

**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 «Дослідження впливу комплексних добавок на покращення
експлуатаційних властивостей»

Виконав: студент групи МБГ-16дм

Жуліхін Д.А. _____
(прізвище, ініціали) (підпис)

Керівник проф. Татарченко Г.О. _____
(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. Стан питання	6
1.1. Загальна характеристика і класифікація хімічних добавок	7
1.2. Пластифікуючі добавки	13
1.3. Комплексні добавки на основі суперпластифікаторів	21
Висновки до розділу 1	25
Розділ 2. Характеристика об'єктів і методів дослідження	27
2.1. Характеристика вихідних матеріалів	27
2.2. Інертні матеріали	29
2.3. Модифікуючі добавки	31
2.4. Методи експериментальних досліджень	32
Розділ 3. Вплив добавок на процеси гідратації, структуроутворення і властивості цементних композицій та реологічні властивості важкого бетону	38
3.1. Вплив гіперпластифікаторів на реологічні властивості цементного тіста, фізико-механічні властивості розчину і бетону	38
3.2. Вплив прискорювачів тверднення на реологічні властивості цементного тіста і фізико-механічні властивості важкого бетону	47
3.3. Вплив кремнійорганічних сполук на реологічні властивості цементного тіста і фізико-механічні властивості важкого бетону	51
3.4. Вплив комплексної добавки на реологічні властивості цементного тіста і міцність цементного каменю	55
3.5. Особливості процесу гідратації цементу в присутності комплексної добавки і її компонентів	57
3.6. Вплив комплексної добавки на формування структури та формування продуктів гідратації і фазовий склад цементного каменю	62
Висновки до розділу 3	80
Розділ 4. Вплив комплексної добавки на фізико-механічні властивості і довговічність цементного розчину і бетону	81

4.1. Вплив комплексної добавки на фізико-механічні властивості цементного розчину і бетону	81
4.2. Вплив комплексної добавки на міцність цементно-піщаного розчину в залежності від умов тверднення	88
4.3. Морозостійкість важкого бетону з комплексною добавкою	89
4.4. Водонепроникність і водопоглинання бетону, модифікованого комплексною добавкою	92
4.5. Усадка, набухання і коефіцієнт лінійного розширення цементного розчину з добавками	96
4.6. Вплив добавок на сульфатостійкість цементних композицій	100
4.7. Отримання високоміцного бетону, модифікованого комплексною добавкою	102
4.8. Економія цементу з застосуванням комплексної добавки	103
Висновки до розділу 4	104
Загальні висновки	105
Список використаних джерел	107

ВСТУП

Підвищення ефективності, і якості бетону і залізобетону є досить актуальною проблемою і в повній мірі не може бути успішно вирішена без використання в технології бетону хімічних добавок, серед яких в даний час на перше місце виходять комплексні добавки, що володіють специфічним впливом на структуру і властивості бетонів [13, 15, 20, 41]. В Україні бетони високої міцності і довговічності є достатньо затребуваними. Основним акцентом у розвитку технології бетону стає не економія будь-якого матеріалу, наприклад цементу, а отримання якісних конкурентоспроможних бетонів, до числа яких відносять бетони з високою ранньою і нормативною міцністю, з високою довговічністю. Для вирішення цієї проблеми велику увагу приділяють розробці комплексних добавок, що дозволяють одночасно цілеспрямовано регулювати відразу кілька властивостей цементних бетонів [16].

Останнім часом широкого поширення знаходять комплексні добавки на основі ефірів полікарбоксилатів. Застосування даних комплексних добавок, основним компонентом яких є високоефективні гіперпластифікатори на полікарбоксилатній основі, дозволяє отримати високоміцні і високоякісні бетони з низьким водоцементним відношенням і величиною капілярної пористості. Однак недостатньо дослідженими є питання, пов'язані з впливом комплексних добавок на основі полікарбоксилатів на особливості процесів гідратації і структуроутворення цементних систем і їх впливу на довговічність цементних бетонів [79]. У зв'язку з цим отримання комплексних добавок на основі ефірів полікарбоксилатів і дослідження особливостей їх впливу на структуроутворення цементних композицій є актуальним і перспективним напрямком розробки ефективних технологій модифікованих бетонів, що характеризуються високими експлуатаційними властивостями і довговічністю:

Мета дослідження – отримати бетони високої міцності, щільності та морозостійкості, що відрізняються: високими темпами набору міцності; в ранні

терміни тверднення за рахунок модифікації їх структури новою комплексною добавкою на основі ефірів полікарбоксилатів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- 1) отримати комплексну добавку на основі гіперпластифікатору, прискорювача тверднення і гідрофобізатора і оптимізувати її склад;
- 2) вивчити фізико-хімічні процеси, що перебігають при гідратації і твердненні цементних композиції з комплексною добавкою;
- 3) визначити вплив комплексної добавки на структуроутворення і формування гідратних фаз в залежності від умов тверднення;
- 4) визначити вплив комплексної добавки на фізико-механічні властивості і кінетику набору міцності важкого бетону;
- 5) виявити особливості застосування нової комплексної добавки в технології збірного і монолітного бетону та залізобетону.

Апробація роботи

Основні положення магістерської роботи доповідалися і обговорювалися:

- на всеукраїнській науково-практичній конференції «Майбутній науковець – 2017» (м. Северодонецьк, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля);
- На ХІХ міжнародній науково-технічній конференції «Технологія-2016» (м. Северодонецьк, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля).

Структура і обсяг роботи. Магістерська кваліфікаційна робота складається з 4 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел, що включає 83 найменування. Основна частина роботи викладена на 113 сторінках машинописного тексту, що містить 37 рисунків і 37 таблиць.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ

Основні напрямки в розвитку технології бетонів спрямовані на модифікацію цементних систем для підвищення ефективності будівельних композитів. Збільшення терміну служби залізобетонних і бетонних конструкцій, поліпшення їх експлуатаційних якостей невіддільні від вирішення загального завдання подальшого підвищення якості будівництва.

Основні шляхи підвищення якості бетону полягають у використанні високотехнологічного обладнання, сучасних технологій виробництва, застосування якісних матеріалів і добавок індивідуальної і поліфункціональної дії [15, 16].

У найближчому майбутньому відбудеться поступове заміщення звичайних традиційних бетонів багатокомпонентними. В першу чергу модифікація бетону буде здійснюватися шляхом запровадження багатокомпонентних комплексних добавок поліфункціональної дії [16].

Отримання високоміцних і високоякісних цементних бетонів можливо при цілеспрямованому формуванні структури цементного каменю, що відрізняється низькою часткою капілярних пор, підвищеним вмістом гідратних новоутворень, особливо зниженою основністю. Модифікування цементних бетонів комплексними добавками є найбільш доступним і простим способом істотного підвищення ефективності цементних бетонів і може бути успішно використано для цих цілей.

Застосування гіперпластифікатору на основі ефірів полікарбосилату як компонента до комплексної добавки дозволяє отримувати литі і бетонні суміші, що самоущільнюються, з мінімальним водоцементним відношенням і високою міцністю одержуваного бетону – більше 100 МПа.

Вплив комплексних добавок на основі ефірів, полікарбосилатів на фазовий склад цементного каменю, формування структури і довговічність цементних композицій досліджено недостатньо.

Формування заданої структури і властивостей цементного каменю, отримання довговічних і високоміцних важких бетонів, модифікованих комплексними добавками, на основі полікарбоксилатів; можливо, при аналізі впливу кожного компонента добавки і особливості їх взаємного впливу на структуроутворення цементних композицій.

1.1. Загальна характеристика и класифікація хімічних добавок

Одним з основних, найбільш доступних, технологічних і економічних напрямків підвищення якості та довговічності бетону та залізобетону є застосування різного роду хімічних добавок. В даний час в нашій країні і в багатьох технічно розвинених країнах промисловість випускає понад 300 найменувань добавок [45]. Для модифікації бетону широко використовуються неорганічні електроліти, поверхнево-активні речовини (ПАР), комплексні добавки, що поєднують електроліти з ПАР і полімери.

Наукові основи застосування хімічних добавок для модифікації цементних бетонів розроблені в працях Ю.М. Баженова, В.Г. Батракова, А.І. Вовка, Л.І. Дворкіна, В.С. Ізотова, В.І. Калашникова, С.С. Капрієлова, В. Рамачандран, В.Б. Ратинова, Т.І. Розенберга, Дж. Ронсеро, В.В. Стольнікова, Б.Д. Трінкера, А.В. Ушерова-Маршака, В.Р. Фалікмана та ін.

Наявність великої кількості добавок, специфіки їх модифікуючої дії в залежності від виду цементу, умов виготовлення та експлуатації залізобетонних конструкцій, визначили створення і розвиток науково обґрунтованих класифікацій, що полегшують вибір і практичне використання хімічних добавок в бетонах. Перша вітчизняна класифікація створена П.А. Ребіндером [69]. В основу цієї класифікації покладено здатність взаємодії добавок з цементом і продуктами його гідратації. Відповідно до класифікації П.А. Ребіндера хімічні добавки поділяються на три групи. До першої групи віднесені добавки ПАР гідрофільного типу – пластифікатори, до другої – добавки ПАР гідрофобного типу, що викликають велике повітрязалучення і до третьої групи – електроліти-прискорювачі тверднення.

У класифікації Р.У. Нерса хімічні добавки поділяються на чотири типи: неорганічні електроліти, неполярні органічні, полярні органічні і поверхнево-активні речовини [57].

Класифікація хімічних добавок за кордоном заснована на технологічному або технічному ефекті дії добавки. Так, Британський стандарт EN 934-2 [59] класифікує такі типи добавок до бетону:

- пластифікуючі;
- суперпластифікуючі;
- водоутримуючі;
- що забезпечують водонепроникність бетону;
- повітрозалучуючі;
- прискорюючі тужавіння бетону;
- прискорюючі тверднення;
- уповільнюючі осідання, пластифікуючі;
- уповільнюючі осідання, суперпластифікуючі;
- прискорюючі осадку, пластифікуючі;
- прискорюючі осадку, суперпластифікуючі.

У стандартах [36] в залежності, від призначення (або основного ефекту дії) добавки поділяються:

- регулюючі властивості бетонних і розчинних сумішей (пластифікуючі, водоредукуючі, стабілізуючі);
- регулюючі властивості бетонів і розчинів (що регулюють кінетику тверднення та підвищують міцність, знижують проникність, підвищують захисні властивості по відношенню до сталевій арматури, підвищують морозостійкість, підвищують корозійну стійкість та розширюються);
- надають бетону спеціальні властивості (протиморозні, гідрофобізуючі);
- мінеральні добавки.

Стандарт передбачає добавки, що підвищують морозостійкість і водонепроникність бетону, за рахунок водоредукування, кольматації пор і оптимізації порового простору.

Ратинов В.Б. і Розенберг Т.І. [65] класифікують добавки на чотири основні класи, а саме:

- добавки першого класу – електроліти, які змінюють розчинність в'язучих речовин;
- добавки другого класу, що реагують з в'язучими речовинами з утворенням важкорозчинних або малодисоційованих сполук;
- добавки третього класу – готові центри кристалізації (кристалічні затравки);
- добавки четвертого класу – органічні поверхнево-активні речовини.

Серед великого числа неорганічних добавок, що регулюють тверднення бетону, знаходять застосування електроліти. За даними П.А. Ребіндера [69] дію електролітів на тверднення цементів складається або в їх впливі на розчинність новоутворень, або в їх безпосередній участі в процесі гідратації з утворенням висоководних комплексних гідратів типу гідросульфохлоралюмінатів. Виникнення таких сполук є причиною інтенсивної диспергуючої дії електролітів на в'язучу речовину, що викликає прискорення тверднення і утворення щільних структур гідрофільного гелю, які надають затверділому цементному каменю і розчину високу водонепроникність. В роботі [93] відзначається, що механізм дії, добавок електролітів полягає або в зміні розчинності в'язучої речовини і продуктів її гідратації внаслідок зміни іонної сили розчину, викликані присутністю електролітів, або в хімічній взаємодії електролітів з в'язучою речовиною з утворенням важко розчинних або малодисоціюючих сполук. Характерною особливістю більшості електролітів є їх активний вплив на процеси структуроутворення цементного каменю, що полягає в ущільненні структури за рахунок збільшення кількості продуктів гідратації, особливо низькоосновних гідросилікатів кальцію і підвищенні міцності кристалічного зростка [25, 26, 28, 51, 66, 71, 73]. Однак слід зазначити,

що більшість добавок електролітів володіють вибірковістю модифікуючої дії на процеси гідратації і основні експлуатаційні властивості бетону, головним чином, в залежності від мінералогічного складу цементу. Багато електроліти мають висолуючий ефект, що значно погіршує декоративні властивості бетонів. Такі ефективні прискорювачі твердіння як хлориди натрію, кальцію і заліза викликають корозію сталеві арматури, а сульфати – корозію деяких видів наповнювачів. Є дані, що ряд ефективних добавок електролітів збільшує усадку і повзучість бетону [28, 73, 83]. Все це в значній мірі звужує сферу їх застосування. Таким чином, незважаючи на значне число використовуваних неорганічних добавок, досить хорошу ступінь вивченості їх модифікуючої дії, вони не завжди задовольняють все зростаючим вимогам до якості і довговічності будівельних конструкцій з бетону та залізобетону, області застосування яких постійно розширюються.

На думку Батракова В.Г. [22] досить ефективним є введення сульфату натрію до складу цементних систем в якості прискорювача тверднення. Він зазначає, що при вмісті сульфату натрію в кількості 2% від маси цементу міцність бетону у віці 1 доби зростає на 40% в порівнянні з контрольним складом, а віці 28 діб на 25%.

Широку популярність здобув сульфат натрію (СН) як прискорювач тверднення цементних композицій та інгібітор корозії арматури [19].

Волков Ю.Б., Жаров І.А., Светинська І.А. [8] пропонують вводити комплексну добавку, що містить СН до 0,2% від маси цементу, що дозволяє підвищити міцність бетону на 35%. Пащенко А.А., Чистяков В.В. та ін. в одних роботах для підвищення морозостійкості, міцності і сульфатостійкості бетону вказують на необхідність введення до складу бетонної суміші комплексної добавки, що містить 1,2% СН, в інших [11] – в кількості від 0,3 до 2,6% від маси цементу. На думку Пітерського А.М., Воробйової Г.Н. та ін. [12] введення СН в кількості від 0,5 до 1,2% сприяє підвищенню морозостійкості бетону з 200 циклів до 300...350.

У рекомендаціях щодо застосування хімічних добавок [98] оптимальне дозування СН визначена в границях 0,5...1,0%, в той же час в технічних умовах [104] рекомендована доза становить 0,5...2,0%. Мамаєвський В.Н. та ін. [9] вказують, що СН слід вводити в бетонну суміш в кількості 0,1...2,0%.

Дуже суперечливі дані, що стосуються питань зміни міцності цементного каменю в пізньому віці в присутності СН [22, 64, 82]. Зокрема, Пашенко А.А., Чистяков В.В. [11] відзначають, що введення СН знижує міцність бетону у віці 28 діб, при цьому інтенсивність зниження тим вище, чим вище вміст алюмінатних фаз в цементі.

Проведений аналіз показує, що СН сприяє не тільки підвищенню ранньої распалубочної міцності бетону, але і покращує його експлуатаційні характеристики, такі як морозостійкість і сульфатостійкість, а також захищає арматуру від корозії. Однак немає єдиної думки про оптимальний вміст цієї добавки в складі цементних композицій та за різними джерелами він коливається від 0,1 до 2,6%. Неоднозначна думка і про вплив СН на зміну міцності бетону в пізньому віці.

Успіхи в області колоїдної хімії та зокрема вивчення поверхневих явищ, визначили використання в якості добавок в бетон і залізобетон поверхнево-активних речовин як гідрофільного, так і гідрофобного характеру. Поверхнево-активні добавки для бетону поділяють на пластифікуючі, мікропіноутворюючі, повітрозалучуючі і газоутворюючі.

Добавки-мікропіноутворювачі можуть створювати в системі найдрібніші замкнуті бульбашки повітря по всьому об'єму цементного тісті і тим самим, збільшувати його об'єм, що призводить в свою чергу до підвищення пластичності бетонної суміші. Як правило, добавки цієї групи мають гідрофобну властивість. До числа найбільш поширених добавок цієї групи відносяться нафтові кислоти, синтетичні жирні кислоти та продукти на їх основі, які складаються з гідрофобних радикалів і полярних груп, наприклад, СООН. Гідрофобні радикали не змочуються водою і спрямовані в бік, протилежний полярним групам, які безпосередньо адсорбуються на частинках

цементу. Таким чином, адсорбуючись на поверхні частинок цементу і гідратних новоутворень полярною групою, гідрофобні добавки розділяють частки цементу своїми вуглеводневими радикалами, що володіють мінімальним зчепленням один з одним і тим самим пластифікують бетонну суміш. Відзначається [76], що такі добавки найбільш ефективні в бетонних сумішах з відносно не високою витратою цементу. Ряд гідрофобних модифікаторів (СНВ, ЦНИИПС-І, СПД і більшість кремнійорганічних сполук) мають властивість залучати повітря в бетонну суміш і складають особливу групу повітрозалучуючих добавок. Механізм пластифікуючої дії їх полягає в, тому, що в результаті перемішування на границі розділу фаз «газ-рідина» утворюється, шар піни з молекул добавки, який залучає до системи повітря. Останній, як компонент системи, рівномірно розподіляється по всьому об'єму у вигляді дрібних замкнених бульбашок і збільшує об'єм цементного тіста, тим самим пластифікуючи бетонну суміш, особливо інтенсивно в сумішах зі зниженою витратою цементу [38-40, 47, 52]. Відмінною особливістю повітрозалучуючих добавок є істотне підвищення морозостійкості бетону. Гідрофобно-пластифікуючі добавки, наприклад, милонафт, кремнійорганічні полімери, СНВ, ЦНИИПС дозволяють на 3...7% зменшити витрату цементу, значно підвищити стійкість бетонів в агресивних середовищах, надати їм гідрофобність. Серед повітрозалучуючих добавок особливе місце відводиться кремнійорганічним олігомерам ряду силіконатів і алюмосилікатів натрію (ГКЖ-10, 11, АСМР), полігідросилоксанів (ГКЖ-94), алкоксисилоксанів (ФЭС-50, ФЭС-66), що складають групу мікрогазоутворюючих сполук. На відміну від повітрозалучуючих добавок, кремнійорганічні олігомери надають бетону підвищену гідрофобність, що в поєднанні з дрібнопористою структурою цементного каменю дозволяє отримувати бетони високої корозійної стійкості і морозостійкості [21, 43].

В роботі [22] відзначається, що найбільш ефективними модифікаторами гідрофобізуючого типу є олігомери типу поліфенілетоксисилоксанів (ФЭС-50,

ФЭС-66), модифікування якими цементних матеріалів дозволяє надати бетонам крім гідрофобних ще й високі електроізоляційні властивості.

1.2. Пластифікуючі добавки

З добавок до бетонів, що знайшли найбільш широке застосування у виробництві бетону та залізобетону, на першому місці стоять пластифікуючі добавки. Пояснюється це високою ефективністю даного виду добавок, відсутністю негативної дії на бетон і арматуру, а також доступністю і невисокою вартістю [28, 45, 56, 65].

Основне призначення пластифікаторів – збільшення рухливості або зниження жорсткості бетонної суміші, її розрідження. Ефект розрідження бетонної суміші використовується для полегшення процесів формування конструкцій, для підвищення щільності і міцності бетону за рахунок зниження водопотреби бетонної суміші при збереженні вихідної рухливості, або для скорочення витрати цементу.

Органічні поверхнево-активні речовини (ПАР), що використовуються як пластифікатори, успішно увійшли в практику будівництва і знайшли в даний час досить широке застосування.

За сучасними поняттями [1, 45] пластифікатори являють собою диспергатори-стабілізатори, що утворюють в результаті адсорбції на поверхні розділу твердої і рідкої фаз структуровану плівку. Імобілізація зв'язаної во флокулах цементу води, зниження коефіцієнта внутрішнього тертя цементно-водної суспензії, згладжування мікрорельєфу зерен гідратуючого цементу і, в ряді випадків, збільшення електростатичного відштовхування частинок за рахунок значного зміни їх електрокінетичного потенціалу – головні чинники пластифікуючої дії ПАР на цементноводні системи, зниження їх водопотреби і витрат в'язучої речовини.

Всі пластифікуючі добавки відповідно до класифікації [36] відносяться до добавок, що регулюють властивості бетонних і розчинних сумішей, і за величиною пластифікуючого ефекту поділяються на:

- суперпластифікуючі;
- пластифікуючі.

Добавки-пластифікатори

Перші водоредукуючі добавки застосовувалися в вітчизняному виробництві збірного залізобетону і відомі як лігносульфонати технічні (ЛСТ). Застосування зазначених добавок в технології бетону викликає пластифікування цементних систем, уповільнення гідратації портландцементу, сприяє залученню повітря, і, як наслідок, підвищення морозостійкості важкого бетону. ЛСТ дозволяють знижувати кількість води замішування тільки до 10%, що є малоефективним і не дозволяє отримувати високоякісні матеріали на цементній основі.

Пластифікуючі ПАР, наприклад ССБ, СДБ, ПАЩ-І, істотно підвищують текучість цементного тіста за рахунок зниження поверхневої енергії натягу на границі поділу фаз. В результаті цього значно скорочується водопотреба бетонної суміші. Добавки цієї групи найбільш ефективні в бетонних сумішах з відносно високим витратою цементу. Типовим представником добавок цієї групи, що володіє гідрофільним ефектом, є ССБ, механізм дії якої полягає в зниженні поверхневої енергії натягу на границі – «тверде тіло – рідина» внаслідок адсорбції молекул добавки на поверхні зерен цементу і гідратних новоутворень. Адсорбуючі молекули добавки порозділяють частки цементу, не дають їм флокулювати і забезпечують її рухливість, знижуючи одночасно і водопотребу. Це дозволяє знизити витрату цементу до 10% [83].

У роботах [4, 27, 33], вивчено вплив ПАР в залежності від мінералогічного складу цементу. Показано, що чим вищий вміст C_3S в цементі, тим більше потрібно ПАР для досягнення заданої рухливості розчинної або бетонної суміші. За даними [33] швидкість гідратації цементу в присутності ПАР залежить від хімічного складу добавки і її концентрації. У ряді робіт [21, 28, 31...33] встановлено, що ПАР; як правило, знижують швидкість росту кристалів, зменшують перетин опор в цементному камені і забезпечують утворення замкнутих або напівзамкнутих пор. Це в свою чергу різко знижує

поглинання бетоном води і водних розчинів агресивних речовин, підвищуючи морозостійкість і корозійну стійкість бетону. З добавок, що поліпшують морозостійкість бетону, відносно добре вивчені лігносульфонати [52, 67, 75], СНВ [39] і кремнійорганічні сполуки [21]. Застосування ПАР, як це показано в роботі [83], в бетонах з мінімальною витратою цементу підвищує його тріщиностійкість. Істотним недоліком більшості ПАР є їх здатність сповільнювати тверднення бетону. Як правило, міцність і деформативні властивості бетонів, модифікованих ПАР, нижче, ніж бетонів без добавок. Показано, що лігносульфонати [60], оксикарбонові кислоти та їх солі сприяють підвищенню усадки і повзучості бетону. Бетони, модифіковані ПАР, як правило, вимагають подовжених режимів теплової обробки і характеризуються сповільненим наростанням міцності в ранньому віці [10, 14, 54, 76], головним чином за рахунок екрануючого дії адсорбційних оболонок на зернах цементу [12, 15].

Значним водоредукуючим ефектом володіють добавки-суперпластифікатори. Дані модифікатори дозволяють знижувати водо-цементне відношення до 25% в залежності від мінералогічного складу цементу, кількості введеної добавки та їх основи.

Добавки-суперпластифікатори

Суперпластифікатори набули поширення за рахунок надзвичайного ефекту пластифікації бетонної суміші. Суперпластифікатором прийнято називати спеціально синтезовані олігомери на основі циклічних і гетероциклічних сполук. Найбільшого поширення з них набули сульфовані меламінформальдегідні, аніліно- і нафталінформальдегідні смоли, а також модифіковані лігнінсульфонати. Суперпластифікатори відрізняються від звичайних пластифікаторів високим розріджуючим ефектом бетонної суміші без зниження міцності бетону [5, 17, 18, 26, 35, 42, 61, 81].

Застосування сульфованих меламінформальдегідних смол у кількостях 1...5% від маси цементу поряд з підвищенням міцності бетону на 28% дозволяє підвищити його гідрофобність і, відповідно, його довговічність. Застосування

суперпластифікатора на цій основі сприяє збільшенню адгезії цементних розчинів і бетонів до різних матеріалів, в тому числі щодо старого бетону, підвищення морозостійкості і сульфатостійкості цементних композицій.

Широку популярність здобули добавки суперпластифікаторів, розроблені в НІИЖБ та ВНІИЖелезобетона на основі нафталінформальдегідної і меламінформальдегідної смол. У роботах [5, 26] показана ефективність застосування суперпластифікаторів С-3, 10-03, 20-03, 30-03 у високоміцних бетонах, виготовлених із сумішей підвищеної рухливості. Високе розрідження бетонної суміші, відсутність уповільнення тверднення бетону, виготовленого на цементах різного складу дозволило використовувати добавку С-3 для виготовлення ряду відповідальних конструкцій. Досвід застосування зазначеної добавки дозволяє скоротити в 3...4 рази час формування і значно знизити рівень шуму [81].

Використовуючи специфічні властивості суперпластифікаторів, їх вплив на реологічні властивості рухомої бетонної суміші, збереження її зв'язності і відсутність розшарування, в зарубіжній практиці ці добавки широко застосовуються для виготовлення монолітних конструкцій з литих бетонних сумішей з осадкою конуса 20 см. Застосування таких сумішей економічно доцільно, тому що зменшуються витрати праці на її обробку, підвищується продуктивність праці на 50...90%. Лита бетонна суміш, що отримується завдяки введенню суперпластифікатора, дозволяє поєднувати хорошу легкоукладальність з високою міцністю бетону на стиск, розтяг і згин. Литі бетонні суміші мають підвищену водоутримуючу здатність і знижене водовідділення. Особливо доцільне застосування литих бетонних сумішей в монолітних густоармованих конструкціях. При цьому трудомісткість укладання такого бетону знижується в 3...4 рази. У нашій країні, а також і за кордоном рухливі бетонні суміші з добавками суперпластифікаторів знаходять застосування і в конструкціях зі збірного залізобетону. Застосування рухливих сумішей знижує трудовитрати на приготування, транспортування бетонної суміші й формування конструкцій, значно покращує умови праці робітників,

підвищує якість виробів і їх зовнішній вигляд. Відмінною особливістю суперпластифікаторів в порівнянні зі звичайними ПАР є їх властивість уповільнювати тверднення і гідратацію в'язучої речовини, відсутність повітрозалучення, внаслідок чого бетони з такими добавками мають підвищені показники міцності. Введення суперпластифікаторів в рівнопластичні бетонні суміші знижує їх водопотребу на 25...30% в порівнянні зі складами без добавок, при цьому істотно підвищується щільність і довговічність бетону, а його міцність зростає на 50...70%. Це дозволяє отримувати високоміцні бетони міцністю до 100 МПа [18, 61].

Як показує аналіз вітчизняної і зарубіжної літератури [5, 18, 26, 81] використання суперпластифікаторів у виробництві збірного залізобетону здійснюється за наступними основними напрямками: для зниження витрати цементу; підвищення рухливості бетонної суміші при збереженні фізико-механічних властивостей бетону і різкого зниження трудомісткості формування конструкцій; отримання високоміцних бетонів; і, нарешті, отримання бетонів з покращеними фізико-механічними властивостями і довговічністю.

Механізм пластифікуючої дії суперпластифікаторів полягає в хімічній взаємодії сульфонатних груп молекул полімеру з іонами кальцію на поверхні частинок цементу з утворенням кальцієвих солей полімеру, що перешкоджають злипанню частинок і поліпшують ковзання їх відносно одна одної. У роботах [23, 46] відзначається, що значне водоредукування цементних систем в присутності НФ, МФ, ЛСТМ досягається в основному за рахунок адсорбції на зернах цементу і гідратних фазах і додання їм однойменного електростатичного заряду, що викликає відштовхування і диспергацію цементних флокул. При цьому відомо, що застосування даних добавок призводить до уповільнення гідратації цементу на ранніх стадіях тверднення, може привести до розшарування цементних суспензій, що є перешкодою для отримання сучасних литих і високоякісних цементних бетонів, а також тих, що самоущільнюються.

Найбільшою ефективністю на сьогоднішній момент характеризуються суперпластифікатори останнього покоління – гіперпластифікатори на основі ефірів полікарбоксилатів, отримані в 90-х рр. ХХ століття.

Добавки-гіперпластифікатори

В останні роки в будівельній практиці при виготовленні бетонів нового покоління все більше застосування знаходять високоефективні полікарбоксилатні суперпластифікатори. У зарубіжній літературі суперпластифікатори цієї групи отримали назву «гіперпластифікатори». Даний вид пластифікаторів більш ефективний, що виражається в порівняно низьких оптимальних дозуваннях ($-0,2\%$), низьку чутливість до виду і складу цементу, в тривалому збереженні бетонними сумішами первісної консистенції, в їх підвищеній зв'язності – нерозшаровуваності, низьких і наднизьких водоцементних відношеннях ($-0,2\%$) [78].

Гіперпластифікатори – це полікарбоксилатні ефіри. За будовою це щеплені сополімери. Відрізняються вони тим, що диспергування (дефлокуляція, руйнування агломератів, пластифікація та ін.) відбувається за електростеричним принципом (електростатичне + стеричне (просторове) диспергування) [45].

Гіперпластифікатори прикріплюються до поверхонь цементних зерен в основному точково і мають просторову будову молекули з щепленими бічними ланцюгами. Остання обставина сприяє більш ефективному відштовхуванню цементних флокул і дозволяє забезпечити доступ води до цементного клінкеру (рис. 1.1). У механізмі дії гіперпластифікаторів роль дзета-потенціалу менше, а взаємне відштовхування частинок цементу і стабілізація суспензії забезпечується за рахунок переважно стеричного ефекту. Саме поперечні ланки створюють адсорбційну об'ємну захисну оболонку навколо частинок твердої фази, запобігаючи злипанню частинок і сприяючи їхньому взаємному відштовхуванню. Слід зазначити, що товщина адсорбційного шару, як правило, більше, ніж у випадку з іншими типами суперпластифікаторів, а це значить, що

в загальному об'ємі вільної і адсорбційно-зв'язаної води в системі частка останньої збільшується [45, 49].

Дана обставина дозволяє гіперпластифікаторам виступати у якості перспективних модифікаторів водоредукуючої дії, а також відкриває широкі можливості їх використання для отримання високоякісних і довговічних цементних бетонів [30].

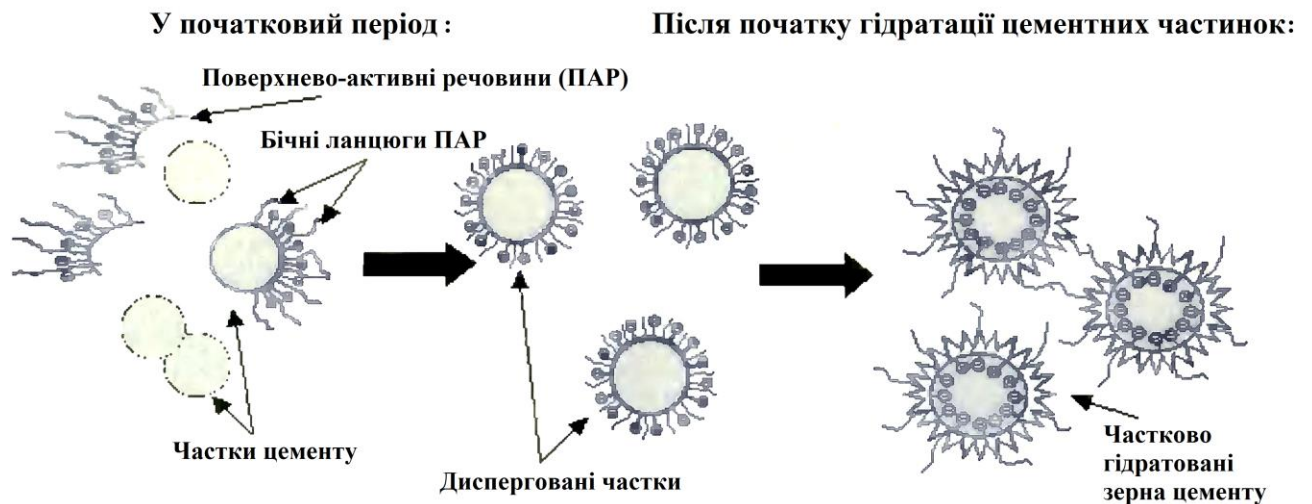


Рис. 1.1. Схематичне зображення процесу диспергування довговічних цементних бетонів [31]

Гіперпластифікатори на основі полікарбоксилатів – сополімери з основним аніонним ланцюгом і бічними ланцюгами, причому останні представлені аніонними функціональними групами. Шляхом спрямованої хімічної модифікації можливе введення довгих бічних ланцюгів з утворенням складноєфірних або амідних груп (рис. 1.2).

Відзначається, що спрямована оптимізація хімічної структури полікарбоксилатів сприяє зменшенню чутливості до мінералогічного складу цементу. Полікарбоксилати схильні до незначного повітрозалучення, що природно позитивно відбивається на морозостійкості.

Досліджено вплив мінералогічного складу цементу на водоредукуючу здатність гіперпластифікаторів. Помічено, що з підвищенням вмісту сульфатів і алюмінатів в клінкері значно зменшується збереженість рухливості цементних систем з гіперпластифікаторами, що пояснюється осадженням гіперпластифікаторів на гідратних фазах з позитивним дзета-потенціалом.

Ефективність пластифікуючої дії полікарбоксилатів залежить не тільки від вмісту C_3A , але і від природи сульфату кальцію (співвідношення гіпс: полугідрат: ангідрит): чим вище алюмінатність цементу, тим більшою мірою початкова рухливість залежить від швидкості розчинення сульфату кальцію.

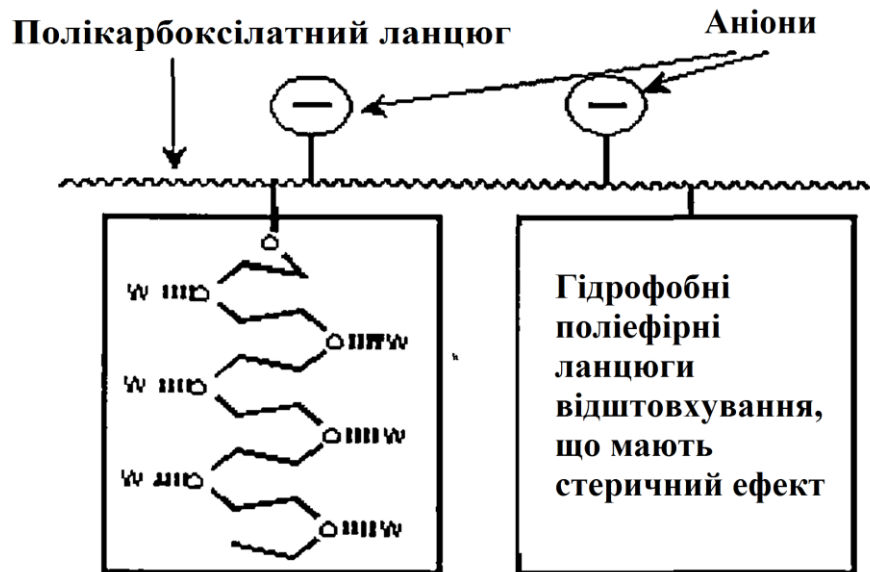


Рис. 1.2. Структура молекули полікарбоксілатного гіперпластифікатора

В даний час відсутні дані про вплив гіперпластифікаторів на гідратацію, структуроутворення і морфологію гідратних новоутворень. У зв'язку з їх відносно недавньою появою на ринку хімічних добавок для бетону, вивчення полікарбоксілатних гіперпластифікаторів проводиться окремими науковцями, прикріпленими до лабораторій-виробників [29, 30, 58, 63]. Крім того, виробники не надають відомості про тип використовуваного полімеру, що дещо ускладнює обробку результатів досліджень.

