С.С. Новый метод производства текучих концентрированных суспензий из микрокремнезема / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. - № 6. – 1995. - С.2–6.

26. Каприелов, С.С. Эффективный путь утилизации ультрадисперсных продуктов газоочистки печей / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, В.М. Газизулин, Ю.И. Воронов // Сталь. - № 5. – 1992. - С.83–85.

27. Каприелов, С.С. Способы получения транспортабельных полуфабрикатов из микрокремнезема / С.С. Каприелов, С.П. Миусов, А.В. Шейнфельд // Труды НИИЖБ, Бетоны с дисперсными минеральными добавками. – 1992. - С.90-99.

28. Иванов, Ф.М. Добавки в бетон и перспективы применения суперпластификаторов / Ф.М. Иванов // Бетоны с эффективными суперпластификаторами. - Москва, 1979. – С.6-21.

29. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны в практике современного строительства / В.Г. Батраков, С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Е.С. Силина // Промышленное и гражданское строительство. - № 9. – 2002. - С.23-25.

30. Каприелов, С.С. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива / С.С. Каприелов, В.Г. Батраков, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. - №6. – 1999. - С.6–10.

31. Siliceous by-products for use in concrete // Final Report.73-SBC RILEM Committee. Materials and Structures: V.21, N 121. – 1988. – P.69-80.

32. Батраков, В.Г. Оценка ультрадисперсных отходов металлургических производств как добавок в бетон / В.Г. Батраков, С.С. Каприелов, Ф.М. Иванов, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетоню - № 12. – 1990. - С.15–17.

33. Numata, S. Properties of Ultra-Highly Pulverized Granulated Blast Furnace Slag-Portland Cement Blends / S. Numata, Y. Koide, S. Shimobayashi // Second CANMET/ ACI, International Conference on Fly-Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete: Proceedings, V.2. - Madrid, Spain, 1986. – P.1341-1360.

34. Sybertz, F. Effect of Fly Ash Fineness on Hydration Characteristics and Strength Development / F. Sybertz, U. Wiens // The International Conference Blended Cements in Construction: Proceedings, Elsevier Applied Science - Sheffield, UK, 1991. – P.152-166.

35. Батраков, В.Г. Применение отходов ферросплавного производства с пониженным содержанием микрокремнезема / В.Г. Батраков, С.С. Каприелов, В.В. Пирожников, А.В. Шейнфельд, С.А. Донской, Я.Л. Вихман // Бетон и железобетон. - № 3. – 1989. - С.22–24.

36. Шейнфельд, А.В. Перспективы применения отходов производства ферросплавов / А.В. Шейнфельд // Расчет, конструирование и технология изготовления бетонных и железобетонных изделий: труды НИИЖБ. - М., 1989. – С.157–161.

37. Batrakov, V.G. Influence of Different Types of Silica Fume Having Varying Silica Content on the Microstructure and Properties of Concrete / V.G. Batrakov, S.S. Kapriyelov, A.V. Sheinfeld // The Fourth International Conference Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete: Proceedings, V.12 - Istanbul, Turkey, 1992. – P.943–964.

38. Каприелов, С.С. Сравнительная оценка эффективности отходов ферросплавных производств / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // Труды

НИИЖБ, Исследование и применение химических добавок в бетонах. - 1989. - С.88–96.

39. Каприелов, С.С. Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Ю.Р. Кривобородов // Бетон и железобетон. - № 7. – 1992. - С.4–7.

40. Holland, T.C. Working with Silica Fume in Ready-Mixed Concrete – USA Experience / T.C. Holland // CANMET/ACI, Third International Conference: Proceedings, V.2. - Trondheim, Norway. – 1989. - P.763–781.

41. Ребиндер, П.А. Современные проблемы коллоидной химии / П.А. Ребиндер // В книге Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. – Москва: Наука, 1978. - С.36-49.

42. Каприелов, С.С. Комплексный модификатор бетона марки МБ–01 / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, В.Г. Батраков // Бетон и железобетон. - № 5. – 1997. - С.38–41.

43. Бут, Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. Учебное пособие / Ю.М. Бут, В.В. Тимашев. - Москва: Высшая школа, 1973. – 504 с.

