

Э. И. Батяновский
Н. С. Гуриченко

БЕТОН С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ
КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКОЙ

Минск
БНТУ
2021

УДК 666.972; 693.54

Батяновский, Э. И. Бетон с полифункциональной кремнеземсодержащей добавкой / Э. И. Батяновский, Н. С. Гуриненко. – Минск: БНТУ, 2021. – 195 с. – ISBN 978-985-583-641-5.

Монография отражает результаты исследований авторов по разработке технологии конструкционного цементного бетона с комплексными добавками, включая вариант добавки, сочетающий ускоритель твердения и уплотняющий структуру бетона компонент, а также полифункциональный комплекс, включающий суперпластификатор, ускоряюще-уплотняющий компонент и аморфный ультрадисперсный микрокремнезем. Изложены результаты экспериментального обоснования рациональных соотношений компонентов этих добавок, их влияния на свойства цемента, продукты его гидратации, процесс твердения цементного камня и бетона, его физико-механические и эксплуатационные свойства и характеристики.

Книга предназначена для специалистов строительной отрасли и может быть полезна проектировщикам, инженерно-техническим работникам, производителям химических добавок, а также преподавателям, аспирантам, магистрантам, студентам учебных заведений строительного профиля.

Рекомендовано к изданию научно-техническим советом
Белорусского национального технического университета
(протокол № 4 от 23.04.2021 г.)

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник
ГП «Институт жилища – НИПТИС им. Атаева С. С.» *В. М. Пилипенко*;
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры «Инженерная экология» БНТУ *В. Н. Яглов*

ISBN 978-985-583-641-5

© Батяновский Э. И.,
Гуриненко Н. С., 2021
© Белорусский национальный
технический университет, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	6
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	7
1. ПРОЦЕСС ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА И ЕГО УСКОРЕНИЕ ХИМИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ.....	9
1.1. Основные представления о процессах взаимодействия портландцемента с водой, схватывание и твердение.....	9
1.1.1. Начальная фаза взаимодействия портландцементного клинкера и воды.....	9
1.1.2. Основные химические реакции схватывающегося и твердеющего цементного теста (геля).....	14
1.2. Основы ускорения процесса твердения цементного бетона химическими добавками.....	25
1.2.1. Общая характеристика химических ускорителей твердения бетона	25
1.2.2. Теоретические представления об эффективности добавок: эффект «пептизации», повышения растворимости, образования дополнительных фаз, роль центров кристаллизации.....	27
1.2.3. О «механизме» действия ускорителей твердения как комплексном явлении.....	32
1.3. Полифункциональные комплексные добавки для конструкционного бетона.....	37
2. МЕТОДОЛОГИЯ, МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	43
2.1. Исследования свойств цементного камня.....	45
2.1.1. Кинетика твердения и прочность цементного камня.....	45
2.1.2. Структурно-морфологические изменения в цементном камне.....	46
2.2. Исследования свойств (характеристик) бетона.....	49
2.2.1. Кинетика твердения и прочность бетона.....	49
2.2.2. Физико-технические свойства бетона.....	50
2.3. Материалы для исследований.....	50
3. ТВЕРДЕНИЕ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С КОМПЛЕКСНЫМИ УСКОРЯЮЩЕ-УПЛОТНЯЮЩЕЙ И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ДОБАВКАМИ.....	71

3.1. Влияние ускоряюще-уплотняющей добавки на свойства цемента	72
3.1.1. Нормальная густота цемента	72
3.1.2. Сроки схватывания цемента	74
3.1.3. Равномерность изменения объема цемента	76
3.2. Твердение цементного камня	77
3.2.1. Кинетика роста прочности в разных условиях	77
3.2.2. Математико-статистическая обработка экспериментальных данных	81
3.3. Структурно-морфологические характеристики цементного камня	83
3.3.1. Количество химически связанной цементом воды и степень его гидратации	83
3.3.2. Данные результатов термического разложения проб	85
3.3.3. Данные рентгенофазового анализа проб цементного камня	88
3.4. Кинетика твердения цементного камня с полифункциональной комплексной добавкой	91
3.4.1. Влияние ультрадисперсного микрокремнезема и полифункциональной добавки на кинетику упрочнения цементного камня	93
3.4.1.1. Влияние дозировки УДМК и условий твердения на прочность цементного камня	93
3.4.1.2. Совместное влияние УДМК и пластификатора	97
3.4.1.3. Определение рН водной вытяжки цементного камня	103
3.4.1.4. Кинетика тепловыделения цементного теста	104
3.4.1.5. Кинетика твердения цементного камня с полифункциональной добавкой	107
3.4.1.6. Математико-статистическая обработка экспериментальных данных	109
3.5. Оценка структурно-морфологических изменений в цементном камне с полифункциональной комплексной добавкой	113
3.5.1. Данные результатов термического разложения проб	113
3.5.2. Данные рентгенофазового анализа проб цементного камня	118
3.6. Обобщение результатов исследований	121

4. ТЕХНОЛОГИЯ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЯЖЕЛОГО БЕТОНА С ДОБАВКАМИ	127
4.1. Особенности введения микрокремнезема и добавок, его содержащих, в бетон.....	127
4.2. Кинетика твердения и прочность мелкозернистого бетона с добавками	130
4.2.1. Твердение бетона с комплексной ускоряюще-уплотняющей добавкой	130
4.2.2. Влияние компонентов комплексной полифункциональной добавки на кинетику твердения и прочность мелкозернистого бетона.....	133
4.2.3 Математико-статистическая обработка экспериментальных данных	137
4.2.4. Деформации усадки мелкозернистого бетона	140
4.3. Кинетика твердения и прочность конструкционного тяжелого бетона с добавками	142
4.3.1. Влияние добавки традиционного микрокремнезема и УДМК на кинетику твердения высокопрочного бетона.....	142
4.3.2. Прочность высокопрочного бетона с полифункциональной добавкой	157
4.3.3. Прочность конструкционного тяжелого бетона с полифункциональной добавкой	161
4.4. Водопоглощение, водонепроницаемость, морозостойкость и защитная способность по отношению к стальной арматуре бетона с полифункциональной добавкой.....	169
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	179
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	180

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

МК – микрокремнезем;
МЦ – масса цемента;
НВУ – нормально-влажностные условия твердения;
РелПК – пластификатор Реламикс ПК;
СА – сульфат алюминия;
СН – сульфат натрия;
С-3 – пластификатор С-3;
Ст – пластификатор Стахемент 2000-М Ж 30;
УДМК – ультрадисперсный микрокремнезем;
Sika VC – пластификатор Sika ViscoCrete 5-600 SK.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одной из наиболее важных народнохозяйственных задач строительной отрасли Беларуси является снижение энергопотребления в строительном производстве. Значительную роль в решении этой задачи играет сокращение затрат энергии на ускорение твердения бетона как при изготовлении сборных бетонных и железобетонных изделий, так и при строительстве из монолитного бетона и железобетона.

Наиболее рациональным направлением в решении задачи снижения энергопотребления в технологии бетона при одновременном обеспечении его высоких физико-технических (потребительских) свойств является использование химических и минеральных добавок. В частности, тех из них, которые обеспечивают повышение темпа роста прочности бетона в начальный период (особенно в первые 24–72 часа) твердения, и тем самым позволяют снижать температуру и сокращать время подвода тепла к бетону, что сопровождается соответствующим уменьшением энергетических затрат на тепловую интенсификацию твердения бетона. При этом наиболее перспективно и актуально направление по разработке комплексных добавок, в которых сочетаются эффекты воздействия на реагирующую систему «цемент – вода» в цементном бетоне, взаимно дополняющие друг друга. В частности, многокомпонентные вещества, составляющие которых способствуют снижению начального водосодержания, развитию процессов гидролиза–гидратации цемента, зарождению кристаллогидратных новообразований, их ускоренному и в возрастающем количестве образованию, а на этой основе – ускоренному формированию плотной структуры цементного камня и бетона, что обеспечивает как высокий темп роста его прочности, так и уровень всей совокупности физико-технических свойств.

Этим условиям отвечает получившая наибольшее распространение и значимость по объемам применения в строительном производстве в Российской Федерации, Беларуси и странах СНГ серия модификаторов бетона – МБ. Современные добавки этой серии: МБ 10-01; МБ 10-30С; МБ 10-50С; МБ 10-100С и другие – характеризуются наличием в составе, кроме суперпластификатора и микрокремнезема, дополнительных ингредиентов. В частности, зол-уноса

как заменителя микрокремнезема с целью снижения стоимости добавки (индекс C), а также дополнительных веществ, регулирующих сроки схватывания (сохранение формуемости), усадочные явления и темп роста прочности бетона.

По рекомендациям разработчиков эти добавки вводят в бетон в количестве от 8 % до 15 % (в отдельных случаях и более) от массы цемента по сухому веществу, что существенно усложняет технологию его приготовления.

В этой связи возникла необходимость поиска более эффективного, чем традиционный микрокремнезем (и тем более – его заменители), материала, содержащего активный (аморфный) SiO_2 , с целью снижения дозировки добавки в бетон при сохранении уровня эффективности по влиянию на процессы гидратации цемента, твердения и структурообразования цементного камня и бетона. Возможным решением этой задачи может быть использование ультрадисперсных видов кремнезема, которые современная химическая промышленность выпускает в порошкообразном, золеобразном и гелеобразном состоянии. Учитывая, что степень их дисперсности (удельная поверхность, $S_{\text{уд}} \leq 350 \text{ м}^2/\text{г}$) на два порядка выше, чем у традиционного микрокремнезема ($S_{\text{уд}} \geq 3,0 \text{ м}^2/\text{г}$), можно ожидать, что соответственно более высокой окажется их эффективность в бетоне, особенно в сочетании с полифункциональным действием других ингредиентов комплексной добавки.

Результаты исследований, направленных на решение данной задачи, отражены в настоящей монографии.

Авторы выражают признательность рецензентам рукописи, профессорам Пилипенко Владимиру Митрофановичу и Яглову Валерию Николаевичу за полезные замечания и высокую оценку содержания работы.

1. ПРОЦЕСС ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА И ЕГО УСКОРЕНИЕ ХИМИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

1.1. Основные представления о процессах взаимодействия портландцемента с водой, схватывание и твердение

1.1.1. Начальная фаза взаимодействия портландцементного клинкера и воды

Портландцемент и цементы, получаемые на основе его клинкера, являются тонкоизмельченными полиминеральными порошками [1]. В качестве основных компонентов цементного клинкера обычно рассматриваются четыре минерала (табл. 1.1). Кроме того, в клинкере заводского производства практически всегда присутствуют сульфаты кальция и щелочные оксиды, двуокись титана, оксиды марганца, фосфаты и другие химические соединения. Для регулирования сроков схватывания при помоле клинкера в цемент добавляют до 4 % (по массе) гипса в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Двуводный гипс при помоле в мельницах совместно с нагретым клинкером переходит в полуводный гипс; при низкой температуре размалываемого клинкера в него добавляют полуводный гипс.

Таблица 1.1
Основные минералы, составляющие цементный клинкер [1]

Клинкерный минерал	Состав	Сокращенное обозначение	Масса в клинкере, %
Трехкальциевый силикат	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	37–65
Двухкальциевый силикат	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	15–37
Трехкальциевый алюминат	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	4–15
Четырехкальциевый алюмоферрит	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	10–18

Измельченный портландцемент представляет собой полидисперсную нескомпенсированную систему, в которой существенное значение приобретают силы заряда поверхности, возникающего из-за нескомпенсированности притяжения крайнего ряда молекул вещества вовнутрь и наружу, что является причиной возникновения электростатического потенциала некоторой величины. Более мелкие частицы, стремясь снизить свой «поверхностный» потенциал, образуют при сближении внутренние связи за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил [2–4]. В результате мельчайшие фракции, не способные существовать самостоятельно (разрозненно), объединяются в отдельные агрегаты (флокулы) размером до 20 мкм и более; при этом высокодисперсные частицы во множестве «адсорбируются» на поверхности крупных (в десятки микрон) зернах цемента (рис. 1.1). Кроме этого цемент способен сорбировать пары воды из воздуха, что в совокупности способствует постепенному укрупнению (агрегатированию, флокулированию) «зерен» и сопровождается частичным снижением реакционной способности (активности) цемента.