Зниження швидкості гідролізу аліту при введенні полікарбоксілатних гіперпластифікаторів зазначає S. Pourchet зі співробітниками. За їхніми даними, зниження швидкості гідролізу аліту призводить до зниження основності утворюваних гідросилікатів кальцію. В. Lothenbach, R. Figi та ін. відзначають, що в присутності гіперпластифікаторів сповільнюється гідроліз аліту на термін до 30 годин. При цьому наголошується, що полікарбоксілати призводять до більш пізнього формування портландіту, гідросилікатів кальцію і етрінгіту. В. Lothenbach, R. Figi та ін. виключають можливість взаємодії полікарбоксілатів з

іонами кальцію або інших металів, так як молекули гіперпластифікаторів адсорбуються на зернах цементу і мають стеричний механізм дії.

J. Plank, C. Hirsch вважають, що модифікація цементних систем гіперпластифікаторами призводить до зміни морфології гідратних новоутворень, і до зменшення розмірів кристалів еттрінгіту. J. Plank з співробітниками доводить, що при встановленні полікарбоксилатів в пластинчасту структуру гідроалюмінату кальцію утворюються стабільні органомінеральні фази.

Виявлено, що на сьогоднішній день найефективнішими пластифікаторами цементних систем є гіперпластифікатори на полікарбоксилатній основі. Однак думки вчених щодо впливу даних добавок на особливості гідратації і структуроутворення цементного каменю неоднозначні. Багато вчених дотримуються думки, що введення гіперпластифікаторів викликає уповільнення гідратації портландцементу. У зв'язку з цим залишаються відкритими питання, пов'язані з впливом даних добавок на процеси гідратації цементу і гідратних новоутворень не тільки при введенні їх окремо, але і в комплексі з іншими добавками.

1.3. Комплексні добавки на основі суперпластифікаторів

Застосування комплексних добавок обумовлено прагненням максимально використовувати позитивні та усунути негативні властивості індивідуальних добавок, головним чином прискорювачів тверднення і ПАР. Правильно поєднуючи типи і кількісні співвідношення добавок можна направлено регулювати структуру і фізико-механічні властивості цементного каменю і бетону. В даний час склалися і успішно розвиваються чотири основних напрямки модифікації бетону комплексними добавками [45].

Перший напрямок передбачає застосування ПАР, головним чином пластифікуючої дії і електролітів – прискорювачів тверднення. Широке поширення отримали комплекси на основі добавок С-3 з сульфатом натрію, нітритом і нітратом натрію або кальцію та ін., при цьому електроліти усувають

уповільнення тверднення, викликане ПАР, і формують більш щільну структуру цементного каменю внаслідок утворення кристалізаційного каркаса переважно з подвійних солей гідратів і їх подальшого обростання високодисперсними гідросилікатами кальцію. ПАР, знижуючи водопотребу бетонної суміші, сприятливо впливають на формування кристалізаційного каркаса в присутності електролітів. Таке поєднання дозволяє формувати структуру змішаного типу з умовно замкнутими порами в більш щільному і менш проникному цементному камені [71]. Застосування комплексних добавок цієї групи дозволяє знизити витрату цементу до 12%, скоротити тривалість обробки їх на 15...40%, але недоліком даних комплексних добавок є незначне підвищення морозостійкості і водонепроникності бетону.

Другий напрямок заснований на застосуванні добавок пластифікуючої і мікро- або газоутворюючої дії. Велике виробниче значення отримали комплекси С-3 з СНВ або ГКЖ-94, що використовуються при будівництві відповідальних споруд транспортного і гідротехнічного будівництва [20, 24, 77]. При цьому за допомогою С-3 знижується водопотреба бетонної суміші, а за допомогою СНВ, ГКЖ-94 або ГКЖ-11 досягається поризація бетону з додатковою гідрофобізацією поверхні капілярів і пор. Відмінною особливістю цього напрямку модифікації бетону є значне підвищення морозостійкості (до F800) і водонепроникності залізобетонних конструкцій (до W16), але на ранніх стадіях тверднення спостерігається уповільнений темп набору міцності.

Третій напрям передбачає використання комплексів, що включають ПАР і кремнійорганічні олігомери з прискорювачами тверднення. У роботі [24] відзначається, що використання комплексів типу С-3 з сульфатом натрію і ГКЖ-94 забезпечує високу швидкість затвердіння з одночасним підвищенням морозостійкості і корозійної стійкості. Застосування суперпластифікаторів на полікарбосилатній основі в поєднанні з гідрофобізаторами дозволяє істотно підвищити довговічність бетону, але не наводиться жодних відомостей про вплив полікарбосилатних ефірів у складі розглянутих комплексних добавок.

Четвертий напрямок передбачає використання комплексних електролітів, в тому числі солей азотної і азотистої кислот, які захищають сталеву арматуру від корозії [68]. Використання цих комплексів у виробництві збірного залізобетону призводить до зниження витрати цементу до 10% або скорочення часу термообробки на 20...30%.

Розглянувши напрямки модифікації бетону комплексними добавками, виявлено, що є комплексні добавки на основі суперпластифікаторів, прискорювачів тверднення та гідрофобізаторів, але недостатньо досліджені комплексні добавки на основі гіперпластифікаторів. Не вивчений механізм впливу гіперпластифікаторів в поєднанні з прискорювачами тверднення і гідрофобізаторами в складі комплексних добавок. Для формування заданої структури і властивостей важкого бетону з комплексними добавками, необхідно враховувати вплив кожного компонента добавки і особливості їх взаємного впливу на структуроутворення цементних композицій, що в кінцевому рахунку і буде визначати будівельно-технічні та експлуатаційні якості важкого бетону.

Найважливіші властивості матеріалу (щільність, міцність, водопоглинання, водонепроникність, морозостійкість та ін.) залежать від величини пористості і її характеру: геометрії, концентрації і рівномірності розподілу, за об'ємом бетону, їх структури – сполучені пори або замкнуті, капілярні. За А.Є. Шейкіним, поровий простір матеріалу – це все його несущільності, не зайняті твердою фазою вихідних, матеріалів і новоутворень. Пори цементного каменю згідно [53], залежно від їх розміру поділяються наступним чином:

- гелеві або ультрамікропори з радіусом менше 5 нм;
- макрокапілярні або перехідні пори з радіусом 5...100 нм;
- капілярні пори з радіусом 100...1000 нм;
- мікрокапілярні пори з радіусом понад 1000 нм.

З точки зору підвищення довговічності важкого бетону більш привабливим є збільшення кількості гелевих пор, в яких вода перебуває в особливому стані і не замерзає аж до -50°C . Відомо, що капілярні пори є основними носіями

рідких і газоподібних середовищ, тому збільшення частки капілярних пор призводить до різкого зниження довговічності цементного каменю [34].

На величину і характер пористості бетону впливає ступінь гідратації цементу, кількість води замішування, режими тверднення, фазовий склад цементного каменю. Підвищення водоцементного відношення впливає на морфологію гідратних новоутворень, при цьому зростає частка капілярних пор і збільшується їх середній розмір, що в кінцевому рахунку негативно позначається на міцнісній властивості і довговічності цементного каменю [53].

Пропарювання виробів призводить до збільшення частки капілярних пор за рахунок випаровування води з бетону [54]. При цьому спостерігається формування структури, що більш огрубіла і закристалізована. Тверднення бетону протягом тривалого часу призводить до кольматації пор гідратними новоутвореннями, внаслідок чого зменшується капілярна пористість. Зі збільшенням ступеня гідратації цементу знижується загальна пористість.

Отримання високоміцних і високоякісних цементних бетонів можливо при цілеспрямованому формуванні структури цементного каменю, що відрізняється низькою часткою капілярних пор, гідратними новоутвореннями зниженої основності, і рівномірно розподіленого в структурі цементного каменю гідроксиду кальцію. Модифікування цементних бетонів комплексними добавками є найбільш доступним і простим способом істотного підвищення ефективності цементних бетонів.

Застосування гіперпластифікаторів в технології бетону дозволяє підвищити міцність і знизити пористість цементного каменю, при зниженні водоцементного відношення до 40% і однаковою легкоукладальністю. Для ущільнення структури цементного каменю, збільшення кількості продуктів гідратації, особливо низькоосновних гідросилікатів кальцію і підвищення міцності кристалічного зростка необхідно застосовувати добавки прискорювачів тверднення. Для істотного підвищення довговічності бетону необхідно використовувати добавки гідрофобізаторів. Гідрофобізація внутрішньої поверхні пор і капілярів цементного каменю в бетоні, що

досягається хемосорбційною взаємодією органічних сполук з гідратними новоутвореннями цементу, сприяє зниженню ймовірності виникнення і зростання зародків кристалів солей, що в поєднанні з ефектом пластифікації і зниження водопотреби бетонної суміші, істотно підвищує стійкість і довговічність бетону [2, 3, 55, 74, 80, 72].

Таким чином, модифікація цементних бетонів комплексними добавками, що поєднують у своєму складі гіперпластифікатор, прискорювач тверднення, і гідрофобізатор, дозволить істотно підвищити міцність, стійкість в агресивних середовищах і довговічність важкого бетону.

Для ущільнення структури цементного каменю, збільшення кількості продуктів гідратації, особливо низькоосновних гідросилікатів кальцію і підвищення міцності кристалічного зростка необхідно застосовувати добавки – прискорювачі тверднення. Застосування гідрофобізаторів в поєднанні з ефектом пластифікації і зниження водопотреби бетонної суміші дозволить істотно підвищити корозійну стійкість і довговічність важкого бетону.

Застосування гіперпластифікаторів в комплексі з високоефективними прискорювачами тверднення і гідрофобізаторами дозволить прискорити набір міцності, підвищити ступінь гідратації клінкерних мінералів, сприятиме формуванню щільної, однорідної структури зі стабільних гідратних фаз, що призведе до підвищення міцності, щільності та довговічності цементних бетонів, а також підвищити економічний ефект при застосуванні комплексних добавок в збірному і монолітному будівництві, за рахунок зниження витрати цементу або економії енергоресурсів при тепловій обробці.

Висновки до розділу 1

1. В даний час одним з найбільш доступних і результативних прийомів цілеспрямованого формування структури цементного каменю, що відрізняється високими експлуатаційними і міцністними характеристиками, є модифікація важкого бетону комплексними добавками.

2. Модифікація бетону добавками на основі ефірів полікарбоксилатів призводить до істотного зниження водоцементного відношення (до 40%) при досягненні однакової легкоукладаєності. В даний час гіперпластифікатори є найбільш ефективними водоредукуючими добавками цементних систем.

3. Модифікація цементних систем комплексними добавками на основі ефірів полікарбоксилатів, прискорювачів тверднення та гідрофобізаторів слабо висвітлена у літературі і залишається нез'ясованим питанням про вплив даних комплексних добавок на механізм гідратації і структуроутворення цементних систем.

4. Розробка і застосування комплексних добавок на основі ефірів полікарбоксилатів, прискорювачів тверднення та гідрофобізаторів є актуальним напрямком розвитку сучасної технології бетонів для отримання високоякісних і довговічних важких конструкційних бетонів.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Експериментальні дослідження проводились з метою визначення впливу нової комплексної добавки на основі ефірів полікарбоксилатів на фізико-механічні властивості і довговічність модифікованих бетонів, а також на структуру і властивості цементних композицій.

2.1. Характеристика вихідних матеріалів

В даному розділі приводяться основні вимоги до матеріалів, що використовуються при виготовленні бетону.

Для приготування бетонів застосовувалися портландцемент ПЦ I-500 та ПЦ II/A-III-400 ДСТУ Б.В.2.7-46:2010 ПАТ «Миколаївцемент» і ПЦ II/A-III-400 ДСТУ Б.В.2.7-46:2010 ПАТ «Івано-Франківськцемент». Портландцемент ПАТ «Миколаївцемент» був обраний як нізкоалюмінатний. Використання цементу ПАТ «Івано-Франківськцемент» обумовлено тим фактором, що в його склад входять гранульований доменний шлак і опока. Хімічний і мінералогічний склад цементів наведено в табл. 2.1 і 2.2.

Таблиця 2.1

Хімічний склад цементів

№ п/п	Вид цементу	Хімічний склад, %							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Луги	CaO _{вільн.}
1	ПАТ «Миколаївцемент» ПЦ II/A-III-400	22,55	4,5	4,7	65,04	1,73	0,21	0,62	0,16
2	ПАТ «Івано-Франківськцемент» » ПЦ II/A-III-400	22,1	5,0	9,0	64,0	0,92	0,94	1,01	0,27
3	ПАТ «Миколаївцемент» ПЦ I-500	21,75	4,91	4,62	66,2	1,73	0,21	0,62	0,16

Таблиця 2.2

Мінералогічний склад цементів

№ п/п	Найменування цементних заводів	Вміст основних мінералів				Вміст добавок, %	
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Опока	SO ₃
1	ПАТ «Івано-Франківськцемент» ПЦ П/А-Ш-400	57	21	4.6	14	8	2.2
2	ПАТ «Миколаївцемент» ПЦ П/А-Ш-400	54	20	11	12	9.2	2.8
3	ПАТ «Івано-Франківськцемент» ПЦ І-500	62	17	4	14	-	0.09

Всі цементи рядові промислового виробництва. Питома поверхня наведених цементів перебувала в границях 3000...3500 см² / г. На даних цементах визначалися фізико-механічні властивості цементного каменю, цементно-піщаного розчину з досліджуваними добавками. Фізико-механічні характеристики зазначених цементів, визначені згідно з ДСТУ Б В.2.7-185:2009 «Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків тужавлення та різномірності зміни об'єму» і ДСТУ Б В.2.7-187:2009 «Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск» наведені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Фізико-механічні показники цементів

Фізико-механічні властивості	Вид цементу		
	1	2	3
Істинна щільність, г/см ³	3,1	3,1	3,1
Насипна щільність, кг/м ³	1,3	1,3	1,3
1. Нормальна густота, %	26,0	27,0	25,0
2. Терміни тужавіння, год.-хв.			
– початок	2-30	2-15	4-00
– кінець	4-40	4-45	6-04
3. Тонкість помелу, %	8,2	8,7	8,2
4. Границя міцності у віці 28 діб, МПа:			
– при стиску	43,0	41,3	51,0
– при згині	7,1	7,4	8,5
Міцність при стиску після пропарювання, МПа	31,6	30,2	42,3
Рівномірність зміни об'єму	Витримав	Витримав	Витримав

Згідно ДСТУ Б В.2.7-185:2009 «Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму» портландцемент ПАТ «Миколаївцемент» відповідає маркам 400 та 500, а ПАТ «Івано-Франківськцемент» – марці 400. Цементи задовольняють вимогам ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Будівельні матеріали. Цементи загальнобудівельного Призначення. Технічні умови».

2.2. Інертні матеріали

Для виготовлення зразків і проведення досліджень були обрані інертні матеріали ПрАТ «Краснополянский піщаний кар'єр» (Донецька область) та ВАТ «Кальчицький гранітний кар'єр» (Донецька область).

У якості дрібного заповнювача для розчинів використовувався пісок Новокіндрашевського піщаного кар'єру, що задовольняє вимогам ДСТУ Б В.2.7-32-95 «Пісок щільний природний для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умов» і ДСТУ Б В.2.7-232:2010 «Будівельні матеріали. Пісок для будівельних робіт. Методи випробувань», з істинною щільністю – 2,6 г / см³, насипною щільністю – 1,653 г / см³, пустотністю $P = (1 - 1,653 / 2,6) \times 100 = 36,42\%$.

Випробування дрібний заповнювач вироблялося відповідно до вимог ДСТУ Б В.2.7-232:2010.

Гранулометричний склад представлений в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Гранулометричний склад піску

Найменування залишків	Розміри сит, мм.							Пройшло
	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	
Частні, г	-	26	107	115	133	423	166	6,9
Частні, %	-	2,6	10,7	11,5	13,3	42,3	16,6	0,7
Повні, %	-	2,6	13,3	24,5	38,1	80,4	97	97,7

Модуль крупності:

$$M_{кр} = (13,3 + 24,8 + 38,1 + 80,4 + 97,7) : 100 = 2,54.$$

Вміст органічних частинок – колір рідини над піском світліше еталона.

Вміст пилоподібних і глинистих часток визначається методом відмулювання і складає 0,82%.

Досліджуваний для випробувань пісок задовольняє вимогам для приготування бетонної суміші, використовуваної при бетонуванні.

У якості крупного заповнювача використовувався щебінь Кальчицького кар'єру, гранулометричний склад якого наведено в табл. 2.5.

Таблиця 2.5

Гранулометричний склад крупного заповнювача

Найменування залишків	Розміри сит, мм									Пройшло
	40	25	20	15	12,5	10	7,5	5	2,5	
Частні, г	-	-	0,4	0,2	0,1	0,1	5,74	2,84	0,4	0,2
Частні, %	-	-	4,0	2,0	1,0	1,0	57,4	28,4	3,5	2,0
Повні, %	-	-	4,0	6,0	7,0	8,0	65,4	93,8	97,3	99,3

Крупний заповнювач випробовувався відповідно до вимог ДСТУ Б В.2.7-71-98 (ГОСТ 8269.0-97) «Щебінь і гравій із щільних гірських порід і відходів промислового виробництва для будівельних робіт. Методи фізико-механічних випробувань. З поправкою».

Щільність щебеню гравійного – 2,72 г / см³;

Середня щільність (визначення вироблялося за ДСТУ Б В.2.7-71-98 (ГОСТ 8269.0-97) – 2,62 г / см³;

Насипна щільність – 1,400 г / см³; пористість – 1,3%; пустотність – 44,54%.

Таблиця 2.6

Наявність пластинчастих і голчастих зерен

Вид заповнювача	Маса проби, г	Кількість пластинчастих і голчастих зерен	
		г	%
Щебінь	5000	1310	26,2

Відповідно до [37] щебінь відноситься до четвертої групи з вмістом зерен пластичної (лещадної) і голчастої форми до 35%.

Таким чином, представлений щебінь за гранулометриєю, вмістом мулистих і глинистих часток, органічних домішок і лещадністю зерен задовольняє вимогам, що пред'являються ДСТУ для бетонів.

2.3. Модифікуючі добавки

Як компоненти для розробки комплексної добавки аналізувалися гіперпластифікатори як вітчизняних, так і зарубіжних виробників, ефективні прискорювачі тверднення, вітчизняні гідрофобізатори.

Гіперпластифікаторів Одоліт-К, Одоліт-Т, є високоефективними концентратами пластифікаторів 1-ої групи на основі спеціальних карбоксилатів, без вмісту солей. Представляють собою безбарвні рідини (40% розчин) щільністю 1,05...1,06 кг / м³.

Мобет марки 2, далі Мобет-2 – модифікатор бетону і будівельних розчинів, призначений для отримання високоякісних, високоміцних, самоущільнюючихся, морозостійких бетонів. Являє собою рідину від безбарвного до темно-коричневого кольору (40% розчин), щільність 1,058 кг/м³. Відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-171:2008. Будівельні матеріали. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови (EN 934-2:2008, NEQ), не містить компонентів, що сприяють корозії арматури. Рекомендований витрата добавки 0,5...1,5% від маси цементу.

Добавка Sika 20NE є жовтуватою рідиною (42-% розчин), щільність 1,085 кг/л, значення рН 4,7 + 1,0. Відповідає вимогам до водоредукуючих добавок і гіперпластифікаторів DIN EN 934-2/A2-2006. Основа – водний розчин модифікованого полікарбоксилату.

Добавка Sika 5Neu є мутнувату безбарвною рідиною (42% розчин), щільність 1,084 кг / л, значення рН 4,5 + 1,0. Відповідає вимогам до водоредукуючі добавкам і гіперпластифікатор DIN EN 934-2/A2-2006. Основа – водний розчин модифікованого полікарбоксилату.

Добавка Remicrete SP10 – рідина світло-жовтого кольору щільністю 1,1 г/см³. Основа – поліефіркарбоксилати. Дозування – 0,2...1,6% від маси в'язучої речовини.

Добавка Мобет марки 1, далі Мобет-1 – прискорювач тужавіння цементних піщаних розчинів і бетонів, порошок від білого до сірого кольору. Насипна щільність коливається від 650 до 700 кг / м³.

Добавка Мобет марки 3 економ, далі Мобет-3, являє собою нітратний комплекс ($\text{CaNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$), рідина від безбарвного до коричневого кольору. Щільність – 1,412 кг / дм³. Вміст сухої речовини 50%.

Добавка Sika® Rapid 2 (далі Rapid) являє собою жовто-зеленувату рідину, щільність 1,4 кг / дм³, рН 8,0 + 0,5, відповідає вимогам норм DIN EN 934-2/A2-2006. Основа за даними виробника – суміш органічних і неорганічних компонентів ($\text{NaN}_3 : \text{триетаноламін} = 90:10$). Оптимальний вміст за рекомендаціями виробника становить 1...2% в залежності від очікуваного ефекту.

Сульфат натрію (СН) – застосовувався у вигляді безводної солі – кристалів білого кольору з жовтим відтінком. Оптимальне дозування 1...2% від маси цементу.

Сульфат алюмінію (СА) застосовувався у вигляді гідрату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Нітрат кальцію (НК) застосовувався у вигляді гідрату $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Гідрофобізатор ФЕС-50 являє собою прозору рідину коричневого кольору (50% розчин), кінематична в'язкість при температурі $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ – 25...150 мм²/с.

Гідрофобізуюча кремнійорганічна рідина ГКЖ-11К являє собою водний розчин метилсилікату калію, рідина темно-коричневого кольору (50% розчин), щільність 1,4 г / см³.

2.4. Методи експериментальних досліджень

Середня щільність цементного каменю визначалася на зразках-кубиках розміром 2×2×2 см, цементно-піщаного розчину – на балочках розміром 4×4×16

см і бетону – на кубах з ребром 10 см, висушених до постійної маси при температурі 105°C.

Міцність при стиску і згині цементно-піщаного розчину визначали на зразках балочках розміром 4×4×16 см за ДСТУ Б В.2.7-187:2009 «Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск». Міцність при стиску цементного каменю визначали на зразках – кубиках розміром 2×2×2 см. Випробування на міцність при стиску бетонних зразків проводилися на зразках 100×100×100 мм за методикою ДСТУ Б В.2.7-214: 2009 «Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення міцності по контрольних зразках», а при згині і призмову міцність на призмах розміром 10×10×40 см.

Визначення рухливості, середньої щільності розчинних сумішей здійснювалося за ДСТУ Б В.2.7-239: 2010 «Розчини будівельні. Методи випробувань (EN 1015-11: 1999, NEQ)». Визначення середньої щільності бетону вироблялося за ДСТУ Б В.2.7-170:2008 «Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення середньої щільності, вологості, водопоглинання, пористості і водонепроникності».

Корозійна стійкість цементного розчину складу 1:3, виготовленого з рівнопластичних сумішей нормальної консистенції, вивчалася на зразках балочках розміром 4×4×16 см за комплексною методикою, що включає визначення коефіцієнта стійкості K_c в поєднанні зі змінами лінійних розмірів і маси контрольних зразків, які перебували в агресивному середовищі 180 діб по відношенню до контрольних зразках, які перебували 180 діб в прісній воді. У якості агресивного середовища, для цементного розчину застосовували 5% розчин сульфату натрію, а в якості добавок – СН, Одоліт-К, ФЕС-50; комплексна добавка.

Морозостійкість важкого бетону з добавками вивчалася за відомою методикою, згідно ДСТУ Б В.2.7-50-96 (ГОСТ 10060.3-95) «Бетони. Дилатометричний метод прискореного визначення морозостійкості». Дослідження виконувалися на зразках кубах розміром 10×10×10 см, витримані в камері нормального тверднення 28 діб. Морозостійкість бетону визначали на

приладі «Бетон-Фрост» (рис. 2.1). Випробуванню на морозостійкість піддавалися зразки важкого бетону з оптимальним вмістом добавок.



Рис. 2.1. Прилад «Бетон-Фрост»

Водонепроникність бетону з оптимальним вмістом добавок визначалася згідно ДСТУ Б В.2.7-49-96 (ГОСТ 10060.2-95) «Бетони. Прискорені методи визначення морозостійкості при багаторазовому заморожуванні та відтаванні» та ДСТУ Б В.2.7-43-96 «Бетони важкі. Технічні умови» на зразках-циліндрах діаметром і висотою 150 мм за допомогою приладу «Агама-2РМ» (рис. 2.2). Ступінь водонепроникності бетону характеризується найбільшим тиском води, при якому ще не спостерігається просочування її через зразки при випробуванні.



Рис. 2.2. Прилад «Агама-2РМ»

Показники пористості цементного каменю визначалися за методикою ДСТУ Б В.2.7-170:2008 «Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення середньої щільності, вологості, водопоглинання, пористості і водонепроникності». Визначали повний об'єм пор, об'єм відкритих капілярних

пор бетону, об'єм відкритих некапілярних пор бетону і показник мікропористості. Показники середнього розміру пор і однорідності розмірів пор в бетоні визначали за кінетикою їх водопоглинання на зразках кубах розміром $7,07 \times 7,07 \times 7,07$ см.

Водопоглинання цементного розчину при капілярному підсосі з добавками визначали відповідно до ДСТУ Б В.2.7-126:2011 «Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови» на зразках-балочках розміром $40 \times 40 \times 160$ мм. Зразки попередньо висушують до постійної маси, потім бічні грані зразків покривалися розплавленим парафіном. Водопоглинання при капілярному підсосі $W_{КП}$ визначали за формулою:

$$W_{КП} = K_w \frac{m_2 - m_1}{S} \quad (2.1),$$

де m_1 – маса сухого зразка, кг;

m_2 – маса зразка після насичення водою, кг;

S – площа грані зразка, що зволожується, m^2 ;

K_w – коефіцієнт, що враховує час насичення зразка і дорівнює $\frac{1}{\sqrt{24}} t^{-0,5}$

Дослідження кінетики тепловиділення при гідратації портландцементу з добавками проводилися термосним методом з використанням вимірювального комплексу «ТЕРМОХРОН DS1921» (рис. 2.3).



Рис. 2.3. Прилад «ТЕРМОХРОН DS1921»

Усадку і набухання цементного розчину з добавками визначали за допомогою методу Гіпроцемент [34], згідно з яким зразки балочки розміром $4 \times 4 \times 16$ см, виготовлені з тіста нормальної густоти або розчинної суміші нормальної консистенції через добу з моменту виготовлення насичують водою протягом 5 діб, після чого їх поміщають в ексікатор над пересиченим розчином поташу і через 7, 14, 28, 90, 180 діб визначають на спеціальному приладі зміну лінійних розмірів за допомогою індикатора годинникового типу з ціною поділки 0,01 мм. Усадку (набухання) визначали як різницю довжини зразка і еталона (сталевого) стрижня довжиною 160 мм і вимірювали в мм на м довжини зразка.

Модуль пружності і показники призмової міцності: визначали за методикою ДСТУ Б В.2.7-217:2009 «Методи визначення призмової міцності, модуля пружності і коефіцієнта Пуассона».

Комплексний термічний аналіз виконували на угорському деріватографі фірми MOM, модель SDT Q600. Держателем проби служили платинові тиглі з кришкою, еталоном – прожарений оксид алюмінію. Аналіз проводили в середовищі гелію, який подавали під кварцовий стакан, закриваючий термopару із зразком і еталоном. В ході аналізу реєстрували термогравіметричні (ТГ), диференціальні термогравіметричні (ДТГ), диференціальну термічну (ДТА) та температурну (Т) криві.

Маса зразків становила 150...250 мг, чутливість вагів 100...200 мг, чутливість ДТА і ДТГ – каналів – 250...500.

Комплексний термічний аналіз застосовувався для визначення (за допомогою кривих нагрівання матеріалу) температур перетворення і взаємодії речовин, що супроводжуються термічними ефектами.

Рентгенофазовий аналіз при дослідженні вихідних матеріалів і новоутворень в структурі затверділого цементного каменю проводився на дифрактометрі загального призначення ДРОН-3. Був використаний метод порошку, описаний в [6] і використовує зйомку з дифрактометричною

регістрацією. Для автоматизованої обробки дифракційних спектрів запис сигналу проводилася в цифровій формі.

Отримані дані оброблялися вручну з використанням графічного редактора "Grapher" (версія 2.04). У якості анода рентгенівської трубки використовували в залежності від складу компонентів кобальт, мідь, залізо.

При ідентифікації фаз в ході якісного рентгенофазового аналізу враховувалися наступні особливості:

1) величини міжплощинних відстаней на еталонній і розшифровуваній рентгенограмах можуть відрізнятися одна від одної на величину до 1%, так як це пов'язано з дослідженням багатофазних композицій;

2) надійність при кожному з'єднанні встановлювали при збігу не менше чотирьох інтенсивних відображень;

3) при порівнянні інтенсивностей дифракційних максимумів досліджуваної і еталонної рентгенограм враховувалося, що співвідношення інтенсивностей і характер відображень змінюються в залежності від складу композиції, розміру кристалів і умов зйомки [48, 50].

Оптичні дослідження отриманих зразків цементного каменю проводилися за допомогою електронного растрового скануючого мікроскопа Philips XL-30. Оптичні дослідження проводилися з метою визначення мінералогічного складу матеріалів, вивчення морфології гідратних новоутворень, поверхні структури досліджуваних цементних композицій та змін, що відбуваються в них під впливом різних режимів тверднення [53].

ІЧ спектри зразків цементного каменю знімалися на інфрачервоному Фур'є-спектрометрі Spectrum BX II (фірми «Perkin Elmer Inc») за методом неповного внутрішнього відображення з використанням в якості внутрішнього стандарту КВ. Спектрограми зразків цементного каменю знімалися для визначення характерних особливостей ліній поглинання спектра в складах з добавками і без них [48].

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСИ ГІДРАТАЦІЇ, СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ ТА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВАЖКОГО БЕТОНУ

Для вибору компонентів комплексної добавки були вивчені гіперпластифікатори вітчизняного і зарубіжного виробництва, ефективні прискорювачі тверднення і вітчизняні гідрофобізатори. Вибір того або іншого компонента комплексної добавки з представлених, обумовлювався найкращим впливом на фізико-механічні властивості цементно-піщаного розчину і важкого бетону, а також його вартістю.

3.1. Вплив гіперпластифікаторів на реологічні властивості цементного тіста, фізико-механічні властивості розчину і бетону

Реологічні властивості цементного тіста з добавками гіперпластифікаторів вивчали за допомогою приладу Віка. Вивчення впливу добавок на зміну нормальної густоти цементного тіста вироблялося на портландцементях ПАТ «Миколаївцемент» і ПАТ «Івано-Франківськцемент» ПЦ П/А-Ш-400. У табл. 3.1 наводяться результати досліджень впливу досліджуваних добавок на зміну нормальної густоти цементного тіста, з якої слід, що добавка Одоліт-К найбільш інтенсивно знижує водопотребу цементного тіста в кількості 1...1,2% від маси цементу. При цьому встановлено, що найбільше зниження водопотреби цементного тіста на Івано-Франківському портландцементі спостерігається для добавок Sika 5 Neц, SP10 і одоліт-К на 24...25,6%, на Миколаївському портландцементі для добавок Мобет-2, одоліт-К, Sika 20 HE на 27...28%. Виявлено, що всі добавки в оптимальних кількостях більшою мірою знижують водопотребу цементного тіста на Миколаївському портландцементі, що відрізняється меншим вмістом C_3A . У меншій мірі мінералогічний склад цементів впливає на пластифікуючу здатність добавки Одоліт-К, Мобет-2.

Таким чином, виконані дослідження показали, що за інтенсивністю зниження водопотреби цементного тіста досліджувані добавки розташовуються в наступній спадній послідовності: Одоліт-К, Мобет-2, Sika 20HE, Sika 5 Neu, SP 10, Одоліт-Т.

Таблиця 3.1

Вплив досліджуваних добавок гіперпластифікаторів на зміну нормальної густоти цементного тіста

Вид добавок	Вміст добавок, %	Показник нормальної густоти тіста на цементі	
		1	2
-	-	<u>0,26</u> 100%	<u>0,27</u> 100%
Мобет-2	0,6	<u>0,2175</u> 83,6%	<u>0,225</u> 83%
	0,8	<u>0,21</u> 80,8%	<u>0,22</u> 81%
	1	<u>0,2</u> 77%	<u>0,213</u> 78%
	1,2	<u>0,1925</u> 74%	<u>0,2075</u> 76,8%
	1,4	<u>0,1875</u> 72%	<u>0,1995</u> 73,8%
Одоліт-К	0,6	<u>0,2175</u> 83,6%	<u>0,21</u> 77,7%
	0,8	<u>0,21</u> 80,8%	<u>0,22</u> 81,5%
	1	<u>0,2</u> 77%	<u>0,215</u> 79,6%
	1,2	<u>0,1925</u> 74%	<u>0,208</u> 77%
	1,4	<u>0,1875</u> 72%	<u>0,201</u> 74,4%
Одоліт-Т	0,6	<u>0,235</u> 90%	<u>0,241</u> 89%
	0,8	<u>0,2275</u> 87,5%	<u>0,236</u> 87,4%
	1	<u>0,2225</u> 85,6%	<u>0,232</u> 86%
	1,2	<u>0,22</u> 84,6%	<u>0,23</u> 85,2%
	1,3	<u>0,2185</u> 84%	<u>0,2273</u> 84,2%
Sika 20HE	0,6	<u>0,205</u> 78,8%	<u>0,22</u> 81,5%
	0,8	<u>0,1975</u> 76%	<u>0,213</u> 78,8%

Вид добавок	Вміст добавок, %	Показник нормальної густоти тіста на цементі	
		1	2
	1	<u>0,19</u> 73%	<u>0,205</u> 76%
Sika 5Neu	0,8	<u>0,1975</u> 76%	<u>0,2106</u> 0,78%
	1	<u>0,1925</u> 74%	<u>0,205</u> 76%
	1,2	<u>0,19</u> 73%	<u>0,202</u> 74,8%
SP 10	0,6	<u>0,217</u> 83,5%	<u>0,226</u> 83,7%
	0,8	<u>0,21</u> 80,7%	<u>0,218</u> 80,7%
	1	<u>0,1975</u> 76%	<u>0,205</u> 76%

* Примітка: в табл. 3.1 в чисельнику наведено абсолютний показник нормальної густоти, а в знаменнику – відносний, в%.

У табл. 3.2 наводяться результати дослідження впливу добавок на міцність цементного каменю з цементного тіста нормальної густоти і випробуваного в віці 28 діб природного тверднення.

