

Гуриненко Наталья Сергеевна, магистр техн. наук, старший преподаватель, Белорусский национальный технический университет (г. Минск, Беларусь)

Батяновский Эдуард Иванович, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой, Белорусский национальный технический университет (г. Минск, Беларусь)

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ДОБАВКА С УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМ МИКРОКРЕМНЕЗЕМОМ ДЛЯ ЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА

© РУП «Институт БелНИИС», 2018

Institute BelNIIS RUE, 2018

АННОТАЦИЯ

В материале статьи приведены результаты исследований влияния на процессы гидратации, твердения и свойства цементного камня разрабатываемой комплексной полифункциональной добавки, сочетающей пластифицирующий эффект с эффектами ускорения твердения и уплотнения структуры цементного бетона. В состав данной добавки входят химические вещества – пластификатор, добавки для ускорения и уплотнения структуры бетона, а также минеральная добавка – аморфный ультрадисперсный микрокремнезем.

С использованием стандартизированных и общепринятых методик, а также с применением современных методов исследований и оборудования (лазерного анализатора дисперсности, дериватографического и рентгенофазового анализов, рН-метрии и др.) выявлены закономерности влияния разрабатываемой полифункциональной добавки на структурно-морфологические изменения и свойства цементного камня, определяющие основные свойства цементного бетона. В частности, влияние на кинетику роста и уровень прочности, тепловыделение в процессе твердения, изменение уровня щелочности (рН-фактора) как основы сохранности стальной арматуры в железобетоне, степени гидратации (по количеству связываемой воды цементом) как базы роста непроницаемости бетона и пр.

Экспериментально подтверждена эффективность комплексной полифункциональной добавки в сопоставлении с известными аналогами, включая многокомпонентные добавки, содержащие традиционный микрокремнезем. При этом показана возможность замены 10 %-ной добавки от массы цемента традиционного микрокремнезема на 1.0 %-ную дозировку ультрадисперсного микрокремнезема, входящего в состав представленной полифункциональной добавки. Переход к использованию ультрадисперсного кремнезема существенно упрощает технологию приготовления цементного бетона, так как отпадает необходимость дооснащения бетоносмесительных установок дополнительным оборудованием для введения добавки микрокремнезема.

Ключевые слова: цемент, микрокремнезем, ультрадисперсный микрокремнезем, твердение, цементный камень, структура, прочность, свойства, бетон.

Для цитирования: Гуриненко, Н. С. Полифункциональная добавка с ультрадисперсным микрокремнеземом для цементного бетона / Н. С. Гуриненко, Э. И. Батыновский // Проблемы современного бетона и железобетона : сб. науч. тр. / Ин-т БелНИИС; редкол.: О. Н. Лешкевич [и др.]. – Минск, 2018. – Вып. 10. – С. 135–154. <https://doi.org/10.23746/2018-10-09>

Natalia Gurinenko, Master in Engineering Science, Senior Lecturer, Belarusian National Technical University (Minsk, Belarus)

Eduard Batyanovskiy, DSc in Engineering Science, Professor, Head of the department, Belarusian National Technical University (Minsk, Belarus)

POLYFUNCTIONAL ADDITIVE WITH ULTRADISPERSED MICROSILICA FOR CEMENT CONCRETE

ABSTRACT

The material of the article contains the results of studies of the influence on the hydration processes, hardening and properties of the

cement stone of the developed complex polyfunctional additive combining the plasticizing effect with the effects of accelerating hardening and compacting the structure of cement concrete. It includes chemical substances – plasticizer, additives to accelerate and compact the structure of concrete, as well as a mineral additive - amorphous ultrafine micro silica.

With the use of standardized and common methods, as well as with the use of modern research methods and equipment (laser dispersity analyzer, derivatographic and X-ray phase analysis, pH-metry, etc.), the regularities of the influence of the developed polyfunctional additive on structural and morphological changes and properties of cement stone, predetermining properties of cement concrete. In particular, the influence on the growth kinetics and strength level, heat release during hardening, the change in the alkalinity (pH) level as the basis for the safety of steel reinforcement in reinforced concrete, the degree of hydration (by the amount of water bound by cement) as a base for growth of impermeability of concrete,

The effectiveness of a multifunctional additive has been experimentally confirmed in comparison with known analogs, including multicomponent additives containing traditional micro silica. It was shown that it is possible to replace the 10 % additive from the mass of cement of traditional micro silica with a 1.0 % dosage of ultrafine micro silica, which is part of the polyfunctional additive. The transition to the use of ultrafine silica significantly simplifies the technology of concrete preparation, as there is no need to equip concrete mixing plants with additional equipment for the introduction of micro silica.

Keywords: cement, micro silica, micro silica ultra dispersible, hardening, cement stone, structure, strength, properties, concrete.

For citation: Gurinenko N., Batyanovskiy E. Polyfunctional additive with ultradispersed microsilica for cement concrete. *Contemporary Issues of Concrete and Reinforced Concrete: Collected Research Papers*. Minsk. Institute BelNIIS. Vol. 10. 2018. Pp. 135–154. <https://doi.org/10.23746/2018-10-09> (in Russian)

ВВЕДЕНИЕ

Современная технология бетона предполагает использование разнообразных химических и минеральных добавок. При

получении высокопрочного, особо плотного бетона используют дополнительные компоненты, один из которых – микрокремнезем, представляющий собой SiO_2 активной (аморфной) форме, вводимый в количестве (10 ... 30) % от массы цемента [1–3].