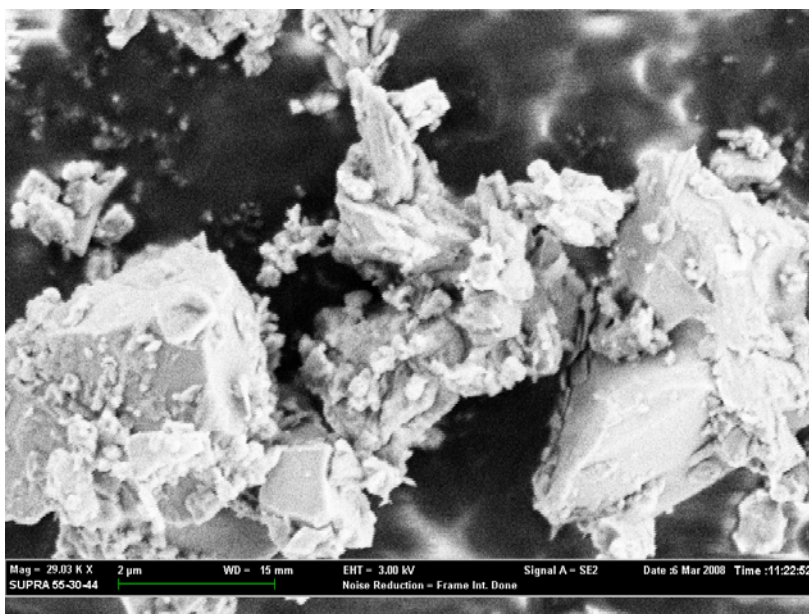


Рис. 1.1. Фотография зерен цемента ($S_{уд} \sim 0,3\text{--}0,31 \text{ м}^2/\text{г}$)

Таким образом, частицы цемента, а также введенные в его состав (либо в бетон на стадии приготовления бетонной смеси) тонкомолотые минеральные добавки, характеризуются малыми размерами и большой удельной поверхностью (в цементах общестроительного назначения $S_{уд} \geq 0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ по прибору типа «ПСХ», что примерно соответствует $S_{уд} \geq 1,5 \text{ м}^2/\text{г}$ при ее определении по методу низкотемпературной адсорбции паров азота [1]). Как следствие, цементное тесто характеризуется наличием высокоразвитой поверхности раздела фаз на границе «твердое тело – жидкость», в зоне контакта которых в первую очередь развиваются процессы взаимодействия цемента с водой. Этот аспект очень важен для понимания «механизмов» действия различных химических добавок, так как в водной среде молекулы (и ионы) их веществ в первую очередь «вмешиваются» и влияют на процессы, развивающиеся в зоне контакта частиц вяжущего с водой затворения.

Вода – это активный компонент системы, участвующий вместе с портландцементом в процессе их взаимодействия, структурообразования и формирования свойств цементного камня и бетона. От структуры молекулы воды зависят ее свойства, проявляющиеся на всех стадиях взаимодействия с портландцементом.

Особое значение имеет явно выраженная поляризация молекул воды, так как молекула воды (H_2O) представляет собой комбинацию двух ядер атомов водорода и одного ядра атома кислорода, расположенных в углах равнобедренного треугольника (с ядром атома кислорода в его вершине) и «погруженных» в электронное облако, составленное из 10 электронов, при общем радиусе молекулы $1,38 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ($D_{\text{H}_2\text{O}} \sim 2,76 \text{ \AA}$). В результате молекулы воды имеют практически явно выраженные полюса, характеризующиеся отрицательным и положительным зарядами, что делает ее достаточно сильным растворителем.

Начальная фаза взаимодействия воды с цементом. При контакте воды с поверхностью частиц цемента, обладающих нескомпенсированным энергетическим потенциалом, поляризованные молекулы воды будут притягиваться к ней. В результате на поверхности цементных частиц формируются сольватные оболочки, компенсирующие заряд их поверхности и включающие электростатический адсорбционный слой воды, на который расходуется большая часть

их поверхностной энергии, а остальная ее часть за пределами этого слоя способствует формированию так называемого диффузного (более «рыхло» связанного) слоя воды [5].

Следует учитывать, что эти признаки двойного электрического слоя, характерные для сольватированной нерастворимой частицы твердой фазы (мицеллы), для системы «цемент – вода» могут быть приняты только в определенной мере условно, так как вещество частиц цемента растворимо в воде.

Так, согласно известному постулату, сформулированному Д. И. Менделеевым для процесса растворения твердой фазы жидкостью, в его применении к системе «цемент – вода», в которой цемент является растворимым веществом, если энергия некоторой количественной совокупности дипольных молекул воды \bar{N}_2 превосходит энергию связей \bar{N}_1 в кристаллах минералов цемента (рис. 1.2), ионы поверхностных слоев его зерен будут отрываться от частицы и переходить в раствор. Здесь они сразу же разобьются молекулами воды, имеющими значительно меньший размер, которые образуют вокруг них собственную гидратную оболочку. При этом развитие взаимодействия цемента с водой возможно по двум схемам: без растворения – гидратация, с растворением – гидролиз.

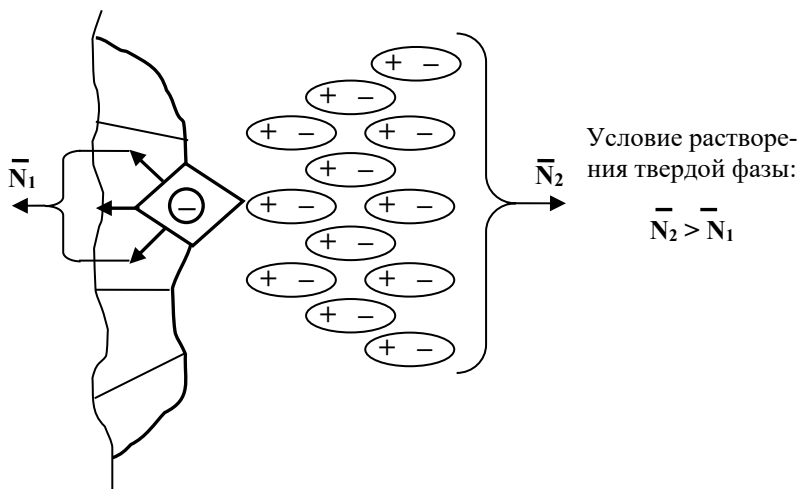


Рис. 1.2. Принципиальная схема взаимодействия на границе твердой фазы: «активный центр поверхности частицы цемента – вода»

В процессе взаимодействия ионных кристаллов клинкерных минералов с водой по «гидролизной» схеме имеется две стадии: переход ионов из твердого вещества в раствор (растворение) и объединение их в растворе в кристаллогидраты. Скорость первого процесса зависит от минералогического состава, удельной поверхности цемента и температуры, а скорость второго определяется непосредственно концентрацией ионов в растворе. По схеме «гидратации» кристаллогидрат формируется сразу, т. е. без этапа растворения. В обоих случаях по мере насыщения раствора ионами, оторвавшимися от частицы, определенное количество молекул воды расходуется на образование гидратных оболочек вокруг ионов, которые группируются у поверхности (вокруг) зерен цемента, и поэтому его растворение замедляется.

Постепенное увеличение количества продуктов гидролиза-гидратации цемента сопровождается постоянно углубляющимся процессом перераспределения и связывания жидкости вновь образующимися мельчайшими частицами твердой фазы.

Поскольку этот процесс развивается в объемах сольватных оболочек, наступает момент, когда отдельные сольватированные частицы вяжущего (или мицеллы) начинают контактировать между собой. Вначале это слабые контакты диффузных слоев соседних частиц, приводящие к эффекту «дальней» коагуляции или началу схватывания. В процессе развития реакции гидратации цемента и «заполнения» сольватных оболочек ионами клинкерных минералов и первичных продуктов гидратации (Ca(OH)_2 , этtringит) в зоне их взаимных контактов появляются первичные связи между новообразованиями. Наступает момент «ближней» коагуляции, определяемый как окончание схватывания.

В результате развития и углубления процесса взаимодействия с водой сольватированные цементные частицы сближаются настолько, что молекулярные (ван-дер-ваальсовы) силы притяжения превышают силы отталкивания, и они «сцепляются». Между взаимодействующими поверхностями, как правило, сохраняются очень тонкие (адсорбционные) прослойки жидкой фазы, препятствующие непосредственному контакту и укрупнению частиц. Подобные системы являются достаточно устойчивыми и образуют коагуляционную структуру цементного теста (геля), которая постоянно изменя-

ется, характеризуется возрастающим количеством контактов и силами сцепления в зонах соприкосновения сольватированных частиц цемента. Такие структуры обладают тиксотропными свойствами, т. е. способны восстанавливаться после разрушения (например, вибрационным воздействием) в более упорядоченном состоянии.

Таким образом, начальная фаза взаимодействия цемента с водой по существу является процессом формирования коагуляционной структуры цементного теста (геля). Следует отметить, что чем более упорядоченной сформирована коагуляционная структура цементного теста (в частности, чем тоньше сольватные водные оболочки вокруг цементных частиц (флокул) при условии их плотной взаимной «упаковки»), тем более упорядоченной, плотной и прочной будет формирующаяся на этом фоне кристаллогидратная структура новообразований и цементного камня в целом [2, 3].

1.1.2. Основные химические реакции схватывающегося и твердеющего цементного теста (геля)

При взаимодействии портландцемента с водой развиваются химические реакции, результатом которых является образование новых кристаллогидратных фаз, а их нарастающее количество обуславливает постепенное превращение цементного теста в твердофазное вещество – цементный камень [1, 6–9].

Признано, что при взаимодействии клинкерных минералов цемента (табл. 1.1) с водой реакции между ними развиваются по двум схемам. Прежде всего происходит непосредственное присоединение молекул воды, или «истинная» гидратация; для второго процесса характерно взаимодействие минералов цемента с водой с их разложением – гидролиз. Обычно, упрощая ситуацию, термин «гидратация» применяют ко всем типам реакций цемента с водой, то есть как к «истинной» гидратации, так и к гидролизу.

При гидратации индивидуальных синтетических минералов – силикатов кальция было установлено [1 и др.], что реакция C_3S с водой приводит к образованию $C_3S_2H_x$ и на пограничной поверхности возникает пленка толщиной в несколько молекул. При комнатной температуре реакция C_3S с водой стехиометрически описывается уравнением



В результате образуется практически нерастворимый в воде гидросиликат кальция и гидроксид кальция, который частично растворим в воде.

Двухкальциевый силикат гидратируется медленнее C_3S , и при его взаимодействии с водой выделяется меньше $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что видно из уравнения



При гидратации портландцемента в нормальных условиях образующиеся гидросиликаты кальция имеют переменный состав и (из-за своей ультрадисперсности), в значительной степени близки к аморфным веществам и не образуют полной кристаллической структуры (так называемый «тоберморитовый гель»), которая возникает при твердении цемента в условиях повышенных температуры и давления. Они (по [1]) могут быть отнесены к полукристаллическим слабо закристаллизованным соединениям.

Следует отметить также, что частицы гидроксида кальция, возникающие при гидратации C_2S , и особенно C_3S , существенно не влияют на механические показатели цементного камня. Однако наличие гидроксида кальция в твердой фазе и то, что C_3S при взаимодействии с водой образует растворы, сильно пересыщенные по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в большой мере определяет pH среды и соответственно устойчивость гидратных соединений, в известной мере – их основность, а равно и основность двойных солей, кристаллизующихся в присутствии ряда добавок.

Молярное соотношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в гидросиликатах, образующихся в цементном тесте, может изменяться в зависимости от состава материала, условий твердения и других обстоятельств. Поэтому применяется термин «C-S-H» для всех полукристаллических и аморфных гидратов кальциевых силикатов. Гидросиликаты кальция низкой основности, имеющие состав $(0,8-1,5) \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot(1-2,5) \text{H}_2\text{O}$, обозначаются [10] формулой C-S-H (I), гидросиликаты высокой основности $(1,5-2) \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ – формулой C-S-H (II). Образование низкоосновных гидросиликатов кальция, имеющих меньшие размеры кристаллогидратов [10, 11], повышает прочность

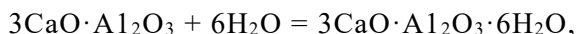
цементного камня; при возникновении высокоосновных гидросиликатов его прочность меньше.

Поскольку жидкая фаза твердеющей системы быстро и полно насыщается оксидом кальция, полагают, что вначале образуется гидросиликат кальция C_2SH_2 , который по мере выделения извести в твердую фазу переходит в $CSH(B)$ (рис. 1.3, *a*) [1, с. 52, рис. 8]. Этому способствует также переход в раствор щелочей, снижающих в нем концентрацию извести.

Под электронным микроскопом внешний слой $C-S-H$ фазы имеет вид рыхлой фольги или весьма тонких волокон, порядка нескольких молекулярных слоев (рис. 1.3, *б*, 1.3, *в*) [1, с. 52, рис. 9–10]. Удельная поверхность их довольно высока и в зависимости от степени коагуляции составляет примерно $250\text{--}350\text{ м}^2/\text{г}$.