Таблиця 3.2

Вплив добавок на міцність цементного каменю

Вид добавок	Вміст добавок, %	Міцність цементного каменю при стиску (МПа) на основі наступних цементів	
		1	2
-	-	<u>41,5</u> 100%	<u>43,2</u> 100%
Мобет-2	1	<u>49,38</u> 119%	<u>50,11</u> 116%
	1,2	<u>54,78</u> 132%	<u>54,86</u> 127%
	1,4	<u>51,87</u> 125%	<u>52,27</u> 121%
Одоліт-К	0,8	<u>52,29</u> 126%	<u>52,70</u> 122%
	1	<u>41,5</u> 142%	<u>59,62</u> 138%
	1,2	<u>55,2</u> 133%	<u>57,02</u> 132%
Одоліт-Т	1	<u>47,72</u> 115%	<u>49,25</u> 114%

Вид добавок	Вміст добавок, %	Міцність цементного каменю при стиску (МПа) на основі наступних цементів	
		1	2
	1,2	<u>51,87</u> 125%	<u>53,13</u> 123%
	1,4	<u>49,8</u> 120%	<u>51,41</u> 119%
Sika 20HE	0,8	<u>50,63</u> 122%	<u>51,4</u> 119%
	1	<u>57,68</u> 139%	<u>58,32</u> 135%
	1,2	<u>52,7</u> 127%	<u>53,57</u> 124%
Sika 5Neu	0,8	<u>51,04</u> 123%	<u>51,84</u> 120%
	1	<u>58,1</u> 140%	<u>58,75</u> 136%
	1,2	<u>52,29</u> 126%	<u>54,43</u> 126%
SP 10	0,8	<u>51,46</u> 124%	<u>50,98</u> 118%
	1	<u>58,51</u> 141%	<u>59,2</u> 137%
	1,2	<u>54,36</u> 131%	<u>55,3</u> 128%

Примітка: в табл. 3.2 в чисельнику наведена міцність в МПа, а в знаменнику – відносна, в%.

Результати випробувань цементного каменю на стиск (табл. 3.2) показали, що оптимальним вмістом добавки одоліт-К є вміст 1% від маси цементу, добавки Мобет-2 – 1,2% від маси цементу, добавок Sika і SP10 – 1% від маси цементу.

Введення добавки Мобет-2 в оптимальних кількостях підвищує міцність цементного каменю на 27...32%, добавки одоліт-К на 38...42%, одоліт-Г на 25...27%, Sika 20HE на 35...39%, Sika 5Neu на 36...40%, SP 10 на 37...41%.

У табл. 3.3 наведені результати дослідження впливу гіперпластифікаторів на водопотребу рівнопластичних розчинних сумішей, а також міцність при стиску і згині цементного розчину в віці 28 діб природного тверднення. Зроблено оцінку ефективності гіперпластифікаторів в порівнянні з добавкою суперпластифікатора С-3.

З даних, наведених в табл. 3.3 видно, що при введенні досліджуваних добавок знижується водоцементне відношення розчинної суміші на 20...25,7%. При цьому найбільше зниження водоцементного відношення досягалося при

введенні добавки Одоліт-К в кількості 1% від маси цементу (на 25,7%) на портландцементі, в той час як при введенні добавки С-3 водопотреба знижується тільки на 17%.

Таблиця 3.3

Вплив добавок на міцність при згині та стиску цементного розчину

№ з/п	Вміст добавок, %							Ср. щільність р-ну, кг/м ³	В/Ц	Міцність цементно-піщаного розчину (МПа) у віці, діб.			
	Одо-літ-К	С-3	Sika 20NE	Sika 5Neu	Мо бет-2	Одо літ-Т	SP10			7		28	
										при згині	при стиску	при згині	при стиску
1	-	-	-	-	-	-	-	2330*	0,42*	4,05*	23,56*	4,96*	29,54*
								2330	0,425	3,98	23,26	4,98	28,94
2	-	-	0,8	-	-	-	-	2340	0,332	4,65	29,04	5,16	39,42
								2340	0,344	4,58	28,76	5,01	39,04
3	-	-	1	-	-	-	-	2370	0,318	5,74	36,3	6,21	47,2
								2370	0,323	5,52	35,9	6,09	46,8
4	0,8	-	-	-	-	-	-	2370	0,334	5,82	39,42	5,84	43,2
								2370	0,344	5,64	38,85	5,79	43,4
5	1	-	-	-	-	-	-	2370	0,32	6,54	51,8	7,05	54,2
								2370	0,318	6,48	51,3	6,93	54,1
6	1,2	-	-	-	-	-	-	2370	0,312	6,11	46,6	6,39	49,7
								2370	0,323	6,05	46,2	6,28	49,4
7	-	0,8	-	-	-	-	-	2370	0,35	5,62	34,7	5,6	38,3
								2370	0,353	5,48	34,3	5,4	38,1
8	-	-	-	1	-	-	-	2370	0,316	5,81	37,2	6,32	48,1
								2370	0,319	5,74	36,9	6,28	48,2
9	-	-	-	1,2	-	-	-	2370	0,313	4,84	29,46	5,25	39,9
								2370	0,315	4,75	29,34	5,21	37,6
10	-	-	-	-	1,2	-	-	2370	0,32	6,48	50,2	6,95	54,1
								2370	0,326	6,32	47,7	6,84	53,8
11	-	-	-	-	1,4	-	-	2370	0,312	6,08	46,3	6,22	49,4
								2370	0,318	6,02	45,8	6,18	49,1
12	-	-	-	-	-	1,3	-	2370	0,34	5,78	35,4	6,4	38,8
								2370	0,342	5,66	34,9	5,8	38,3
13	-	-	-	-	-	-	1	2370	0,316	6,52	50,8	6,90	54,2
								2370	0,32	6,38	48,9	6,88	53,9

* Примітка: над ризкою наведені показники на портландцементі Миколаївського заводу; під ризкою – портландцементі Івано-Франківського заводу.

Зниження водопотреби розчинної суміші призводить і до підвищення міцності розчину. При цьому міцність при згині розчину нормального тверднення у віці 7 діб з добавками значно вище, ніж без них. Наприклад, міцність при згині з добавкою одоліт-К збільшується на 44...61%, з добавкою С-3 – на 39%, з добавкою Sika 20HE – на 15...42%, з добавкою Sika 5Neu – 19...43%, з добавками Мобет-2, одоліт-Т і SP10 на 50...60%, 42% і 60% відповідно.

Міцність при стиску у віці 7 діб з добавкою одоліт-К збільшується на 67...120%, з добавкою С-3 – на 47%, з добавкою Sika 20HE – на 23...54%, з добавкою Sika 5Neu – на 25...58%, а з добавками Мобет-2, одоліт-Т і SP10 на 110%, 51% і 115% відповідно.

Міцність при згині і стиску розчину нормального тверднення у віці 28 діб, також як і в віці 7 діб, значно вище з добавками, ніж без них. При цьому міцність при згині з добавкою одоліт-К збільшується на 18...42%, з добавкою С-3 – на 13%, з добавкою Sika 20HE – на 4...25%, з добавкою Sika 5Neu – на 6...27%, а з добавками Мобет-2, одоліт-Т і SP10 на 40%, 29% і 39% відповідно. Міцність при стиску розчину з добавкою одоліт-К збільшується на 46...83%, з добавкою С-3 – на 30%, з добавкою Sika 20HE – на 33...60%, з добавкою Sika 5Neu – на 35...63%, а з добавками Мобет-2, одоліт-Т і SP10 на 81%, 32% і 83% відповідно.

Найкращі показники як по водоредукуючому ефекту, так і з підвищення міцності розчину нормального тверднення досягаються при введенні добавки одоліт-К в кількості 1% від маси цементу.

У табл. 3.4 наведені результати впливу добавок на фізико-механічні властивості важкого бетону віці 1, 3, 7 і 28 діб.

Для експерименту прийнятий виробничий склад бетонної суміші марки М350 з осадкою конуса 8...9 см з витратою портландцементу 450 кг/м³, піску 595 кг/м³, щебеню 1140 кг/м³. Вода додавалася в бетонну суміш до досягнення рівної рухливості за ДСТУ Б В.2.7-96-2000 (ГОСТ 7473-94) «Суміші бетонні. Технічні умови».

Вміст добавок в бетонних сумішах склав: одоліт-К – 1%, одоліт-Т – 1,3%, С-3 – 0,8%, Мобет-2 – 1,2%, Sika 20HE, Sika 5Neu, SP 10 – 1% від маси цементу. Добавки вводилися в бетонну суміш з водою замішування. Водоцементне відношення складу без добавки склало 0,46, з добавкою одоліт-К – 0,33, з добавкою одоліт-Т – 0,35, з добавками Sika 20HE, Sika 5Neu, SP 10, Мобет-2 –

0,34, а з добавкою С-3 – 0,39. Контрольні зразки-куби з розмірами 10×10×10 см відразу після виготовлення поміщалися в камеру нормального зберігання і випробовувалися через 1, 3, 7, 28 діб. Результати випробувань наведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Вплив добавок на фізико-механічні властивості важкого бетону

№ п/п	Вміст добавок, %							Середня щільність бетонної суміші, кг/м ³	Міцність при стиску (МПа) бетону у віці, діб			
	Одоліт-Т	С-3	Sika 20HE	Sika 5Neu	Одоліт-К	SP10	Мобет-2		1	3	7	28
1	-	-	-	-	-	-	-	2370	7,52*	18,05*	29,38*	36,8*
									6,65	18,50	24,70	33,45
2	1,3	-	-	-	-	-	-	2475	10,83	25,27	40,25	48,57
									9,64	26,09	35,3	44,86
3	-	0,8	-	-	-	-	-	2460	9,78	23,15	37,4	46,4
									8,65	23,68	31,62	42,82
4	-	-	1	-	-	-	-	2475	10,9	25,7	41,1	50,2
									9,64	26,09	34,83	46,7
5	-	-	-	1	-	-	-	2475	11,1	26,0	41,7	50,9
									9,9	26,45	35,32	46,83
6	-	-	-	-	1	-	-	2475	12,44	28,25	44,51	54,93
									11,04	28,67	37,8	51,4
7	-	-	-	-	-	1	-	2475	12,09	28,08	42,16	52,3
									10,7	28,36	35,57	47,59
8	-	-	-	-	-	-	1,2	2475	12,41	28,16	44,36	54,8
									10,78	28,45	36,6	50,3

Примітка *: над рисою наведені показники бетону на портландцементі Миколаївського заводу; під рисою – портландцементі Івано-Франківського заводу.

З табл. 3.4 видно, що всі досліджувані добавки підвищують міцність, бетону в усі терміни тверднення. Однак найбільший приріст міцності в перші три доби тверднення забезпечується при введенні добавки одоліт-К (на 56%). У зазначені терміни при введенні добавки С-3 міцність бетону підвищується на 28%, з добавкою SP10 – на 55%, з добавками Sika 20HE та Sika 5Neu – на 42% і 44% відповідно, з добавкою Одоліт-Т – на 40 %, а з добавкою Мобет-2 – на 55%.

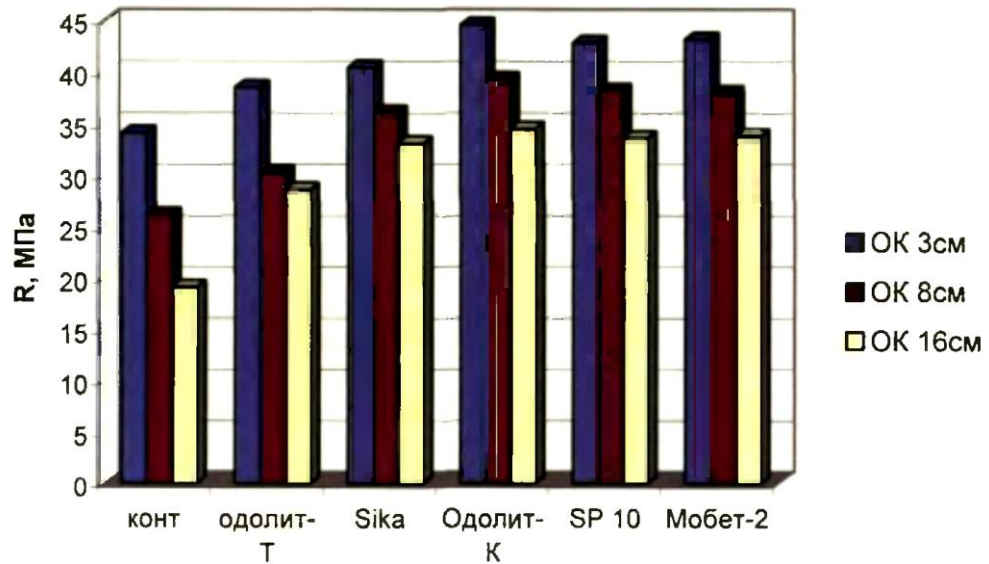


Рис. 3.1. Вплив добавок на марочну міцність бетону з витратою портландцементу 300 кг/м³

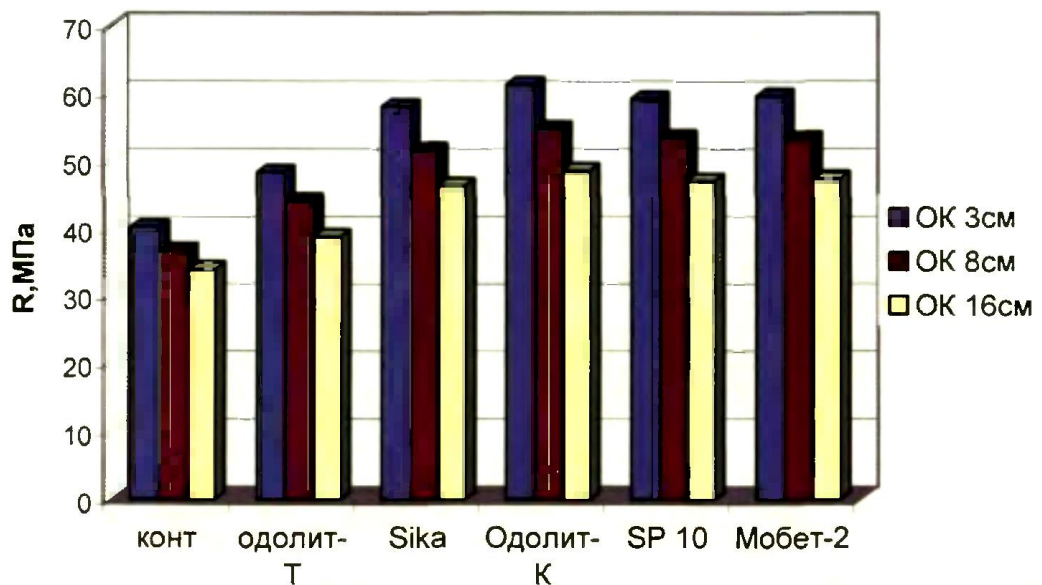


Рис. 3.2. Вплив добавок на марочну міцність бетону з витратою портландцементу 450 кг/м³

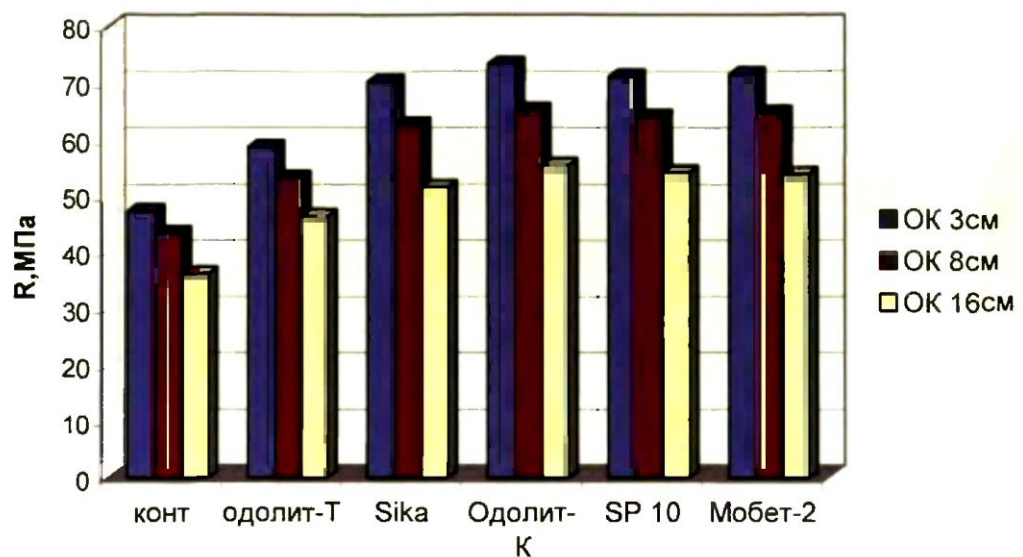


Рис. 3.3. Вплив добавок на марочну міцність бетону з витратою портландцементу 600 кг/м³

У віці 28 діб нормального тверднення міцність бетону при стиску з добавками підвищується з 36,8 до 54,8 МПа, тобто на 49%. При цьому найбільше підвищення міцності досягається при введенні добавки Одоліт-К в кількості 1% від маси цементу (на 49%). При введенні добавки С-3 міцність при стиску підвищується тільки на 26%, з добавкою SP10 – на 42%, з добавками Sika 20NE і Sika 5Neu – на 36% і 38% відповідно, з добавкою одоліт-Т – на 32%, з добавкою Мобет-2 на 47%.

З табл. 3.4 видно, що добавки Одоліт-К, Мобет-2 найбільш істотно знижують водоцементне відношення, підвищують міцність бетону як в ранньому, так і в 28-добовому віці.

На рис. 3.1...3.3 показано вплив добавок на міцність бетону у віці 28 діб в залежності від витрати портландцементу і рухливості бетонної суміші.

За даними, наведеними на рис. 3.1...3.3 видно, що всі досліджувані добавки підвищують марочну міцність бетону в середньому на 30...40% в залежності від вихідної рухливості, проте, найкращі показники досягаються при введенні добавок Одоліт-К і Мобет-2. Максимальна міцність бетону (73 МПа) спостерігається при високих витратах цементу (600 кг/м³) і низькою легкоукладальністю (осадка конуса) в складах з добавкою Одоліт-К і Мобет-2.

Відповідно до [36] добавки суперпластифікаторів повинні забезпечити збільшення рухливості бетонної суміші від П1 до П5 зі зниженням міцності бетону і розчину не більше 5%. Для цього були проведені випробування добавок Мобет-2 і Одоліт-К на властивості бетонної суміші і бетону. Водоцементне відношення контрольного складу та складу з добавками було постійним. Результати випробувань наведені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Вплив досліджуваних добавок на збільшення рухливості бетонної суміші та кінетику набору міцності бетону

№ з/п	Вміст добавок в % від маси цементу		ОК, см	Міцність при стиску (МПа) бетону у віці, діб			
	Мобет-2	Одоліт-К		1	3	7	28
1	-	-	2	9,7	21,8	33,4	40,3
2	1,2	-	27	10,4	22,3	33,9	41,6
3	-	1	27	10,9	22,8	34,6	42,8

Досліджувані добавки не уповільнюють набір ранньої міцності бетону при однаковому водоцементному відношенні. При цьому рухливість бетонної суміші зростає від П1 для контрольного складу до П5 для складу з модифікуючими добавками.

3.2. Вплив прискорювачів тверднення на реологічні властивості цементного тіста і фізико-механічні властивості важкого бетону

Для вибору прискорювача тверднення, як компонента до комплексної добавки, були розглянуті і вивчені наступні добавки: Мобет 1, Мобет марки 3 економ (далі Мобет-3), Sika® Rapid 2, (компанія Sika), СН, СА, НК. Вивчався вплив добавок на нормальну густоту і терміни тужавіння цементного тіста, водопотребу бетонної суміші і міцність важкого бетону.

Результати досліджень впливу добавок на нормальну густоту цементного тіста і терміни тужавіння наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Вплив добавок на нормальну густоту та терміни тужавіння цементного тіста

№ з/п	Вміст добавок, %					Нормальна густота цементного тіста, %	Терміни тужавіння, хв.	
	Мобет-1	Мобет-3	СН	СА	Rapid		початок	кінець
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	-	-	-	-	-	0,26*	155*	295*
						0,27	135	285
2	2	-	-	-	-	0,26	50	92
						0,27	41	84
3	-	2	-	-	-	0,26	60	95
						0,27	54	87
4	-	-	2	-	-	0,26	87	155
						0,27	76	140
5	-	-	-	2	-	0,26	46	68
						0,27	35	54
6	-	-	-	-	2	0,26	51	76
						0,27	45	70

* Примітка: над ризикою наведені показники для портландцементу Миколаївського заводу; під ризикою – портландцементу Івано-Франківського заводу.

З табл. 3.6 видно, що всі добавки впливають на терміни тужавіння цементного тіста, але не впливають на нормальну густоту.

Для портландцементу Миколаївського заводу початок тужавіння з добавками зменшується на 68...109 хв, кінець тужавіння – на 140...227 хв, в порівнянні з контрольним складом. За ефективністю впливу на початок тужавіння добавки розташовуються в наступній послідовності: СА, Мобет-1, Rapid, Мобет-3, СН. За ефективністю впливу на кінець тужавіння добавки розташовуються в наступній послідовності: СА, Rapid, Мобет-1, Мобет-3, СН.

Для портландцементу Івано-Франківського заводу початок тужавіння з добавками зменшується на 59...100 хв, кінець тужавіння – на 145...231 хв, в порівнянні з контрольним складом. За ефективністю впливу на початок тужавіння добавки розташовуються в наступній послідовності: СА, Мобет-1, Rapid, Мобет-3, СН. За ефективністю впливу на кінець тужавіння добавки розташовуються в наступній послідовності: СА, Rapid, Мобет-1, Мобет-3, СН.

Вивчено вплив досліджуваних добавок на фізико-механічні властивості важкого бетону нормального тверднення у віці 1, 3, 7 і 28 діб. Результати випробувань наведені в табл. 3.7.

Найбільш ефективним прискорювачем в першу добу тверднення є СА. При його застосуванні підвищення міцності бетону в першу добу тверднення становить 44%. Однак в наступну добу тверднення ефективність СА різко зменшується, і на 28-добу міцність бетону практично не відрізняється від контрольного.

Таблиця 3.7

Вплив прискорювачів тверднення на міцність бетону при стиску

№ з/п	Вміст добавок, %					Міцність бетону при стиску (МПа) у віці, діб			
	Мобет-1	Мобет-3	СН	СА	Rapid	1	3	7	28
1	-	-	-	-	-	7,52* 100%	18,05* 100%	29,38* 100%	36,8* 100%
2	1,5	-	-	-	-	8,2 109%	19,46 108%	29,97 102%	36,8 100%
3	2	-	-	-	-	8,35 111%	19,67 109%	29,97 102%	36,8 100%
4	-	1,5	-	-	-	10,15 135%	20,57 114%	33,2 113%	40,11 109%
5	-	2	-	-	-	10,38 138%	21,48 119%	34,49 114%	40,48 110%
6	-	-	1,5	-	-	10,07 134%	21,84 121%	33,78 115%	37,53 102%
7	-	-	2	-	-	10,53 140%	24,37 135%	37,02 126%	37,53 102%

№ з/п	Вміст добавок, %					Міцність бетону при стиску (МПа) у віці, діб			
	Мобет-1	Мобет-3	СН	СА	Rapid	1	3	7	28
8	-	-	-	1.5	-	10.15 135%	19.31 107%	30.55 104%	37.17 101%
9	-	-	-	2	-	10.83 144%	19.46 108%	30.55 104%	37.17 101%
10	-	-	-	-	1.5	9,92 132%	22,38 124%	33,78 115%	41,22 112%
11	-	-	-	-	2	10,68 142%	24,91 138%	38,19 130%	41,22 112%

* Примітка: над ризикою наведено середнє значення показника; під ризикою – відносне значення показника в% від контрольного.

Добавка Rapid є найбільш ефективним прискорювачем в перші 7 діб тверднення бетону. У цьому випадку міцність бетону збільшується в порівнянні з контрольним на 42%, 38% і 30% відповідно через 1, 3 і 7 діб нормального тверднення.

Добавка СН через добу тверднення підвищує міцність бетону на 40%. На 3, 7 і 28 добу приріст міцності становить відповідно 35%, 26% і 2% у порівнянні зі складом без добавки.

Добавка Мобет-3 через добу тверднення підвищує міцність бетону на 38%. На 3, 7 і 28 добу приріст міцності становить відповідно 19%, 14% і 10%.

Результати випробувань бетону на стиск на портландцементі Івано-Франківського заводу наведені в табл. 3.8.

Таблиця 3.8

Вплив прискорювачів тверднення на міцність бетону при стиску

№ з/п	Вміст добавок, %					Міцність бетону при стиску (МПа) у віці, діб			
	Мобет-1	Мобет-3	СН	СА	Rapid	1	3	7	28
1	-	-	-	-	-	6,65* 100%	18,50* 100%	24,70* 100%	33,45* 100%
2	1,5	-	-	-	-	7,51 113%	20,16 109%	25,68 104%	33,45 100%
3	2	-	-	-	-	7,64 115%	20,35 110%	25,68 104%	33,45 100%
4	-	1,5	-	-	-	8,78 132%	20,72 112%	27,91 113%	35,8 107%
5	-	2	-	-	-	8,98 135%	21,83 118%	28,16 114%	36,8 110%

№ з/п	Вміст добавок, %					Міцність бетону при стиску (МПа) у віці, діб			
	Мобет-1	Мобет-3	СН	СА	Rapid	1	3	7	28
6	-	-	1,5	-	-	9,17 134%	23,12 125%	28,89 117%	34,12 102%
7	-	-	2	-	-	9,64 145%	25,34 137%	31,37 127%	34,12 102%
8	-	-	-	1,5	-	9,24 139%	20,35 110%	25,93 105%	33,78 101%
9	-	-	-	2	-	9,77 147%	20,53 111%	26,18 106%	33,78 101%
10	-	-	-	-	1,5	8,71 131%	22,57 122%	28,16 114%	37,8 113%
11	-	-	-	-	2	9,31 140%	25,16 136%	30,87 125%	38,13 114%

**Примітка:* над рисою наведено середнє значення показника; під рисою – відносне значення показника в% від контрольного.

Як видно з даних, наведених в табл. 3.8 найбільш ефективним прискорювачем в першу добу тверднення є СА. При його застосуванні підвищення міцності бетону в першу добу тверднення становить 47%. Однак в наступну добу тверднення ефективність СА різко зменшується, і на 28 добу міцність бетону практично не відрізняється від контрольного.

Добавка СН є найбільш ефективним прискорювачем в перші 7 діб тверднення бетону. У цьому випадку міцність бетону збільшується в порівнянні з контрольним складом на 45%, 37% і 27%, відповідно через 1, 3 і 7 діб нормального тверднення.

Добавка Rapid через добу тверднення підвищує міцність бетону на 40%. На 3, 7 і 28 добу приріст міцності становить відповідно 36%, 25% і 14%, в порівнянні зі складом без добавки.

Добавка Мобет-3 через добу тверднення підвищує міцність бетону на 35%. На 3, 7 і 28 добу приріст міцності становить відповідно 18%, 14% і 10%.

Таким чином, за результатами проведених досліджень було встановлено, що найкращим впливом на кінетику набору міцності важкого бетону володіє добавка сульфат натрію в дозуванні 1,5...2% від маси цементу. До того ж, з

підвищенням лужності рідкої фази в пластифікованих цементних системах, більш ефективною стає добавка сульфату натрію.

3.3. Вплив кремнійорганічних сполук на реологічні властивості цементного тесту і фізико-механічні властивості важкого бетону

У теперішній час освоєно випуск кремнійорганічних рідин гідрофобно-структуруючої дії типу алкілгідроксілоксанів з різним вмістом активного водню і різними органічними радикалами [22]. Основним способом застосування кремнійорганічних сполук для отримання бетонів високої морозо- і корозійної стійкості є введення їх в бетонні або розчинні суміші спільно з водою замішування. Також наголошується, що введення силікатів натрію підвищує тріщиностійкість бетону, модуль пружності, при цьому гранична деформація на стиск і розтяг не відрізняється від контрольних складів.

Сповільнюється кінетика твердіння бетону з добавками гідрофобізаторів на ранній стадії, однак в марочному віці міцність бетону не відрізняється контрольного зразка.

Розглянуті водонерозчинні кремнійорганічні сполуки (ФЕС-50) і водорозчинні кремнійорганічні сполуки (ГКЖ-11К). Характеристика досліджуваних добавок представлена в табл. 3.9.

Результати досліджень впливу добавок на нормальну густоту цементного тіста і терміни тужавіння наведені в табл. 3.10.

Таблиця 3.9

Характеристика кремнійорганічних сполук

Тип сполуки	Структурна формула ланки	Марка КОС	Вигляд радикалу (-R)	Вид зв'язку, що зумовлює модифікування цементних систем	Характеристика сполук		
Алкоксилосани	$\left[\begin{array}{c} R' \\ \\ Si-O \\ \\ OR'' \end{array} \right]_n$	Модифікатор марки ФЕС-50	R= -C ₆ H ₅	Si-OR''	Вміст речовин, %		
					летючих	кремнію	Етоксі груп
Алкілсилікат	$\left[\begin{array}{c} R \\ \\ Si-O \\ \\ OK \end{array} \right]_n$	ГКЖ-11К	R= -CH ₃	Si-OK	Si	Лужність	Сухий залишок
					5,53	15,25	25,4

Таблиця 3.10

Вплив добавок на нормальну густоту і терміни тужавіння цементного тіста

№ з/п	Вміст добавок, %		Нормальна густота цементного тіста, %	Терміни тужавіння, хв	
	ФЕС-50	ГКЖ-11К		початок	кінець
1	-	-	0,27*	155*	295*
			0,28	135	285
2	0,05	-	0,27*	176	317
			0,28	141	306
3	0,1	-	0,265*	184	338
			0,28	149	317
4	0,15	-	0,26*	198	362
			0,275	157	334
5	-	0,05	0,27*	165	468
			0,28	144	425
6	-	0,1	0,27*	195	627
			0,28	168	581
7	-	0,5	0,265*	234	529
			0,275	227	487

***Примітка:** над ризкою наведені показники для портландцементу Миколаївського заводу; під ризкою – Івано-Франківського заводу

З табл. 3.10 видно, що досліджувані добавки декілька знижують нормальну густоту цементного тіста на обох видах портландцементу, внаслідок повітрозалучення.

Добавка ГКЖ-11К сильно уповільнює терміни тужавіння цементного тіста: на 79...92 хв – початок тужавіння, і на 296...332 хв – кінець тужавіння в порівнянні зі складом без добавок. Добавка ФЕС-50 також уповільнює терміни тужавіння цементного тіста, але в меншій мірі, ніж добавка ГКЖ-11К, так, початок тужавіння настає на 22...43 хв, а кінець тужавіння – на 39...67 хв пізніше, в порівнянні зі складом без добавок.

Проведено випробування модифікованого бетону на кінетику водопоглинання і визначення показників порової структури. Водопоглинання модифікованого бетону на портландцементі Миколаївського заводу і показники пористості визначалися відповідно до ДСТУ Б В.2.7-170:2008 «Бетони. Методи визначення середньої густини, вологості, водопоглинання, пористості і водонепроникності» за кінетикою водопоглинання. За результатами

випробувань розраховувалися відносно водопоглинання за масою в момент часу $t_1 = 0,25$ год – W_1 і $t_2 = 1$ год – W_2 . Потім за цими величинам визначалися за допомогою номограм параметри α та λ . Результати проведених розрахунків представлені в табл. 3.11.

Таблиця 3.11

Кінетика водопоглинання та показники пористості модифікованого бетону

№	Вміст добавок, %		Водопоглинання, % за					Показники порової структури	
	ФЭС-50	ГКЖ-11К	5 хв	15 хв	30 хв	1 год	3 доби	Однорідність розміру пор, α	Середній розмір пор, X
1	-	-	2	3	3,5	4,6	7,3	0,45	40,8
2	0,05	-	1,9	2,8	3,4	4,4	5,1	0,46	38,4
3	0,1	-	1,4	2,1	2,9	3,3	4,5	0,48	37,6
4	0,15	-	1,3	2,1	2,7	3,2	4,3	0,48	37,4
5	-	0,05	1,9	2,9	3,4	4,5	5,5	0,46	40,6
6	-	0,1	1,6	2,4	3,1	3,8	5,2	0,47	39,4
7	-	0,15	1,6	2,3	3,1	3,6	4,9	0,48	38,2

Згідно з експериментальними даними, наведеними в табл. 3.11, максимально висока пористість характерна для зразка без добавок. У той же час з добавками зменшується середній розмір пор на 2...10%. Найменше водопоглинання спостерігається в складі, модифікованому добавкою ФЕС-50 при дозуванні 0,1...0,15% від маси цементу (у віці 3 доби на 38...41% відповідно).

Проведено випробування з впливу добавок на водонепроникність і морозостійкість важкого, бетону. Результати випробувань бетонних зразків, виготовлених на Миколаївському портландцементі, наведені в табл. 3.12.

Таблиця 3.12

Морозостійкість і водонепроникність модифікованого бетону

№ з/п	Вміст добавок, %		Марка бетону за водонепроникністю	Марка бетону за морозостійкістю
	ФЭС-50	ГКЖ-11К		
1	-	-	W4	F200
2	0,05	-	W6	F200
3	0,1	-	W10	F400
4	0,15	-	W10	F400
5	-	0,05	W4	F200
6	-	0,1	W6	F300
7	-	0,15	W8	F400

З табл. 3.12 видно, що добавки підвищують морозостійкість і водонепроникність, однак, добавка ФЕС-50, введена в кількості 0,1...0,15% більшою мірою підвищує зазначені характеристики (підвищення водонепроникності на 3 ступені, підвищення морозостійкості на 200 циклів).

Проведено експериментальні дослідження кінетики тепловиділення при гідратації цементу і контракції цементного тіста в присутності добавок гідрофобізаторів. Дослідження тепловиділення при гідратації цементу проводилися методом термосної калориметрії з використанням вимірювального комплексу «ТЕРМОХРОН DS1921». На рис. 3.4 наведені температурні криві гідратації портландцементу Миколаївського заводу з досліджуваними добавками.

З даних рис. 3.4 видно, що всі добавки уповільнюють гідrataцію портландцементу. Крім того, зі збільшенням дозування даний ефект також збільшується. Досягнення максимуму температури з добавками настає на 12...19 годин пізніше складу без добавок.

Контракцію цементного тіста з добавками визначали на контракційно-метричному тестері активності цементу «Цемент-прогноз». Результати випробувань наведені на рис. 3.5.