Традиционный микрокремнезем поставляется и используется в неуплотненном состоянии (МК) с насыпной плотностью 150 ... 200 кг/м³, в уплотненном состоянии (МКУ) с насыпной плотностью порядка 500 ... 600 кг/м³ и в виде пасты – водной суспензии концентрацией (50 ... 60) % [4–7]. Введение микрокремнезема требует дополнительного оборудования БСУ, и кроме этого суспензии подвержены осаждению и расслоению при хранении, замерзанию при отрицательных температурах. Те же проблемы сопутствуют использованию композиционного материала – «Модификатор бетона марки МБ-01» и его разновидностей, компонентом которых является микрокремнезем. Данный продукт представляет собой порошок насыпной плотностью 750 ... 800 кг/м³, состоящий из гранул размером до 100 мкм [8], вводимый в бетон в количестве (8 ... 15) % от массы цемента.

Решая задачу ускорения твердения и повышения плотности и прочности бетона нами предложена комплексная добавка ускоряюще-уплотняющего структуру действия [9]. Однако для высокопрочного бетона ее эффективности недостаточно. В развитие исследований с высокопрочным бетоном установлена возможность обеспечения его прочности на сжатие на уровне $f_{cm,28} \geq 100$ МПа при замене традиционного микрокремнезема (МК; дозировка 10 % от МЦ) на ультрадисперсный микрокремнезем (УДМК) в дозировке 1,0 % от МЦ при равной прочности [10, 11]. На этом основании разработан состав полифункциональной добавки, включающей гиперпластификатор, УДМК, ускоряющий и уплотняющий структуру бетона компоненты с целью ее использования в конструкционном бетоне традиционных классов и высокопрочном. В этой связи появилась необходимость исследовать закономерности влияния такой добавки на процессы гидратации, твердения и свойства цементного камня, от которых зависят свойства и характеристики конструкционного бетона. Основные результаты этих исследований представлены в настоящей статье.

ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях использовали материалы со следующими характеристиками.

В качестве вяжущего вещества – портландцемент марки ПЦ 500 по ГОСТ 10178, соответствующий классу СЕМ I 42,5 N по СТБ EN 197-1 (примерный минералогический состав: $C_3S \sim 58,4 \%$, $C_2S \sim 18,9 \%$, $C_4AF \sim 13,3 \%$); $K_{нт} = 0,25$, со сроками схватывания: начало – 2 ч 10 мин, конец – 3 ч 50 мин.

Вода для затворения и последующего твердения бетона, соответствующая требованиям СТБ 1114-98 и ГОСТ 23732-2011.

Ускоритель твердения – сульфат натрия (Na_2SO_4 ; СН) кристаллизационный, по ГОСТ 21458-75.

Уплотняющая структура добавка – сульфат алюминия ($Al_2(SO_4)_3$; СА) по ГОСТ 12966-85.

В качестве пластификатора использовали «Стахемент 2000» (в тексте обозначено Ст) – это пластифицирующая добавка I группы согласно СТБ 1112-98 (суперпластификаторы с повышенным водоредуцирующим эффектом). Сертификат соответствия требованиям СТБ 1112-98 «Добавки для бетонов» № ВУ /112 03.1.3 ГА 1764; в исследованиях использовали водный раствор добавки 35 %-ной концентрации.

Микрокремнезем – в соответствии с требованиями СТБ EN 197-1-2007 с содержанием аморфного диоксида кремния не менее 85 % по массе; потери при прокаливании не более 4,0 %; удельная поверхность (по методу БЭТ) $\sim 15,0 \text{ м}^2/\text{г}$ (при использовании приборов типа «ПСХ» $S_{уд}^{МК} \sim 3,0 \text{ м}^2/\text{г}$ или $30\,000 \text{ см}^2/\text{г}$); гранулометрический состав, определенный с помощью электронного анализатора «ANALYSETTE 22 NanoTec», представлен на рисунке 1.

Interpolation Values... C:\Program Files\st22_32\fritsch\HIMNT_1.FPS					
0.050-	1.000µm=	0.39%	1.000-	2.000µm=	0.28%
2.000-	3.000µm=	0.09%	3.000-	5.000µm=	0.30%
5.000-	10.000µm=	2.66%	10.000-	20.000µm=	0.11%
20.000-	50.000µm=	5.86%	50.000-	100.000µm=	31.47%
100.000-	200.000µm=	16.83%			

Interpolation Values... C:\Program Files\st22_32\fritsch\10_90.FPV					
10.0 %	<=	51.138 µm	20.0 %	<=	69.995 µm
40.0 %	<=	98.113 µm	50.0 %	<=	119.314 µm
70.0 %	<=	267.991 µm	80.0 %	<=	305.494 µm
10.2 %	<=	51.721 µm	20.4 %	<=	70.613 µm
					83.355 µm
					246.879 µm
					353.545 µm

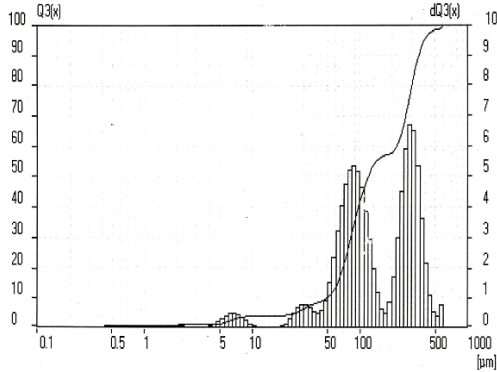


Рисунок 1. Гранулометрический состав порошка микрокремнезема (МК)

Ультрадисперсный микрокремнезем, соответствующий ТУ 2168-002-14344269-09 «Ковелос» (диоксид кремния осажденный) с характеристикой гранулометрического состава, приведенного на рисунке 2.