Способность к обратимой отдаче воды указывает на то, что вода находится между слоями кристаллической решетки, плотность которой в зависимости от содержания воды может меняться. Считается, что это одна из важнейших причин, от которых зависят многие физико-технические свойства цементного камня и бетона на портландцементе и, в частности, усадка и набухание (при твердении в воде).

Гидратация C_3A с водой протекает с большой скоростью при значительном выделении тепла. При температуре затворения $21\text{ }^\circ\text{C}$ реакция протекает по итоговой формуле



но фактически: $3CaO \cdot Al_2O_3 + nH_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mH_2O$,
где $m \sim 12 \rightarrow m \sim 10\text{--}8 \rightarrow m = 6$ (стабильная фаза).

C_3AH_6 является единственным устойчивым соединением из всех гидроалюминатов кальция. Другие гидроалюминаты кальция (медленно – при нормальной температуре и весьма быстро – при повышенных температурах) переходят в кристаллы C_3AH_6 (рис. 1.3, *з*) [1, с. 52, рис. 11]. Такая перекристаллизация влияет на структуру и, соответственно, на прочность цементного камня; при высоком содержании в нем гидроалюминатов кальция в результате возможно значительное снижение прочности.

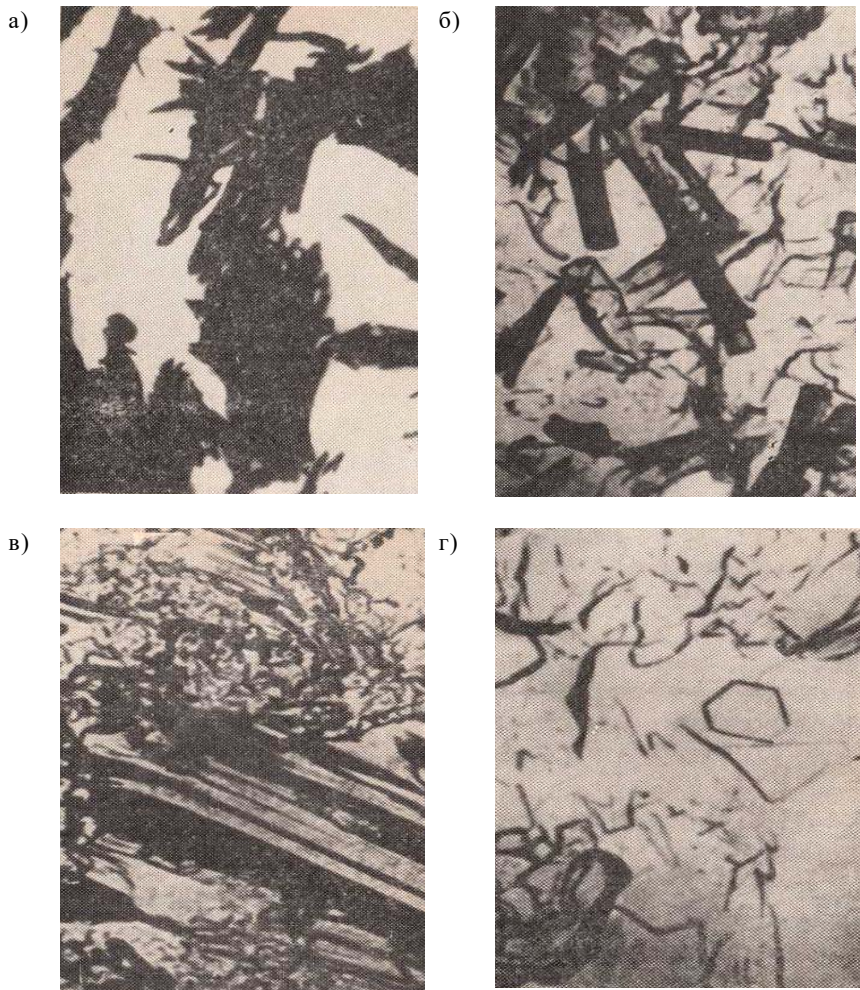


Рис. 1.3. Синтетический CSH (В) (а), электронная стереомикрофотография реплики с поверхности скола камня C_3S , гидратированного 7 суток (по данным Л. Шпыновой) (б), электронная стереомикрофотография реплики с поверхности камня C_3S , гидратированного 6 лет (по данным Л. Шпыновой) (в), электронная стереомикрофотография реплики с поверхности камня C_3A , гидратированного 6 мес. (по данным Л. Шпыновой) (г)

Четырехкальцевый алюмоферрит при действии воды гидrolитически расщепляется [1] с образованием шестиводного трехкальцевого алюмината и гидроферрита кальция по схеме:



Однокальцевый гидроферрит, взаимодействуя с гидроксидом кальция, который образовался при гидролизе C_3S , переходит в более основной гидроферрит кальция $3(4)\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Гидроалюминат связывается добавкой гипса, как указано выше, а гидроферрит входит в состав цементного геля.

В результате гидратации портландцемента (конгломерата различных клинкерных фаз и небольшого количества гипса) образуется сложная система, состоящая из гидратов новообразований различной дисперсности, структуры и состава и значительного количества свободной, не вступившей в химические реакции воды. В этой системе новообразования взаимодействуют между собой и с исходными клинкерными фазами. Гидратация клинкерных фаз (клинкерных минералов) начинается одновременно по всей поверхности контакта клинкерного зерна с водой, однако каждая фаза гидратируется со своей скоростью. Глубина гидратации синтетических клинкерных минералов характеризуется следующими данными (табл. 1.2) [1, с. 57, табл. 2].

Таблица 1.2

Глубина гидратации синтетических клинкерных минералов в мкм
(по С. Д. Огорокову и Ю. М. Бутту)

Минералы	Гидратируется, мкм, в течение				
	3 сут.	7 сут.	28 сут.	3 мес.	6 мес.
C_3S	3,5	4,7	7,9	14,5	15,0
C_2S	0,6	0,9	1,0	2,6	2,7
C_3A	10,7	10,4	11,2	13,5	14,5
C_4AF	7,7	8,0	8,4	12,2	13,2

Следовательно, клинкерные минералы гидратируются в относительно небольшой степени, что характерно и для промышленных цементов, зерна которых по экспериментальным данным гидратируются через 7 суток на глубину порядка 2–3 мкм и через 28 суток на 3–6 мкм. Таким образом, значительная часть цементных частиц (особенно крупных, размерами 30–50 мкм и более) остается негидратировавшей.

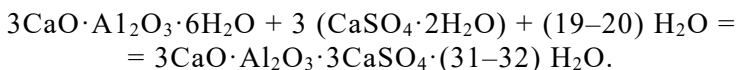
Схватывание цемента. Необходимо отметить, что измельченный клинкер – быстро схватывающееся вещество, особенно его алюминатная составляющая, и замедления сроков схватывания портландцемента достигают введением при помолке небольшой (до 4,0–4,5 %) добавки двуводного гипса. Оценить причинно-следственную связь явления схватывания необходимо потому, что химические добавки в бетон активно влияют на период схватывания (потерю пластичности) цементного теста.

С позиции физико-химической сущности этого явления [4] замедление схватывания обусловлено тем, что гипс, характеризующийся значительно большей растворимостью в воде, чем клинкерные минералы цемента, быстро распадается на ионы, включая ион кальция, обладающий большим положительным зарядом (Ca^{2+}). Эти ионы притягиваются электростатическим полем противоположно заряженной поверхности цементных частиц и образуют внешний слой двойного электрического слоя сольватных оболочек мицелл. Поскольку внешняя оболочка двойного электрического слоя мицелл приобретает (благодаря ионам кальция) положительный заряд, то соседствующие сольватированные цементные частицы взаимно отталкиваются. Реагирующая система «цемент – вода» на какой-то период сохраняет стабильность. Накопление продуктов гидролиза и гидратации минералов цемента, связывание в растворе гипса химически по далее рассмотренной схеме постепенно приводит к нарушению этого равновесия и к схватыванию формирующейся коагуляционной структуры цементного геля (теста).

Изложенный подход к роли гипса как «замедлителя» схватывания цемента, хорошо согласуется с явлением ложного схватывания. Оно проявляется в первые минуты от затворения цемента водой, если имеет место передозировка гипса над необходимой для образования одноименно заряженного внешнего слоя сольватных обо-

лочек цементных частиц (флокул). В последнем случае проявляется эффект прямого действия избыточного количества гипса, который сам по себе является быстросхватывающимся неорганическим вяжущим.

С позиции химической сущности явления замедления схватывания добавкой гипса происходит следующее. В результате химического взаимодействия трехкальциевого гидроалюмината с введенным гипсом и водой образуется трудно растворимый гидросульфоалюминат кальция (эттрингит) по схеме



В насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ эттрингит сначала выделяется в коллоидном тонкодисперсном состоянии, осаждаясь на поверхности частиц $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и зерен (флокул) цемента, что в целом замедляет их гидратацию и продлевает схватывание цемента. Таким образом, на некоторое время, пока не израсходуется весь находящийся в растворе гипс (обычно ≥ 2 ч), предотвращается появление свободного гидроалюмината кальция и преждевременное загустевание цементного теста.

Рассматривая в целом явление схватывания цементного теста (геля), более продуктивно представлять его как сочетание физико-химических аспектов развития этого процесса. В частности, на первой стадии взаимодействия гипса, клинкерных минералов цемента и воды превалировать будут физико-химические явления, обусловленные ускоренным растворением гипса и формированием двойных электрических слоев вокруг цементных зерен (флокул).

В дальнейшем все возрастающую роль будет играть развитие химического взаимодействия и образование гелеобразных масс гидросульфоалюмината кальция (эттрингита). Следует отметить, что данный процесс не может протекать очень быстро, так как химическое взаимодействие в водной среде при нормальной температуре реализуется достаточно медленно. Это подтверждает предположение о первичности физико-химических явлений с перерастанием их в химическое взаимодействие, что в сочетании проявляется в эффекте замедления схватывания цемента под влиянием добавки гипса.

Теоретические воззрения на твердение цемента. Отраженное ранее приведенными химическими формулами взаимодействие воды и цемента составляет основу и развивается параллельно (одновременно) с физико-химическими процессами микроструктурообразования в твердеющем цементном камне, выражающимися в процессах гидролиза–гидратации вяжущего, коллоидации (становления коагуляционной структуры) и кристаллизации (формирования кристаллогидратной структуры). В своей совокупности эти процессы приводят к превращению цемента при затворении водой сначала в пластичное тесто, а затем в прочный затвердевший камень. Ввиду сложности и продолжающегося изучения указанных физико-химических процессов, существуют различные теоретические толкования об их сущности, последовательности развития и влиянии на прочностные (и иные) свойства цементного камня и бетона.

Основоположниками современных представлений о твердении минеральных вяжущих принято считать А. Ле Шателье, выдвинувшего в 1882 г. кристаллизационную теорию твердения, и В. Михаэлиса, предложившего несколько лет спустя, в 1893 г., другую теорию, получившую название коллоидной. Ее появление было связано с установлением ползучести бетона, т. е. его способности пластически деформироваться под постоянно действующей нагрузкой без разрушения (до определенного уровня нагрузок и деформаций). Такое «поведение» несвойственно твердым веществам кристаллической структуры, что поставило под сомнение справедливость теории Ле Шателье.

По кристаллизационной схеме при затворении вяжущего водой оно реагирует с водой через растворение, с образованием насыщенного по отношению к исходным продуктам раствора, который постепенно становится перенасыщенным по отношению к образующимся в нем соединениям, и они выкристаллизовываются. Постепенное накопление, «переплетение» кристаллических новообразований, взаимный контакт и срастание их между собой обеспечивают прочность материала.

Согласно коллоидной теории, основное, что обеспечивает процесс твердения, – это образование при гидратации (присоединением воды) массы коллоидных гидросиликатов, или геля, который, уплотняясь, теряя воду (на продолжение реакций, испарение), по-

степенно уплотняется и упрочняется, «склеивая» собой отдельные зерна непрогидратировавшего цемента, а в бетоне – заполнителя. В. Михаэлис не отрицал последующей кристаллизации новообразований геля.

Обобщение кристаллизационной и коллоидной теории твердения вяжущих сделал А. А. Байков, так как в 20-х годах XX века стало понятным, что в твердеющем цементном тесте и затвердевшем цементном камне образуются как гелеобразные массы (из кристаллов субмикроструктурных размеров), так и явно выраженные кристаллические образования в виде кристаллогидратов (кристаллов, включающих молекулы воды) гидроксиды кальция, эттрингит, гидросиликаты, алюминаты и ферриты, как продуктов реакций цемента с водой. По теории профессора А. А. Байкова, когда цемент или другое вяжущее приходит в соприкосновение с водой, тотчас начинается химическая реакция между ними, причем развивается она на поверхности зерен, т. е. топохимически, с последующим переходом продуктов реакции в раствор, т. е. растворением, в частности извести и гидроалюминатов. Дальнейший процесс – процесс твердения А. А. Байков делит на три периода: подготовительный, коллоидации и кристаллизации.