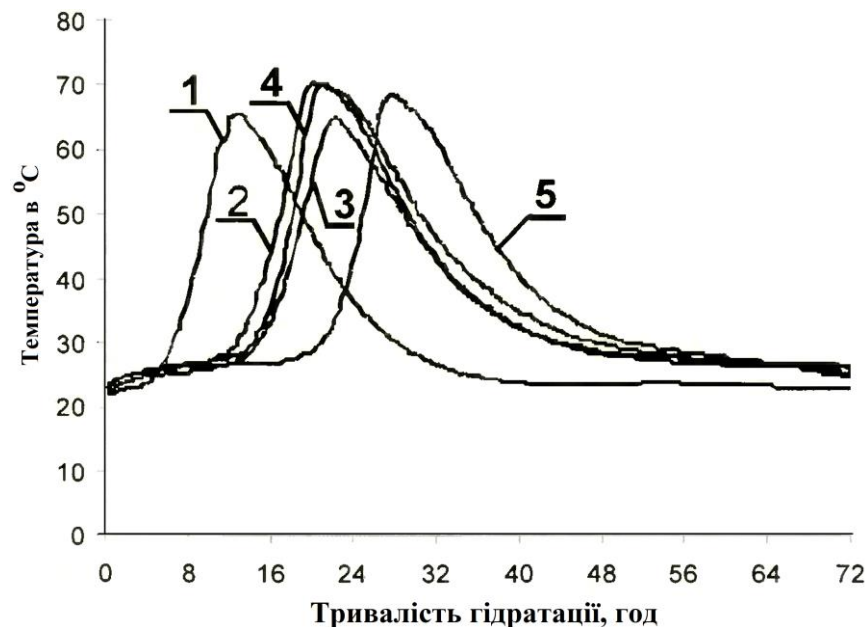


Рис. 3.4. Тепловиділення при гідратації портландцементу Миколаївського заводу:
1 – без добавки; 2 – ФЕС-50 (0,1%); 3 – ФЕС-50 (0,15%); 4 – ГКЖ-11К (0,1%); 5 – ГКЖ-11К (0,15%)

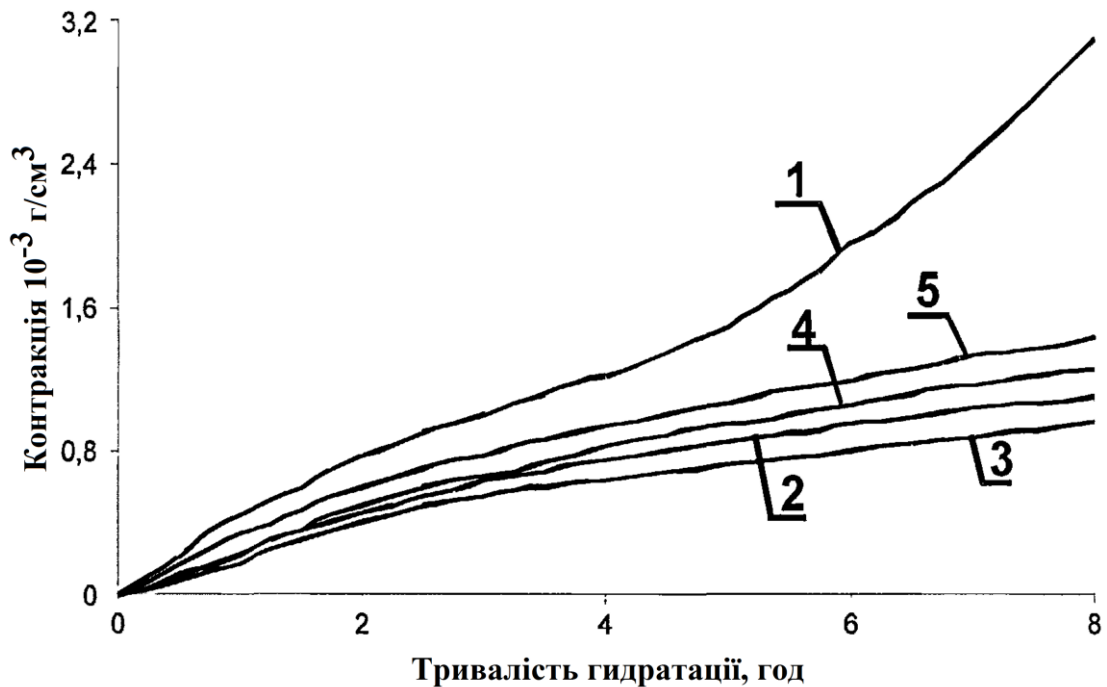


Рис. 3.5. Контракція цементного тіста на портландцементі Миколаївського заводу.
Умовні позн. див. на рис. 3.4

Наведені на рис. 3.5 дані, свідчать про уповільнення гідратації цементу з добавками, що виражається в уповільненні контракції цементного тіста з добавками. Причому, підвищення дозувань досліджуваних добавок призводить до ще більшого уповільнення гідратації портландцементу.

Виходячи з представлених даних, у якості гідрофобізуючого компонента комплексної добавки прийнятий модифікатор ФЕС-50.

3.4. Вплив комплексної добавки на реологічні властивості цементного тіста і міцність цементного каменю

Реологічні властивості цементного тіста вивчали за допомогою приладу Віка. Вивчення впливу комплексної добавки і її компонентів на зміну нормальної густоти цементного тіста вироблялося на портландцементях Миколаївського та Івано-Франківського заводів ПЦ II/A-III-400. У табл. 3.13 наводяться результати досліджень впливу досліджуваних добавок на зміну нормальної густоти і термінів тужавіння цементного тіста.

Таблиця 3.13

Вплив комплексної добавки і її компонентів на нормальну густоту і терміни тужавіння цементного тіста

№ з/п	Вид добавок	Вміст добавок, %	НГЦТ, %		Терміни тужавіння,	
			Миколаївський ПЦ	Івано-Франківський ПЦ	початок	кінець
1	–	–	0,27 100%	0,28 100%	173* 158	342* 352
2	Одоліт-К	1	0,19 70,4%	0,215 76,8%	266 243	438 402
3	СН	1.5	0,26 100%	0,27 100%	87 76	155 140
4	ФЕС-50	0.1	0,27 100%	0,28 100%	194 166	486 431
5	Комплексна добавка	2.6	0.185 68.5%	0.21 75%	206 186	386 362

**Примітка:* над рисою наведені показники для портландцементу Миколаївського заводу; під рисою – Івано-Франківського заводу.

З табл. 3.13 видно, що найбільше зниження водопотреби цементного тіста спостерігається при введенні комплексної добавки (на 31,5%), на портландцементі Миколаївського заводу, що відрізняється найменшим вмістом трикальцієвого алюмінату. При цьому, пластифікуючий ефект комплексної добавки вище, ніж добавки Одоліт-К, що обумовлено додатковою пластифікацією цементного тіста гідрофобізатором.

Терміни тужавіння цементного тіста з комплексною добавкою незначно відрізняються від контрольного складу. Так, початок тужавіння цементного тіста настає на 28...33 хв. пізніше складу без добавок, а кінець тужавіння – на 10...44 хв.

У табл. 3.14 наводяться результати дослідження впливу комплексної добавки, і її компонентів на міцність цементного каменю, виготовленого з

цементного тіста нормальної густоти і випробуваного в віці 28 діб природного тверднення.

Таблиця 3.14
Вплив комплексної добавки на міцність цементного каменю

Вид добавок	Вміст добавок, %	Міцність цементного каменю при стиску (МПа) на основі наступних цементів		
		1	2	3
-	-	41,9* 100%	43,2* 100%	52,1* 100%
СН	1,5 %	47,77 114%	48,38 112%	59,9 115%
Одоліт-К	1 %	57,82 138%	57,88 133%	73,46 141%
ФЕС-50	0,1 %	44,83 107%	44,93 104%	56,27 108%
КД	2,6 %	66,62 159%	65,66 152%	81,1 167%

**Примітка:* в табл. 3.14 в чисельнику наведена міцність в МПа, а в знаменнику – відносна, в%.

З даних табл. 3.14 видно, що введення в цементне тісто комплексної добавки підвищує міцність цементного каменю на 52...67%, в залежності від виду застосовуваного цементу. Найкращі показники цементного каменю на стиск, як при введенні комплексної добавки, так і при введенні добавки Одоліт-К досягаються на бездобавочному портландцементі Миколаївського заводу. При цьому найменший приріст міцності цементного каменю з комплексною добавкою спостерігається на портландцементі Івано-Франківського заводу.

3.5. Особливості процесу гідратації цементу в присутності комплексної добавки і її компонентів

Для оцінки впливу комплексної добавки і її компонентів на процеси гідратації цементу визначали рН рідкої фази цементного тіста (1:10), седиментацію цементних суспензій (1: 100), тепловиділення при гідратації цементу і контракцію цементного тіста.

На рис. 3.6 наведені результати визначення рН рідкої фази цементного тіста в присутності комплексної добавки і її компонентів, з яких випливає, що всі досліджувані добавки, введене в цементне тісто в оптимальних кількостях, підвищують рН рідкої фази, особливо інтенсивно протягом перших десяти хвилин з моменту замішування. Добавка Одоліт-К при подальшій гідратації знижує рН рідкої фази цементного тіста в порівнянні з контрольним складом. Найвищі значення рН спостерігаються в складі з прискорювачем тверднення. Зі збільшенням тривалості гідратації цементного тіста рН рідкої фази з комплексною добавкою підвищується до значень 12,3...12,4 і залишається вищою, ніж в тісті без добавок.

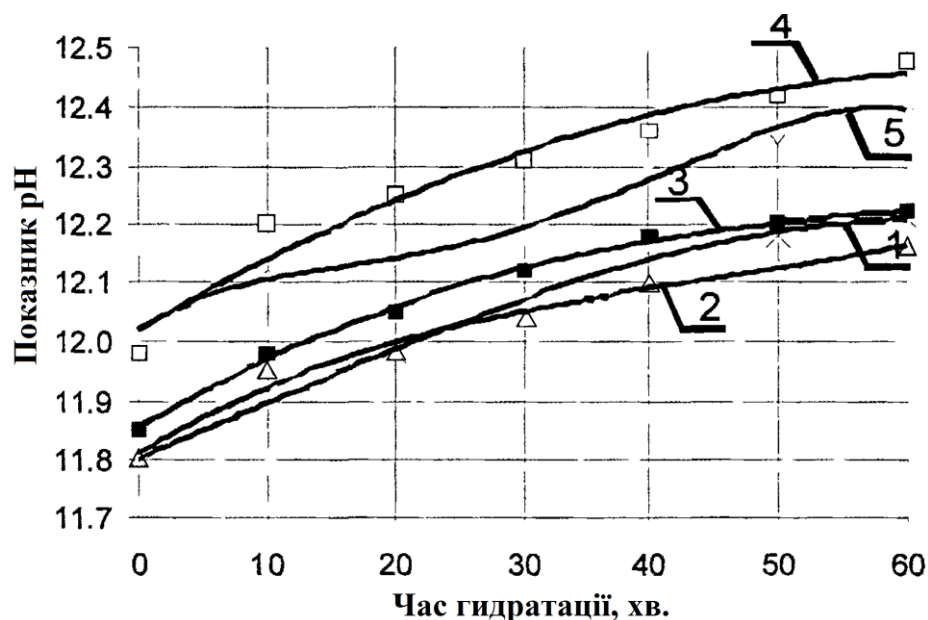


Рис. 3.6. Вплив комплексної добавки і її компонентів на зміну рН рідкої фази цементного тіста:

1 – без добавок; 2 – 1% Одоліт-К; 3 – 0,1% ФЕС; 4 – 1,5% СН; 5 – 2,6% комплексна добавка

На рис. 3.7 наведені результати седиментаційного аналізу цементних суспензій 1:100 з комплексною добавкою і її компонентами, з яких випливає, що швидкість осідання частинок цементу в воді в присутності добавок значно сповільнюється, особливо з комплексною добавкою, що є результатом більш інтенсивного фізико-хімічного диспергування цементу, приводить до посилення його гідратації.

Визначено показники водовідділенням розчинних сумішей з комплексною добавкою за ДСТУ Б В.2.7-69-98 (ГОСТ 30459-96) «Добавки для бетонів. Методи визначення ефективності». Результати випробувань наведені в табл. 3.15.

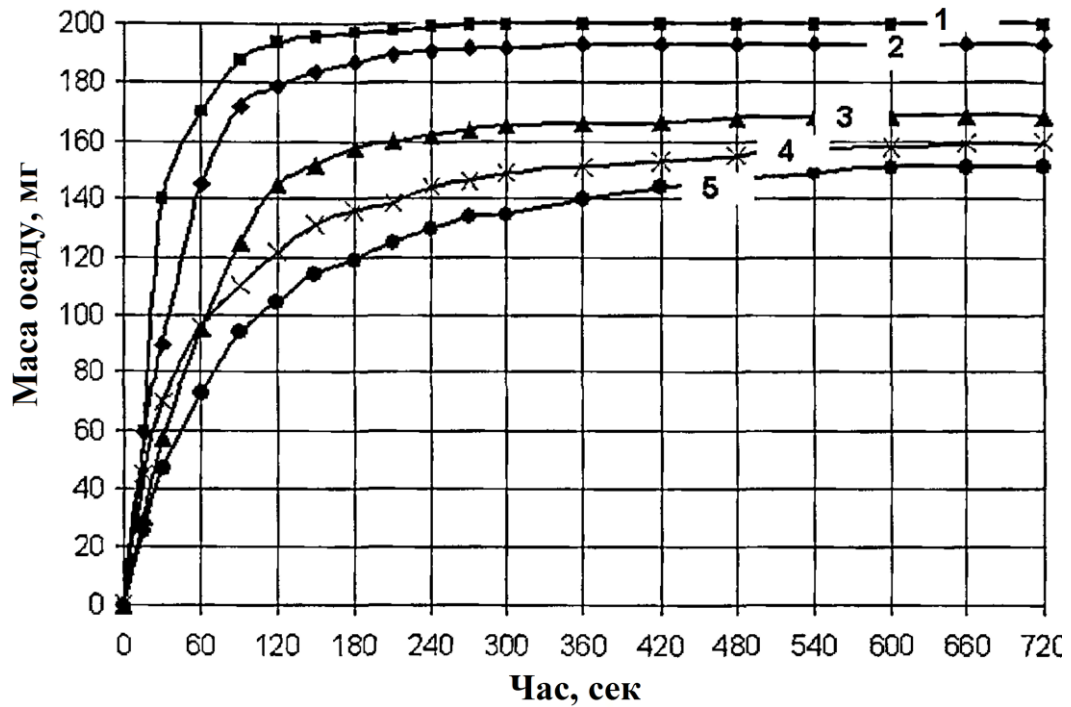


Рис. 3.7. Кінетика седиментації цементної суспензії з добавками: 1 – без добавок; 2 – 0,1% ФЕС; 3 – 1,5% СН; 4 – 1% Одоліт-К; 5 – 2,6 % комплексна добавка

Таблиця 3.15

Показники водовідділення розчину з комплексною добавкою

№ з/п	В/Ц	Водовідділення, %			Щільність р-ну, г/см ³	рН р-ну через 90 хв
		30 хв	60 хв	90 хв		
контр	0,57	6,92	7,94	8,02	2,285	12,31
ФЕС-50	-	-	-	-	-	12,35
СН	-	-	-	-	-	12,86
Одоліт-К	-	-	-	-	-	12,35
КД	0,39	3,51	4,72	4,75	2,34	12,69

З табл. 3.15 видно, що водовідділення розчинної суміші з комплексною добавкою в 1,7 рази менше складу без добавки, що говорить про підвищення однорідності і зниження проникності розчину. Значення рН цементно-піщаного розчину в складі з комплексною добавкою через 90 хв з моменту замішування залишається вищим, ніж у складі без добавок.

Кінетика гідратації цементу в більш віддалені терміни в присутності добавок вивчалася методом термосної калориметрії з використанням

вимірювального комплексу «ТЕРМОХРОН DS1921». На рис. 3.8...3.9 наведені температурні криві гідратації цементного тіста.

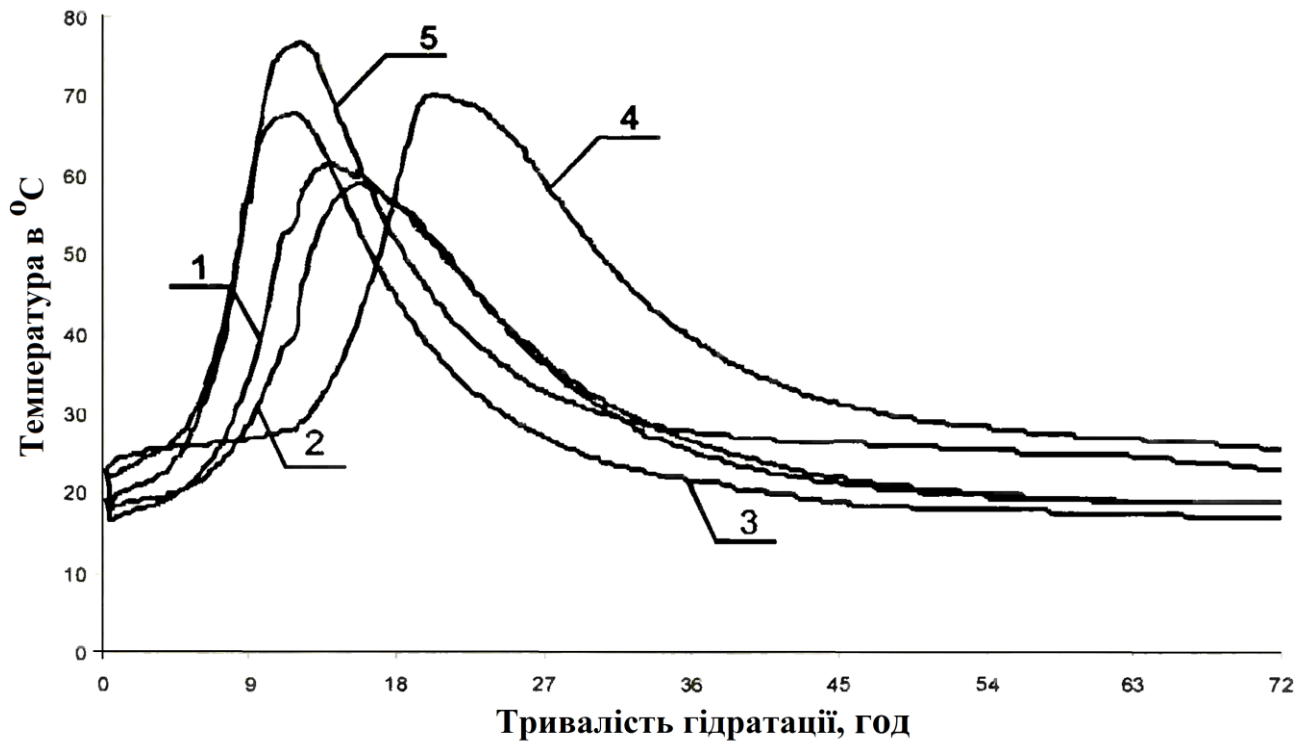


Рис. 3.8. Тепловиділення при гідратації Миколаївського портландцементу: 1 – без добавки; 2 – Одоліт-К; 3 – СН, 4 – ФЕС-50; 5 – комплексна добавка

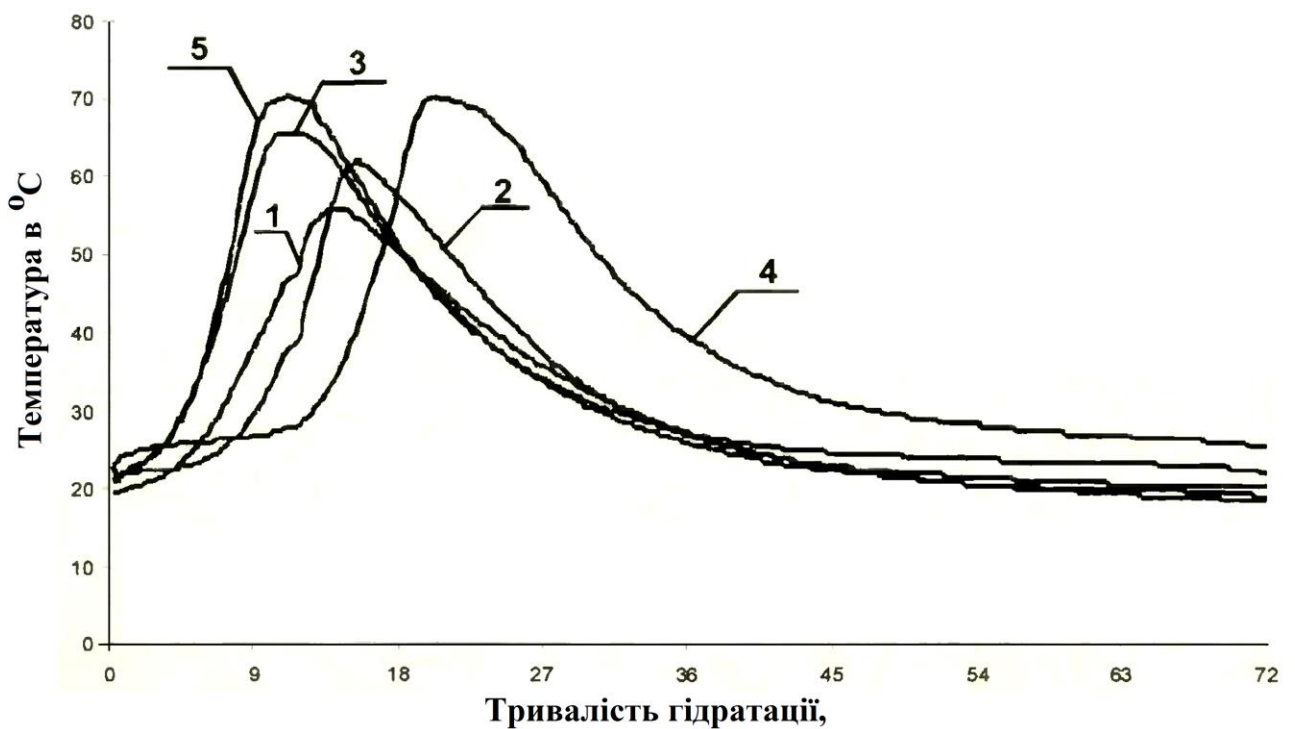


Рис. 3.9. Тепловиділення при гідратації Івано-Франківського портландцементу. 1 – без добавки; 2 – Одоліт-К; 3 – СН, 4 – ФЕС-50; 5 – комплексна добавка

З рис. 3.8...3.9 видно, що всі добавки збільшують температуру гідратації портландцементу, крім добавки Одоліт-К на Миколаївському портландцементі. Час досягнення температурного максимуму з комплексною добавкою на 5...7 годин коротше, ніж складу без добавки, що говорить про прискорення процесу гідратації портландцементу. Збільшення температурного максимуму з комплексною добавкою говорить про більш повний ступінь гідратації портландцементу, ніж складу без добавки. Крім того, деяке уповільнення гідратації портландцементу з добавкою Одоліт-К повністю відсутнє в складі з комплексною добавкою. Особливо помітно в присутності комплексної добавки прискорюється гідратація в перші 14...16 годин.

Контракцію цементного тіста – зменшення абсолютного об'єму матеріалу в результаті гідратації цементу, визначали на контракціометричному тестері активності цементу «Цемент-прогноз». Результати випробувань наведені в табл. 3.16.

Таблиця 3.16

Контракція цементного тіста с комплексною добавкою та її компонентами

№ з/п	Контракція за 3 години, 10^{-3} см ³ /г	
	ПЦ П/А-Ш-400 Миколаївського заводу	ПЦ П/А-Ш-400 Івано-Франківського заводу
контр	1,15	1,45
ФЕС-50	0,63	0,7
СН	1,3	1,5
Одоліт-К	1,2	1,3
КД	1,45	1,65

З табл. 3.16 видно, що контракція цементного тіста за 3 години гідратації складу з комплексною добавкою вище складу без добавки на розглянутих портландцементях. Більш високе значення контракції цементного тіста з комплексною добавкою свідчить про збільшення гідратації портландцементу.

3.6. Вплив комплексної добавки на формування структури та формування продуктів гідратації і фазовий склад цементного каменю

Однією з можливих причин підвищення міцності цементного каменю, розчину і бетону при введенні комплексної добавки слід вважати збільшення об'єму продуктів гідратації, ущільнюючих структуру цементного каменю. Результати проведеної оцінки ступеня його гідратації і питомої поверхні гідратних новоутворень в залежності від різних умов тверднення: природне твердіння, термовологісної обробки, автоклавної обробки наведені в табл. 3.17.

Таблиця 3.17

Вплив режимів тверднення на ступінь гідратації портландцементу і питому поверхню гідратних новоутворень

№ з/п	Склади	СГ, умов. од.	Питома поверхня, м ² /г
1	Портландцемент з комплексною добавкою, підданий автоклавній обробці	0,81	421
2	Портландцемент з комплексною добавкою, підданий тепловій обробці	0,67	343
3	Портландцемент без добавки, підданий тепловій обробці	0,54	293
4	Портландцемент без добавки, підданий автоклавній обробці	0,63	344
5	Портландцемент з комплексною добавкою, що тверднув в природних умовах	0,74	373
6	Портландцемент без добавки, що тверднув в природних умовах	0,59	311

Кількість гідратованої води визначалася зі співвідношення інтенсивності рефлексів негідратованих компонентів клінкеру – аліта, беліта і рефлексів гідратних новоутворень у вигляді гідрату окису кальцію і двохкальцієвого гідросилікату. Ступінь гідратації портландцементу визначалася за формулою:

$$СГ = [ICa_2SiO_4 \times nH_2O + ICa(OH)_2] / [Ca_2SiO_4 \times nH_2O + ICa(OH)_2 + IC_2S + C_3S]$$

Ступінь гідратації в'язучої речовини знаходиться в тісному взаємозв'язку з питомою поверхнею гідратних новоутворень, що відображають кількісну

сторону процесу взаємодії цементу з водою. Вимірювання питомої поверхні гідратних новоутворень виконувалося за методикою, викладеною в роботі [37].

Результати табл. 3.17 показують, що найбільш інтенсивне збільшення ступеня гідратації і питомої поверхні гідратних новоутворень цементного каменю спостерігається при автоклавній обробці складу з комплексною добавкою. Ступінь гідратації цементу і питома поверхня гідратних новоутворень з комплексною добавкою при автоклавній обробці збільшується на 29 і 22%, при тепловій обробці – на 24 і 17%, при природному твердненні на 25 і 20% відповідно, в порівнянні зі складом без добавки.

Збільшення міцності цементного каменю з комплексною добавкою пов'язано з його щільністю. У зв'язку з цим досліджено вплив комплексної добавки на щільність цементного каменю (табл. 3.18).

Таблиця 3.18

Зміна щільності цементного каменю з комплексною добавкою

№ з/п	Склади	Щільність, г/см ³
1	Портландцемент з комплексною добавкою, підданий автоклавній обробці	2,29
2	Портландцемент з комплексною добавкою, підданий тепловій обробці	2,15
3	Портландцемент без добавки, підданий тепловологісній обробці	1,916
4	Портландцемент без добавки, підданий автоклавній обробці	1,99
5	Портландцемент з комплексною добавкою, що тверднув в природних умовах	2,23
6	Портландцемент без добавки, що тверднув в природних умовах	1,95

За даними табл. 3.18 видно, що з введенням комплексної добавки збільшується щільність цементного каменю з 1,95 до 2,29 г/см³, причому найбільший приріст щільності спостерігається в складі, підданому автоклавній обробці (на 15%). При природному твердненні щільність каменю з комплексною добавкою збільшується на 14,3%, при тепловій обробці – на 12%.

Фазовий склад гідратів новоутворень цементного каменю, виготовленого з тіста нормальної густоти на цементі Миколаївського заводу марки ПЦ II/A-III-400 з оптимальним вмістом комплексної добавки і піддавався різним умовам тверднення, вивчався методами ДТА, РФА, електронної мікроскопії та інфрачервоної спектроскопії.

На рис. 3.10...3.12 представлена складна структура цементуючої речовини. В основній гелеподібній масі новоутворень спостерігаються голкоподібні кристали етtringіту, що заповнюють вільні пустоти. Новоутворення етtringіту утворюються у вільних об'ємах. На електронних мікрофотографіях зразків цементного каменю з комплексною добавкою спостерігається заповнення пор як гіпсом так і гідросульфоалюмінатом кальцію (рис. 3.11). Причому при автоклавній обробці кількість гідросульфоалюмінату стає переважаючим (рис. 3.10). Збільшення концентрації гідросульфоалюмінату кальцію і збільшення питомої поверхні гідратних фаз як в загальній структурі цементного каменю, так і в дефектних областях просторового скелета призводить до зміцнення матеріалу.

Ущільнення і зміцнення структури портландцементних складів на початкових етапах тверднення є наслідком того, що і гіпс, і гідросульфоальмінат кальцію кристалізуються зі збільшенням об'єму. Вміст в складі комплексної добавки компонента сірчаноокислого натрію призводить до утворення колоїдного гіпсу, який більш інтенсивно утворює гідросульфоалюмінат кальцію і має більшу здатність вступати в реакцію в порівнянні гіпсом, наявними в портландцементному клінкері (рис. 3.12).

За допомогою рентгенофазового аналізу проведена оцінка впливу комплексної добавки на склад продуктів гідратації цементу в залежності від різних умов тверднення. Дифрактограми зразків представлені на рис. 3.13...3.15.

На рис. 3.13 показано, що на контрольному зразку, що тверднув в природних умовах, є дифракційні відображення непрогідратованих мінералів портландцементного клінкеру, а саме C_3S – аліта (3,95; 3,034; 2,778; 2,745; 2,609; 2,456; 2,323 Å), C_2S – беліта (4,426; 2,921; 2,778; 2,745; 2,609; 2,456; 2,186 Å), C_4AF – целіта (7,294 Å), C_3A – трикальцієвого алюмінату (2,694 Å) і гідратних новоутворень $Ca(OH)_2$ – гідроксиду кальцію (4,919; 3,113; 2,629; 2,456 Å) і $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ – гідросульфоалюмінату кальцію (9,69; 5,492; 2,629; 2,456 Å). Міжплощинні відстані наведені в дужках.

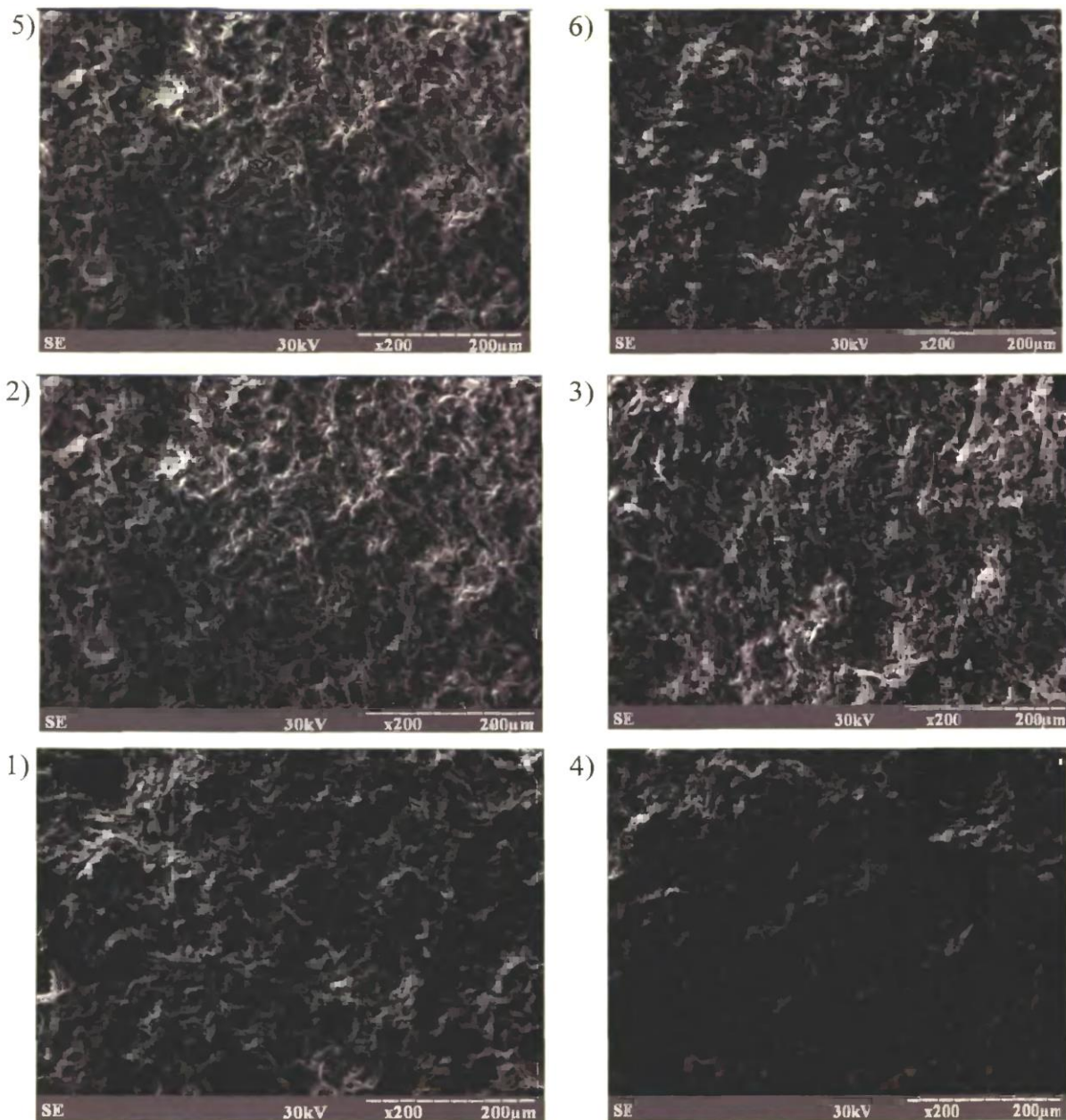


Рис. 3.10. Електронно-мікроскопічні знімки зразків цементного каменю з комплексною добавкою (збільшення 200×): 5,6 – склади, що тверднули в нормальних умовах, з комплексною добавкою і без добавки; 2, 3 – теж, при тепловій обробці; 1, 4 – теж, при автоклавній обробці

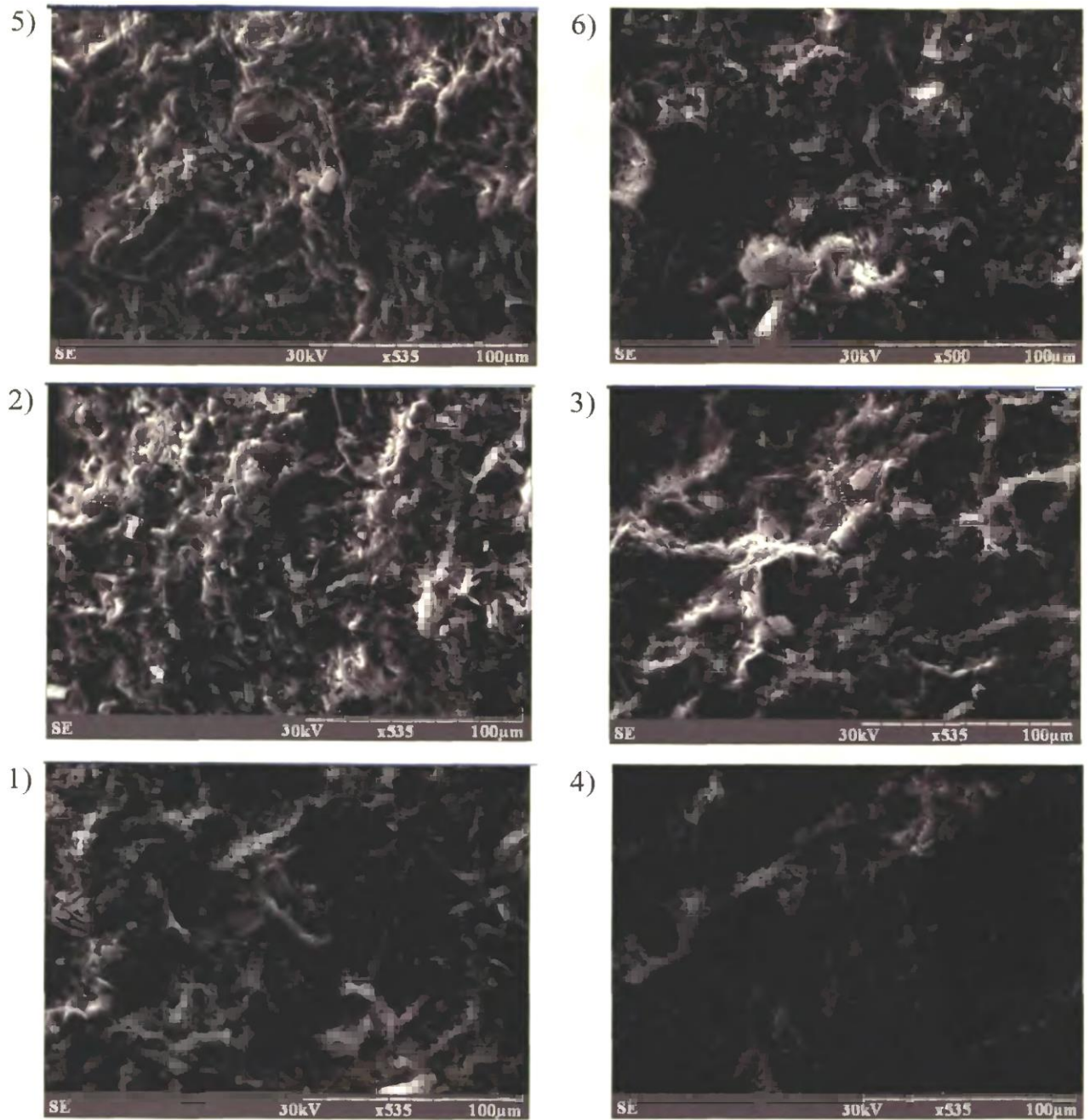


Рис. 3.11. Електронно-мікроскопічні знімки зразків цементного каменю з комплексною добавкою (збільшення 500×): умов. позн. див. на рис. 3.10