Interpolation Values... C:\Program Files\st22_32\fritsch\HIMNT_1.FPS					
0.050-	1.000µm=	0.92%	1.000-	2.000µm=	3.73%
2.000-	3.000µm=	9.63%	3.000-	5.000µm=	12.58%
5.000-	10.000µm=	47.16%	10.000-	20.000µm=	13.78%
20.000-	50.000µm=	0.00%	50.000-	100.000µm=	0.00%
100.000-	200.000µm=	0.00%			

Interpolation Values... C:\Program Files\st22_32\fritsch\10_90.FPV					
10.0 %	<=	2.602 µm	20.0 %	<=	3.476 µm
40.0 %	<=	5.075 µm	50.0 %	<=	5.922 µm
70.0 %	<=	7.883 µm	80.0 %	<=	9.087 µm
10.2 %	<=	2.621 µm	20.4 %	<=	3.512 µm
					4.287 µm
					7.348 µm
					10.715 µm

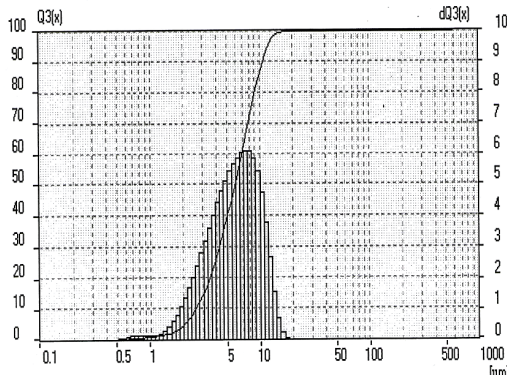


Рисунок 2. Гранулометрический состав УДМК

Пуццолановую активность исходных материалов определили по методике «Бутта-Тимашева» [12]; результаты измерений приведены на рисунке 3, из которых следует, что наибольшей пуццолановой активностью обладает УДМК, а наименьшей – каменная мука.

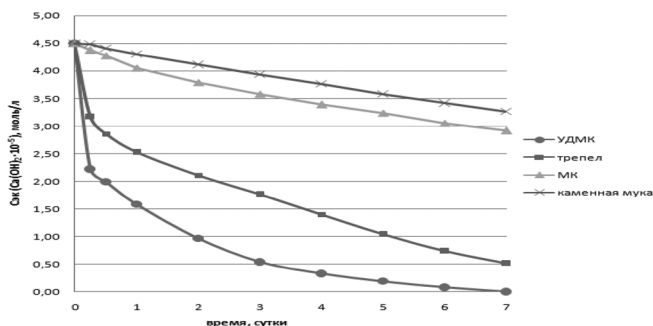


Рисунок 3. Пуццолановая активность

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Один из вопросов применения микрокремнезема в железобетоне является его допускаяемая дозировка с позиции долговременной защиты стальной арматуры с учетом связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в нерастворимые соединения и понижение pH-фактора менее критической величины: $\text{pH} \geq 11,8$ ед.; безопасной считается дозировка МК в количестве 10 ... 11 % от массы цемента.

Для оценки этой ситуации при использовании УДМК провели соответствующие исследования (табл. 1). Пробы цементного камня готовили в соответствии с СТБ 1168-99 п. 6.15.2. В мерные колбы вместимостью 50 мл засыпали 1 г пробы, заливали дистиллированной водой (20 мл) и закрывали резиновыми пробками. Перед каждым измерением pH полученный раствор перемешивали; измерения произвели с помощью портативного pH-метра «HI83141».

Из экспериментальных данных следует, что исследуемое вещество ультрадисперсного микрокремнезема (УДМК) в целом не критически снижает pH-фактор и, соответственно, при

использовании УДМК в железобетоне (как индивидуально, так и в составе комплексной добавки) не потребуется дополнительной защиты арматуры.