44. Бетехтин, В.И. Концентрация микропор в цементном камне и их распределение по размерам / В.И. Бетехтин, А.Н. Бахтибаев, Е.А. Егоров // Цемент. - № 10. – 1989. - С.8-10.

45. Вензель, Б.И. Определение температуры плавления льда в пористом стекле в зависимости от размеров пор / Б.И. Вензель, Е.А. Егоров, В.В. Жиженков, В.Д. Клейнер // Инженерно-физический журнал, том 48 – 1985. - №3. - С.461-466.

46. Черемской, П.Г. Методы исследования пористости твердых тел / П.Г. Черемской. – Москва: Энергоиздат, 1985. – 112с.

47. Buil, M. Some further evidence on a specific effect of silica fume on the pore structure of portland cement mortars / M. Buil, H. Delage // Cement and concrete research. – USA. - V.17. – 1987. - P.65-69.

48. Huang Cheng-yi. Dependence of frost resistance on the pore structure of mortar containing silica fume / Huang Cheng-yi, R.F. Feldman // *ASI Journal*. – USA. - September-October. – 1985. - P.740-743.

49. Пауэрс Т.К. Физическая структура портландцементного теста / Т.К. Пауэрс // *Химия цементов*. Под редакцией Х.Ф.У. Тейлора, Перевод с английского. – Москва: Стройиздат, 1969. - С.300-319.

50. Каприелов, С.С. Влияние состава органо–минеральных модификаторов бетона серии «МБ» на их эффективность / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // *Бетон и железобетон*. - № 5. – 2001. - С.11–15.

51. Kapriellov, S.S. Influence of Silica Fume / Fly Ash / Superplasticizer Combinations in Powder–like Complex Modifiers on Cement Paste Porosity and Concrete Properties / S.S. Kapriellov, A.V. Sheinfeld // *Sixth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete: Proceedings - Nice, France, 2000*. - P.383–400.

52. Каприелов, С.С. Влияние состава органо–минеральных модификаторов бетона серии «МБ» на их эффективность / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // *Бетон и железобетон*. - № 5. – 2001. - С.11–15.

53. Мчедлов-Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов / О.П. Мчедлов-Петросян. – Москва: Стройиздат, 1988. – 163с.

54. Бабков, В.В. Структурообразование и разрушение цементных бетонов / В.В. Бабков, В.Н. Мохов, С.М. Капитонов, П.Г. Комохов. - Уфа, 2002. - 376 с.

55. Тейлор, Х.Ф.У. Химия цементов / Ч.Ф.У. Тейлор. – Москва: Издательство литературы по строительству, 1969. - 501с.

56. Удачкин, И.Б. Интенсификация структурообразования бетонов автоклавного твердения / И.Б. Удачкин, Ю.Д. Нациевский, П.В. Захарченко и др. // *Строительные материалы*. – 1984. - №1. - С.28-29.

57. Durekovic, A. The influence of silica fume on the mono/di silicat anion ratio during the hydration of CSF-containing cement paste / A. Durekovic, K. Popovic // *Cement and concrete research*. - V.17. - USA, 1987. - P.108-114.

58. Kurbus, B. Reactivity of SiO_2 fume from ferrosilicon production with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ under hydrothermal conditions / B. Kurbus, F. Bakula, R. Gabrovsek // Cement and concrete research. – USA. - V.15. – 1985. - P.134-140.

59. Миронов, С.А. Вопросы технологии высокопрочного быстротвердеющего бетона / С.А. Миронов, Г.А. Арабелидзе // Бетон и железобетон. - № 4. – 1955. - С.137-143.

60. Мощанский, Н.А. Плотность и стойкость бетонов / Н.А. Мощанский. – Москва: Госстройиздат, 1951. – 175с.

61. Некрасов, К.Д. Жароупорный бетон / К.Д. Некрасов. – Москва: Промстройиздат, 1957. – 283 с.

62. Каприелов, С.С. Бетоны нового поколения для подземных сооружений / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // Международная конференция «Подземный город: Геотехнология и Архитектура». - Санкт–Петербург, 1998. - С.224–227.

63. Каприелов, С.С. Высокопрочные бетоны с органо-минеральными модификаторами серии «МБ». Структура и свойства / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // Бетон на рубеже третьего тысячелетия: матер. I Всероссийской конф. по проблемам бетона и железобетона, книга 2. – Москва, 2001. - С. 1019-1026.