В определенной мере эти воззрения характерны для современных представлений о развитии взаимодействия цемента с водой. В начальный период их взаимодействия в процессе гидролиза трехкальциевого силиката выделяется гидроксид кальция, образуя пересыщенный раствор. В этом растворе находятся ионы сульфата, гидроксида и щелочей, а также небольшое количество кремнезема, глинозема и железа. Высокая концентрация ионов кальция и сульфат-ионов наблюдается непродолжительное время после затворения цемента водой, так как в течение нескольких минут из раствора начинают осаждаться первые новообразования – гидроксид кальция и эттрингит.

Через некоторое время (приблизительно через 1–2 часа) наступает вторая стадия гидратации, для которой характерно образование очень мелких гидросиликатов кальция. Вследствие того, что в реакции принимают участие лишь поверхностные слои зерен цемента, их размер уменьшается незначительно (табл. 1.2). Образующиеся гидратные фазы, получившие название цементного геля, характери-

зуются ультрадисперсностью. Новообразования адсорбируют часть воды в виде собственных сольватных оболочек и, в первую очередь, появляются и концентрируются у поверхности цементных зерен. С увеличением их количества и плотности упаковки образуется внешний слой, «укутывающий» зерна (флокулы) цемента, который постепенно становится малопроницаем для воды. Вторую стадию замедленной гидратации принято называть «скрытым или индукционным периодом» гидратации цемента.

Поскольку внутри этих оболочек продолжается реакция цемента с водой, образуются новые порции гидратов и увеличивается их объем, то периодически наступает разрушение формирующихся оболочек, обеспечивается доступ новых порций воды к открывающейся реакционноспособной поверхности цементных зерен и постепенно углубляется процесс гидратации цемента. Повторяясь во множестве, эта ситуация позволяет говорить о том, что реагирующая система «зерно цемента – вода» постоянно «пульсирует». Периодические разрывы гелевых оболочек сопровождаются выходом продуктов гидратации в диффузные слои воды сольватных оболочек цементных частиц (флокул), а также в объемы «свободной» воды между мицеллами. Постепенно продукты гидратации и формирующиеся новообразования заполняют эти объемы жидкости в цементном тесте.

По мере развития гидролизно-гидратационного процесса наступает момент, при котором весь объем воды затворения заполняется разнообразными продуктами гидратации, которые еще разобщены собственными сольватными оболочками. К этому моменту система мицелл, образующих коагуляционную структуру цементного теста (геля) теряет часть воды затворения на реакции гидратации, что приводит к утоньшению сольватных оболочек, проявлению эффекта контракции, а в результате – появлению первичных связей в местах взаимных контактов мицелл. Этот момент фиксируется как начало схватывания цемента.

Дальнейшее перераспределение воды как физико-химически (образование кристаллогидратов и их сольватных оболочек), так и химически (образование $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot (31-32)\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и др.) приводит к полному ее связыванию и от-

существованию свободной воды как жидкой фазы. Этот момент фиксируется как окончание схватывания цемента.

Твердение цементного теста – процесс постепенного перехода его из пластичного в твердофазное состояние, в цементный камень, обусловленный формированием, уплотнением и упрочнением структуры из кристаллогидратных новообразований на фоне сложившейся к окончанию схватывания коагуляционной структуры цементного теста (геля). Чем плотнее, более упорядочена сформировавшаяся коагуляционная структура, тем плотнее и прочнее будет цементный камень и бетон.

Таким образом, формирование структуры цементного теста (геля) при его постепенном превращении в цементный камень происходит по следующей коагуляционно-кристаллизационной схеме [4]. Возникновение дисперсионной системы «цемент – вода» → пептизация и адсорбция твердой фазой жидкости → диссоциация и образование ионного раствора → дальняя и ближняя коагуляция (формирование коагуляционной структуры цементного геля), сопровождающаяся связыванием жидкой среды и контракцией объема цементного геля → зарождение кристаллогидратов по мере активации ионообмена → трансформация цементного геля в камневидное состояние → упрочнение сил связи внутри кристаллогидратных комплексов, способствующее росту прочности цементного камня. В этой принципиальной схеме развития процессов взаимодействия цемента с водой существенную роль (с позиции ускорения их и достижения требуемых положительных результатов с наименьшими энергетическими и материальными затратами) сможет играть целенаправленное применение химических добавок, в особой мере при разноплановом влиянии их веществ на развитие этих процессов в составе многофункциональных, комплексных добавок.

1.2. Основы ускорения процесса твердения цементного бетона химическими добавками

1.2.1. Общая характеристика химических ускорителей твердения бетона

В технологии как сборного, так и монолитного бетона, а также железобетона широко используют добавки-ускорители твердения [6–19 и др.]. Применение этих добавок позволяет сократить время тепловой обработки, то есть ускорить оборачиваемость форм и тепловых агрегатов и существенно снизить энергетические затраты, а также позволяет снизить расход цемента (особенно значительно при использовании совместно с пластифицирующими добавками). Основным критерием эффективности добавок-ускорителей твердения в соответствии с СТБ 1112-98 [20] является повышение прочности бетона на 20 % и более в возрасте 1 суток нормального твердения и на 30 % и более – в возрасте 2 суток при температуре плюс $(5 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Наиболее широко в странах СНГ известна классификация, предложенная Ратиновым – Розенберг [6, 7], согласно которой добавки разделяются на четыре класса:

- 1-й – добавки, изменяющие растворимость минеральных вяжущих материалов и не вступающие с ними в химические реакции;
- 2-й – добавки, реагирующие с вяжущими с образованием труднорастворимых или малодиссоциированных комплексных соединений;
- 3-й – добавки – готовые центры кристаллизации («затравки»);
- 4-й – органические поверхностно-активные вещества (ПАВ), способные к адсорбции на поверхности твердой фазы.

Следует отметить, что если для мономинеральных вяжущих веществ (например, для гипса) классификация добавок по механизму их действия может быть однозначной, то для полиминеральных (портландцемент) такая возможность часто затруднена, особенно если речь идет о добавках электролитов. Это объясняется тем, что алюмоферритная и кремнийсодержащая составляющие портландцементного клинкера весьма резко отличаются по своей способности к взаимодействию с добавками электролитов: C_3A и C_4AF –

склонны к реакциям присоединения с образованием соответствующих двойных солей-гидратов (гидросульфо-, гидрохлор-, гидронитроалюминатов кальция и др.); C_3S и C_2S – не склонны к реакциям присоединения с этими добавками, вводимыми в обычных для них дозировках [6, 7, 11–13]. При этом необходимо отметить, что именно минералы C_3S и C_2S (их суммарное содержание в клинкере ~ (70–80 % и более) и продукты их взаимодействия с водой играют решающую роль в формировании прочностных свойств цементного камня и бетона. Поэтому одна и та же добавка по ее влиянию на разные составляющие цемента может быть отнесена к различным классам.

Учет избирательного влияния добавки на разные клинкерные минералы цемента позволяет определить, какой из аспектов механизма действия данной добавки превалирует на различных стадиях гидратации вяжущих и как влияет состав последних, а, кроме этого, температура, водосодержание (водоцементное отношение) и другие технологические факторы на эффективность добавки. Это дает возможность приблизиться к целенаправленному управлению процессами твердения бетонов с помощью добавок, количественному учету их роли в структурообразовании и подбору новых эффективных индивидуальных добавок и их композиций, что является одной из задач настоящего исследования.

В соответствии с П1-99 к СНиП 3.09.01 [16], действующем на территории Беларуси, в качестве ускорителей твердения бетона рекомендованы к применению следующие вещества: хлорид кальция (ХК), нитрат кальция (НК), нитрит-нитрат кальция (ННК), нитрат натрия ($НН_1$), нитрит-нитрат-хлорид кальция (ННХК), сульфат натрия (СН), тринатрий фосфат (ТНФ), полиметаллический водный концентрат (ПВК).

Из перечисленных веществ многие (ХК, ННХК, ПВК) содержат ион хлора, агрессивный по отношению к стали. В нормативах стран ЕС, США, Японии и других добавки на основе хлоридов запрещены к применению в железобетоне и в бетоне с «заделанным» металлом (закладные детали и т. п.), так же, как и по стандарту СТБ EN 206-2016 [21], действующему на территории Беларуси. Кроме указанных, допускается применение других добавок, удовлетворяющих

требованиям СТБ 1112-98 [20] и рекомендованных к применению по результатам научно-исследовательских работ.

В связи с изложенным, с целью разработки полифункциональной добавки в бетон в качестве ускорителя твердения нами принят для исследований сульфат натрия (Na_2SO_4), как вариант добавки, имеющей минимальное количество ограничений к применению по указанному Пособию и разрешенной к использованию в преднапряженном железобетоне.

1.2.2. Теоретические представления об эффективности добавок: эффект «пептизации», повышения растворимости, образования дополнительных фаз, роль центров кристаллизации

Эффект «пептизации». Вследствие различных причин (наличие разноименных зарядов на поверхности частиц тонкоизмельченного цемента, разной дисперсности частиц, сорбции ими паров воды из воздуха, слеживания) размер условного среднего зерна цемента выше, чем это есть на самом деле, из-за объединения мелких частиц и их адсорбции на поверхности крупных зерен, с образованием агрегатов (флокул) (рис. 1.1). Заполняющий межзерновое пространство флокул цемента воздух препятствует (особенно на начальной стадии взаимодействия) включению в реакцию с водой значительной части реакционноспособной поверхности вяжущего, что снижает темп роста прочности цементного камня и бетона [22]. Самопроизвольная дезагрегация цементных флокул под воздействием воды развивается благодаря возникновению отталкивающих (расклинивающий эффект) усилий тонких пленок жидкости при смачивании поверхности контактирующих частиц вяжущего.

Присутствие в воде затворения ионов ряда химических веществ, являющихся ускорителями твердения бетона, а также молекул ПАВ пластификаторов значительно повышает усилие отталкивания одноименно заряженных пленок жидкости адсорбированной поверхностью зерен цемента, составляющих флокулу, что проявляется в нарастающей интенсивности развития процесса их распада и, как следствие, сопровождается вовлечением в реакцию с водой дополнительной поверхности вяжущего, способствует росту плотности и прочности цементного камня (бетона) [23–25].

Так, при контакте цемента с водой затворения, последняя вначале адсорбируется на внешней стороне цементной флоккулы, а затем устремляется вглубь ее под воздействием потенциала поверхности вяжущего. Проникая в зону соприкосновения частиц, составляющих флоккулу, «пленка» жидкости утоньшается, вплоть до образования монослоев на поверхности обеих контактирующих частиц. В результате ориентации поляризованных молекул воды силовым полем твердой фазы появляется эффект взаимного отталкивания этих слоев жидкости, исследованный и объясненный академиком П. А. Ребиндером [26, 27] и названный «эффектом Ребиндера», усилие которого направлено по нормали к поверхности твердой фазы и стремится разъединить контактирующие частицы вяжущего.

Введение в воду затворения бетона химических добавок-электролитов (CaCl_2 , Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др.), которые распадаются в водной среде на ионы, а также ПАВ ряда добавок-пластификаторов способствует повышению этого эффекта. Проникая с водой в зону соприкосновения частиц, ионы (молекулы) этих добавок значительно увеличивают усилие взаимного отталкивания пленок жидкости в устье трещин за счет собственных зарядов, что вызывает как ускоренное, так и в большем количестве распадение цементных флоккул (их «пептизацию») на составляющие зерна. В результате «вскрываются» дополнительные реакционноспособные поверхности вяжущего, которые смачиваются водой и вступают в реакции с ней, интенсивнее развиваются процессы гидратации, и в единице объема реагирующей системы «цемент – вода» возникает большее количество новообразований, чем в бетоне без добавки. Эти явления, а также вызываемое ими перераспределение воды, способствуют утоньшению сольватных оболочек, ускоренному заполнению их продуктами гидратации, и в результате формируется более однородная и плотная коагуляционная структура цементного теста (геля), а на этом фоне – и кристаллогидратная структура цементного камня. Повышается как темп роста прочности бетона, так и его плотность и прочность в проектном и более позднем возрасте [23, 24].