Таблица 1

pH водных вытяжек образцов цементного камня

Время	«Без добавок»	0,5 %Ст	0,5 %Ст+ 10 %МК	0,5 %Ст+ 1 %УДМК	0,5 %Ст+ 1,5 %УДМК	0,5 %Ст+ 1 %УДМК+ 0,5 %СН+ 0,25 %СА
1 мин	12,4	12,3	12,3	12,3	12,3	12,3
2 мин	12,4	12,4	12,3	12,3	12,3	12,3
10 мин	12,55	12,55	12,44	12,41	12,40	12,41
30 мин	12,55	12,55	12,44	12,41	12,40	12,41
60 мин	12,55	12,55	12,44	12,41	12,40	12,41
2 сут.	12,73	12,73	12,71	12,65	12,65	12,50
10 сут.	12,73	12,73	12,71	12,65	12,65	12,50
20 сут.	12,70	12,71	12,69	12,65	12,63	12,55
30 сут.	12,70	12,70	12,67	12,63	12,61	12,50
60 сут.	12,70	12,70	12,67	12,63	12,61	12,50

КИНЕТИКА ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕМЕНТА

Тепловыделение (экзотермия) цемента – фактор, влияющий на кинетику твердения цементного бетона и играющий существенную роль в реализации энергосберегающих технологий в производстве сборного железобетона и в монолитном строительстве. Для сравнительной оценки влияния МК и УДМК, а также разрабатываемой полифункциональной добавки на тепловыделение цемента при твердении цементного теста использовали методику, описанную в источниках [13, 14]. Готовили цементное тесто нормальной густоты, которое укладывали (400 г) в пластмассовые стаканчики (диаметром 70 мм и высотой 80 мм) и уплотняли постукиванием. На поверхность теста устанавливали запрограммированные датчики

температуры «DS 1921», стаканчики закрывали крышками и помещали в гнезда термокассеты, выполненной из экструдированного пенопласта. Изменение температуры фиксировали в течение полутора суток (рис. 4).

Из результатов эксперимента следует, что введение комплексных добавок, которые содержат пластификатор (особенно – только пластификатор, график № 2), сдерживает гидратационный процесс, а с ним и тепловыделение цемента. Это отражается в «запаздывании» эффекта тепловыделения в сравнении с графиком № 1 (цемент без добавок). При этом с течением времени проявляется эффект ускорения гидратации цемента под влиянием микрокремнезема (МК) и УДМК (№ 3 и № 5), а также под влиянием комплексной полифункциональной добавки, содержащей УДМК и вещества сульфата натрия и сульфата алюминия (№ 6).

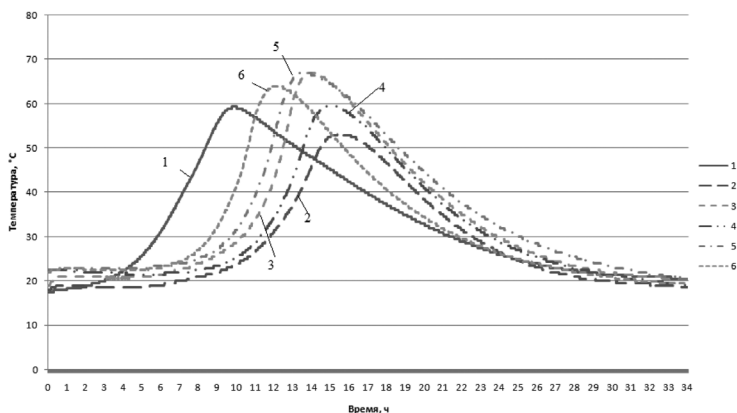


Рисунок 4. Кинетика изменения температуры цементного теста, где 1 – «Без добавок», 2 – 0,5 %Ст, 3 – 0,5 %Ст + 10 %МК, 4 – 0,5 %Ст + 1 %УДМК, 5 – 0,5 %Ст + 1,5 %УДМК, 6 – 0,5 %Ст + 1 %УДМК + 0,5 %СН + 0,25 %СА

СТЕПЕНЬ ГИДРАТАЦИИ ВЯЖУЩЕГО

Степень гидратации вяжущего в бетоне (при прочих равных условиях) составляет основу его плотности и прочности, а на этом основании – всей совокупности его качественных характеристик. Было важно оценить в сопоставлении влияние на степень гидратации цемента добавок микрокремнезема УДМК, а также разрабатываемой полифункциональной добавки.

Степень гидратации вяжущего определили по количеству химически связанной воды (ХСВ) из зависимости: $\alpha = w_{xc} / w_0 \times 100$, %, где w_0 – количество воды, которое связывается при полной гидратации вяжущего и которое принято равным 22,7 % или приблизительно 23 % от массы вяжущего [15]. В таблице 2 приведены результаты испытаний проб образцов (в возрасте 28 суток) цементного камня «без добавок» и содержащего исследуемые добавки.

Таблица 2

Результаты определения степени гидратации цемента

Номер и состав пробы	m105	мпрок (4 часа - 700 °С)	wxc	w0	α , %
1. Без добавки	7,71	6,9	0,1174	0,227	51,71
2. 0,5 %Ст	6,22	5,55	0,1207		53,18
3. 0,5 %Ст + 10 %МК	6,22	5,43	0,1455		64,09
4. 0,5 %Ст + 1 %УДМК	8,22	7,15	0,1490		65,62
5. 0,5 %Ст + 1,5 %УДМК	8,72	7,53	0,1580		69,62
6. 0,5 %Ст + 1 %УДМК + 0,5 %СН + 0,25 %СА	8,75	7,53	0,1620		71,37

Результаты экспериментов однозначно показывают, что к 28 суткам твердения цементного камня добавки повышают степень гидратации цемента. Для монодобавки пластификатора этот эффект незначителен и связан с ее способностью (за счет активности молекул ПАВ) усиливать пептизацию (деагрегацию, распадение) флоккул цемента, то есть за счет увеличения площади реакции вяжущего с водой и, как следствие, роста количества новообразований в цементном камне.