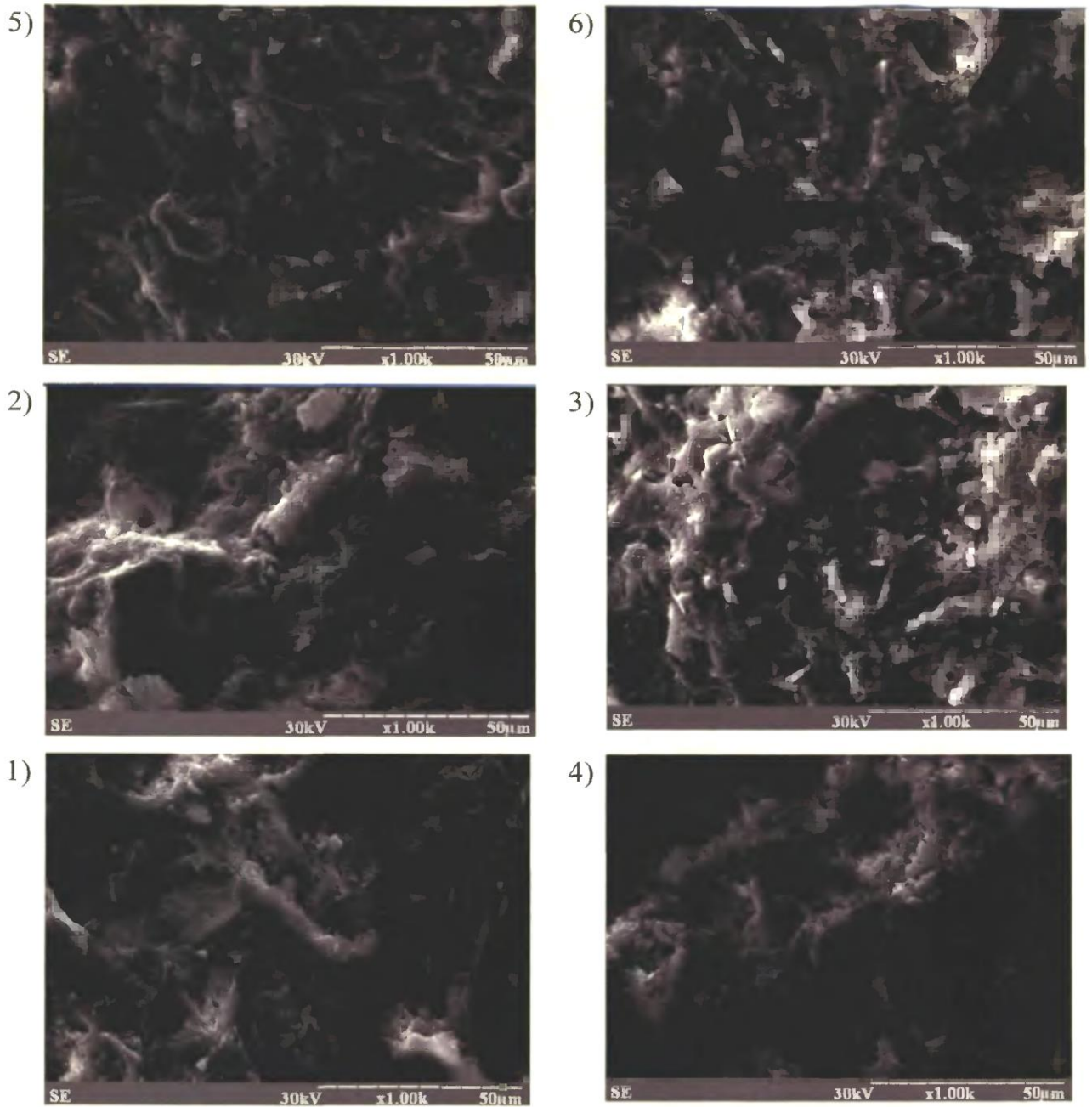


Рис. 3.12. Електронно-мікроскопічні знімки зразків цементного каменю з комплексною добавкою (збільшення 1000×): ум. позн див. на рис. 3.10

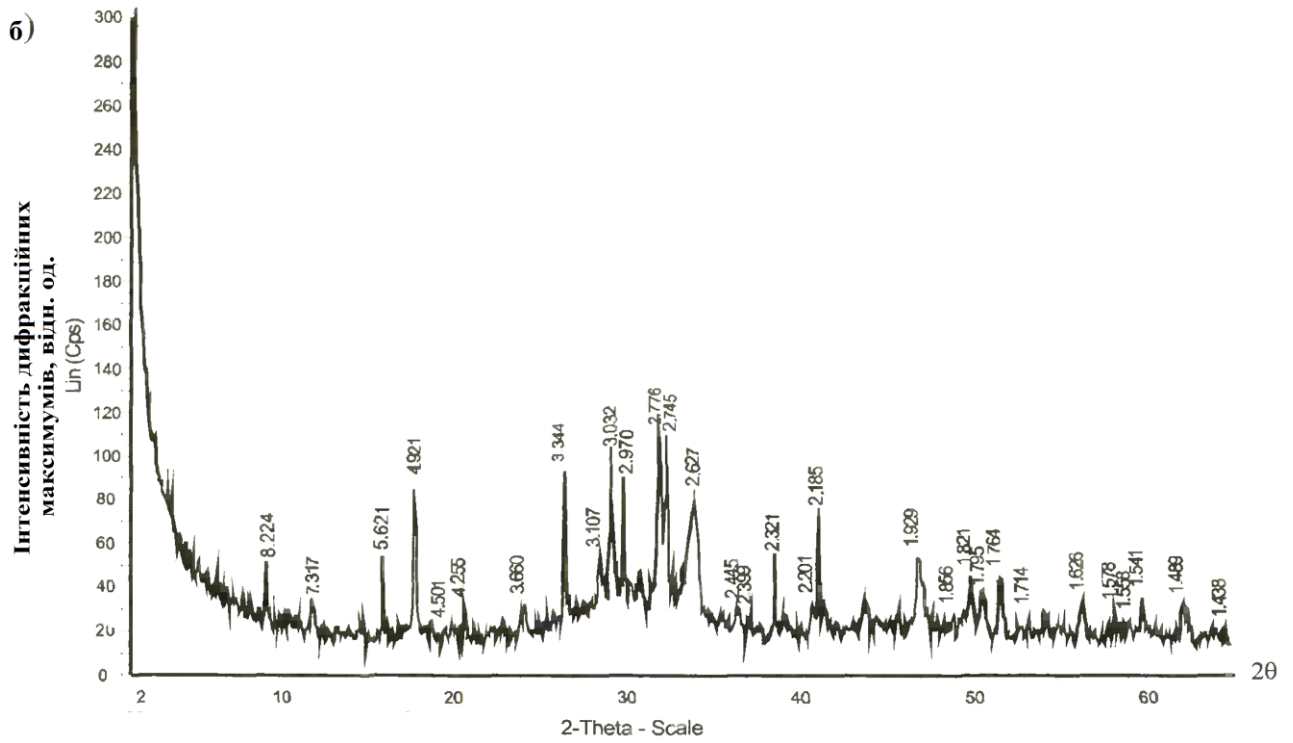
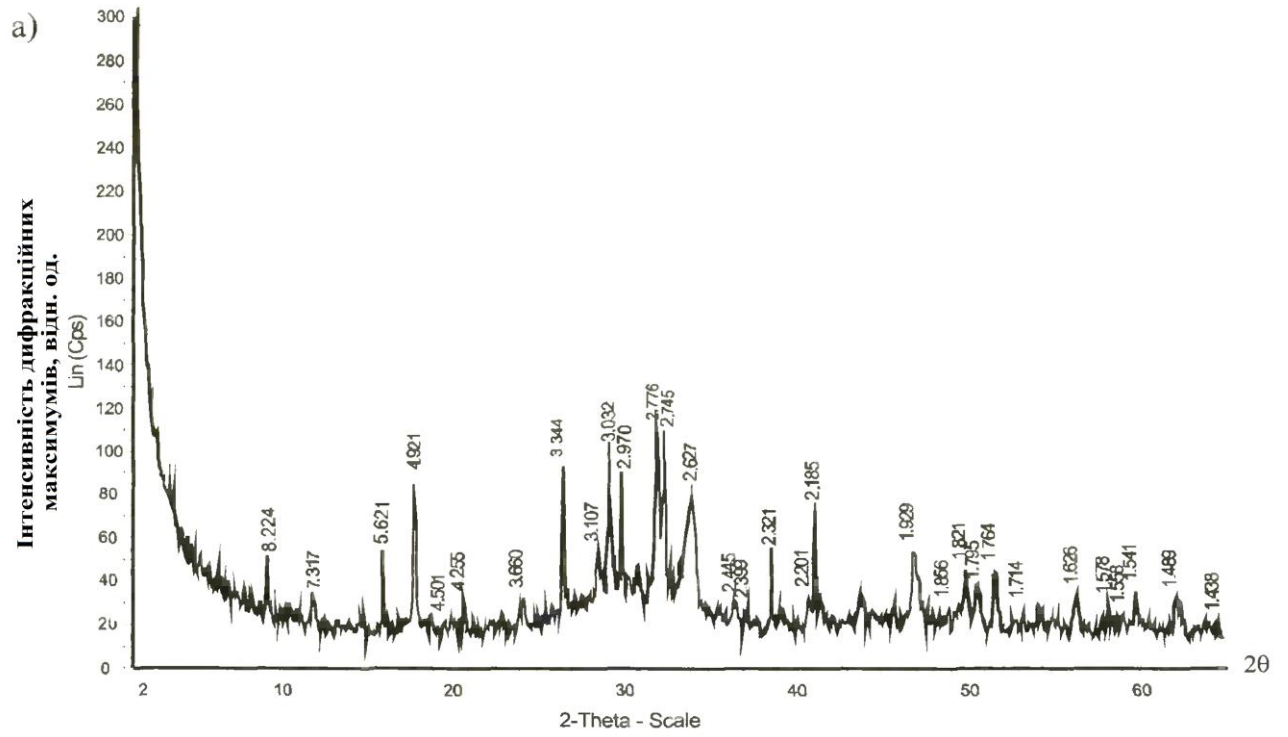


Рис. 3.13. Криві РФА зразків цементного каменю, що тверднули в природних умовах: а) склад з комплексною добавкою; б) склад без добавки

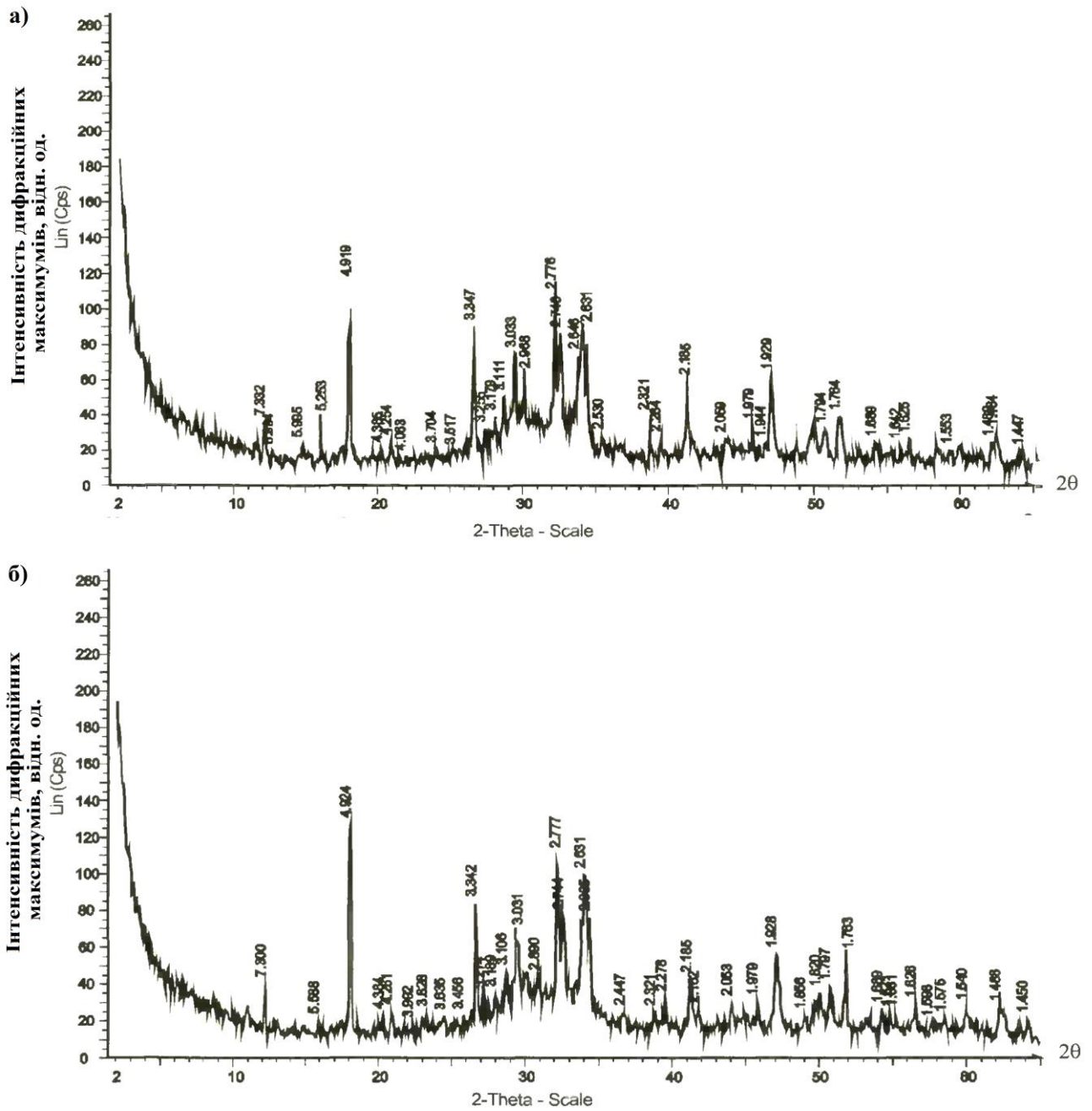


Рис. 3.14. Криві РФА зразків цементного каменю, які зазнали теплової обробки: а) склад з комплексною добавкою; б) склад без добавки

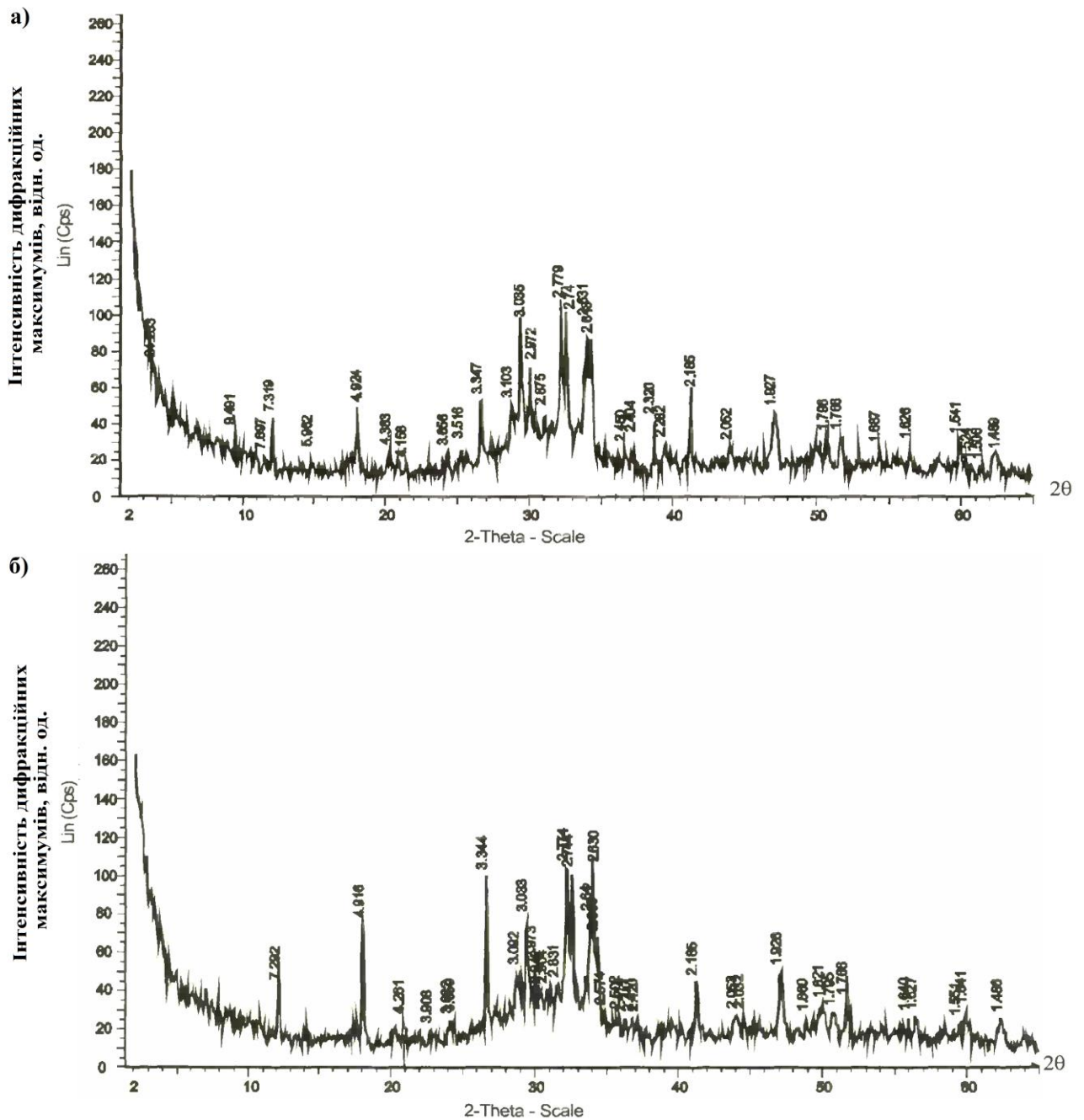


Рис. 3.15. Криві РФА зразків цементного каменя, які зазнали автоклавної обробки: а) склад з комплексною добавкою; б) склад без добавки

Відношення інтенсивності кристалічних фаз до загальної інтенсивності дифрактограми $J_{кр} / J_{заг}$ дорівнює 0,29 умовних одиниць і вказує на наявність певної кількості аморфної фази в цементному камені.

На дифрактограмі зразка з комплексною добавкою (рис. 3.13), спостерігаються зменшені піки аліта (3,034; 2,321 Å), беліта (4,501 Å), целіта (7,317 Å) і продукти гідратації – зменшений пік гідроксиду кальцію (4,921;

3,107, 2,627 Å), збільшений пік гідросульфоалюмінату кальцію (9,414 Å) і пік гідросилікатів кальцію (8,224 Å). Спостерігається зникнення піку трикальцієвого алюмінату. Зменшення піку гідроксиду кальцію пояснюється зв'язуванням його з сульфатними складовими і переходу в гіпс і гідросульфоалюмінат. Відбувається кристалізація з розчину гідросульфоалюмінату кальцію в рідкій фазі, як видно з електронних знімків, що заповнює пори цементного каменю (рис. 3.10).

При зменшенні вмісту гідроксиду кальцію знижується можливість утворення і існування багатоосновних гідроалюмінатів кальцію. Дана обставина перешкоджає утворенню ГСАК в більш пізні терміни тверднення.

Утворені новоутворення, що кристалізуються в присутності комплексної добавки в дрібнодисперсному вигляді, кольматуючі пори і капіляри портландцементного каменю, ущільнюючи і зміцнюючи його структуру.

На контрольному зразку, що тверднув при тепловій обробці (рис. 3.14), є дифракційні відображення непрогідратованих мінералів портландцементного клінкеру, а саме C_3S – аліта (3,992; 3,031; 2,777; 2,744; 2,605; 2,447; 2,321 Å), C_2S – беліта (4,384 ; 2,921; 2,777; 2,744 ; 2,605; 2,447; 2,162 Å), C_4AF – целіта (7,300 Å), C_3A – трикальцієвого алюмінату (2,694 Å) і гідратних новоутворень $Ca(OH)_2$ – гідроксиду кальцію (4,924; 3,106; 2,631 Å) і $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ – гідросульфоалюмінату кальцію (9,69; 5,588; 2,631 Å). Даний склад характеризується збільшенням розмірів піку непрогідратованого аліта (2,777 Å), целіта (7,300 Å), появою піка гідросилікату кальцію (8,119 Å), зменшеним піком гідроксиду кальцію (2,631 Å) в порівнянні зі складом, що тверднув в природних умовах.

На дифрактограмі зразка з комплексною добавкою (рис. 3.14) відзначається зниження величини піків аліта, беліта, целіта і зникнення трикальцієвого алюмінату і зберігається кількість гідросилікатів кальція (4,919; 3,111; 2,631; 1,929; 1,794; 1,689 Å). Склад з комплексною добавкою, що тверднув в природних умовах, відрізняється наявністю в більшій кількості гідросилікатів кальцію, зниженням величини піку аліта.

Дифрактограма контрольного зразка, що тверднув при автоклавній обробці (рис. 3.15), характеризується відображенням непрогідратованих мінералів портландцементного клінкеру, відсутністю піку C_3S – аліта ($3,992$; $2,321$ Å) і присутністю піків ($3,033$; $2,774$; $2,744$; $2,609$; $2,441$ Å), C_2S – беліта ($2,942$; $2,774$; $2,744$; $2,609$; $2,185$ Å), C_4AF – целіта ($7,292$ Å), відсутністю C_3A – трикальцієвого алюмінату і присутністю гідратних новоутворень $Ca(OH)_2$ – гідроксиду кальцію ($4,916$; $3,092$; $2,609$; $1,926$ Å) і $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ – гідросульфоалюміната кальцьш ($2,631$ Å).

Дифрактограма зразка з комплексною добавкою (рис. 3.15) відрізняється істотним збільшенням кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію типу CSH (A) з міжплощинною відстанню $2,74$ Å, тоберморіта ($24,203$ Å) і еtringіта ($9,491$ Å), а також зниженням величини піків непрореагованих аліта, беліта, целіта і відсутністю трикальцієвого алюмінату.

З аналізу фазового складу цементного каменю з комплексною добавкою слід, що в початкові терміни тверднення утворюються низькоосновні гідросилікати в більшій кількості, ніж в складі без добавки. При цьому кількість низькоосновних гідросилікатів кальцію і ГСАК в складах з комплексної добавки розташовується в наступній зростаючій послідовності: склад, що тверднув при ТВО; склад, що тверднув в природних умовах; склад, що тверднув при автоклавній обробці. У всіх складах з комплексною добавкою знижується кількість непрогідратованого аліта, беліта і целіта.

Проведено дослідження зразків, що тверднули при різних умовах, з використанням диференційно-термічного аналізу. Аналіз ендо- та екзотермічних ефектів на дериватограмах, термогравіметричних (TG) і диференціальних термогравіметричних (DTG), диференціальних термічних (DTA) і диференціальних калориметричних (DSC) кривих зразків цементного каменю, представлені на (рис. 3.16...3.18).

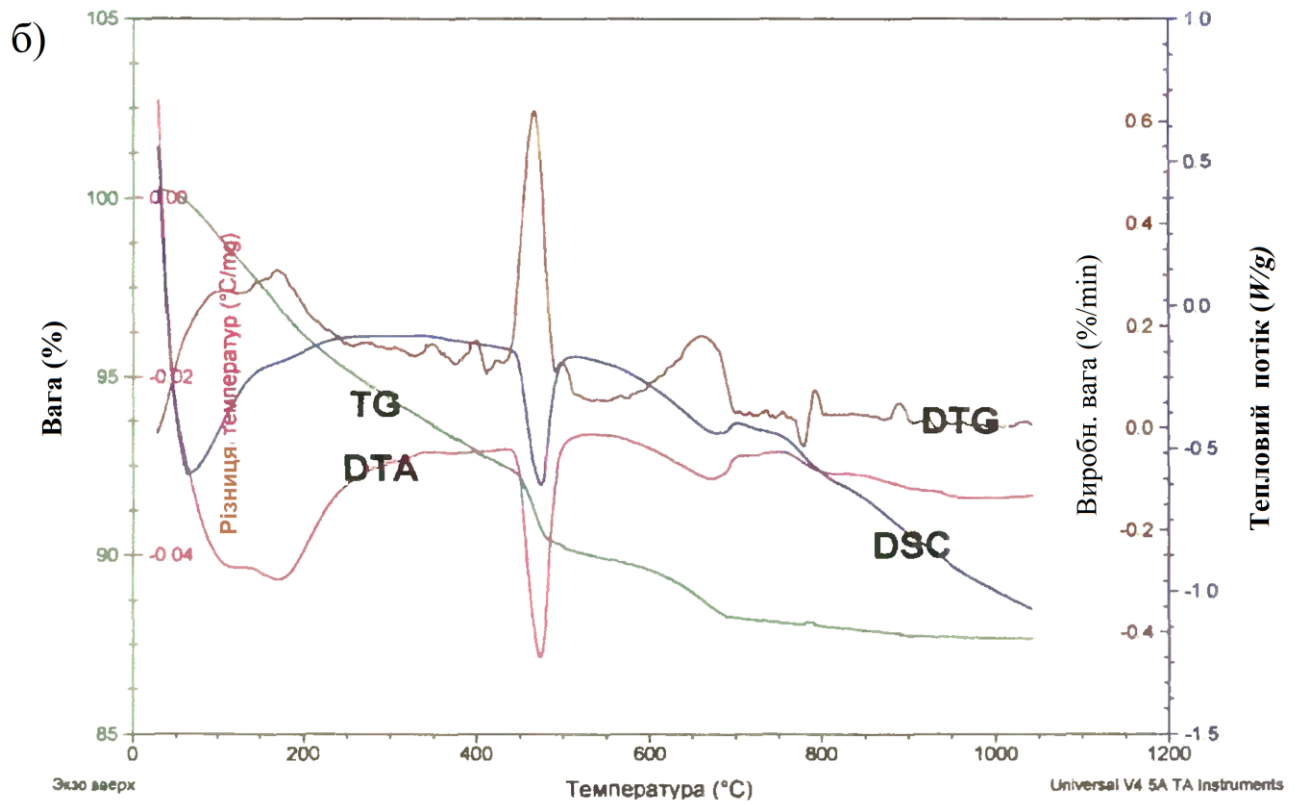
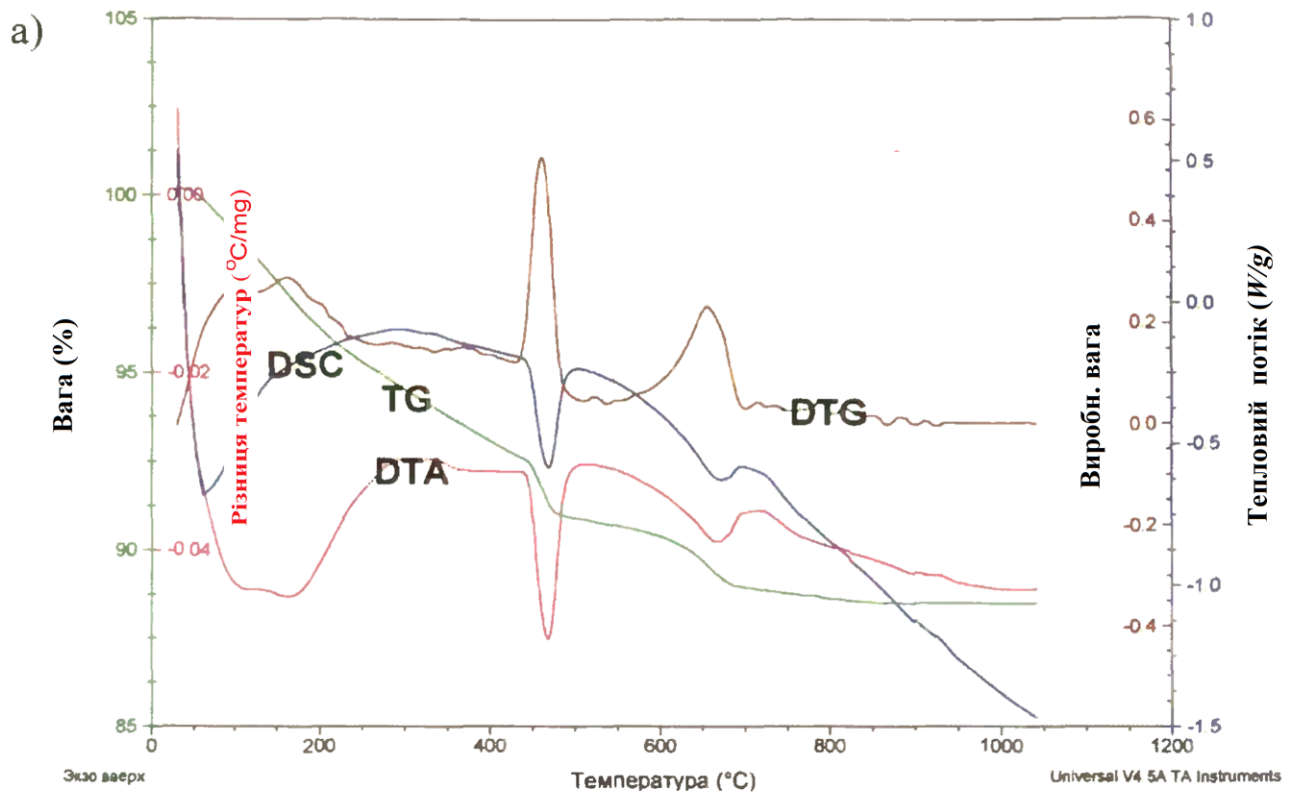


Рис. 3.16. Криві ДТА зразків цементного каменю, що тверднули в нормальних умовах: а) склад з комплексною добавкою; б) склад без добавки

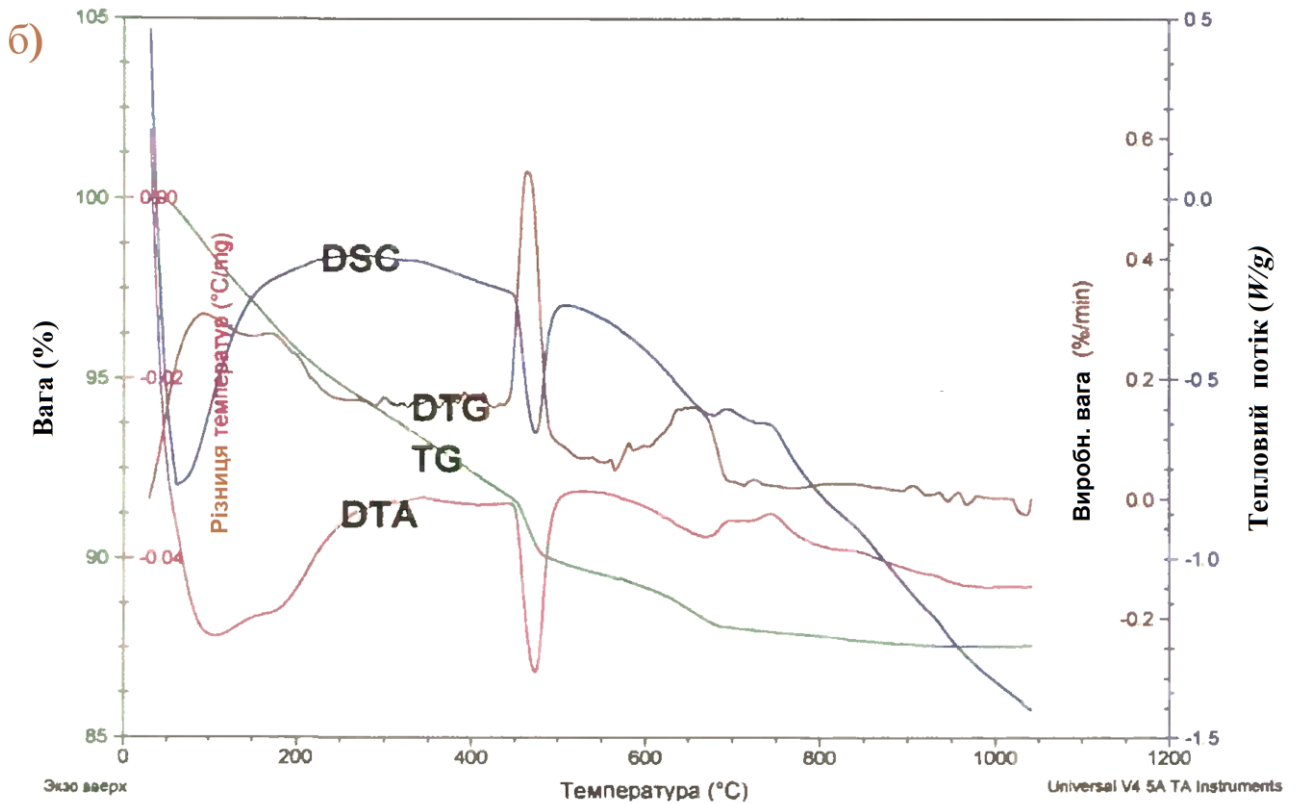
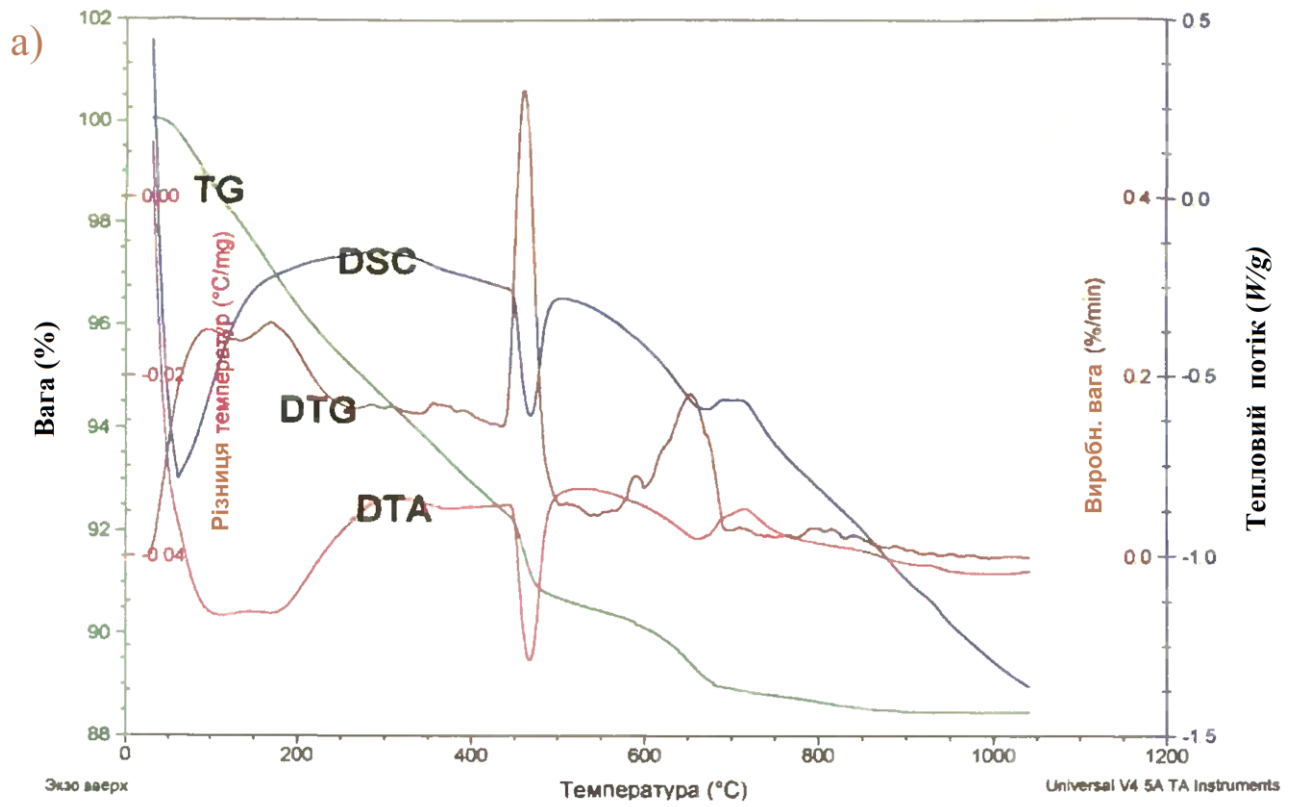