Эффект растворимости и образование новых (дополнительных) фаз. Весьма основательно в научно-технической литературе представлена гипотеза о механизме ускорения твердения цемента за счет

химических реакций в водной среде с веществом добавки, сопровождающихся образованием новых соединений [6, 7, 11–13, 28–36]. При этом возможно протекание как прямых реакций добавок с минералами портландцементного клинкера, так и с продуктами их гидратации. Например, известны представления об эффекте ускорения за счет взаимодействия вещества добавок с наиболее быстро формирующимися новообразованиями в виде гидрата окиси кальция и кристаллов гидросульфо-алюмината кальция [26, 37–41]. В бетоне без добавок их образование приводит к некоторой стабилизации реагирующей системы «цемент – вода» за счет формирования гелеобразной «пленки» у поверхности вяжущего. Введение электролитов, способных взаимодействовать с гидросульфоалюминатом, препятствует ее образованию и уплотнению, чем обеспечивает ускоренное протекание гидратационного процесса. Связывание же $\text{Ca}(\text{OH})_2$ веществом добавки понижает щелочность жидкости и катализирует процесс гидратации C_3S и C_2S цемента [42].

Наиболее детально развиты представления о химическом взаимодействии добавок – электролитов с гидратными новообразованиями кальция и алюмоферритов, в результате которого образуются вторичные и двойные соли, уплотняющие коагуляционную структуру цементного теста (геля), а в конечном итоге – цементного камня [6, 7, 11–13, 28, 35, 43–48].

При этом различают характер развития реакций, которые могут протекать как в виде реакций присоединения, так и в виде обменных.

Итоговым результатом развития процесса воздействия химической добавки на процесс гидратации цемента является рост плотности структуры и прочности цементного камня за счет кольматации пор (дефектов структуры) трудно растворимыми соединениями, а также образования в системе вместо первичных (низкопрочных) соединений – вторичных, двойных солей гидратов, характеризующихся значительно большей прочностью, что обеспечивает рост прочности бетона.

На начальной стадии взаимодействия цемента с водой добавки-ускорители твердения, образовавшие в ней истинные растворы, распадаются на составляющие ионы (например, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$). Обладая значительным энергетическим и, соответ-

ственно, адсорбционным потенциалом ионы вещества добавки способны энергично проникать с молекулами воды в адсорбционные слои жидкости, в зону ее контакта с поверхностью вяжущего. Вследствие значительно большего, чем у молекул воды, собственного «заряда» их присутствие в жидкой фазе приводит к росту сил, обеспечивающих отрыв элементарных частиц клинкерных минералов от «массива» цементного зерна и интенсифицирует процесс гидратации.

Повышение темпа растворения клинкерных минералов цемента в присутствии добавок будет способствовать ускоренному протеканию всех дальнейших процессов, приводящих к формированию коагуляционной структуры цементного теста (геля), т. е. к ускорению схватывания, формирования и упрочнения кристаллогидратной структуры, т. е. к ускорению твердения.

Изложенное не противоречит выводам Ратинова – Розенберг и других исследователей, что действие добавок-ускорителей схватывания и твердения бетона заключается в активизации процессов гидратации цемента, приводящих к ускоренному образованию гелей, интенсивному перераспределению воды затворения и вследствие этого вызывающих быстрое схватывание и последующее ускоренное упрочнение цементного камня.

Эффект добавок – готовых центров кристаллизации. Все больший интерес проявляется к механизму воздействия на гидратирующийся и твердеющий цемент «добавок-затравок», представляющих собой тонкодисперсную твердую фазу, являющуюся подложкой, инициирующей ускорение образования новых фаз в цементном геле, т. е. снижающих энергетический порог начала образования кристаллогидратов. В результате вокруг готовых (привнесенных в виде добавки) центров кристаллизации с меньшими потерями энергии в системе «цемент – вода» формируются микрокристаллы силикатов, что способствует ускоренному росту прочности бетона. Эффект применения данного типа добавок (например, микрокремнезема) основывается на том, что образование и формирование новых фаз из водного раствора является энергетически невыгодным (затратным) процессом [6, 7]. Его развитие может быть инициировано введением готовых «центров» кристаллизации, обладающих средствами по отношению к реагирующему с водой вяжущему веществу [6, 7,

49 и др.]. Кроме этого, активный (аморфный) SiO_2 способен вступать в реакцию с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием гидросиликатов кальция ($n\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$), уплотняя и упрочняя структуру цементного камня, и особенно, бетона [50]. Известно, что в тяжелом бетоне на заполнителях из плотных горных пород наибольшей пористостью характеризуется зона контакта цементного камня с поверхностью зерен заполнителя (так называемая «переходная зона») [51, 52 и др.]. Установлено, что в этой зоне в значительных количествах присутствует крупнокристаллический гидроксид кальция [53–56], образовавшийся в результате гидратации C_3S и C_2S (первоначально он появляется в виде тонкокристаллической модификации, переходя со временем в крупнокристаллическое состояние). В затвердевшем цементе гидроксид снижает устойчивость бетона, так как подвержен растворению пресными водами (коррозия 1-го вида). Кроме этого, при нагреве прочность цементного бетона снижается вследствие дегидратации извести. Ссылаясь на ряд авторов, наблюдавших серии кристаллических фаз в системе «кремнезем – известь – вода», В. Эйтель [50] подтверждает возможность образования моносилосиликатов типа $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Поэтому введение добавок, связывающих гидроксид кальция, способствует увеличению механической прочности и химической стойкости вяжущего, на чем и основано использование различных порошковых добавок с содержанием аморфного кремнезема, способного к реакции с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при нормальных условиях твердения. При этом чем выше степень дисперсности и больше удельная поверхность материала, тем более он будет эффективен. Таким образом, фактически использование высокодисперсного микрокремнезема основано на эффектах центров кристаллизации в реагирующей системе «цемент – вода» и способности связывать $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в более прочные соединения.

Для бетона (кроме эффекта роста плотности и прочности цементного камня) чрезвычайно важно «связывание» свободного поргеландита в гидросиликаты в зонах контакта цементного камня с заполнителями, что повышает силы их сцепления и отражается в росте плотности, непроницаемости и прочности материала.

1.2.3. О «механизме» действия ускорителей твердения как комплексном явлении

Основываясь на материале, изложенном в предыдущем разделе, «механизм» воздействия химических добавок-ускорителей твердения на процессы гидратации, схватывания и твердения цемента рационально, на наш взгляд, представить как взаимодополняющую совокупность, как комплекс физико-химических явлений [2–9, 18, 57–60], в результате которых возрастает темп и сокращается время перехода цементного теста из вязкопластичного в камневидное состояние, повышаются плотность и прочность цементного камня и бетона в целом. На наш взгляд, такой подход более продуктивен, чем воззрения авторов исследований, отражающих роль ускоряющих твердение цементного бетона химических добавок, в которых аргументация сводится к одному из проявлений из совокупности возможных воздействий, например: к эффекту «пептизации» («химического» диспергирования флокул цемента) [23, 24], или связыванию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с эффектом ускорения растворения C_3S и C_2S , или к реакции с алюминатами и ферритами с образованием сложных солей – соединений при повышении плотности, прочности и стойкости к воздействиям структуры цементного камня, а также других, отдельно взятых вариантов физико-химического воздействия вещества добавки-ускорителя на кинетику взаимодействия твердеющего цемента с водой (из цитировавшихся ранее источников).

На наш взгляд, более рациональны представления о влиянии добавок-ускорителей твердения бетона на портландцементе как о комплексном явлении (процессе), в котором сочетается и дополняет друг друга множество форм воздействия. При этом превалирующий эффект связан со свойствами химического вещества конкретной добавки, что по существу показано в работах В. Б. Ратинова в соавторстве с другими исследователями [6, 7, 11–13].

Исходя из такого подхода, общая схема действия добавок-ускорителей твердения может быть связана со временем развития реакций в системе «цемент – вода» в их присутствии в некоторой определенной последовательности, т. е. определенными стадиями. Представим этот процесс следующим образом.

Поскольку такие добавки являются электролитами, то в водной среде они образуют истинные растворы, распадаясь на составляющие ионы. На начальной стадии процесса взаимодействия цемента с водой ионы вещества добавки, обладающие значительным энергетическим потенциалом, способны проникать с молекулами воды в адсорбционные слои жидкости, непосредственно в зону ее контакта с поверхностью вяжущего. Вследствие значительно большего, чем у молекул воды собственного энергетического поля, присутствие в ней таких ионов приводит к росту сил, обеспечивающих проявление эффекта «пептизации» цементных флокул с «обводнением» дополнительно открывающихся реакционноспособных поверхностей вяжущего. Следствием являются перераспределение воды в реагирующей системе «цемент – вода», рост количества новообразований, плотности и прочности формирующейся структуры цементного камня (см. подраздел 1.2.2).

Одновременно ионы вещества добавки способствуют росту сил, обеспечивающих гидролиз и гидратацию клинкерных минералов с повышением интенсивности протекания этих процессов и соответствующим ускорением процесса «заполнения» сольватных оболочек продуктами распада цемента и гидратными новообразованиями.

Развитие указанных явлений создает необходимые условия для протекания в водной среде реакций взаимодействия между веществом добавки и продуктами гидролиза–гидратации цемента. В результате, в дополнение к ранее изложенному, имеет место явление частичного связывания веществом добавки продуктов гидратации цемента: гидроокиси кальция, гидроалюминатов и гидроферритов, что, с одной стороны, также ускоряет процессы гидролиза и гидратации цемента, а с другой, способствует интенсивному увеличению как количества новообразований в виде традиционных кристаллогидратных фаз клинкерных минералов, так и продуктов взаимодействия ряда из них с веществом добавки, образующихся в виде «двойных солей» [6, 7].

Рационально предположить, что стадийность развития во времени указанных вариантов влияния вещества химической добавки на реакции цемента с водой весьма условна. Учитывая спонтанность процессов гидролиза–гидратации цемента, очевидна возможность

одновременного проявления всех отмеченных аспектов взаимодействия добавки на их развитие с течением времени.

При этом следует ожидать, что эффективность явлений «пептизации» цементных флокул и повышения растворимости клинкерных минералов в наибольшей мере будут иметь место и проявлять большой вклад в общий эффект от применения ускорителей твердения в начальный период твердения цемента (бетона), так как они «подготавливают» условия для развития реакций с образованием новых фаз.

С позиции повышения эффективности добавок, ускоряющих твердение цементного бетона, целесообразно дополнение эффекта «второй» стадии их воздействия на твердеющий цемент, то есть воздействия, которое проявляется за счет дополнительно образующихся соединений от реакций продуктов гидролиза–гидратации цемента и вещества добавки, повышающих интенсивность и инициирующее дополнительное формирование кристаллогидратных фаз.

В таком качестве могут использоваться (в дополнение к ускорителю твердения) добавки уплотняющей структуру бетона группы, проявляющие эффект за счет образования увеличивающихся в объеме продуктов взаимодействия с гидратированными фазами цемента. В частности, одна из наиболее распространенных, эффективных и безопасных в применении (с позиции коррозии стальной арматуры, а также металла форм и технологического оборудования) добавка сульфата алюминия – $Al_2(SO_4)_3$. Известна ее эффективность как уплотняющей структуру бетона добавки, но отсутствуют данные исследований о возможности ее применения совместно с ускорителем твердения, например, с сульфатом натрия (Na_2SO_4). Можно предположить, что эти вещества будут дополнять друг друга проявляемыми ими эффектами, а их сочетание (за счет эффекта ускорения и роста плотности структуры цементного камня) обеспечит более высокую эффективность такой комплексной добавки, что также выразится как в повышении темпа твердения – роста прочности бетона и ее абсолютного уровня.

С этой же целью, а в итоге, с результатом снижения энергетических затрат на ускорение твердения бетонных и железобетонных изделий (конструкций) целесообразны исследования эффективно-

сти введения в этот комплекс добавок-затравок, или «центров кристаллизации» [6, 7], в частности, добавки микрокремнезема, особенно для получения высокопрочного ($f_{cm,28} \geq 100$ МПа) бетона.

Как известно [51–56] и уже отмечалось, прочность зоны контакта (переходной зоны) между цементным камнем и заполнителем меньше прочности самого цементного камня. Зона контакта характеризуется большей пористостью, образующейся вследствие большего количества свободной воды около зерен заполнителя и меньшей плотностью упаковки частиц цемента у его поверхности. В этом пространстве скапливается большее количество портландита и формируются крупные кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ориентированные перпендикулярно поверхности заполнителя или арматуры. Кристаллы портландита обладают меньшей прочностью, чем гидратированные силикаты кальция CSH , и с учетом большей пористости, контактная переходная зона является слабым местом в тяжелом бетоне.

Добавка в бетон аморфного кремнезема будет способствовать уплотнению структуры контактной переходной зоны за счет реакции с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В результате снизится ее пористость, возрастет качество (силы) сцепления цементного камня с заполнителем и арматурой в железобетоне.

Одновременно тонкодисперсные частицы микрокремнезема могут служить «центрами кристаллизации», вокруг которых с меньшими затратами энергии, а значит, и в более высоком темпе формируются кристаллогидратные новообразования – продукты взаимодействия клинкерных минералов цемента с водой. Являясь своеобразной «подложкой», мельчайшие частицы микрокремнезема катализируют процесс формирования кристаллогидратной структуры в твердеющем цементном камне, что отражается в росте темпа набора прочности бетоном.