Более существенен рост ХСВ для состава с добавкой аморфного SiO_2 , так как связывание им $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ускоряет ход реакций гидратации C_3S и C_2S с понижением щелочности реагирующей системы «цемент–вода».

Наиболее значим (с 51,71 до 71,37 %) рост степени гидратации цемента с комплексной полифункциональной добавкой. В этом случае эффективность аморфного SiO_2 дополняется действием добавок-электролитов (Na_2SO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), которые проявляют

комплексное действие [16], включающее повышение растворимости клинкерных минералов, пептизацию цементных флокулов и образование дополнительных соединений с участием вещества этих добавок. Этот совокупный эффект проявляется в росте прочности на сжатие образцов цементного камня (размерами 20×20×20 мм), изготовленных из теста нормальной густоты (табл. 3).

Таблица 3

Прочность на сжатие образцов цементного камня в зависимости от сочетания введенных добавок

Номер состава, вид добавки и количество в % от МЦ	В/Ц	fcm.цк, МПа	fcm.цк, МПа	fcm.цк,	
		1-е сутки	3-и сутки	МПа	%*
				28-е сутки	
1. Без добавки	0,255	34,2	59,3	71,7	100
2. 0,5 %Ст	0,19	37,0	67,1	77,6	108
3. 0,5 %Ст + 10 %МК	0,21	34,2	70,7	87,5	122
4. 0,5 %Ст + 1 %УДМК	0,20	43,5	74,9	88,5	123
5. 0,5 %Ст + 1,5 %УДМК	0,21	41,5	72,8	86,9	121
6. 0,5 %Ст + 1,0 %УДМК + 0,5 %СН + 0,25 %СА	0,20	44,6	78,3	91,1	127

* в % от прочности образцов «без добавок» в возрасте 28 суток.

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЕТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Рост прочности цементного камня, увеличение количества ХСВ цементом отражают глубинные изменения в его структуре под влиянием вещества вводимых добавок.

Возможные фазово-структурные изменения затвердевшего цементного камня исследовали в сравнительном варианте: испытывали пробы на «чистом» цементе, сопоставляя с данными проб, содержащих добавки (табл. 2).

Исследования термического воздействия на пробы материала осуществили с помощью прибора – термогравиметрического анализатора TGA/DSC1-1/1600 HF (METTLER TOLEDO). Результаты приведены на рисунках 5 и 6 (соответственно: для «чистого» цемента и с полифункциональной добавкой).

Под воздействием постоянно возрастающей температуры начинает проявляться сущность химического строения испытуемого вещества в виде развития химических реакций и физических превращений, происходящих под влиянием тепла в составляющих испытуемый материал химических соединениях, или в случае многокомпонентных систем между отдельными соединениями. Термические процессы, будь это химические реакции, изменение состояния или превращение фазы, сопровождаются всегда более или менее значительным изменением внутреннего теплосодержания системы. Превращение влечет за собой поглощение тепла (эндотермическое превращение) или выделение тепла (экзотермическое превращение). Такие теплоэффекты обнаруживаются и фиксируются методом дифференциального термического анализа в виде графика «ДТА» на дериватограмме. В частности, для нашего случая – это эндокринные эффекты снижения температуры (и одновременно снижение массы проб – график «ТГ») из-за испарения воды в диапазонах температур: « $\geq 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ » (удаляется «структурированная» адсорбционно связанная микропорами жидкость); « $\geq 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ » (температурная область разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$) и « $\geq 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ » – разложение кристаллогидратных новообразований, основных «носителей» прочности цементного камня.

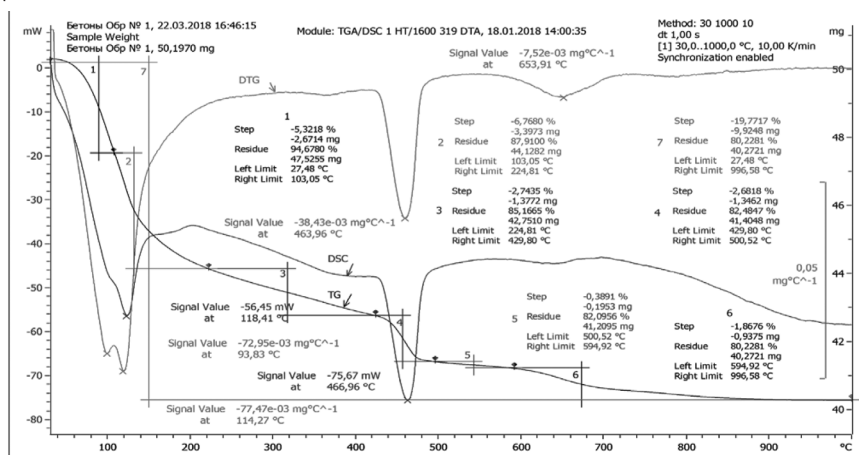


Рисунок 5. Дериватограмма пробы «чистого» цементного камня, не содержащего добавок