Рис. 3.17. Криві ДТА зразків цементного каменю, які зазнали теплової обробки: а) склад з комплексною добавкою; б) склад без добавки

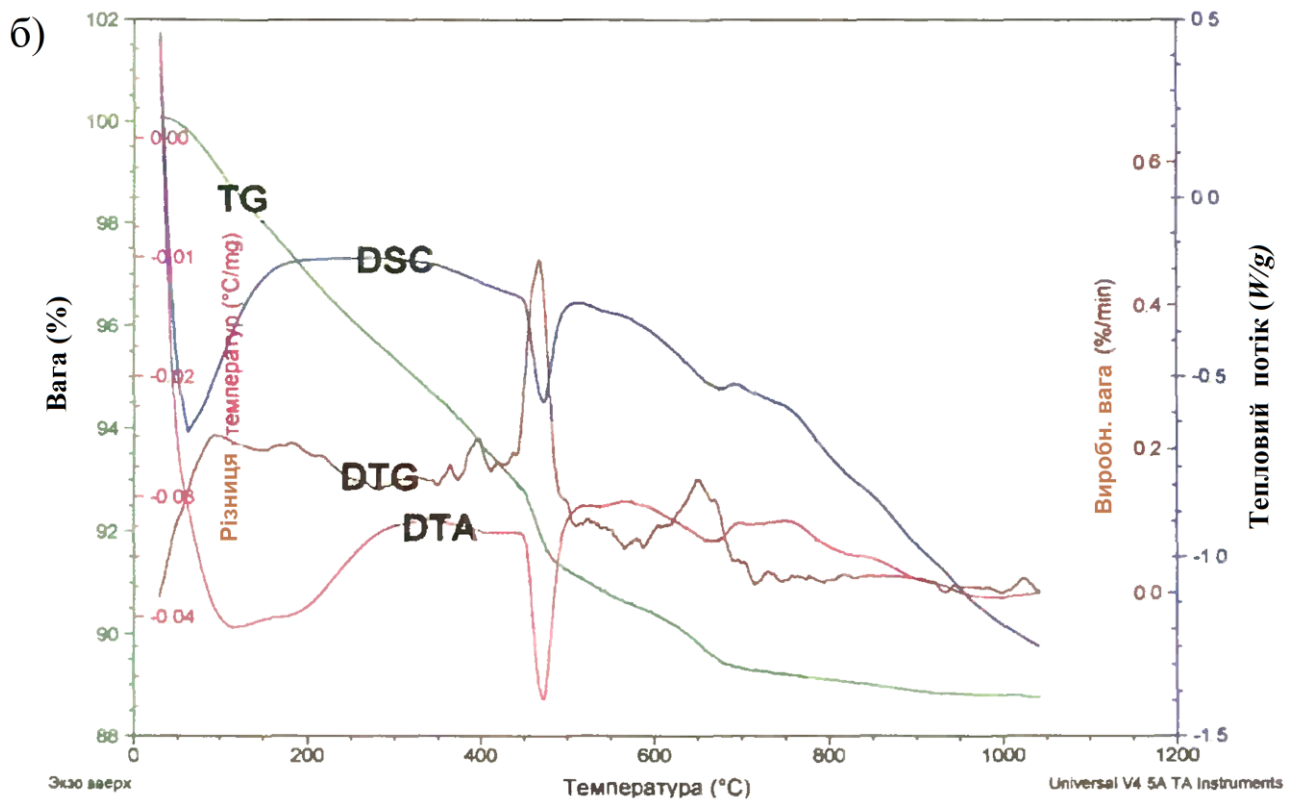
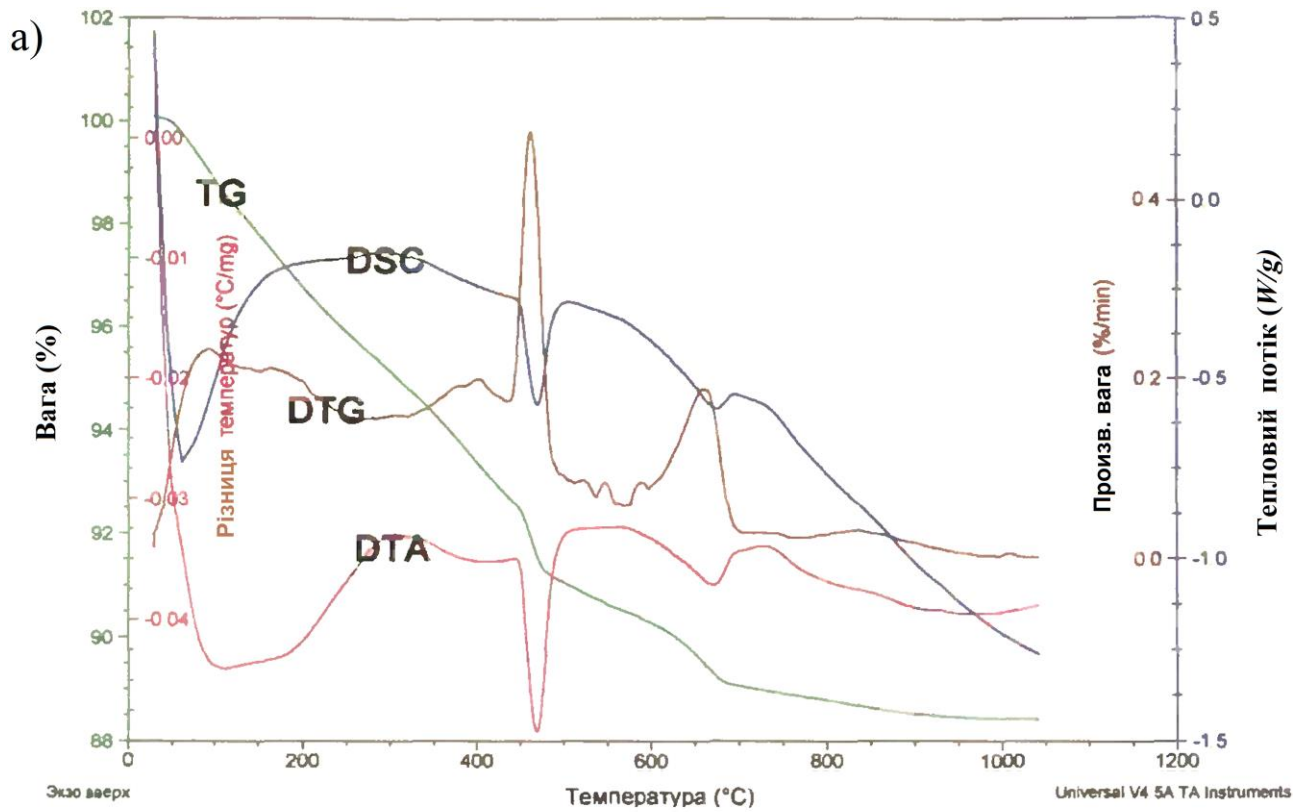


Рис. 3.18. Криві ДТА зразків цементного каменю, які зазнали автоклавної обробки:

а) склад з комплексною добавкою; б) склад без добавки

Перший ендоефект з максимумом при температурі 160...170°C відзначений на кривих ДТА зразків, як з добавкою, так і без неї. Даний ендоефект викликаний видаленням слабо зв'язаної води з гелеобразної маси цементного каменю. Вказаному ендоефекту на термогравіметричних кривих TG відповідає величина втрати маси складу без добавок при природному твердненні 14%, при ТВО – 11%, при автоклавній обробці – 17%. Величина втрати маси в складах з комплексною добавкою становить 17% при природному твердненні, 13% – при ТВО, 20% – при автоклавній обробці.

У зразках з комплексною добавкою відбувається більш глибока гідратація силікатної фази цементу, про що свідчить збільшення ендотермічного ефекту при температурі 160...170°C. Збільшення піків ендотермічних ефектів розташовується в наступній зростаючій послідовності: склад, підданий тепловій обробці, склад, що тверднув в природних умовах, склад, підданий автоклавній обробці.

Другий ендоефект з максимумом при температурі 480...490°C викликаний дегідратацією гідроксиду кальцію і гідросилікатів кальцію. Зі збільшенням тривалості гідратації спостерігається збільшення втрати маси на кривих TG в інтервалі температур 650...780°C.

Третій ендоефект викликаний розкладанням карбонату кальцію, а також розкладанням гідросилікату кальцію (CSH) при температурі 670...690°C.

Результати дослідження особливостей фазового складу продуктів гідратації цементу з комплексною добавкою методом ІЧС наведені на рис. 3.21...3.23; ІЧ спектри зразків цементного каменю знімалися на інфрачервоному Фур'є-спектрометрі Spectrum VX II за методом неповного внутрішнього відображення з використанням в якості внутрішнього стандарту КВ.

Як видно з даних рис. 3.19...3.21, спектрограми цементного каменю характеризуються наявністю декількох специфічних максимумів. Наявність максимуму смуги поглинання при 900...1000 cm^{-1} характеризує гідросульфоалюмінат кальцію, вміст якого розташовується в наступному порядку зростання: 3 склад, 6 склад, 4 склад, 5 склад, 2 склад і 1 склад (табл. 3.19). При цьому більш чітка розширюваність спектра з максимумом 1000 cm^{-1} вказує на кращу

закристалізованість ГСАК в присутності комплексної добавки, особливо в складі, підданому автоклавній обробці. Максимум поглинання при $1400 \dots 1600 \text{ см}^{-1}$, а також широка смуга спектра в області $3300 \dots 3500 \text{ см}^{-1}$ свідчить про наявність субмікрокристалів гідросилікатів групи тоберморіта, вміст яких в зразках з комплексною добавкою вище, ніж в складі без добавок. Хороша розширюваність спектра в цих областях вказує на більш високу ступінь закристалізованості зазначених вище гідросилікатів кальцію в присутності комплексної добавки. Вузька, добре здійсненна смуга спектра поглинання з максимумом $3590 \dots 3650 \text{ см}^{-1}$ характеризує наявність гідроксилу гідросилікатів групи ксоноліта.

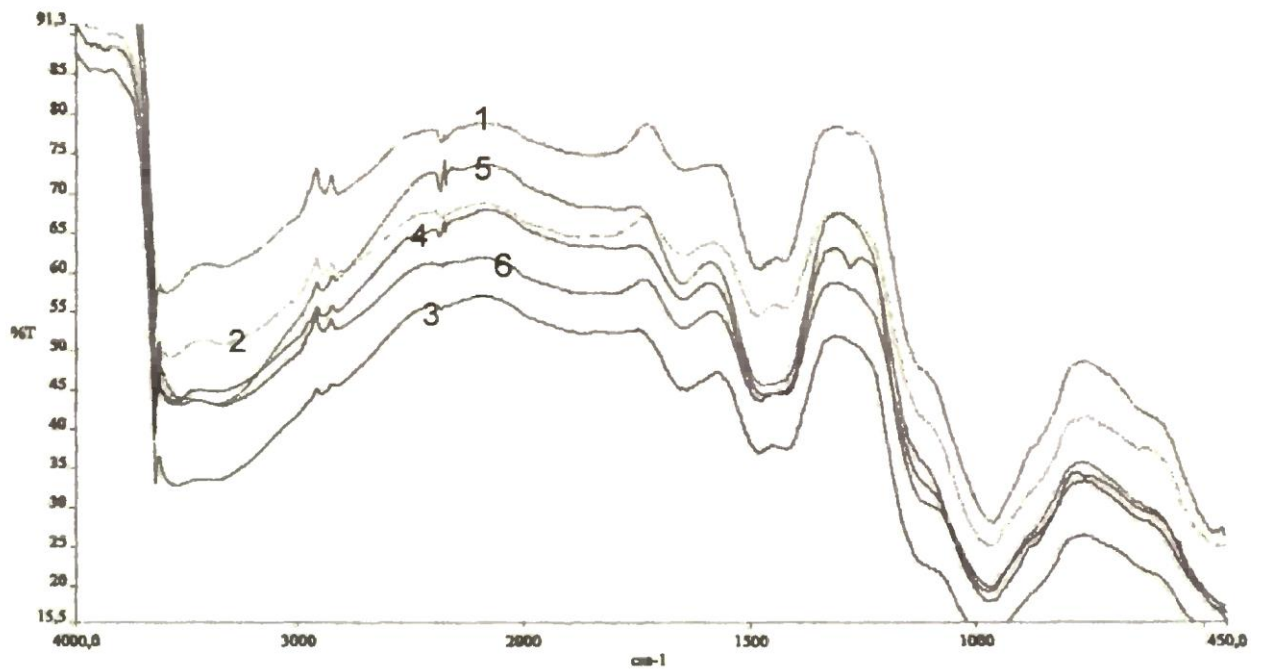


Рис. 3.19. Спектрограма зразків цементного каменю, що тверднули в різних умовах. Ум. познач. представлені в табл. 3.18

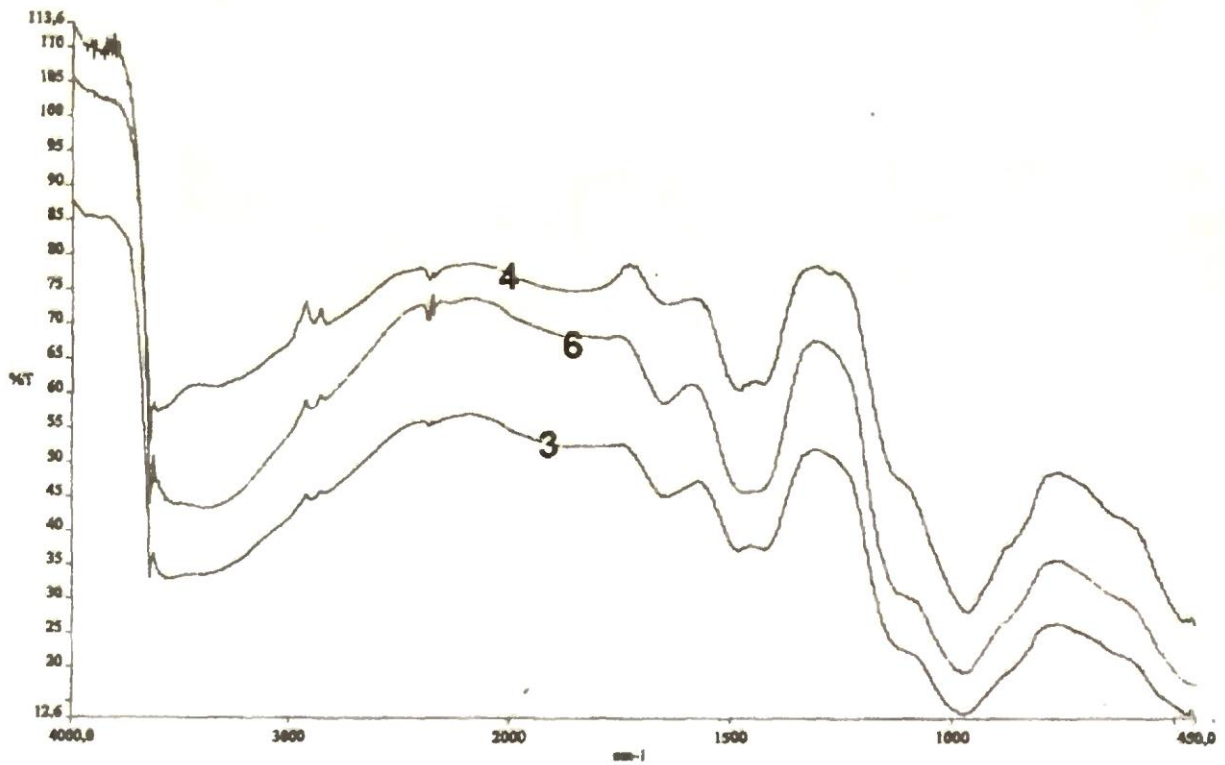


Рис. 3.20. Спектрограма зразків цементного каменю без добавок, що твернули в різних умовах. Ум. познач. представлені в табл. 3.18

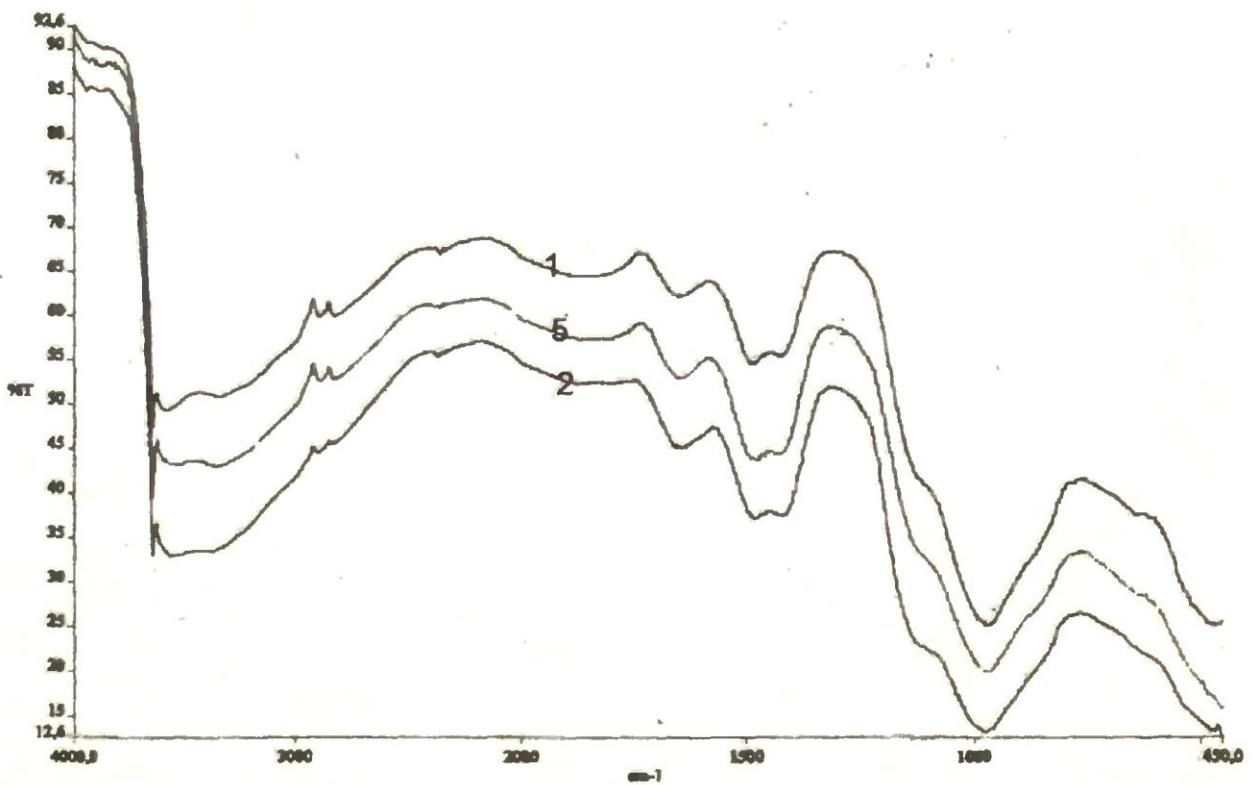
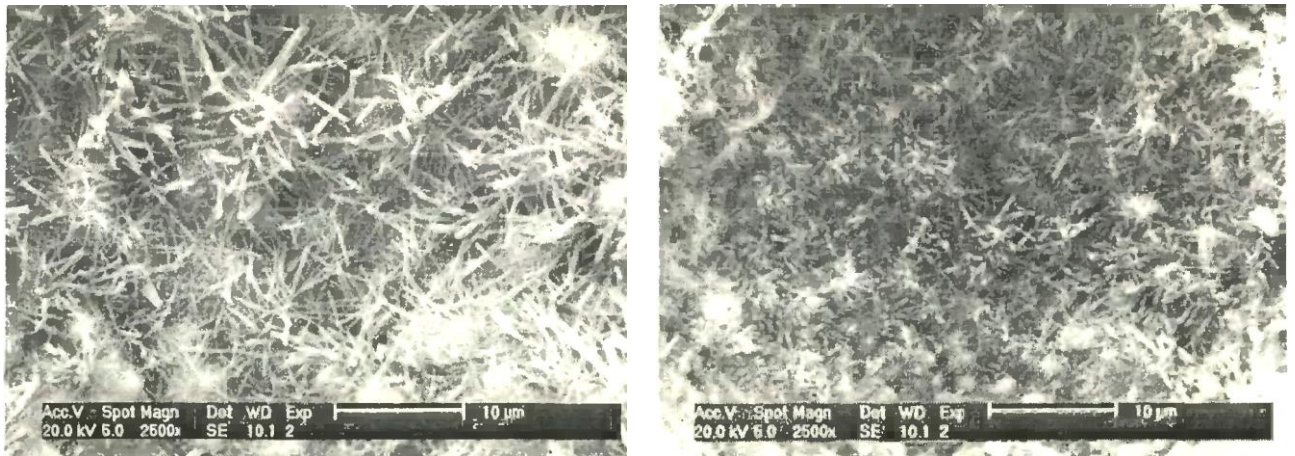


Рис. 3.21. Спектрограма зразків цементного каменю з комплексною добавкою, що твернули в різних умовах. Ум. познач. представлені в табл. 3.18

З представлених результатів видно, що найбільше поглинання спектра спостерігається при частотах $900 \dots 1000 \text{ см}^{-1}$, $1400 \dots 1600 \text{ см}^{-1}$, $3590 \dots 3650 \text{ см}^{-1}$. Однак найбільша інтенсивність ліній спектра характерна для складів з комплексною добавкою, особливо при автоклавній обробці. Для складів без добавок інтенсивність ліній спектра розташовується в наступному порядку спадання: склад, що пройшов автоклавну обробку, склад, що тверднув при нормально-вологісних умовах, склад, що пройшов тепловологісну обробку. Дане явище підтверджується ступенем гідратації цементу, де в складі з комплексною добавкою найбільш гідратованим виявляється портландцемент, підданий автоклавній обробці.

Специфічною особливістю комплексної добавки є той факт, що в присутності гіперпластифікатору в основі комплексної добавки формуються кристалічні новоутворення значно меншою дисперсністю, ніж без нього (рис. 3.22).



а)

б)

Рис. 3.22. Структура зламу цементного каменю нормального тверднення, $\times 2500$: а) скол зразка з добавкою 1,5% сульфату натрію. Скупчення великих кристалів ГСАК; б) скол зразка з добавкою 1,5% сульфату натрію і 1% Одоліт-К. Формування більш дрібної кристалічної структури

На підставі проведених досліджень, а саме: рентгенофазового і термічного аналізів, інфрачервоної спектроскопії, растрової електронної мікроскопії, можна зробити висновок, що знижений вміст гідроксиду кальцію в зразках з комплексною добавкою, обумовлено адсорбцією гідроксиду кальцію на високодисперсних

частинках і реакціями взаємодії зі складовими добавки, також сприяють зменшенню вмісту гідроксиду кальцію в цементному камені.

Результатами випробувань модифікованого цементного каменю на міцність при стиску підтверджуються даними термічного і рентгенофазового дослідження. Виявлено механізм впливу комплексної добавки на кінетику гідратації, структуроутворення, фазовий склад і міцність цементного каменю.

Висновки до розділу 3

Аналіз результатів досліджень впливу комплексної добавки на процеси гідратації цементу, структуроутворення цементного каменю при різних умовах тверднення дозволив зробити наступні висновки.

1. Вивчено вплив гіперпластифікаторів вітчизняних і зарубіжних виробників (Одоліт-К, Одоліт-Т, Мобет-2, Sika 20NE, Sika 5Neu, Remicrete SP10) на реологію бетонних сумішей, міцність важкого бетону. Встановлено, що найбільш ефективним гіперпластифікатор із зазначених вище є Одоліт-К.

2. Розглянуто наступні прискорювачі тверднення: сульфат натрію, сульфат алюмінію, нітрат кальцію, Sika® Rapid 2, Мобет марки 3 економ, Мобет марки 1.

3. Встановлено, що найбільш ефективною кремнійорганічною рідиною з представлених, є водонерозчинного сполука ФЕС-50, що сприяє суттєвому підвищенню довговічності бетону.

4. Встановлено, що введення оптимальної кількості комплексної добавки до складу цементного тіста знижує його нормальну густоту в середньому на 25...31,5%, при цьому терміни тужавіння подовжуються в середньому на 20...25% (початок) і 15...18% (кінець). Сприяє збільшенню міцності цементного каменю в віці 28 діб в середньому на 59...67% в порівнянні зі складом без добавки.

5. Добавка сприяє підвищенню щільності цементного каменю на 4%, а також збільшення ступеня гідратації на 25% при природному твердненні, на 24% – при термовологісній обробці, на 29% – при автоклавній обробці в порівнянні з контрольним складом без добавки.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ КОМПЛЕКСНОЇ ДОБАВКИ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ДОВГОВІЧНІСТЬ ЦЕМЕНТНОГО РОЗЧИНУ І БЕТОНУ

4.1. Вплив комплексної добавки на фізико-механічні властивості цементного розчину і бетону

Основні фізико-механічні властивості розчину і бетону залежать від їх водопотреби, тому всі дослідження фізико-механічних властивостей цементних композицій виконувалися на складах рівної рухливості. У зв'язку з цим необхідно виявити величину зниження водоцементного відношення.

Дослідження водопотреби розчинних сумішей з добавками здійснювалося при їх рівній зі складом без добавки легкоукладальності, що характеризується маркою по рухливості ПК1.

У табл. 4.1 наведені результати дослідження комплексної добавки і її компонентів на водопотребу рівнопластичних розчинних сумішей, а також міцність при стиску і згині цементного розчину в віці 7 і 28 діб природного тверднення.

Таблиця 4.1

Вплив добавок на водопотребу розчинних сумішей і міцність цементного розчину

№ з/п	Вміст добавок, %			Середня. щільність р- ну, кг/м ³	В/Ц	Міцність цементно-піщаного розчину (МПа) у віці, діб			
	Одоліт-К	СН	ФЕС- 50			7		28	
						при згині	при стиску	при згині	при стиску
1	-	-	-	2330*	0,42*	4,05*	23,56*	4,96*	29,54*
				2330	0,425	3,98	23,26	4,98	28,94
2	1	-	-	2370	0,318	6,54	51,8	7,05	54,2
				2370	0,32	6,48	51,3	6,93	54,1
3	-	1.5	-	2336	0,42	4,56	25,87	5,06	31,76
				2338	0,425	4,28	24,32	5,01	30,24
4	-	-	0.1	2325	0,42	3,84	21,43	5,02	30,68
				2328	0,425	3,62	21,14	5,06	30,07
5	1	1.5	0.1	2376-	0,3	6,86	54,6	7,46	56,8
				2374	0,315	6,69	53,1	7,21	52,4

Примітка*: над рисою наведені показники для портландцементу Миколаївського заводу; під рисою – Івано-Франківського заводу.

За результатами табл. 4.1 видно, що найбільше зниження водоцементного відношення розчинної суміші спостерігається в присутності комплексної добавки (на 28% для портландцементу Миколаївського заводу, на 26% для портландцементу Івано-Франківського заводу).

Зниження водопотреби розчинної суміші призводить і до підвищення міцності розчину в віці 7 і 28 діб. При цьому найкращі показники досягаються в присутності комплексної добавки на обох видах цементу. Так, міцність при згині і стиску на портландцементу Миколаївського заводу у віці 7 діб в присутності комплексної добавки збільшується на 68 і 132% відповідно, в той час як з добавкою Одоліт-К на 61 і 123%, з добавкою СН на 12 та 10%, а з добавкою ФЕС-50 спостерігається деяке зниження міцності розчину. На портландцементі Івано-Франківського заводу в присутності комплексної добавки міцність при згині і стиску підвищується на 64 і 127%, з добавкою Одоліт-К – на 62 і 119%, з добавкою СН – на 7 і 5%, з добавкою ФЕС-50 спостерігається зниження міцності на 7 і 10% відповідно.

У віці 28 діб нормального тверднення на портландцементі Миколаївського заводу міцність при згині і стиску з добавкою Одоліт-К збільшується на 42 і 83%, з добавкою СН на 2 і 7%, з комплексною добавкою на 50 і 92% відповідно, з добавкою ФЕС-50 вказані параметри змінюються не суттєво. На портландцементі Івано-Франківського заводу в віці 28 діб міцність при стиску і згині з добавкою Одоліт-К збільшується на 38 і 87%, з добавкою СН – на 0,5 і 5%, з добавкою ФЕС-50 – на 2 і 4, з комплексною добавкою – на 44 і 81% відповідно.

З наведених результатів випливає, що найкращі показники цементного розчину з комплексною добавкою досягаються на портландцементі Миколаївського заводу.

У табл. 4.2 наведені результати впливу комплексної добавки і її компонентів на фізико-механічні властивості важкого бетону віком 1, 3, 7 і 28 діб.

Для експерименту прийнятий виробничий склад бетонної суміші марки М350 з осадкою конуса 8...9 см з витратою цементу 450 кг/м³, піску 595 кг/м³, щебеню 1140 кг/м³. Вода додавалася в бетонну суміш до досягнення рівної рухливості за ДСТУ Б В.2.7-96-2000 (ГОСТ 7473-94) «Суміші бетонні. Технічні умови».

Добавки вводилися в бетонну суміш з водою замішування. Водоцементне відношення складу без добавки склало 0,46, з добавкою Одоліт-К і комплексною добавкою – 0,33. Контрольні зразки – куби з розмірами 10×10×10 см відразу після виготовлення поміщалися в камеру нормального зберігання і випробовувалися через 1, 3, 7, 28 діб. Результати випробувань, наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Вплив комплексної добавки і її компонентів на фізико-механічні властивості важкого бетону

№ з/п	Вміст добавок, %			Середня щільність б.с., кг/м ³	Міцність при стиску (МПа) бетону у віці, діб			
	Одоліт-К	СН	ФЕС-50		1	3	7	28-
1	-	-	-	2370	7,52* 6,65	18,05* 18,50	29,38* 24,70	36,8* 33,45
2	1	-	-	2475	12,44 11,04	28,25 28,67	44,51 37,8	54,93 51,4
3		1,5	-	2375	10,53 9,64	24,37 25,34	37,02 31,37	37,53 34,12
4	-	-	0,1	2370	7,31 6,23	17,25 17,86	28,45 24,3	38,4 34,75
5	1	1,5	0,1	2480	15,57 13,17	34,47 34,22	50,24 43,75	58,88 52,52

Примітка*: над рисою наведені показники бетону на портландцементі Миколаївського заводу; під рисою – Івано-Франківського заводу.

З табл. 4.2 видно, що всі досліджувані добавки підвищують міцність бетону в усі терміни тверднення, крім добавки ФЕС-50. Однак найбільший приріст міцності в перші три доби тверднення забезпечується при введенні комплексної добавки на портландцементі Миколаївського заводу (на 91...07%). У зазначені терміни при введенні добавки Одоліт-К міцність бетону підвищується на 57...65%, з добавкою СН – на 35...40%. На портландцементі Івано-Франківського заводу міцність при стиску з добавкою Одоліт-К підвищується на 55...66%, з добавкою СН – на 37...45%, з комплексною добавкою – на 84...98%.

У віці 28 діб нормального тверднення міцність бетону при стиску на портландцементі Миколаївського заводу з добавкою Одоліт-К підвищується на 49%, з добавкою СН – на 2%, з добавкою ФЕС-50 – на 4%, з комплексною добавкою – на 59%. На портландцементі Івано-Франківського заводу міцність бетону при стиску з добавкою Одоліт-К підвищується на 53%, з добавкою СН – на 2%, з добавкою ФЕС-50 – на 4%, з комплексною добавкою – на 55%.

Комплексна добавка істотно підвищує щільність і міцність бетону і цементно-піщаного розчину, прискорює набір міцності бетону в ранній термін тверднення, особливо на портландцементі Миколаївського заводу.

Для визначення ефективності комплексної добавки відповідно [38] проведено випробування бетону на стиск у віці 1, 3, 7, 28 діб нормального тверднення. Водоцементне відношення бетону без добавок і з добавками склало 0,37. Осадка конуса бетонної суміші без добавки склала 2 см, що відповідає рухливості П1, а з комплексної добавкою – 27 см, що відповідає рухливості П5. Результати випробувань наведені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Вплив комплексної добавки на міцність при стисненні важкого бетону

№ з/п	Вміст добавки, %	Середня щільність б.с., кг/м ³	Міцність при стиску (МПа) бетону у віці, діб			
			1	3	7	28
1	-	2415	7,89* 100%	22,4* 100%	32,7* 100%	40,3* 100%
2	2.6	2445	9,07 115%	24,41 109%	34,99 107%	43,12 107%

Примітка*: над рискою – середнє значення показника; під рискою – відносне значення показника в % від контрольного.

З табл. 4.3 видно, що комплексна добавка підвищує міцність бетону в усі терміни тверднення. Осадка конуса бетонної суміші збільшується з 2 см до 27 см, міцність модифікованого бетону в проектному віці на 7% вище бетону без добавки, отже, комплексна добавка відповідно [36] відноситься до суперпластифікуючої добавці.

У заводських умовах проведена порівняльна оцінка впливу компонентів комплексної добавки на міцність бетону при термовологісній обробці на Миколаївському портландцементі ПЦ II/A-III-400. Контрольні зразки після 4-х годинної витримки при температурі $20 \pm 2^\circ\text{C}$ поміщалися в пропарювальну камеру і піддавалися тепловій обробці за прийнятим на заводі для залізобетонних ригелів режиму: 2 години – підйом температури до 80°C , 8 годин – ізотермічний прогрів при 80°C , 2 години охолодження до 50°C . Бетон, модифікований прискорювачем тверднення СН пропарюють за скороченим режимом (2 години – підйом температури до 80°C , 3 години – ізотермічний прогрів при 80°C , 2 години охолодження до 50°C). Бетон, модифікований комплексною добавкою, тверднув при нормально-вологісних умовах. Відпускна міцність бетону класу В30 за заводськими умовами становить 80% від марочної, тобто 32 МПа. Результати випробувань наведені в табл. 5.4.

Таблиця 4.4

Вплив комплексної добавки і її компонентів на міцність бетону при пропарюванні

Матеріали	Контрольний,	СН	Одоліт-К	Комплексна добавка
	Склад, $\text{кг}/\text{м}^3$	Склад, $\text{кг}/\text{м}^3$	Склад, $\text{кг}/\text{м}^3$	Склад, $\text{кг}/\text{м}^3$
Ц	580	480	420	480
П	540	560	579	560
Щ(гр)	1200	1250	1291	1250
Д(ГП)	–	–	1,68	1,92
Д(СН)	–	9,6	–	9,6
Пропарювання	$0,35 \text{ Гкал}/\text{м}^3$	$0,35 \text{ Гкал}/\text{м}^3$	$0,35 \text{ Гкал}/\text{м}^3$	–
Міцність бетону, МПа	40,8	33,1	44,3	34,3

З табл. 4.4 видно, що бетон, модифікований комплексною добавкою, набирає відпускну міцність без обробки їх через 20 годин нормального тверднення.