Кроме изложенного, нельзя исключать развитие реакции между аморфным SiO_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не только по ранее приведенной схеме, относящейся к уплотнению и упрочнению контактной переходной зоны между цементным камнем и заполнителем, но (и даже в первую очередь) следует учитывать ее развитие по ходу гидролизно-гидратационного взаимодействия цемента с водой. Очевидно, что появление с первых минут этого взаимодействия в жидкости щелочи вызовет развитие ее реакции с кремнеземом и частичное

связывание в нерастворимые соединения, что, в свою очередь, будет способствовать повышению скорости гидролиза и гидратации трех- и двухкальциевого силиката клинкерной части цемента.

Особую значимость в качестве добавок – готовых центров кристаллизации, может иметь использование *ультрадисперсного микрокремнезема*, который получают по технологии, отличающейся от технологии получения традиционного микрокремнезема [61]. Последний представляет собой побочный продукт металлургического производства при выплавке ферросилиция и его сплавов, образующийся в результате восстановления углеродом кварца высокой чистоты в электропечах. В процессе выплавки кремниевых сплавов некоторая часть монооксида кремния SiO переходит в газообразное состояние и, подвергаясь окислению и конденсации, образует чрезвычайно мелкий продукт в виде шарообразных частиц с высоким содержанием аморфного кремнезема с удельной поверхностью порядка 3–6 м²/г (по прибору типа «ПСХ»).

Ультрадисперсный (коллоидный) аморфный микрокремнезем, полученный по иной технологии (при специальной обработке жидкостекольной массы путем гидрохимического синтеза), характеризуется наноразмерами отдельных частиц, т. е. более высокой дисперсностью, чем традиционный микрокремнезем. Его удельная поверхность может достигать $S_{уд} \sim 300$ м²/г, то есть гораздо выше значений $S_{уд}$ традиционного микрокремнезема [61], и, можно ожидать, проявит в цементном бетоне еще большую эффективность, чем традиционно используемый микрокремнезем, особенно если применить его в сочетании с ускоряющей твердение и уплотняющей структуру бетона комплексной добавкой. Здесь необходимо отметить, что такого подхода в анализировавшихся научно-технических источниках не было, как и соответствующих ему исследований.

Преследуя цель получения максимального эффекта в обеспечении не только высокого темпа роста прочности бетона под влиянием планируемой к разработке добавки, но и ее уровня к проектному (28 суток) и более позднему возрасту, очевидна целесообразность введения в комплексную добавку современного высокоэффективного пластификатора. Его наличие в добавке позволит, с одной стороны, снизить начальное водосодержание при сохранении требуемой

формуемости бетонной смеси и, можно предположить, будет способствовать стабилизации водной суспензии при введении комплексной добавки в бетон и равномерному распределению ультрадисперсного микрокремнезема в объеме приготавливаемой смеси. С другой стороны, необходимо учитывать, что микрокремнезем (даже ультрадисперсный) нерастворим в воде и молекулы ПАВ пластификатора могут оказать положительное воздействие на его диспергацию до «элементарных» частиц и, как следствие, на однородность (гомогенность) их водной суспензии и ее седиментационную устойчивость во времени.

1.3. Полифункциональные комплексные добавки для конструкционного бетона

В современной технологии бетона, наряду с ее совершенствованием применительно к задачам снижения энерго- и материалоемкости конструкционного бетона общестроительного назначения, все большую значимость приобретают разработки, направленные на получение бетона высокопрочного, особо плотного, повышенной долговечности. Решая эти задачи, в состав бетона вводят дополнительные компоненты: высокоэффективные пластифицирующие добавки, микрокремнезем в активной (аморфной) форме, тонкодисперсные структурирующие ингредиенты (каменную муку) и другие химические и минеральные добавки для регулирования реологических свойств бетонных смесей во времени, усадочных явлений и других свойств твердеющего и затвердевшего бетона [62–71 и др.]. Естественно, что введение в состав бетона множества компонентов (как твердофазных, так и в виде суспензий и жидкостей) существенно усложняет технологию его приготовления. В случаях необходимости применения бетона с уникальными свойствами такое усложнение оправдано, однако оно нерационально в традиционном строительстве с использованием конструкционного бетона, включая и высокопрочный (прочностью ≥ 100 МПа) бетон.

С целью повышения качественных характеристик конструкционного бетона, придания ему требуемых формовочных, физико-механических и эксплуатационных свойств все шире используются полифункциональные комплексные добавки. Наибольшее распро-

странение и значимость по объемам применения в строительном производстве в Российской Федерации, Беларуси и странах СНГ получила серия модификаторов бетона – МБ. Предложенная в конце девяностых годов XX века (1996–1998 гг.) в варианте модификатора для бетона МБ-01 [72] и включающая в состав суперпластификатор С-3 и микрокремнезем эта добавка затем разработчиками неоднократно модернизировалась [73–77]. Современные добавки этой серии: МБ 10-01; МБ 10-30С; МБ 10-50С; МБ 10-100С и другие – характеризуются наличием в составе, кроме суперпластификатора и микрокремнезема, дополнительных ингредиентов. В частности, золуноса как заменителя микрокремнезема с целью снижения стоимости добавки (индекс С), а также дополнительных веществ, регулирующих сроки схватывания (сохранение формуемости), усадочные явления и темп роста прочности бетона.

Вещество этих добавок представляет собой гранулят (размер гранул до 100 мкм) с насыпной плотностью 750–800 кг/м³. Технология его получения обеспечивает условие, при котором частицы твердой фазы (микрокремнезема и золы-уноса) покрыты затвердевшей «пленкой» из суперпластификатора и регулятора твердения. По рекомендациям разработчиков (В. Г. Батраков, С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд и др.) эти добавки вводят в бетон в рекомендуемом количестве от 8 % до 15 % (в отдельных случаях и более) от массы цемента по сухому веществу. Это означает, что (как и в случае использования монодобавки в виде традиционного микрокремнезема) бетоносмесительные установки (узлы) необходимо дооснащать либо трактами подачи – дозирования сухого порошкообразного вещества добавки, либо установками приготовления ее водной суспензии, работающими «на проход». То есть, при приготовлении суспензии непосредственно перед введением в бетон, так как суспензии микрокремнезема храниться не могут из-за седиментации его частиц в состоянии покоя жидкости.

Учитывая эффективность в бетоне добавок этой группы, они находят применение в строительном производстве, несмотря на усложнение технологии и достаточно высокую стоимость. Вместе с тем объемы их применения ограничены в связи с ранее изложенными причинами, а также с тем обстоятельством, что для проявления в полной мере эффективности микрокремнезема (а тем более, если он

«разбавлен», например, золой-уноса) его вводят в бетон в дозировке $\geq 10\%$ от массы цемента. Это означает, что для его введения в состав приготавливаемой бетонной смеси (в сухом (порошкообразном) виде или водной суспензии, как моновещества, так и в виде комплексной добавки) необходимо дополнительное оборудование бетоносмесительных установок соответствующими механизмами.

В этой связи возникла необходимость поиска более эффективно, чем традиционный микрокремнезем, материала, содержащего активный (аморфный) SiO_2 , с целью снижения дозировки в бетон при сохранении уровня влияния на процессы гидратации цемента, твердения и структурообразования цементного камня и бетона. Анализ литературных источников показал, что, наряду с традиционным микрокремнеземом – побочным продуктом производства феррокремниевых сплавов, современная химическая промышленность выпускает ультрадисперсные виды кремнезема в порошкообразном, золеобразном и гелеобразном состоянии [61]. Однако оценка их эффективности только декларируется как возможность, базирующаяся на единичных исследованиях влияния «нанодисперсного кремнезема» на свойства цемента и цементного камня [78, 79]. Информация об исследованиях применительно к конструкционному цементному бетону практически отсутствует. Вместе с тем степень их дисперсности (удельная поверхность, $S_{уд} \leq 350 \text{ м}^2/\text{г}$) на два порядка выше, чем у традиционного микрокремнезема ($S_{уд} \geq 3,0 \text{ м}^2/\text{г}$), и, можно ожидать, соответственно более высокой окажется их эффективность в бетоне. В этой связи одной из задач исследований является оценка эффективности ультрадисперсного микрокремнезема в цементном бетоне, в частности, с позиции как замены им традиционного микрокремнезема, так и упрощения технологии приготовления бетона, так как «золь-гелевое» состояние разновидностей нанодисперсного кремнезема [79] предполагает возможность получать седиментационно устойчивые его суспензии в водной среде, следовательно, в отличие от традиционного микрокремнезема, появляется возможность вводить его с водой затворения, упрощая процесс приготовления бетона.

В ряд рассмотренных ранее добавок марки МБ (с индексацией С) в состав введена зола-уноса. Наряду с отмечавшейся целью замещения более дорогого микрокремнезема, введение этих зол, содер-

жащих в своем составе СаО в количестве ≥ 2 % массы золы, одновременно обеспечивает в добавке роль расширяющегося компонента. Детально этот эффект ряда зол (базирующийся на увеличении объема содержащейся в них гасящейся извести) исследован в работах П. И. Юхневского [80, 81]. Введение в состав добавок марки МБ этого компонента позволяет предотвратить усадочные явления и повысить плотность, непроницаемость и другие физико-механические свойства бетона [82–86], что, безусловно, является их положительным качеством. Однако при этом не устраняются отмеченные ранее недостатки, связанные с тем, что в состав этих добавок входят твердофазные нерастворимые в воде вещества, вводимые в больших количествах, чем усложняют процесс приготовления бетона с ними.

В этой связи в наших исследованиях предполагается решить задачу по снижению усадочных явлений в твердеющем цементном бетоне за счет использования комплекса химических добавок, растворимых в воде и состоящих из укоряющего и уплотняющего его структуру компонентов. Учитывая, что равномерному распределению вещества ультрадисперсного кремнезема в объеме приготавливаемой бетонной смеси способствуют молекулы ПАВ пластифицирующих добавок [63, 64], возникает необходимость исследований многофункциональной и многокомпонентной комплексной добавки. В целом, в ее состав могут входить пластифицирующие компоненты (добавки I группы по пластифицирующему эффекту) [20], ультрадисперсный микрокремнезем, а также ускоряющий и уплотняющий структуру цементного камня и бетона компоненты. Можно предположить, что сочетание высококачественного пластификатора и ультрадисперсного кремнезема будет достаточным для получения бетона прочностью $f_{cm,28} \leq 100$ МПа из малоподвижных смесей. Получение бетона прочностью более 100 МПа из литых бетонных смесей (на принципах самоуплотняющегося бетона), который бы в высоком темпе набирал прочность в начальные сроки твердения, потребует введения в комплексную добавку ускоряюще-уплотняющего компонента, обеспечивающего этот эффект.

Исходя из изложенного, одной из задач планируемых исследований является определение рационального соотношения компонентов, которое позволит получить высокоэффективную многофунк-

циональную комплексную добавку для высокопрочного, особо плотного цементного бетона, а также повысить качество «рядового» по уровню прочности конструкционного бетона и снизить энергетические затраты при изготовлении изделий с его использованием.

Обобщая изложенное были сформулированы задачи и определены направления исследований, результаты которых отражены в настоящей монографии и целью которых являлась разработка комплексной полифункциональной добавки, характеризующейся пластифицирующе-ускоряющим твердение бетона действием и разработка энергосберегающей технологии бетона с ее применением.

В исследованиях по достижению поставленной цели решены и отражены в монографии задачи по следующим направлениям:

- разработан состав ускоряющего твердение и уплотняющего структуру компонента комплексной полифункциональной добавки в бетон, экспериментально установлено рациональное соотношение его составляющих по критериям темпа роста и уровня прочности цементного камня (бетона);

- разработан состав полифункциональной пластифицирующе-ускоряющей добавки в бетон, содержащей ускоряюще-уплотняющий компонент, ультрадисперсный микрокремнезем (УДМК) и пластификатор, экспериментально установлено их рациональное соотношение по критериям темпа роста и уровня прочности цементного камня (бетона);

- с использованием методов рентгенофазового и термического анализов в сочетании с оценкой количества химически связываемой цементом воды и степени его гидратации исследован и обоснован механизм действия ускоряюще-уплотняющего компонента и полифункциональной добавки в комплексе на процесс твердения цемента и выявлены изменения в морфологии продуктов его гидратации;

- экспериментально выявлено влияние комплексной полифункциональной пластифицирующе-ускоряющей добавки на кинетику твердения и физико-технические свойства конструкционного тяжелого бетона, определена ее оптимальная дозировка и разработан технологический регламент на применение в бетоне;

- оценено влияние разработанной добавки на изменения уровня прочности и сохранности стальной арматуры в бетоне с ней, уса-

дочные явления, проницаемость и эксплуатационные свойства бетона, обеспечивающие долговечность строительных конструкций;

- установлены рациональные режимы твердения бетона с добавкой, проведена производственная апробация результатов исследований в варианте энергосберегающей технологии бетона (железобетона) при изготовлении изделий с напрягаемой и ненапрягаемой арматурой.