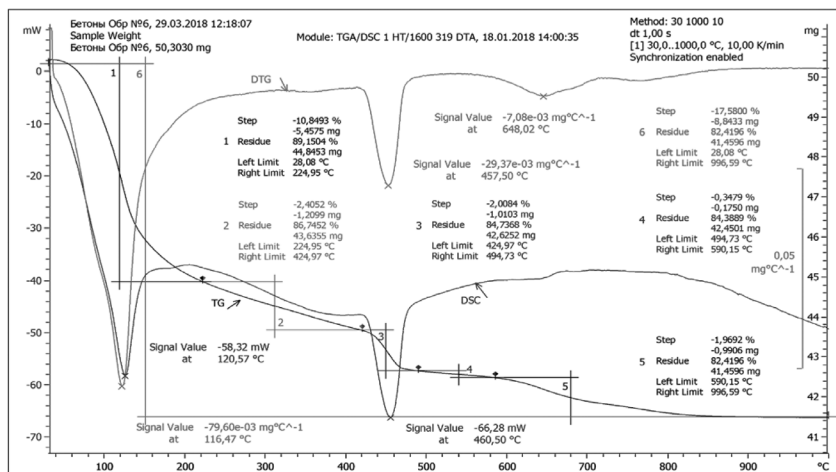


Рисунок 6. Дериватограмма пробы цементного камня, содержащего 0,5 %Ст + 1 %УДМК + 0,5 %СН + 0,25 %СА от массы цемента

Из анализа полученных данных следует, что введение аморфного кремнезема SiO_2 существенно снижает количество разлагающегося под действием температуры $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и способствует росту количества кристаллогидратных новообразований силикатной группы. Эти данные согласуются с результатами определения количества химически связанной воды цементом аналогичных проб и теоретическими воззрениями на роль аморфного кремнезема в процессах взаимодействия клинкерного цемента с водой.

Анализ графиков «DSC» (скорость снижения массы) и «DTG» (здесь – отражение изменений энтальпии), приведенных на рисунках 5 («чистый» цементный камень) и 6 (цементный камень с полифункциональной добавкой), показывает следующее.

Во-первых, разница в зоне температуры ~ 110 °C, отражающей потери «свободной» (находящейся в поровом пространстве проб цементного камня) воды. Снижение показателя проб «чистого» камня составляет ~ 70 mW, а проб с добавкой ~ 60 mW, то есть существенно меньше. Это свидетельствует об уменьшении объема пор в пробах цементного камня с добавкой, то есть о росте плотности его микроструктуры.

Во-вторых, изменения эндотермического «пика» в зоне температур $\sim 420...480$ °C, отражающего разложение гидроксида

кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Его площадь на дериватограмме проб с добавкой значительно меньше, чем для проб «чистого» цементного камня. Это свидетельствует о развитии реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с аморфным SiO_2 с уменьшением количества гидроксида кальция.

В-третьих, увеличивается площадь эндотермического «пика» в зоне температур $\sim 550\text{...}750$ °С, отражающего разложение кристаллогидратных новообразований клинкерных минералов цемента. При этом в пробах с добавкой снижается уровень минимальной температуры их разложения: с 653,91 °С (проба без добавок) до 648,02 °С для пробы с добавкой. Эти данные свидетельствуют об образовании под влиянием вещества добавки низкоосновных кристаллогидратов силикатов кальция, которые имеют меньшие размеры и способствуют формированию более плотной и прочной структуры цементного камня.

В целом результаты дериватографического анализа согласуются с данными о большем количестве ХСВ цементом и о росте прочности цементного камня под влиянием веществ, составляющих разрабатываемую полифункциональную добавку.

ОСОБЕННОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ДОБАВКИ И ВВЕДЕНИЯ ЕЕ В БЕТОН

Относительно приготовления добавки наиболее рационален вариант механического смешивания входящих в ее состав компонентов в сухом порошкообразном виде.

Возможен (экспериментально проверен) вариант двухкомпонентной добавки, включающей приготовление сухой смеси УДМК, сульфата натрия и сульфата алюминия при отдельном введении в бетон на стадии приготовления расчетного количества раствора пластификатора.

Отработан экспериментально вариант приготовления раствора-дисперсии (т. к. вещество УДМК нерастворимо в воде, в отличие от остальных компонентов) перед введением добавки в бетон. С этой целью выполнены исследования по оценке седиментационной устойчивости дисперсии УДМК в воде при простом механическом смешивании и с обработкой ее при помощи ультразвука (т. е. эффекта кавитации).

Для установления эффективности ультразвуковой обработки подготавливаемые пробы обрабатывали на гомогенизаторе «Hielscher UP200Ht» в течение 5 минут до температуры разогрева (60 ... 65) °С (максимальный эффект кавитации); так были приготовлены водные дисперсии УДМК и УДМК с пластификатором.

Затем часть дисперсий поместили в стеклянные емкости для наблюдения за седиментационной устойчивостью (рис. 7); вторую часть использовали при изготовлении образцов цементного камня для оценки его прочности (табл. 4). Эти данные получены как среднее значение результатов испытаний на сжатие серий из 6 образцов, размерами 20×20×20 мм, изготовленных из цементного теста нормальной плотности с уплотнением на встряхивающем столике (25 раз) при хранении их в нормально-влажностных условиях.