Кінетика тверднення бетону при природному твердненні на ранніх стадіях (до 48 годин) визначалася за швидкістю проходження ультразвуку на зразках $100 \times 100 \times 400$ мм (рис. 4.1), а міцність бетону в добовому віці і в більш пізні терміни – по випробуванню зразків-кубів $10 \times 10 \times 10$ см на стиск при витратах портландцементу Миколаївського заводу ПЦ II/A-III-400 – 300, 450 і 600 кг на 1 м^3 бетонної суміші.

Рухливість бетонної суміші, визначається за осадкою конуса в усіх випадках становила П2. Результати випробувань наведені в табл. 4.5.

Встановлено, що швидкість ультразвуку в зразках з комплексною добавкою в усі терміни тверднення перевищує швидкість ультразвуку в зразках без добавки в 1,5...1,8 рази, що свідчить про прискорення процесів структуроутворення на ранній стадії тверднення бетону.

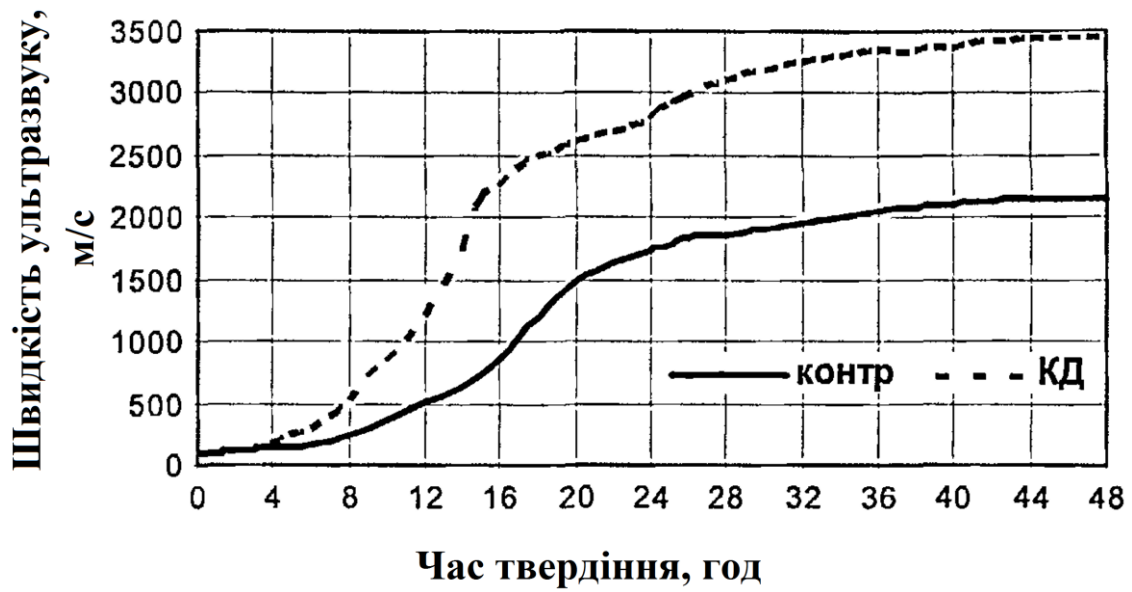


Рис. 5.1. Залежність часу проходження ультразвуку від тривалості тверднення

Таблиця 5.5

Вплив витрати цементу на кінетику тверднення важкого бетону з комплексною добавкою

№ з/п	Витрата цементу на 1м ³ бетонної суміші	Середня щільність б.с., кг/м ³	Міцність при стиску (МПа) бетону у віці, діб			
			1	3	7	28
1	300	2465	10,8* 179%	21,1* 158%	38,4* 146%	45,3* 132%
2	450	2480	15,57 207%	34,47 191%	50,24 171%	58,88 159%
3	600	2495	19,4 218%	43,7 197%	60,2 174%	74,3 166%

Примітка*: в чисельнику наведені абсолютні значення показників, а в знаменнику – відносні, у відсотках від контрольного.

Введення комплексної добавки в важкий бетон сприяє значному зростанню його міцності в першу добу тверднення. Так, міцність бетону нормального

тверднення в першу добу збільшується на 79...118%, у віці 28 діб – на 32...66% в порівнянні зі складом без добавки. Графічна інтерпретація отриманих результатів наведена на рис. 4.2.

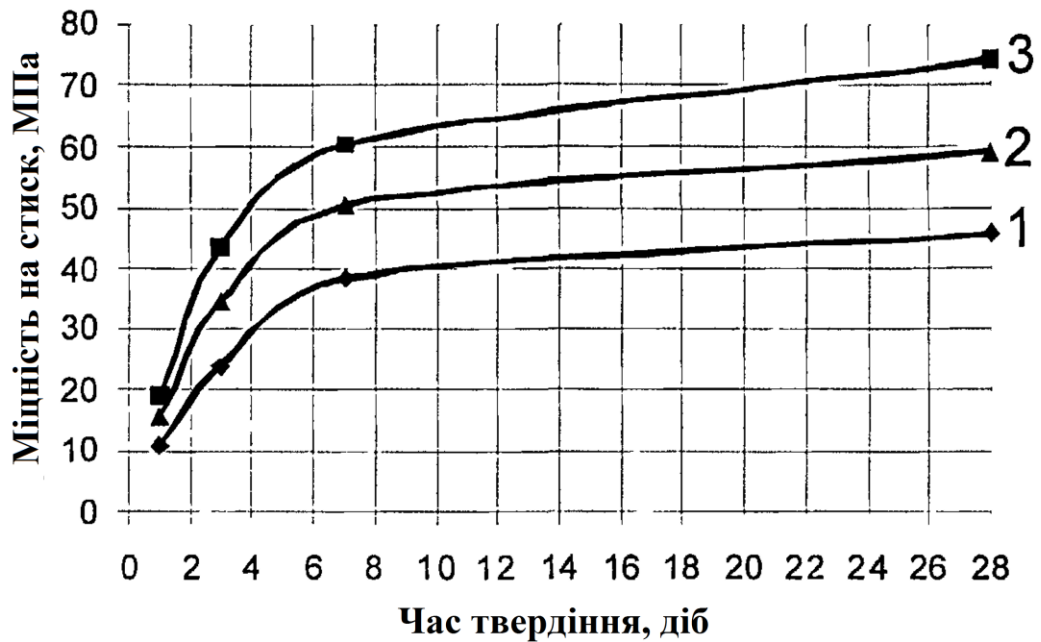


Рис. 4.2. Кінетика тверднення важкого бетону з комплексною добавкою в залежності від витрати цементу на 1 м³ бетонної суміші: 1 – 300 кг; 2 – 400 кг; 3 – 600 кг

Вивчено вплив комплексної добавки на розтяг при згині і призмову міцність важкого бетону. Встановлено, що модуль пружності важкого бетону з комплексною добавкою вище на 18%, при згині – на 53%, а призмova міцність – на 64% в порівнянні зі складом без добавки. Результати випробувань наведені в табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Фізико-механічні властивості важкого бетону з комплексною добавкою

№ з/п	Склад бетону, кг/м ³				Вміст комплексної добавки, %	Сер. щіль-ть бет. суміші, кг/м ³	Міцність при стиску, МПа		E _б × 10 ⁻³ , МПа	Розтяг при згині, МПа	Призмova міцність, МПа
	Ц	П	Щ	В			через 1 добу	через 28 діб			
1	450	595	1140	207	-	2430	7,52	36,8	32,1	4,84	30,1
2	450	595	1140	149	2,6	2456	15,57	59,47	37,9	7,42	49,4

4.2. Вплив комплексної добавки на міцність цементно-піщаного розчину в залежності від умов тверднення

Для встановлення впливу умов тверднення цементно-піщаного розчину на ефективність модифікуючого ефекту комплексної добавки проведені спеціальні дослідження, сутність яких полягає в наступному. Виготовлялися цементно-піщані балочки розміром 4×4×16 см складом цемент: пісок 1: 3, частину зразків зберігали 28 діб в нормально-вологісних умовах, частину зразків піддавали тепловій обробці, частину зразків піддавали автоклавній обробці. В експерименті застосовувався портландцемент Миколаївського заводу ПЦ І-500, і портландцемент Івано-Франківського заводу ПЦ ІІ/А-ІІІ-400. Результати експериментальних досліджень наведені в табл. 4.7.

Таблиця 4.7

Вплив умов тверднення на міцність цементно-піщаного розчину

№ з/п	Вміст комплексної добавки, %	Міцність цементно-піщаного розчину в залежності від умов тверднення, МПа					
		природне тверднення		термовологісна обробка		автоклавна обробка	
		при згині	при стиску	при згині	при стиску	при згині	при стиску
1		7,05*	49,04*	4,97	37,45*	9,22*	65,25*
		4,98	34,45	3,78	28,25	7,23	47,45
2	2,6	9,91	79,33	7,46	59,85	14,44	87,35
		7,21	57,66	5,88	37,45	9,88	66,35

**Примітка:* над рисою наведені показники для портландцементу Миколаївського заводу; під рисою - портландцементу Івано-Франківського заводу.

Тепловологісна обробка проводилася за наступним режимом: 2 години витримка виробів, 3 години – ізотермічний підйом до температури 80°C, 6 годин – ізотермічний прогрів, 2 години – охолодження.

Перед автоклавною обробкою зразки 1 добу витримувалися в формі, потім розпалублювалися і містилися в автоклав. Автоклавна обробка проводилася за наступним режимом: 3 години – підйом температури до 175°C і тиску 13 МПа, 6 годин витримка при температурі 175°C і тиску 13 МПа, 8 годин – охолодження.

За результатами досліджень виявлено, що на портландцементі Миколаївського заводу міцність при стиску цементно-піщаного розчину з комплексною добавкою при пропарюванні збільшується на 60%, при згині – на 50%, при природному твердненні міцність при стиску збільшується на 62%, при згині – на 41%, при автоклавній обробці міцність при стиску збільшується на 41%, міцність при згині – на 57% в порівнянні зі складом без добавки. На портландцементі Івано-Франківського заводу міцність при стиску цементно-піщаного розчину з комплексною добавкою при пропарюванні збільшується на 32%, при згині – на 55%, при природному твердненні міцність при стиску збільшується на 67%, при згині – на 44%, при автоклавній обробці міцність при стиску збільшується на 39%, міцність при згині – на 37% в порівнянні зі складом без добавки.

Найбільший приріст міцності при стиску з комплексною добавкою спостерігається при природному твердненні, при згині – при автоклавному твердненні. При цьому найбільший приріст міцності при стиску при ТВО і автоклавній обробці спостерігається в складах на портландцементі Миколаївського заводу, при природному твердненні – в складах на портландцементі Івано-Франківського заводу.

4.3. Морозостійкість важкого бетону з комплексною добавкою

Дослідження морозостійкості бетонів, проведені В.Г. Батраковим, К.Г. Соболевим і Г.І. Горчаковим [22] показали, що застосування комплексних модифікаторів на основі суперпластифікаторів і кремнійорганічних олігомерів – гідрофобно-газоутворюючої дії дозволяє отримати бетони з високою морозостійкістю (більш F700).

Внаслідок цього, були проведені експериментальні дослідження впливу комплексної добавки на морозостійкість в залежності від витрати цементу і водоцементного відношення.

Морозостійкість бетону з оптимальним вмістом комплексної добавки і її компонентів вивчалася на зразках-кубах з ребром 10 см згідно з ДСТУ Б В.2.7-50-96 (ГОСТ 10060.3-95) «Бетони. Дилатометричний метод прискореного визначення

морозостійкості» при температурі $-18 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Склади бетонів, прийняті для дослідження морозостійкості, морозостійкість і марочна міцність модифікованого бетону наведені в табл. 4.8.

Таблиця 4.8

Морозостійкість бетону с добавками

№ п/п	Вміст добавок, %			Склад бетону, кг/м ³			В/Ц	Міцність при стиску, МПа	Щільність, кг/м ³	F, цикли
	Одоліт-К	СН	ФЕС-50	Ц	П	щ				
1	-	-	-	300	645	1240	0,42	34,2	2370	100
2	1	-	-	300	645	1240	0,33	43,2	2420	300
3	-	-	0,1	300	645	1240	0,42	32,1	2350	150
4	1	1,5	0,1	300	645	1240	0,32	45,3	2440	400
5	-	-	-	450	595	1140	0,38	40,3	2380	150
6	1	-	-	450	595	1140	0,28	59,6	2420	400
7	-	-	0,1	450	595	1140	0,38	38,4	2360	200
8	1	1,5	0,1	450	595	1140	0,28	62,3	2440	550
9	-	-	-	600	545	1040	0,32	47,4	2380	200
10	1	-	-	600	545	1040	0,21	71,6	2440	500
11	-	-	0,1	600	545	1040	0,32	44,2	2360	300
12	1	1,5	0,1	600	545	1040	0,21	74,3	2440	800

За даними табл. 4.8 видно, що морозостійкість модифікованого бетону істотно підвищується в порівнянні з бетоном без добавок (на 300...600 циклів в залежності від витрати цементу).

При витраті цементу 300 кг/м³ з добавкою ФЕС-50 морозостійкість бетону збільшується на 50 циклів, з добавкою Одоліт-К – на 200 циклів, з комплексною добавкою – на 300 циклів (в 4 рази) в порівнянні зі складом без добавки. При витраті цементу 450 кг/м³ морозостійкість бетону з добавкою ФЕС-50 збільшується на 50 циклів, з добавкою Одоліт-К - на 250 циклів, з комплексною добавкою – на 400 циклів (в 3,7 рази) в порівнянні зі складом без добавки. При витраті цементу 500 кг/м³ морозостійкість бетону з добавкою ФЕС-50 збільшується на 100 циклів, з добавкою Одоліт-К – на 300 циклів, з комплексною добавкою на 600 циклів (в 4 рази) в порівнянні зі складом без добавки.

Для бетону без добавок зі збільшенням витрати цементу і скороченням кількості води замішування морозостійкість бетону збільшується. Така ж тенденція спостерігається і для бетону з комплексною добавкою, при цьому найбільше збільшення морозостійкості (на 600 циклів) спостерігається в складах, при витраті цементу 600 кг/м^3 . Дане явище обумовлюється зниженням загальної пористості, частки капілярних пор і збільшенням частки контракційних пор в системі цементного каменю.

На рис. 4.3 представлений графік зміни об'єму зразків в дилатометрі від температури, отриманий при обробці вимірювального комплексу «Бетон-Фрост». Цифри на кривих позначають показники морозостійкості за ДСТУ Б В.2.7-50-96 (ГОСТ 10060.3-95).

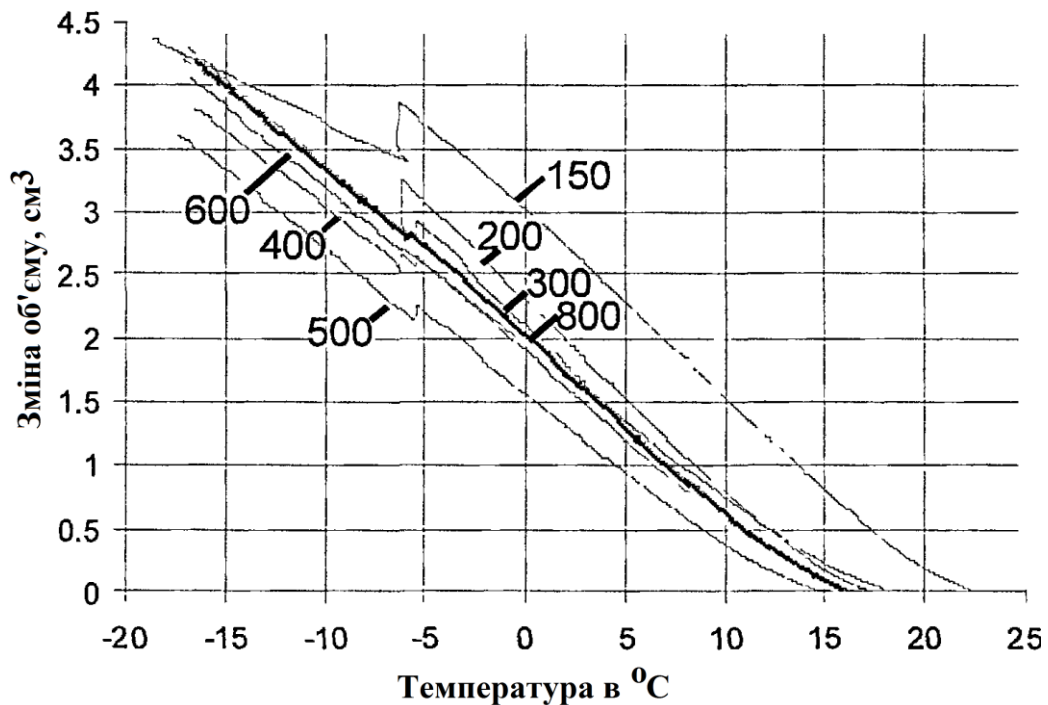


Рис. 4.3. Графік зміни об'єму зразків від температури при дилатометричному методі визначення морозостійкості

На основі даних, представлених на рис. 4.3 видно, що чим нижче морозостійкість бетону, тим більше значення аномальної стрибкоподібної зміни різниці об'ємних деформацій стандартного і випробовуваного зразків, зумовленого утворенням льоду. Чим більше значення аномального стрибкоутворення, тим, отже, в бетонному зразку вище частка відкритих капілярних пор. Висока морозостійкість

модифікованого бетону підтверджується зменшенням значення стрибка переходу води в лід, і зменшенням частки відкритих капілярних пор.

Для встановлення впливу характеристик пористості на морозостійкість і водонепроникність важкого бетону були проведені експериментальні дослідження кінетики водопоглинання бетону і капілярної підсосу цементно-піщаного розчину.

4.4. Водонепроникність і водопоглинання бетону, модифікованого комплексною добавкою

Зниження В / Ц відношення підвищує щільність і знижує загальну пористість структури бетону, що неминуче позначається на водопоглинанні і зміні фізико-механічних властивостей. Водопоглинання бетону, склад, якого наведено в табл. 4.8, визначалося за методикою ДСТУ Б В.2.7-170: 2008 «Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення середньої щільності, вологості, водопоглинання, пористості і водонепроникності». За результатами експериментальних даних будувалися найбільш характерні криві «водопоглинання – час t », приклад побудови кривої представлений на рис. 4.4. Результати експериментальних досліджень наведені в табл. 4.9. Апроксимація кривих проводилася за формулою:

$$W_t = W_m \left(1 - \exp^{-(\lambda t)^\alpha} \right) \quad (4.1)$$

де W_t – водопоглинання зразка за час t , у відсотках за масою;

W_m – водопоглинання зразка, визначене за ДСТУ Б В.2.7-170: 2008, %;

λ – показник середнього розміру капілярних пор, рівний границі відносного прискорення процесу поглинання до його швидкості;

α – показник однорідності розмірів пор.

Згідно з експериментальними даними максимально висока пористість характерна для бетону контрольного складу без добавок. Такий бетон характеризується підвищеним водоцементним відношенням, що сприяє формуванню більш пористої капілярної структури затверділого бетону. Дуже низькі показники середнього розміру пор свідчать, що капілярні пори в матриці надзвичайно малі. Пористість обумовлена в основному гелевою і контракційною складовими структури. Зміна гелевої і капілярної пористості є наслідком того, що збільшується

ступінь гідратації цементу (табл. 4.5) і кількість низькоосновних гідросилікатів кальцію С-S-H (рис. 3.13). Природно, що при такому водопоглинанні і, головне, низькому вмісті капілярних пор може бути досягнута висока морозостійкість і водонепроникність бетону. Вода в таких порах замерзає лише при температурі – 40°C...–50°C [16].

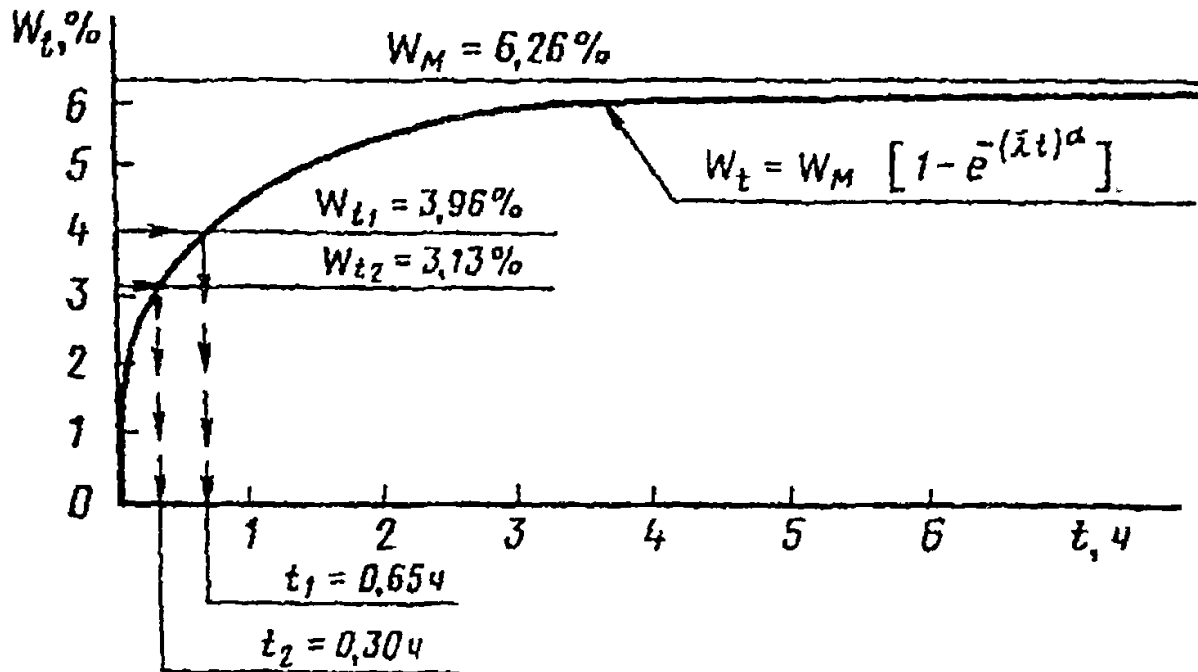


Рис. 4.4. Визначення пористості за кінетикою насичення матеріалу рідиною

З табл. 4.9 видно, що зі збільшенням капілярної пористості зменшується водонепроникність бетону. Водопоглинання бетону, модифікованого добавками в середньому на 22...30% нижче водопоглинання бетону контрольного складу, і змінюється в межах 4,9...6,5% в діапазоні В / Ц 0,21...0,32.

Введення комплексної добавки призводить до зниження загальної пористості на 40...45% в порівнянні зі складом без добавки. Одночасно частка капілярних пор зменшується на 52% при витраті цементу 600 кг/м³, на 57% при витраті цементу 450 кг/м³, на 51% при витраті цементу 300 кг/м³, в той час як частка капілярних пор в бетоні без добавок становить в середньому 55% від загальної пористості. Зростає частка об'єму умовно-закритих пор в бетоні з комплексною добавкою на 14% при витраті цементу 300 кг/м³, на 16% при витраті цементу 450 кг/м³, на 18% при витраті цементу 600 кг/м³, в порівнянні зі складами без добавок.

Таблиця 4.9

Кінетика водопоглинання і показники пористості бетону з комплексною добавкою

№ складу	Водопоглинання, % за					Показники порової структури						Водонепро- никність, марка
	5 хв.	15 хв.	30 хв.	1 год.	3 доби	Однорідність розміру пор, α	Середній розмір пор, λ	Повний об'єм пор, P_{Σ}	Об'єм відкритих капілярних пор, P_0	Об'єм умовно закритих пор, P_3	Показник мікропористості, P_{mk}	
1	2,5	3,4	4,1	5,2	8,3	0,38	50,8	15,3	9,8	2,1	2.4	W2
2	1,9	3	3,4	4,3	6,8	0,48	38,6	12,5	7,2	2,1	1.7	W6
3	2,3	3,1	3,8	4,9	7,8	0,42	48,7	13,4	9,1	2,3	2.1	W6
4	1,9	2,8	3,3	4,1	6,5	0,53	36,4	9,1	4,8	2,4	1.2	W10
5	2	3	3,5	4,6	7,3	0,45	40,8	14,2	7,4	1,8	2.1	W4
6	1,4	2,5	3,1	3,9	6,2	0,51	36,4	11,3	4,8	1,7	1.5	W10
7	1,8	2,7	3,3	4,2	6,7	0,46	40,2	12,6	6,2	1,9	2.0	W12
8	1,2	2,3	3	3,7	5,9	0,55	32,8	6,4	3,2	2,1	1.1	W14
9	1,8	2,8	3,2	4,3	6,9	0,48	42,4	9,2	4,6	1,6	1.9	W6
10	1,1	2,4	2,8	3,6	5,5	0,63	28,9	7,4	зд	1,6	1.3	W12
11	1,5	2,6	3,1	4,0	6,4	0,51	40,2	7,9	4,2	1,8	1.8	W14
12	0,9	2,1	2,5	3,1	4,9	0,66	26,3	5,1	2,2	1,9	0.7	W20

Зниження загальної пористості, в першу чергу капілярної сприятливо відбивається на таких показниках як водонепроникність і морозостійкість. Середній розмір пор в бетоні з комплексною добавкою зменшується в середньому на 45%.

Високі показники як по морозостійкості, так і по водонепроникності забезпечуються в присутності комплексної добавки. Це можна пояснити тим, що гіперпластифікатор зменшує загальну пористість бетону, а модифікатор ФЕС-50 додатково гідрофобізує стінки капілярних пор, що в кінцевому рахунку призводить до суттєвого підвищення морозостійкості і водонепроникності.

Одним з показників, що характеризують довговічність, є величина капілярного підсосу при водопоглинанні. Вплив комплексної добавки і її компонентів на водопоглинання при капілярному підсосі за ДСТУ Б В.2.7-126:2011 «Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови» приведено в табл. 4.10.

Таблиця 4.10

Водопоглинання при капілярному підсосі цементно-піщаного розчину з добавками

№ з/п	Вміст добавок, %			в/ц	$W_{кп},$ кг/(м ² × год ^{0,5})
	Одоліт-К	СН	ФЕС-50		
1	-	-	-	0,42	3,55
2	1	-	-	0,305	2,8
3	-	-	0,1	0,41	2,5
4	1	1,5	0,1	0,29	0,7

З табл. 4.10 видно, що водопоглинання $W_{кп}$ в складі з гіперпластифікатором менше на 22%, в складі з гідрофобізатором – на 30%, а в складі з комплексною добавкою – на 80%, в порівнянні зі складом без добавок. Низьке водопоглинання свідчить про низьку відкритої пористості, що підтверджується даними, наведеними в табл. 5.9.

Для підтвердження результатів, представлених в табл. 5.10, на зразках, підготовлених для визначення величини капілярного підсосу, визначалася кінетика водопоглинання за масою протягом 48 годин. Графік залежності водопоглинання при капілярному підсосі з добавками від часу представлено на рис. 4.5.

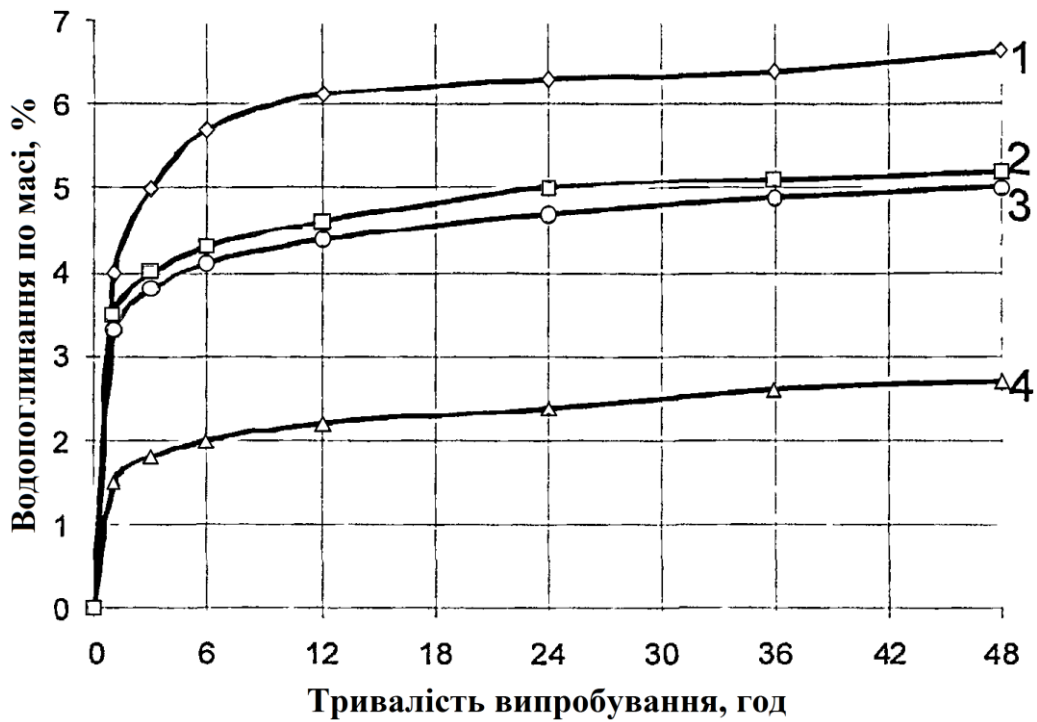


Рис. 4.5. Кінетика водопоглинання цементного розчину з добавками у віці 28 днів, що тверднули в нормальних умовах: 1 склад – без добавки; 2 склад – гіперпластифікатор (1%); 3 склад – гідрофобізатор (0,1%); 4 склад – комплексна добавка (2,6%)

З рис. 5.5 видно, що водопоглинання за масою при капілярному підсосі в складах з добавками зменшується, при цьому найменше значення водопоглинання досягається в складі з комплексною добавкою (на 60% менше, ніж в складі без добавок), що свідчить про зміну характеру пористості.

4.5. Усадка, набухання і коефіцієнт лінійного розширення цементного розчину з добавками

Відомо, що тверднення бетону супроводжується об'ємними деформаціями, що проявляються в зміні зовнішнього об'єму цементного каменю, яке, як зазначається в роботі [56], пов'язане з видаленням води не тільки з капілярів, але і з гідросилікатів кальцію, а також розвитком процесів гідратації цементу, що супроводжуються контракцією. Вплив оптимального вмісту досліджуваних добавок на кінетику усадочних деформацій цементного розчину складу 1:3 наведено на рис. 4.6, з якого випливає, що введення в розчин комплексної добавки і добавки Одоліт-К знижують усадку розчину в віці 180 днів в 2,5 і 1,8 рази відповідно. При цьому слід зазначити,

що усадка зразків, модифікованих добавками СН і ФЕС-50 практично не відрізняється від контрольного і в віці 180 діб становить 0,89 і 0,81 мм / м відповідно.

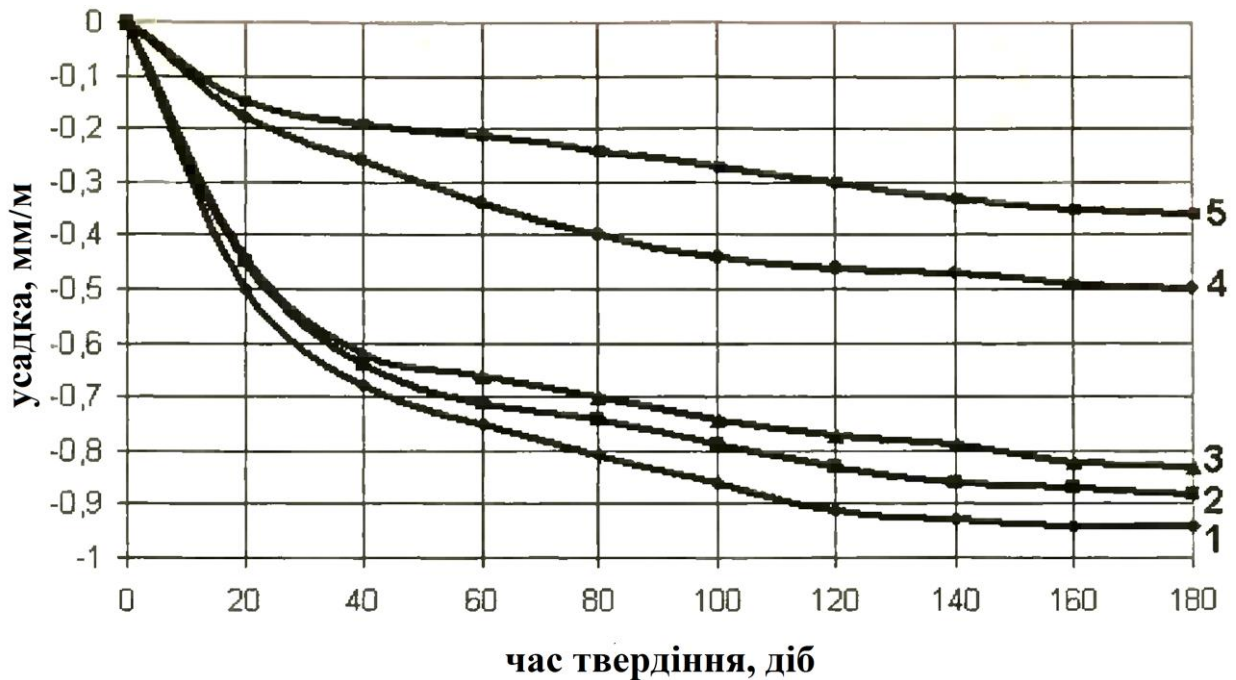


Рис. 5.6. Усадка цементно-піщаного розчину з досліджуваними добавками: 1 – без добавки; 2 – вміст СН 1,5%; 3 – вміст ФЕС-50 – 0,1%; 4 – вміст Одоліт-К 1%; 5 – вміст комплексної добавки 2,6%

Зменшення усадочних деформацій від кількості введеної добавки має більш інтенсивну залежність, ніж зміна водопогребки тіста і зменшення пористості цементного каменю. Це пов'язано з тим, що на усадку цементного каменю поряд із зазначеними вище причинами впливає дисперсність і фазовий склад продуктів гідратації цементу.

Певний практичний інтерес представляють результати випробування деформації водонасиченого цементно-піщаного розчину з комплексною добавкою і її компонентами в інтервалі температур від -30°C до 100°C . Результати випробувань представлені на рис. 4.7.

З рис. 4.7 видно, що за ступенем впливу на залежність деформацій зразків від температури добавки знаходяться в наступній зростаючій послідовності: комплексна добавка, Одоліт-К, ФЕС-50, СН, склад без добавок. Деформації зразків з комплексною добавкою при 100°C в 1,52 рази нижче, а при -30°C в 1,4 рази нижче складу без добавки.