Основной гипотезой, которая получила экспериментальное подтверждение в результате исследований, было представление о том, что применение многофункциональной, разноплановой по эффектам воздействия на процесс и продукты взаимодействия цемента с водой, формирование структуры цементного камня и бетона комплексной добавки обеспечит более высокий темп роста прочности бетона, чем отдельное использование видов добавок, входящих в ее состав, и создаст основу для разработки эффективной энергосберегающей технологии бетона с ее применением.

2. МЕТОДОЛОГИЯ, МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Общий методологический подход к исследованиям для достижения поставленной цели и решения соответствующих ей задач заключался в следующем.

На основе анализа, выполненного в 1-ом разделе, выделены наиболее приемлемые (включая фактор стоимости), эффективные (с позиции обеспечения ими ожидаемого результата по влиянию на качественные характеристики цементного бетона) и безопасные к применению в бетоне и железобетоне (в частности, по влиянию на коррозионное состояние стальной арматуры в железобетоне, а также токсичности) вещества из рекомендуемых [16] в качестве ускорителей твердения и уплотняющих структуру химических добавок.

По этим критериям для исследований были выбраны доступные, недорогие (являющиеся побочными продуктами химических производств г. Светлогорска и г. Гомеля Беларуси) вещества: сульфат натрия (CH ; (Na_2SO_4)) и сульфат алюминия (CA ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), соли серной кислоты.

С их использованием (как индивидуально, так и в разном количественном соотношении) экспериментально оценили ускорение кинетики темпа роста и повышение уровня прочности цементного камня, твердевшего в различных температурно-влажностных условиях. На этом основании установили оптимальное соотношение ускоряющего твердение и уплотняющего структуру компонентов комплексной добавки, получившее затем подтверждение путем оценки кинетики твердения (роста и уровня прочности) тяжелого конструкционного бетона.

Используя образцы цементного камня без химических добавок и с комплексной ускоряюще-уплотняющей добавкой¹ [87], произвели испытания проб с оценкой изменений в количестве химически связанной цементом воды, степени его гидратации, поведении при термическом разложении (термический анализ) и морфологических изменений в продуктах гидратации цемента под влиянием этой добавки (рентгенофазовый анализ) с целью обоснования механизма ее

¹ Получен патент Республики Беларусь № 21123 [87].

действия на твердеющий цемент, проявившегося в росте прочности и ускорении темпа твердения цементного камня.

На основании результатов экспериментов с цементным камнем, выявленного при этом рационального (по соотношению компонентов) состава комплексной добавки и ее оптимальной для цементного камня дозировки провели экспериментальную проверку ее эффективности на конструкционном тяжелом цементном бетоне. Были экспериментально подтверждены основные, ранее полученные на цементном камне, результаты повышения темпа роста и уровня прочности образцов тяжелого бетона, и откорректирован оптимум расхода добавки при ее использовании в бетоне для различных температурно-влажностных условий твердения.

На базе накопленного экспериментального материала осуществлены исследования с высокопрочным бетоном (прочность в проектном возрасте (28 суток) $f_{cm,28} \geq 100$ МПа) с целью замены традиционного микрокремнезема (МК), рекомендуемая дозировка которого для бетона такой прочности составляет ~ 10 % от массы цемента [65, 70, 71], на ультрадисперсный микрокремнезем (УДМК) с уменьшенной на порядок дозировкой. Получив экспериментальное подтверждение эффективности использования ультрадисперсного микрокремнезема взамен традиционного микрокремнезема, выполнили экспериментальный подбор рационального соотношения (по критерию роста прочности цементного камня и бетона) компонентов полифункциональной комплексной добавки, в состав которой входит гиперпластификатор (например, Стахемент 2000-М Ж 30), ультрадисперсный микрокремнезем и ранее приведенные – ускоряющий твердение и уплотняющий структуру бетона компоненты. Используя полученную полифункциональную добавку, определили ее оптимальную дозировку в бетон при различной консистенции бетонной смеси, оценили (с помощью рентгенофазового и термического анализа) ее влияние на морфологические изменения в продуктах гидратации цемента и его экзотермию, а также на изменение уровня щелочности жидкости пор цементного камня (рН-фактора), то есть на возможное влияние этой добавки на коррозионное состояние стальной арматуры в бетоне.

Экспериментальная оценка эффективности полифункциональной добавки в высокопрочном и «рядовом» конструкционном тяжелом

бетоне (как с позиции ускорения твердения (и соответствующего снижения производственных энергетических затрат на этот процесс), так и с позиции повышения физико-механических и эксплуатационных характеристик и свойств бетона с ее применением) создала необходимые условия для успешной производственной апробации результатов исследований.

2.1. Исследования свойств цементного камня

2.1.1. Кинетика твердения и прочность цементного камня

Кинетику твердения цементного камня (по изменению прочности на сжатие с течением времени) исследовали на образцах-кубах, размерами 20 x 20 x 20 мм, которые изготавливали в многоместных (по 18 образцов) формах по методу ЦНИИПС-2 [88].

Изготовление образцов по методу ЦНИИПС-2 производили в следующей последовательности: готовили цементное тесто нормальной густоты по ГОСТ 310.1-4-81 [89] (СТБ EN 196-3-2011 [90]), которое укладывали в разъемную металлическую форму для одновременного изготовления 18 образцов-кубов с ребром 20 мм. Уложенное в форму тесто уплотняли штыкованием десятью нажимами проволочного стержня \varnothing 4 мм (каждая ячейка спирально от краев к центру), после чего форму 25 раз встряхивали на встряхивающем столике [89] в течение 25 секунд; поверхность цементного теста заглаживали и формы закрывали металлическими крышками на болтах.

Условия твердения образцов цементного камня после распалубки (нормально-влажностные; водные; с термообработкой или в варианте нагрева до заданной температуры с последующим остыванием в тепловом устройстве) приведены в описании конкретных экспериментов и характеризовались следующими температурно-влажностными режимами.

Нормально-влажностные условия (НВУ) – относительная влажность воздушной среды $\varphi \geq 90$ %, температура $t = (20 \pm 2)$ °С.

Водные условия – в емкости на металлической решетке при температуре воды $t_{\text{в}} \sim 15\text{--}18$ °С, под слоем не менее 50 мм и слоем воды между образцами не менее 20 мм.

Термообработка – пропаривание в формах в пропарочном бачке по режиму: предварительная выдержка – 2 ч ($t \sim 15\text{--}18\text{ }^\circ\text{C}$), подъем температуры до $t \sim 80\text{--}5\text{ }^\circ\text{C}$ – 3 ч; изотермический прогрев при $t \sim 80\text{--}85\text{ }^\circ\text{C}$ – 6 ч; остывание в бачке – 9–10 ч до момента распалубки. Первые испытания через 2–3 ч после распалубки при хранении образцов на воздухе в помещении лаборатории при $t = (20 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$, то есть в возрасте 24 ч от момента изготовления. Условия последующего хранения образцов указаны в описании конкретных экспериментов.

Нагрев до заданной температуры – имитация режима твердения по малоэнергоёмкой технологии изготовления бетонных и железобетонных изделий – осуществлялся по режиму: предварительная выдержка – 2 ч ($t \sim 15\text{--}18\text{ }^\circ\text{C}$); подъем температуры до $30\text{ }^\circ\text{C}$; $40\text{ }^\circ\text{C}$ и $50\text{ }^\circ\text{C}$ за, соответственно, 1, 2 и 3 часа и последующее остывание в пропарочном бачке по вариантам: без его утепления и с помещением в теплоизолирующий (пенополистирольный) кожух (метод термоса) в течение 15–19 часов, с распалубкой образцов через 22 ч после изготовления образцов; условия последующего их хранения указаны в описании соответствующих экспериментов.

Перед испытанием образцы измеряли в трех направлениях с точностью до 0,1 мм и взвешивали с точностью до 0,01 г.

Определение прочности на сжатие образцов осуществляли на прессе ПСУ-10 с диапазоном усилия до 10 т, со скоростью нагружения 0,2–0,3 МПа ($2\text{--}3\text{ кгс/см}^2$) в секунду. Каждое единичное испытание включало серию из 6–12 образцов.

2.1.2. Структурно-морфологические изменения в цементном камне

Структурно-морфологические исследования проб затвердевшего цементного камня включали оценку количества химически связанной цементом воды и степени его гидратации, а также оценку возможных изменений в морфологии продуктов гидратации цемента под влиянием химических добавок методами рентгенофазового и детермического анализа проб.

Количество химически связанной цементом воды и степень его гидратации. Одна из важнейших характеристик твердеющего цементного камня и бетона – степень гидратации цемента, представ-

ляющая собой отношение массы цемента, вступившего в химические процессы, к массе исходного вяжущего. Ее определяют, применяя разнообразные методы: химический, микроскопический, рентгеноструктурный, дифференциально-термический анализ и более доступный метод прокаливания проб. В экспериментах был применен последний из перечисленных методов для оценки степени гидратации по количеству химически связанной воды (w_{xc}) с использованием прокаливания проб в муфельной печи при последующем взвешивании ($m_{прок}$) предварительно измельченной (просеяна через сито с размером ячеек 80 мкм) и высушенной при 105 °С до постоянной массы навески порошка цементного камня (m_{105}). Количество химически связанной цементом воды определялось по формуле

$$w_{xc} = [(m_{105} - m_{прок}) / m_{прок}] \cdot 100, \% \quad (2.1)$$

Температура, при которой традиционно прокаливают пробы цементного камня, по различным данным составляет от 600 °С до 900 °С; в наших опытах была принята температура прокаливания 700 °С при времени прокаливания 4 часа.

Степень гидратации вяжущего определяли по количеству химически связанной воды из зависимости

$$\alpha = (w_{xc} / w_0) \cdot 100, \% \quad (2.2)$$

где w_0 – количество воды, которое связывается при полной гидратации вяжущего, принятое равным 22,7 % или приблизительно 23 % от массы вяжущего [9].

Рентгенофазовый анализ (РФА) – метод исследования атомно-молекулярного строения кристаллических веществ, основанный на изучении возникающей дифракции при взаимодействии с образцом рентгеновского излучения с длиной волны около 0,1 нм.

Целью рентгенофазового анализа является идентификация вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний (d) и относительным интенсивностям (I) соответствующих линий на рентгенограмме. Для этого, согласно закону Брегга-Вульфа, необходимо определение углов отражения θ . Запись дифрактограмм проводилась на рентгеновских дифрактометрах: ДРОН – 7 при $\text{Cu } \alpha$ -

излучении, напряжение на трубке 30 кV, ток 15 мА, – а также на D8 Advance Bruker AXS (Германия). После получения рентгенограммы проводится расшифровка. Совместное рассмотрение с микроструктурным и химическим анализом позволяют с достаточной точностью определить минеральный состав образцов.

Дифференциальный термический анализ проб (ДТА) заключается в том, что в ходе длительного нагревания анализируемого материала измеряют его энтальпию (теплосодержание). Для этого по мере нагревания температуру образца сравнивают с температурой эталона – вещества, температура которого практически совпадает с температурой печного пространства.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), при которой измеряется разность тепловых потоков между образцом и эталоном.

Исследования термического воздействия на пробы материала осуществляли с помощью приборов: дериватографа (Дериватограф Q-1500Д) и термогравиметрического анализатора TGA/DSC1-1/1600 HF (METTLER TOLEDO). Данные приборы позволяют путем прокаливании пробы в диапазоне температур от 0 °С до 1000 °С получить информацию об изменении ее веса в процессе испытаний.

Кроме этого, под воздействием постоянно возрастающей температуры начинает проявляться сущность химического строения испытуемого вещества в виде химических реакций и физических превращений, происходящих под влиянием тепла в 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 методами ДТА и ДСК в виде соответствующего графика на термограмме. Сопоставление графиков ДТА и ДСК проб измельченного затвердевшего цементного камня, полученного на «чистом» цементе, с графиками проб, содержащих вещество исследуемых добавок, позволяет оценить возможные изменения в сравниваемых графиках, а при их наличии установить

причинно-следственную связь этих изменений под влиянием добавки. Отсутствие таких изменений свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия вещества добавок с продуктами гидратации цемента в процессе его взаимодействия с водой затворения при последующем твердении.