Рисунок 7. Эффективность обработки УДМК ультразвуком после 60 минут хранения в состоянии покоя, где 1 – 1 % УДМК, 2 – 1 % УДМК (обработка ультразвуком), 3 – 1 % УДМК + 0,5 %Ст, 4 – 1 % УДМК + 0,5 %Ст (обработка ультразвуком)

Выявлено, что седиментационная устойчивость водной дисперсии УДМК существенно повышается при обработке ее ультразвуком на стадии приготовления. Реализуемое в этом случае кавитационное воздействие на готовящуюся дисперсию способствует дополнительной дезагрегации конгломератов из частиц УДМК, что повышает ее устойчивость. Однако дисперсия, приготовленная только на воде, сохраняет однородность и устойчивость не более суток; через сутки происходит ее загустевание и «стеклование». В случае обработки ультразвуком дисперсии с введением пластификатора эффекта «стеклования» не наблюдается и, по нашим данным, дисперсия

расслаивается, но после механического перемешивания восстанавливает однородность в течении более чем 60 суток. Так же себя «ведет» и водная дисперсия УДМК, полученная простым смешиванием с водой (эксперимент продолжается).

Таблица 4

Прочность на сжатие образцов цементного камня в зависимости от обработки дисперсии УДМК ультразвуком

Номер состава, вид добавки и количество в % от МЦ	В/Ц	fcм.цк, МПа	fcм.цк, МПа	fcм.цк, МПа	fcм.цк, МПа	fcм.цк, МПа
		1-е сутки	3-и сутки	7-е сутки	14-е сутки	28-е сутки
1. 1 %УДМК	0,26	32,7	39,2	41,7	72,7	81,0
2. 1 %УДМК (ультразвук)	0,255	32,6	39,6	41,9	73,7	82,5
3. 0,5 %Ст + 1 %УДМК	0,20	30,2	44,4	64,8	82,6	93,2
4. 0,5 %Ст + 1 %УДМК (ультразвук)	0,20	30,8	44,9	67,4	84,2	94,7

Оценка седиментационной устойчивости водной дисперсии УДМК, приготовленной механическим смешиванием, показала, что она без признаков расслоения хранится до 45 минут, а в случае приготовления раствора-дисперсии полифункциональной добавки – до 60 минут, чем обеспечивает возможность ее гарантированного введения в бетон в расчетном количестве с водой затворения.

Из данных таблицы 5 следует, что эффективность в цементном камне (экспериментально выявлено, что и в бетоне) введенного в его состав УДМК практически не зависит от наличия кавитационной обработки ультразвуком. Это свидетельствует о том, что вещество УДМК вполне качественно распределяется в объеме воды при простом механическом смешивании и этот прием приготовления раствора-дисперсии разрабатываемой добавки достаточен для использования при приготовлении бетона с ней.

Обобщение результатов экспериментальных исследований, приведенных в настоящей статье, позволяет сделать следующие выводы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о достаточно высокой эффективности и перспективности предлагаемой полифункциональной добавки в бетон, содержащей в составе ультрадисперсный микрокремнезем.

Снижение рН-фактора с введением УДМК в цементный бетон на 0,1 ... 0,2 единицы (с 12,70 до 12,50 за 20 ... 60 суток твердения) не является критическим с позиций защиты им стальной арматуры от коррозии. Особенно с учетом того обстоятельства, что под влиянием предлагаемой добавки возрастает прочность, плотность и непроницаемость бетона.

Возрастающее в присутствии аморфного SiO_2 тепловыделение гидратирующегося цемента и степень гидратации вяжущего согласуется с выводом о росте плотности и непроницаемости цементного бетона с проверенными добавками и в особенной мере с полифункциональной, комплексной, содержащей УДМК в сочетании с ускоряющей (Na_2SO_4) твердение и уплотняющей структуру ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) цементного камня и бетона.

Данные дериватографического анализа подтверждают снижение под влиянием аморфного SiO_2 в продуктах гидратации цемента количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при росте содержания кристаллогидратов силикатной группы.

Седиментационная устойчивость водной дисперсии УДМК в состоянии покоя обеспечивается в пределах 45 ... 60 минут при механическом смешивании и значительно больший период времени при обработке ультразвуком, что обеспечивает необходимые условия для введения с водой затворения добавки, содержащей УДМК, в приготавливаемый бетон.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ma, J. Ultra High Performance Self Compacting Concrete / j.Ma, j.Dietz // LACER. – 2002. N 7.
2. Батяновский, Э. И. Особенности технологии бетона прочностью 100-150 МПа с углеродными наноматериалами / Э. И. Батяновский, В. Д. Якимович, П. В. Рябчиков // Строительная наука и техника. – 2012. – № 2. – С. 59–67.