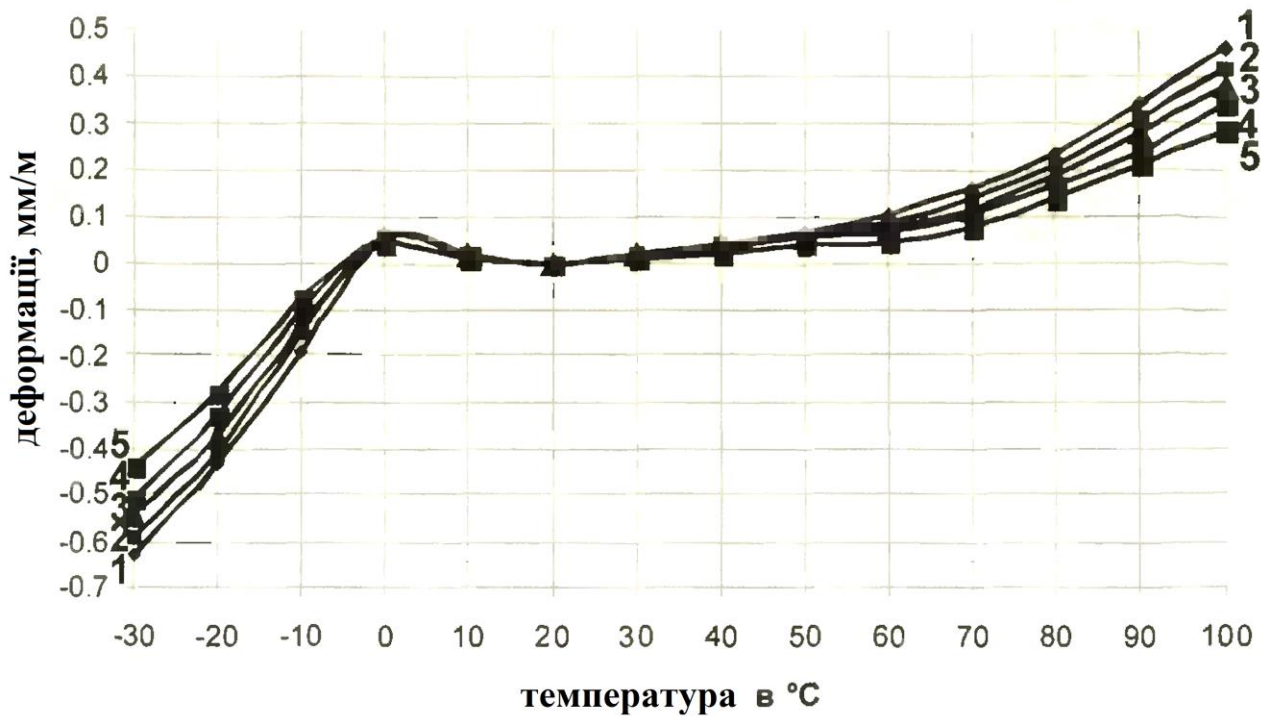


Рис. 4.7. Деформації водонасиченого цементно-піщаного розчину з досліджуваними добавками: 1 – без добавки; 2 – СН 1,5%; 3 – ФЕС-50 0,1%; 4 – Одоліт-К 1%; 5 – комплексна добавка 2,6%

Коефіцієнт лінійного розширення на підставі даних авторів [36] розраховується за формулою:

$$\dot{\alpha}_t = \dot{\alpha}_0(1 + 0,003t) \quad (4.2)$$

Відповідно до формули (4.2) коефіцієнт лінійного розширення складу з комплексною добавкою при 20°C становить $1,09 \cdot 10^5$ 1/град, з добавкою Одоліт-К – $1,1 \cdot 10^5$ 1/град, з добавкою ФЕС-50 – $1,14 \cdot 10^5$ 1/град, з добавкою СН – $1,15 \cdot 10^5$ 1/град, склад без добавки – $1,17 \cdot 10^5$ 1/град.

Для підтвердження отриманих даних визначено зміну маси модифікованих складів в залежності від температури (рис. 4.8).

З рис. 4.8 видно, що при температурі 100°C у всіх складах спостерігається втрата маси, однак, найменше зниження маси спостерігається в складі, модифікованому комплексною добавкою (на 42% менше, ніж в контрольному складі). Незначне зниження маси в складі з комплексною добавкою свідчить

про низьку відкриту і капілярну пористість, що підтверджується даними, наведеними в табл. 4.9.

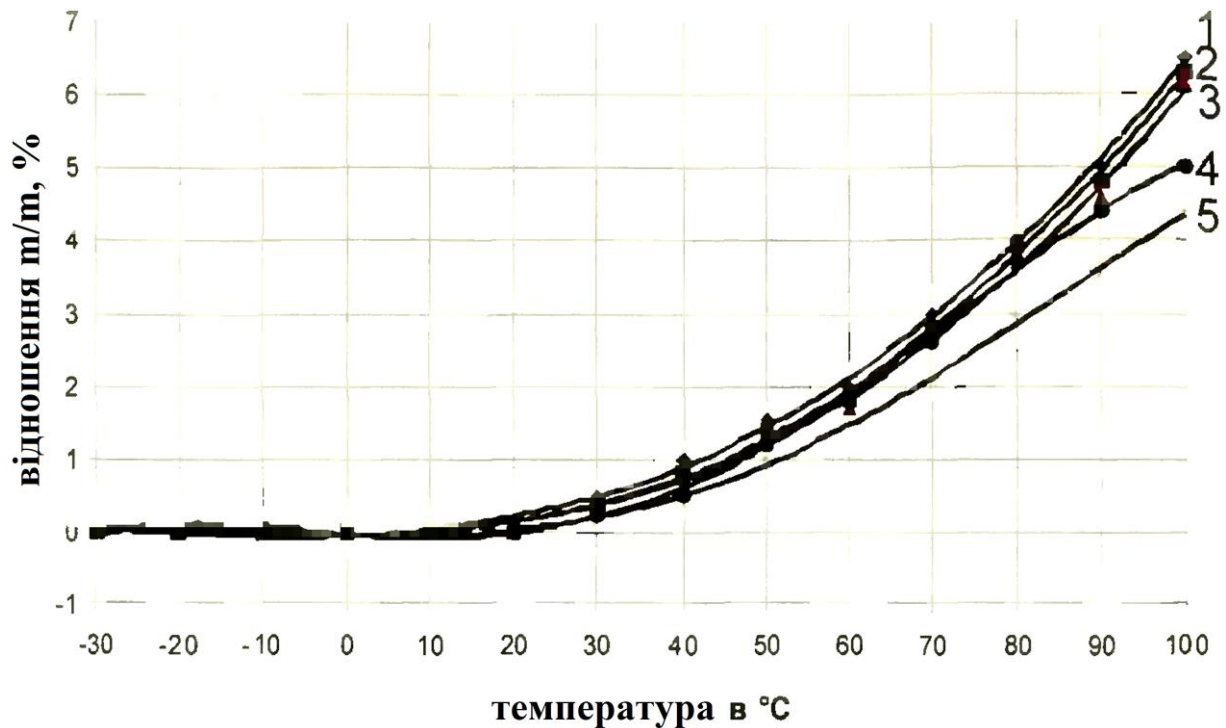


Рис. 4.8. Зміна маси цементно-піщаного розчину в залежності від температури: 1 – без доданки; 2 – СН 1,5%; 3 – ФЕС-50 0,1%; 4 – Одоліт-К 1%; 5 – комплексна доданка 2,6%

Виявлено вплив доданок на деформації цементно-піщаного розчину, висушеного до постійної маси, в інтервалі температур від -30°C до 100°C . Результати випробувань наведені на рис. 4.9.

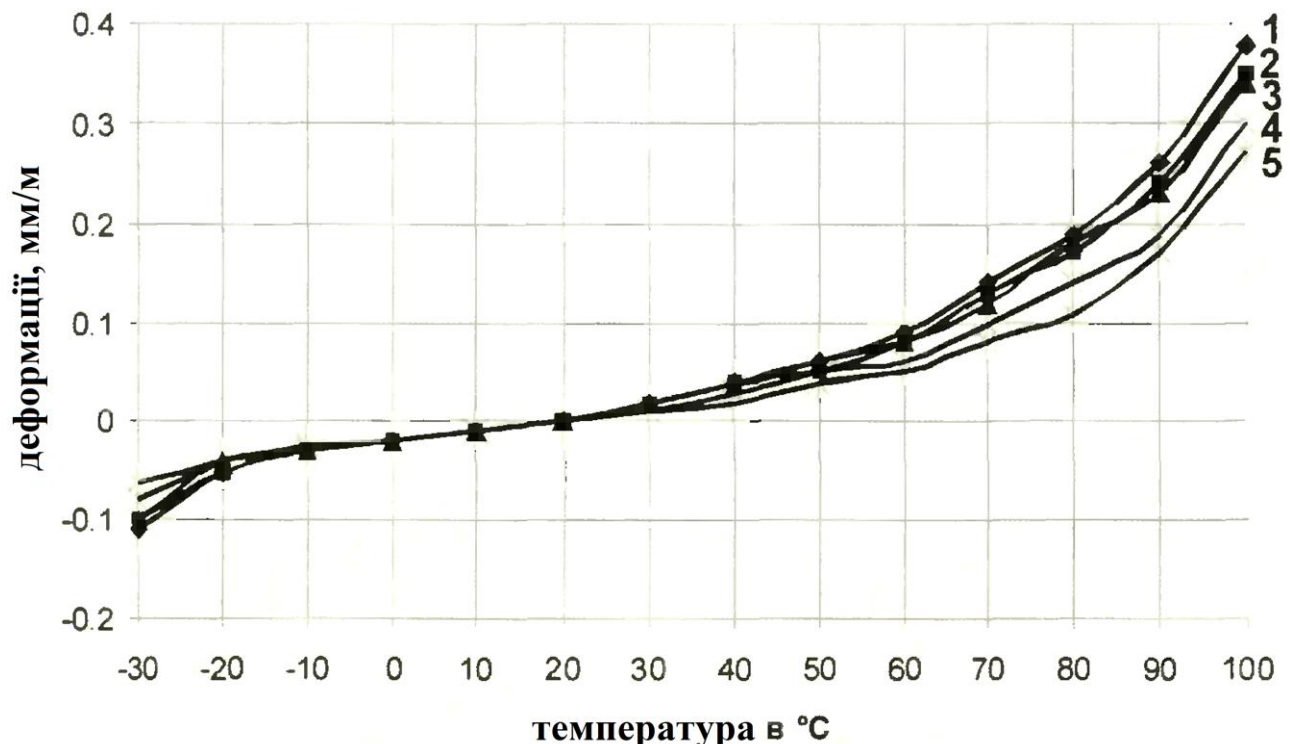


Рис. 4.9. Деформації висушеного до постійної маси цементно-піщаного розчину з досліджуваними добавками: 1 – без добавки; 2 – СН 1,5%; 3 – ФЕС-50 0,1%; 4 – Одоліт-К 1%; 5 – комплексна добавка 2,6%

З результатів випробувань видно, що найменшими деформаціями в інтервалі температур -30 до 100°C має склад з комплексною добавкою. При цьому деформації зразків з комплексною добавкою нижче в 1,5 рази при 100°C і в 1,8 рази при -30°C у порівнянні з контрольним складом.

Коефіцієнт лінійного розширення складу з комплексною добавкою при температурі 20°C становить $1,15 \cdot 10^5$ 1/град, з добавкою Одоліт-К – $1,18 \cdot 10^5$ 1/град, з добавкою ФЕС-50 – $1,21 \cdot 10^5$ 1/град, з добавкою СН – $1,22 \cdot 10^5$ 1/град, складу без добавки – $1,24 \cdot 10^5$ 1/град.

4.6. Вплив добавок на сульфатостійкість цементних композицій

Руйнування цементних композицій під дією рідких агресивних середовищ відбувається внаслідок розчинення складових цементного каменю з одного боку або утворення в цементному камені продуктів взаємодії гідратних новоутворень з агресивним середовищем, що мають більший об'єм, ніж сума об'ємів вихідних сполук. Збільшення об'єму гідратних новоутворень викликає появу внутрішніх напружень, що супроводжуються появою тріщин, що призводять до руйнування бетону.

Вплив досліджуваних добавок на сульфатостійкість цементно-піщаного розчину складу 1:3, виготовленого з рівнопластичних сумішей та результати проведених досліджень зміни властивостей, цементно-піщаних складів від введення добавок на міцність і хімічну стійкість представлені в табл. 4.11.

Таблиця 4.11

Вплив досліджуваних добавок на сульфатостійкість цементно-піщаного розчину

Вид та вміст добавок в % від маси цементу	В/Ц	Результати випробувань зразків через 180 діб				K _c
		в воді		в 5 % розчину сульфату натрію		
		міцність, МПа:				
		R _{ст}	R _{зг}	R _{ст}	R _{зг}	
-	0,42	29,54	4,96	15,95	2,69	0,54
1,5 СН	0,42	31,76	5,06	19,72	3,15	0,62
1 Одоліт-К	0,31	54,2	7,05	49,87	6,48	0,92
0,1 ФЕС-50	0,42	30,68	5,02	27,3	4,46	0,89
2,6 КД	0,29	56,8	7,46	54,53	7,16	0,96

Як видно з даних табл. 4.11, добавки підвищують сульфатостійкість цементно-піщаного розчину. При цьому сульфатостійкість при введенні добавки Одоліт-К підвищується на 70%, з добавкою СН – на 15%, з добавкою ФЕС-50 – на 65, з комплексною добавкою – на 78% в порівнянні зі складом без добавки.

Для встановлення впливу комплексної добавки та її компонентів на деформації набухання в агресивному середовищі визначалася кінетика деформацій набухання цементно-піщаного розчину складу 1:3 в 5% розчині сульфату натрію. Встановлено, що деформації набухання цементно-піщаного розчину з комплексною добавкою в 2,2 рази вище складу без добавки. При цьому всі компоненти комплексної добавки впливають на зниження деформацій набухання в усі терміни випробування. Так, деформації набухання з добавкою Одоліт-К в 1,7, з добавкою ФЕС-50 в 1,3 рази нижче складу без добавки. Більш низьке значення деформації набухання в складі з комплексною добавкою свідчить про нижчу пористість, в першу чергу капілярну, в порівнянні зі складом без добавки, за рахунок водоредукуючого ефекту, що чиниться гіперпластифікатор в складі комплексної добавки, що призводить до зниження водоцементного відношення на 30%.

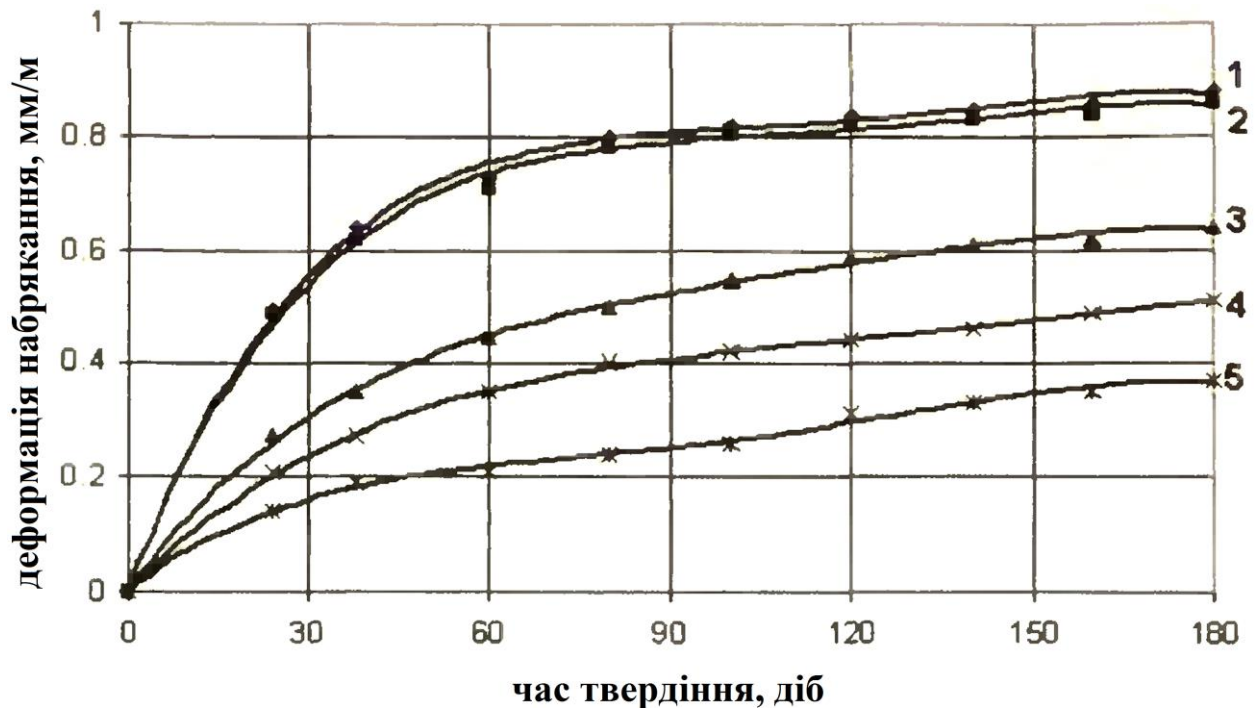


Рис. 4.10. Кінетика набрякання цементного розчину з добавками в 5% розчині сульфату натрію: 1 – без добавки; 2 – вміст СН 1,5%; 3 – вміст ФЕС-50 – 0,1%; 4 – вміст Одоліт-К 1%; 5 – вміст комплексної добавки 2,6%

4.7. Отримання високоміцного бетону, модифікованого комплексною добавкою

Значне підвищення міцності бетону з комплексною добавкою, як на ранній стадії тверднення, так і в проектному віці, послужило основою отримання високоміцного бетону.

Для цієї мети використана виробнича бетонна суміш з осадкою конуса 3...4 см на цементі ПЦ I-500 Миколаївського заводу з витратою цементу 600 кг/м^3 , піску – 642 кг/м^3 , щебеню – 1044 кг/м^3 , бетон класу В45.

Вода додавалася в бетонну суміш до досягнення рівної рухливості. Водоцементне відношення складу без добавки склало 0,31, з комплексною добавкою – 0,21 (водоредукуючий ефект 33%). З бетонних сумішей виготовлялися зразки – куби з розмірами $10 \times 10 \times 10 \text{ см}$. Через 1, 3, 7, 28 діб нормального тверднення зразки піддавалися випробуванням. Результати випробувань наведені в табл. 4.12.

Таблиця 4.12

Кінетика тверднення високоміцного бетону

№ з/п	Вміст комплексної добавки, %	Середня щільність бет. суміші, кг/м ³	Міцність при стиску (МПа) бетону в віці, діб			
			1	3	7	28
1	-	2380	20,1*	36,0*	48,8*	62,7*
		100%	100%	100%	100%	100%
2	2,6	2480	34,4	60,8	79,0	99,6
		104,2%	171%	169%	162%	159%

**Примітка:* над рискою наведено середнє значення показника; під рискою – відносне значення показника в % від контрольного.

З табл. 4.12 видно, що застосування комплексної добавки в бетонах класу В45 дозволяє знизити водопотребу бетонної суміші на 33%, що призводить до підвищення щільності бетону, а також до підвищення його міцності в усі терміни тверднення на 59...71% в порівнянні зі складом без добавки і отримати бетони міцністю до 100 МПа.

4.8. Економія цементу з застосуванням комплексної добавки

Високі фізико-механічні показники важкого бетону з комплексною добавкою послужили основою отримання рівноміцного бетону зі зниженою витратою цементу.

Для визначення величини зниження витрати цементу з комплексною добавкою були проведені дослідження на одному класі бетону (В25), але з різним вмістом цементу. Результати випробувань наведені в табл. 4.13.

Таблиця 4.13

Визначення величини зниження витрати цементу для отримання
рівноміцного бетону

№ з/п	Склад бетону, кг/ м ³				Вміст комплексної добавки, %	Міцність при стиску (МПа) бетону в віці, діб	
	Ц	П	Щ	В		1	28
1	450	595	1140	207	-	7,52 6,65	35,8 33,45
2	450	595	1140	148.5	2,6	15,57 13,17	58,88 53,52
3	405	612	1172	136	2,6	13,24 11,44	51,36 46,16
4	360	630	1207	124	2,6	10,46 8,31	44,51 38,47
5	325	646	1237	113	2,6	8,82 6,99	35,93 33,57

З табл. 4.13 випливає, що для бетонів класу В25 нормально-вологісного тверднення з метою отримання рівноміцного бетону, модифікованого комплексною добавкою, витрата цементу може бути знижений до 30%.

Висновки до розділу 4

1. Введення комплексної добавки до складу бетонної суміші збільшує її рухливість з 4 до 27 см при одночасному збільшенні міцності бетону на 7%. Отримані результати дозволили класифікувати комплексну добавку як суперпластифікуючу і суперводоредукуючу.

2. Міцність модифікованого бетону нормального тверднення в добовому віці збільшується більш ніж в 2,2 рази. Показана можливість отримання бетонів без ТВО, що володіють необхідною відпускну міцністю.

3. Вивчення деформативних властивостей бетону показало, що бетон з комплексною добавкою володіє деформаціями усадки в 2,7 рази, і деформаціями набухання в сульфатному середовищі в 2,3 рази менше складу без добавки. Усадка

цементно-піщаного розчину з комплексною добавкою в залежності від навколишньої температури менше в 1,7...2,8 рази складу без добавки. Модифікація важкого бетону комплексною добавкою призводить до підвищення сульфатостійкості бетону (коефіцієнт сульфатостійкості збільшується з 0,54 до 0,96).

4. Введення комплексної добавки до складу бетону на 5...7 ступенів підвищило його водонепроникність, на 30% знизило його водопоглинання, на 25% знизило водопоглинання при капілярному підсосі, при цьому загальна пористість знижується з 15,3% до 5,1%, середній розмір пор (λ) знижується з 50,8 до 26,3 капілярна пористість зменшується з 9,8 до 2,2%

5. Морозостійкість бетонних зразків, модифікованих комплексною добавкою, зростає на 300...600 циклів в залежності від вихідного складу бетону.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу вітчизняної та зарубіжної літератури і подальшої експериментальної перевірки обрані найбільш ефективні складові комплексної добавки. Показано, що нова комплексна добавка для важкого бетону на основі ефірів полікарбонатів, сульфату натрію і поліфенілетоксидоксану, дозволяє істотно підвищити фізико-механічні властивості і довговічність важкого бетону.

2. Введення комплексної добавки до складу бетону призводить до зниження водопотреби бетонної суміші на 27...30%, підвищення міцності при стиску: через добу нормального тверднення на 79...123%, через 28 діб – на 32...66%.

3. Комплексна добавка дозволяє підвищити морозостійкість і водонепроникність важкого бетону в 4...5 разів (з F150 до F800, з W4 до W20).

4. Модифікація важкого бетону комплексною добавкою призводить до підвищення сульфатостійкості бетону (коефіцієнт сульфатостійкості збільшується з 0,54 до 0,96), яка забезпечується за рахунок підвищення щільності цементного каменю, збільшення ступеня гідратації цементу, зниженням частки вільного гідроксиду кальцію за рахунок зв'язування його в низькоосновні гідросилікати кальцію, кристалізуються переважно в дрібнодисперсному вигляді.

5. Встановлено вплив умов тверднення модифікованого бетону (природне тверднення, пропарювання, автоклавна обробка) на формування мікро- та макроструктури та фізико-механічні властивості бетону. Показано, що найбільший приріст міцності досягається при автоклавній обробці, що пов'язано з підвищенням ступеня гідратації цементу на 29%, формуванням мікрочастинкової структури цементного каменю з підвищеним вмістом низькоосновних гідросилікатів кальцію, що відрізняються підвищеною питомою поверхнею (з 344 до 421 м² / г)

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. – 2-е изд. перереб. и доп. - Л.: Химия, 1981. - с. 304.
2. Алентьев А.А., Клетченков И.И., Пащенко А.А. Кремнийорганические гидрофобизаторы. - К.: Гос. издат. тех. лит. УССР, 1962. - с. 111.
3. Афанасьев Н.Ф., Целуйко М.К. Добавки в бетоны и растворы. - К.: Будивельнік, 1989.- с. 128.
4. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. - М.: Стройиздат, 1981. – с. 464.
5. Ахвердов И.Н., Блещик Н.П. Развитие технологии безвибрационного формования изделий. «Бетон и железобетон», 1980, №4, с. 38.
6. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. - М.: Высшая школа. 1978. - с. 319.
7. Аяпов У.А. Бутт Ю.М. Твердение вяжущих с добавками-интенсификаторами. - Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1978. — с. 256.
8. А.С. № 629184. Комплексная добавка для бетонной смеси. Волков Ю.Б., Жаров В.В., Светинская И.А. 16.05.77., С 04 В 13/22.
9. А.С. № 479743. Бетонная смесь. Мамаевский В.Н., Исаев В.С., Федин Г.П., Баженов Г.Л., Войтович В.А., Крылов Б.А., Козлов Д.А., Чкалова В.П. 25.11.75., С 04 В 13/22.
10. А. С. № 818481. Комплексная добавка. Питерская Э.Г. Б.И.№7, 1976.
11. А.С. № 633840. Комплексная добавка для бетонных смесей и строительных растворов. Пащенко А.А., Чистяков В.В., Дорошенко Ю.М. 17.06.77., С04 В 13/22.
12. А.с. № 1077858. Комплексная добавка. Питерский А.М., Воробьева Г.Н., Советов Ю.И., Ткачук М.И., Питерская Э.Г. 07.03.84. С 04 В 13/22.
13. Бабков В.В., Мохов В.Н., Капитонов С.М., Комохов П.Г. Структурообразование и разрушение цементных бетонов. - Уфа: ГУП «Уфимский полиграфкомбинат», 2002 г. - с. 376.

14. М.Бабков В.В., Сахибгареев Р.Р., Чуйкин А.Е. Особенности структурообразования высокопрочного цементного камня в условиях длительного твердения. Строительные материалы. - № 10, 2003. - С. 23-25.
15. Баженов Ю.М. Технология бетона. -М.: АСВ, 2000 г., с. 500.
16. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006.-с. 368.
17. Баженов Ю.М., Бабаев Ш.Т., Груз А.И., Долгополов Н.Н., Иванов Г.С. Высокопрочный бетон на основе суперпластификаторов. «Строительные материалы», 1978, №9, С. 18-19.
18. Баженов Ю.М. Долгополов Н.Н., Иванов Г.С. Применение суперпластификаторов в целях совершенствования технологии изготовления железобетона. «Промышленное строительство», 1978, №5, С. 29-32.
19. Банзин С.А. и др. Защита металлов, -т.1. - № 3. - 1965 - с.337.
20. Батраков В.Г. Модификаторы бетона - новые возможности // Первая всероссийская конференция по проблемам бетона и железобетона «Бетон на рубеже третьего тысячелетия», Кн. 1, М.: Ассоциация «Железобетон», 2001 г., С. 184-208.
21. Батраков В.Г. Повышение долговечности бетона добавками кремнийорганических полимеров. М., Стройиздат, 1968. - с. 75.
22. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М.: Стройиздат, 1998. - с. 768.
23. Батраков В.Г., Иванов Ф.М., Силина Е.С. Применение суперпластификаторов в бетоне. Обзорная информация ВНИИИС. - Серия 7.- Вып. 2, 1982. – с.59.
24. Батраков В.Г. Комплексные модификаторы свойств бетона. «Бетон и железобетон», 1977, №7, С. 4-6.
25. Берг О.Я., Щербаков Е.Н., Писанко Г.Н. Высокопрочный бетон. – М.: Стройиздат, 1971. - с. 208.
26. Бочаров Н.А., Троц Ю.Д., Подлесных В.А., Герасимов З.И. Применение химической добавки С-3 при производстве железобетонных

изделий. Реф. Сб. «Промышленность строительных материалов Москвы», 1979, №4, С. 9-10.

27. Бутт Ю.М., Беркович Т.М. Вяжущие вещества с поверхностно-активными добавками. М., Промстройиздат, 1953, с. 18.

28. Вавржин В.Ф. Влияние химических добавок на процессы гидратации и твердения цемента. Шестой международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1976, т.2, кн. 2, С. 6-9.

29. Василик П.Г., Голубев И.В. Особенности применения поликарбоксилатных гиперпластификаторов Melflux. Строительные материалы, 2003, №9, С. 24-26.

30. Вовк А.И. Адсорбция суперпластификаторов на продуктах гидратации минералов портландцементного клинкера. Закономерности процесса и строение адсорбционных слоев. Коллоидный журнал. 2000. Т. 62. № 2. С. 161-169.

31. Вовк А.И. Современные представления о механизме пластификации цементных систем. Бетон и железобетон - пути развития: Научн. труды 2-ой Все-рос. конф. по бетону и железобетону. - М.: Дипак, 2005. - Т. 3. С. 740-753.

32. Воронков Н.Г., Шорохов Н.В. Водоотталкивающие покрытия в строительстве. - Рига: Изд-во академии наук Латвийской ССР, 1963. - с. 191.

33. Глекель Ф.Л. Физико-химические основы применения добавок к минеральным вяжущим. Издательство ФАН, Ташкент, 1975, с. 8-16.

34. Горчаков Г.И., Капкин М.М., Скрамтаев Б.Г. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений. - М.: Стройиздат, 1965.-с. 196.

35. Горчаков Г.И. Состав, структура и свойства цементных бетонов. М., Стройиздат, 1976, с. 97-113.

36. ДСТУ Б В.2.7-171:2008 (EN 934-2:2001, NEQ). Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови. –К.: Мінрегіонбуд України, 2010. - 93 с.

37. ДСТУ Б В.2.7-75-98. Строительные материалы. Щебень и гравий плотные природные для строительных материалов, изделий, конструкций и работ. Технические условия. – К.: Государственный комитет строительства, архитектуры и жилищной политики Украины, 1999. – 14 с.

38. Давидсон М.Г. Водонепроницаемый бетон. - Л.: Лениздат, 1965. - с. 98.

39. Довжик В.Г., Фролова Л.В. Влияние поризации воздухововлекающими добавками на свойства керамзитобетона. «Бетон и железобетон», 1975, №10, С. 10-12.

40. Драйпер Н., Смит Г. Прикладной аналитический регрессионный анализ. -М.: Физика и статистика, 1986, кн.1. - с.366.

41. Звездов А.И. Направления развития производства и применения железобетона в России // Ж. Строительные материалы, № 1, 1999, С. 20-21.

42. Иванов Ф.М., Москвин В.М., Батраков В.Г., Досовицкий Е.И., Каприелов С.С., Бабаев В.А. Добавка для бетонных смесей - суперпластификатор С-3. «Бетон и железобетон», 1978, №10, С. 13-16.

43. Иванов Ф.М., Батраков В.Г., Лагойда А.В. Добавки к бетонам и строительным растворам. «Бетон и железобетон», 1974, №6, С. 2-5.

44. Иванов Ф.М., Акимова К.М. О защите арматуры от коррозии ингибиторами в агрессивных средах. «Бетон и железобетон», 1976, №2, С. 38-39.

45. Изотов В.С., Соколова Ю.А.. Химические добавки для модификации бетона. – М.: «Палеотип», 2006. - 244 с.

46. Каприелов С.С., Батраков В.Г., Шейнфельд А.В. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива. Бетон и железобетон. - № 4, 1999. С. 6-10.

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

48. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. - М.: Издательство Московского университета, 1991.- 256 с.

49. Комохов П.Г. О бетоне XXI века. Современные проблемы строительного материаловедения: мат-лы седьмых Академических чтений РААСН. - Ч. 1. - Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2001. - С. 243-249.
50. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высшая школа. 1989.- 265 с.
51. Курбатова И.И. Влияние сульфата калия на кинетику пересыщения жидкой фазы и структуру цементных паст в процессе гидратации цемента. ДАН СССР, 1971, т.200, с. 164.
52. Лагойда А.В., Королева О.Е., Иванов Б.В., Назарова А.С. Применение воздухововлекающих добавок в сборном железобетоне. «Бетон и железобетон», 1974, №5, С. 23-24.
53. Ларионова З.М. Методы исследования цементного камня и бетона. - М.: Стройиздат, 1970.-с. 159.
54. Малинина Л.А, Работина М.В. ПАВ добавки для бетона, подвергаемого тепловой обработке. «Бетон и железобетон», 1977, №1, С. 13-17.
55. Миронов С.А., Малинина Л.А. Ускорение твердения бетона. - М.: Стройиздат, 1964. - 347 с.
56. Невиль А.М. Свойства бетона. - М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 344 с.
57. Нерс У.Р. Физико-химические пути в технологии строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1968, С. 9-18.
58. Несветаев Г.В., Давидюк А.Н. Влияние некоторых гиперпластификаторов на пористость, влажностные деформации и морозостойкость цементного камня. Строительные материалы, 2010, №1, С. 44-46.
59. Основные материалы для бетона к стандарту EN-12518 8500., Британская Ассоциация Цементы, 2000, – 6 с.
60. Пат. США № 38013338 кл. С04В 7/02 «Добавка к цементу». Изобретения в СССР и за рубежом, вып. 52, 1977, №4.
61. Пат. Японии № 54-23011, Б.И., 1980, №1.

62. Пособие по применению химических добавок при производстве сборных железобетонных конструкций и изделий (к СНиП 3.09.01-85). Утверждено приказом НИИЖБ Госстроя СССР от 29 июля 1986 г. № 4., М.: Стройиздат, 1989, с. 30.

63. Пустовар А.П. Эффективность применения современных суперпластификаторов в сухих строительных смесях. 4-я Международная научно-техническая конференция «MixBULD». 2002. С. 123-126.

64. Рамачандран В.С. Добавки в бетон. Concrete admixtures handbook. Справочное пособие. – М.: Стройиздат, 1988, 571с.

65. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. –М.: Стройиздат, 1989, – 188с.

66. Ратинов В.Б., Шейкин А.Е. Современные воззрения на процессы твердения портландцемента и пути их интенсификации. –М.: Стройиздат, 1965, – 163 с.

67. Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве. –М.: Стройиздат, 1969, –81 с.

68. Ратинов В.Б. Основные аспекты использования ингибиторов коррозии арматуры. «Бетон и железобетон», 1978, №7, С. 3-4.

69. Ребиндер П.А., Сегалова Е.Е., Алинина Е.А., Андреева Е.Н. Физикомеханические основы гидратационного твердения вяжущих веществ. Шестой международный конгресс по химии цемента. –М.: Стройиздат, 1976, т.2, кн. I, – С.58-64.

70. Рекомендации по применению химических добавок в бетоне. – М.: Стройиздат, 1977.

71. Розенберг Т.И., Каплан А.С., Ямбор Я.Я. Механизм действия добавок электролитов на структуру цементного камня и свойства бетонов. «Бетон и железобетон», 1977, №7, С. 6-9

72. Ружинский С.Н. Ускорители схватывания и твердения в технологии бетонов. Популярное бетоноведение, 2005, №1. - С. 2-76.

73. Савина Ю.А., Курбатова И.И. Структурообразование и стойкость цементного камня с добавками сульфата натрия. «Бетон и железобетон», 1975, №10, С. 44-45.
74. Соловьев В.И. Бетоны с гидрофобизирующими добавками. - Алма-Ата: Наука, 1990.- 122 с.
75. Сорокер В.И. Пластифицированные растворы и бетоны. М., Госстройиздат, 1953, С. 21-42.
76. Тринкер Б.Д. Нарастание во времени прочности растворов и бетонов при добавке к ним ПАВ и электролитов. В сб. «Исследование бетонов и растворов», М., Госстройиздат, 1957, С. 19-21
77. Тринкер Б.Д., Жиц Г.Н., Тринкер А.Б. Эффективность применения комплексных добавок из ПАВ и электролитов. «Бетон и железобетон», 1977, №10, С. 12-13.
78. Фаликман В.Р. Поликарбоксилатные гиперпластификаторы: вчера, сегодня, завтра. Популярное бетоноведение. - № 2 (28), 2009, С. 86-90.
79. Хаук Х.Г. Высокоэффективные суперпластификаторы на базе эфиров поликарбоксилатов. Потенциал применения в современных бетонных технологиях. Междунар. Научно-техническая конф. «Бетон: Сырье, технология, эксплуатация» «Conlife». - Санкт-Петербург, 2007. - С. 78-84.
80. Хигерович М.И., Байер В.Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов. — М.: Стройиздат, 1979. – с. 126.
81. Цыганков И.И. Рациональные области применения суперпластификаторов. «Бетон и железобетон», 1978, №10, с. 16.
82. Чулкова И.Л., Адеева Л.Н., Бердов Г.И. Влияние добавки сульфата натрия на состав жидкой фазы в процессе гидратации клинкерных минералов алита и белита. Известия вузов. Строительство, 2008, № 11-12, – С. 14-19.
83. Шейкин А.Е. О структуре и трещиностойкости бетона. «Бетон и железобетон», 1972, №10, – С. 18-20.