3. Батяновский, Э. И. Особенности технологии высокопрочного бетона на отечественных материалах, включая нанокремнеземные добавки / Э. И. Батяновский, В. Д. Якимович, П. В. Рябчиков // Проблемы современного бетона и железобетона: сб. науч. трудов; РУП «Институт БелНИИС». – Вып. 3: в 2 т. – Минск: РУП «Минсктиппроект», 2011. – Т. 2. – С.53–68.
4. Holland, T. C. Working with Silica Fume in Ready-Mixed Concrete–USA Experience. CANMET/ACI/Third International Conference. Trondheim, Norway, 1989. Proceedings. V. 2. Pp. 763–781.
5. Radjy F. F., Bogen T., Sellevold E. J., Loeland K. E. A Review of Experiences with Condensed Silica-Fume Concretes and Products. CANMET / ACI Second International Conference. Madrid, Spain, 1986. Proceedings. – V. 2. – Pp. 1135. Proceedings. V. 2. P. 1152.
6. Method of Producing Stabilized aqueous dispersions of Silica Fume. US Patent ¹ 4321243 C04B, 33/141.
7. Method of Compacting Silica Dust. US Patent ¹ 4126424, B01J 2/16.
8. ТУ 5743-02595332-96 «Модификатор бетона марки МБ-01. Технические условия» (НИИЖБ, 1996 г.).
9. Химическая добавка для ускорения твердения цемента: пат. 21123 Респ. Беларусь МКИ С 04 В 22/08 / Н. С. Гуриненко, Э. И. Батяновский; заявитель Белорус. нац. технич. ун-т. – № а 20140244; заявл. 02.05.14; опубл. 10.03.17.
10. Гуриненко, Н. С. Цементный камень с ультрадисперсным микрокремнеземом / Н. С. Гуриненко // Сборник статей по материалам Международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения И. Н. Ахвердова и С. С. Атаева «Инновации в бетоноведении, строительном производстве и подготовке инженерных кадров»: в 2 ч. – Минск: БНТУ, 2016. – Ч. 1. – С. 71–76.
11. Гуриненко, Н. С. Конструкционный тяжелый бетон с добавкой ультракремнезема / Н. С. Гуриненко, Э. И. Батяновский // Международная научно-техническая конференция «Инновации в дорожном строительстве»: сб. докладов. – Минск, БелдорНИИ, 2016. – С. 105–114.

12. Бутт, Ю. М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 498 с.
13. Бибики, М. С. Оценка кинетики твердения цементного камня с использованием термодатчиков системы «Термохрон» / М. С. Бибики, В. В. Бабицкий // Строительная наука и техника. – 2010. – № 4. – С. 23–26.
14. Гушин, С. В. Экспресс-метод оценки эффективности противоморозных добавок / С. В. Гушин, В. В. Бабицкий // Строительная наука и техника. – 2015. – № 6. – С. 9–18.
15. Тейлор, Х. Химия цемента; пер. с англ. / Х. Тейлор. – М: Мир, 1996. – 500 с.
16. Ратинов, В. Б. Добавки в бетон / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.

Статья поступила: 27.11.2018

REFERENCES

1. Ma J., Dietz J. Ultra High Performance Self Compacting Concrete. *LACER*. 2002. N 7.
2. Batyanovskiy E. I., Yakimovich V. D., Ryabchikov P. V. *Construction Science and Technology*. 2012. N 2. Pp. 59–67. (rus)
3. Batyanovskiy E. I., Yakimovich V. D., Ryabchikov P. V. *Scientific Articles “Contemporary Issues of Concrete and Reinforced Concrete”*. Edition 3. 2011. P. 2. Pp. 53–68. (rus)
4. Holland T. C. Working with Silica Fume in Ready-Mixed Concrete – USA Experience. *CANMET/ACI Third International Conference. Proceedings*. Trondheim, Norway, 1989. V. 2. Pp. 763–781.
5. Radjy F. F., Bogen T., Sellevold E. J., Loeland K. E. A Review of Experiences with Condensed Silica-Fume Concretes and Products. *CANMET/ACI Second International Conference. Proceedings*. Madrid, Spain, 1986. V. 2. Pp. 1135–1152.
6. Method of Producing Stabilized aqueous dispersions of Silica Fume. US Patent ¹ 4321243 C04B, 33/141.
7. Method of Compacting Silica Dust. US Patent ¹ 4126424, B01J 2/16.

8. TS 5743-02595332-96 [TU 5743-02595332-96] “Modifikator betona marki MB-01. Tehnicheskie usloviya” (NIIZHB, 1996).
9. Khimicheskaya dobavka dlya yskoreniya tverdeniya tsementa: pat. 21123 BY MKI C 04 B 22/08 / N. S. Gurinenko, E. I. Batyanovskiy; opybl. 10.03.17.
10. Gurinenko N. S. Sbornik statey po materilam Mezhdunarodnoy nauchno-technicheskoy kohferentsii «Innovatsii v betonovedenii, stroitelnom proizvodstve i podgotovke inzhenernykh kadrov. Minsk, BNTU, 2016. Pp. 71–76. (rus)
11. Gurinenko N. S., Batyanovskiy E. I. *Conference reports “Innovation in road construction”*. 2016. P. 105–114.
12. Butt Yu. M., Timashev V. V. *Praktikum po khimicheskoy tekhnologii vyazhyshchikh materialov* [Workshop on the chemical technology of binders]. – Moscow: Vysshaya shkola, 1973. 498 p. (rus)
13. Bibik M. S., Babitskiy V. V. *Construction Science and Technology*. 2010. N 4. Pp. 23–26. (rus)
14. Gushchin S. V., Babitskiy V. V. *Scientific Articles “Contemporary Issues of Concrete and Reinforced Concrete”*. Edition 8. 2016. Pp.70–83. (rus)
15. Teylor Kh. *Khimiya tsementa* [Cement chemistry]. Moscow : Mir, 1986. 500 p. (rus)
16. Ratinov V. B., Rozenberg T. I. *Dobavki v beton* [Concrete admixtures]. Moscow: Stroyizdat, 1989. 188 p. (rus)

Received: 27.11.2018