2.2. Исследования свойств (характеристик) бетона

2.2.1. Кинетика твердения и прочность бетона

Кинетику твердения (рост прочности) бетона оценивали в сравнительном варианте (бетон без добавок и бетон с разрабатываемыми добавками) на образцах, размерами 100 x 100 x 100 мм («рядовой» тяжелый мелкозернистый и с крупным заполнителем конструкционный бетон); 70 x 70 x 70 мм (для высокопрочного бетона, прочностью в проектном возрасте $f_{cm,28} \geq 100$ МПа), а также на образцах-балочках, размерами 40 x 40 x 160 мм (из мелкозернистого бетона), в возрасте 24 ч (1 сутки); 3; 7; 28 и 90 суток нормально-влажного твердения по ГОСТ 10180-2012 [91].

Во всех случаях образцы бетона изготавливали на материалах, характеристики которых приведены в разделе 2.3, с укладкой и уплотнением бетона вибрированием на стандартной лабораторной виброплощадке с амплитудой колебаний $A \sim 0,5$ мм и частотой $f \sim 50$ Гц, при времени вибрирования в соответствии с положениями ГОСТ 10180-2012 [91]. Исключение составляли образцы бетона из литой (осадка конуса ОК $\sim 22-24$ см, марка П5) бетонной смеси, которые формовали штыкованием, с последующим постукиванием форм о жесткое бетонное основание.

Результаты испытаний образцов-кубов «рядового» бетона с ребром 100 мм приведены с учетом поправочного масштабного коэффициента 0,95.

Внутрисерийный коэффициент вариации прочности по ГОСТ 18105-2010 [92] в возрасте до 7 суток включительно не превышал 10 %; в проектном 28-суточном возрасте был ≤ 8 %.

Результаты испытаний высокопрочного бетона ($f_{cm,28} \geq 100$ МПа) получены на образцах-кубах с ребром 70 мм без учета поправочного масштабного коэффициента. То есть он принят равным $K_m = 1$ на

основании данных источников [93, 94] и подтвержденных нашими исследованиями на образцах-кубах указанных размеров и с ребром 100 мм, при прочих равных условиях.

Внутрисерийный коэффициент вариации прочности образцов высокопрочного бетона к проектному (28 суток) возрасту не превышал 5 %.

2.2.2. Физико-технические свойства бетона

Водопоглощение бетона по массе определяли по ГОСТ 12730.3-78 [95] на образцах-кубах с ребром 100 и 70 мм (для высокопрочного бетона).

Водонепроницаемость бетона определяли ускоренным методом по его воздухопроницаемости по ГОСТ 12730.5-84 [96] на образцах-кубах с ребром 150 мм.

Морозостойкость бетона определяли ускоренным методом по СТБ 1550-2012 [97] на образцах-кубах с ребром 100 мм.

Коррозионное состояние стальной арматуры в бетоне с разрабатываемыми добавками оценивали по направлению 1 СТБ 1168-99 [98].

Защитные свойства бетона с разрабатываемыми добавками по отношению к стальной арматуре оценивали по направлению 2 СТБ 1168-99 [98].

2.3. Материалы для исследований

Вяжущее – портландцемент ОАО «Белорусский цементный завод»; ОАО «Красносельскстройматериалы»; ОАО «Кричевцементношифер» марок ПЦ 500-Д0 (СЕМ I 42,5 R), ПЦ 500-Д20, ПЦ 400-Д20 (32,5N), ШПЦ 400, с характеристиками, приведенными в табл. 2.1, соответствующими требованиям ГОСТ 30515-2013 [99] и СТБ EN 197-1-2015 [100].

Таблица 2.1

Физико-технические характеристики цемента

Завод-изготовитель	Марка (класс) цемента	Группа эффективности при пропаривании	Минералогический состав клинкера, %				$K_{шт}$	Сроки схватывания, ч, мин	
			C_3S	C_3A	C_2S	C_4AF		Начало	конец
Красносельск-стройматериалы	ПЦ 500-ДО (42,5R)	I	58,4	5,6	18,9	13,0	0,26	2 ¹⁰	3 ¹⁵
Кричев-цементно-ношифер	ПЦ 500-Д20 (42,5N)	II	54,0	5,0	21,0	16,0	0,28	2 ⁵⁰	4 ¹⁵
	ПЦ 400-Д20 (32,5N)	II	51,0	4,5	26,0	15,0	0,28	3 ³⁰	5 ¹⁰
Белорусский цементный завод	ШПЦ 400	II	60,5	7,6	16,6	11,4	0,28	3 ³⁵	4 ⁴⁰

Крупный заполнитель для бетона – щебень гранитный (Микашевичи) фракций 5–10 мм и 5–20 мм, прочностью (по дробимости) ≥ 110 МПа, насыпной плотностью $\rho_0 \sim 1380$ кг/м³ и 2410 кг/м³, плотностью зерен $\rho_3^0 \sim 2700$ кг/м³, соответствующий требованиям ГОСТ 8267-93 [101].

Крупный заполнитель для бетона – щебень кубовидный фракций 2–4 мм, 4–6 мм, прочностью (по дробимости) ≥ 110 МПа, насыпной плотностью $\rho_0 \sim 1400$ –1420 кг/м³, плотностью зерен $\rho_3^0 \sim 2700$ кг/м³, соответствующий требованиям СТБ 1311-2002 [102].

Мелкий заполнитель – природный (мытый) песок, с модулем крупности $M_k \sim 2,6$ –2,8, насыпной плотностью $\rho_0 = 1550$ кг/м³; плотностью зерен $\rho_3^0 \sim 2650$ кг/м³, зерновым составом по табл. 2.2, соответствующим требованиям ГОСТ 8736-93 [103].

Таблица 2.2

Зерновой состав песка

Остатки на ситах, %	Размеры отверстий сит, мм					
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	< 0,16
Частный	5,5	19,5	17	45	12	1
Полный	5,5	25	42	87	99	-

Вода для затворения и последующего твердения бетона, удовлетворяющая требованиям СТБ 1114-98 [104] и ГОСТ 23732-2011 [105].

Сульфат натрия (Na_2SO_4 ; СН) кристаллизационный, по ГОСТ 21458-75 [106] (производители – Могилевский и Светлогорский химические комбинаты).

Растворимость сульфата натрия (Na_2SO_4) непосредственно связана с температурой воды, а сохранение концентрации раствора – с его температурой. По справочным данным [107, 108], подтвержденным как экспериментально, так и практикой применения растворов Na_2SO_4 повышенной концентрации, эта зависимость отражается графиком рис. 2.1. Из него следует, что растворимость сульфата натрия зависит от температуры воды. Повышение ее до 30 °С–40 °С обеспечивает растворение СН до 40–48 %-ной концентрации. Однако при последующем снижении температуры раствор становится перенасыщенным по отношению к СН и добавка выпадает в осадок с образованием плотной и прочной льдообразной фазы, которую следует растворять свежей порцией, подогретой до 30–45 °С воды при одновременном механическом воздействии, обеспечивающем интенсивную циркуляцию жидкости в емкости.

Сульфат алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; СА) по ГОСТ 12966-85 [109] – твердое, белое, кристаллическое вещество, без запаха. Плотность – 2,71 г/см³; раздавливается при достаточно слабом механическом усилии, хрупкий, непластичный материал. При прокаливании распадается на Al_2O_3 и SO_3 , разлагается при температуре 770 °С; имеет низкую теплопроводность. В воде растворяется хорошо [107, 108]

вне зависимости от температуры (рис. 2.2). Гигроскопичен, что предполагает хранение в герметичной таре (упаковке).

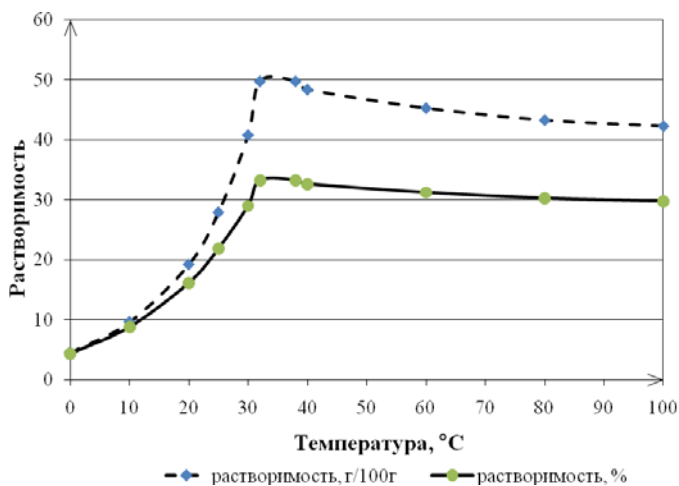


Рис. 2.1. Растворимость сульфата натрия в воде в зависимости от температуры

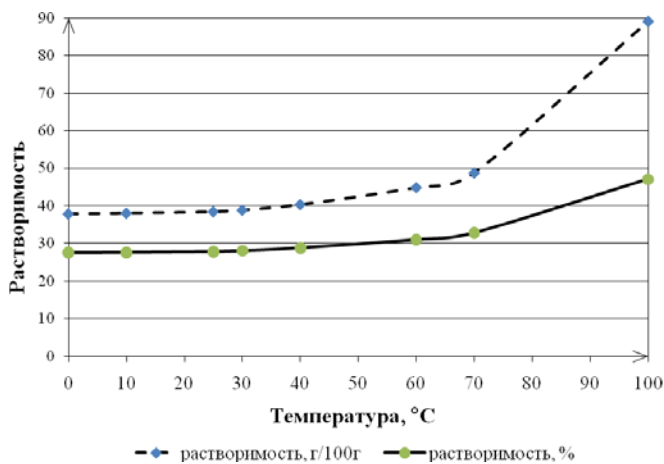


Рис. 2.2. Растворимость сульфата алюминия в воде в зависимости от температуры

Добавка-гиперпластификатор Стахемент 2000-М Ж 30 – это пластифицирующая добавка для бетонных смесей и растворов отечественного производства. По эффективности пластифицирующего действия относится к пластифицирующим добавкам I группы согласно СТБ 1112-98 [20]. Сертификат соответствия требованиям СТБ 1112-98 «Добавки для бетонов» № ВУ /112 03.1.3 ГА 1764. Добавка выпускается по ТУ ВУ 800013176.004-2011.

Требования к добавке и значения плотности растворов Стахемент 2000-М Ж 30 в зависимости от концентрации при температуре 20 °С приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Требования к добавке Стахемент 2000-М Ж 30

Наименование показателя	Норма
1. Внешний вид	Непрозрачная жидкость темно-коричневого цвета
2. Массовая доля сухих веществ, %, не менее	35,0 ± 0,5
3. Плотность при 20 °С, кг/м ³	1170 ± 30
4. Водородный показатель (значение pH) раствора (концентрация п. 2 данной таблицы)	8 ± 1,5
5. Содержание хлор-ионов, %	< 0,1

Добавка-гиперпластификатор Полипласт ПК (ТУ 20.59.59-109-58042865-2017) – поликарбоксилатный суперпластификатор, в виде порошка, относится к пластифицирующим добавкам I группы согласно СТБ 1112-98 [20].

Требования к добавке и значения плотности растворов Полипласт ПК в зависимости от концентрации при температуре 20 °С приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Требования к добавке Полипласт ПК

Наименование показателя	Норма
1. Внешний вид	Порошок светло-коричневого цвета
2. Массовая доля воды, %, не более	8
3. Водородный показатель (значение pH) водного раствора	$6 \pm 1,0$
4. Содержание хлор-ионов, %	$< 0,1$
5. Насыпная плотность, кг/м ³ , не менее	300

Добавка-гиперпластификатор Реламикс ПК (ТУ ВУ 190679156.002-2013) – поликарбоксилатный суперпластификатор, относится к пластифицирующим добавкам I группы согласно СТБ 1112-98 [20].

Требования к добавке и значения плотности растворов Реламикс ПК в зависимости от концентрации при температуре 20 °С приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Требования к добавке Реламикс ПК

Наименование показателя	Норма
1. Внешний вид	Непрозрачная жидкость светло-коричневого цвета
2. Массовая доля сухих веществ, % не менее	$30,0 \pm 0,5$
3. Плотность при 20 °С, кг/м ³	≥ 1090
4. Водородный показатель (значение pH) раствора (концентрация п. 2 данной таблицы)	$6 \pm 1,0$
5. Содержание хлор-ионов, %	$< 0,1$

Добавка-гиперпластификатор Sika ViscoCrete 5-600 SK (ТУ 2493-009-13613997-2011) на основе поликарбоксилатных эфиров относится к пластифицирующим добавкам I группы согласно СТБ 1112-98 [20].

Требования к добавке и значения плотности растворов Sika ViscoCrete 5-600 SK в зависимости от концентрации при температуре 20 °С приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Требования к добавке Sika ViscoCrete 5-600 SK

Наименование показателя	Норма
1. Внешний вид	Мутная жидкость с оттенком желтого цвета
2. Массовая доля сухих веществ, % не менее	39–41
3. Плотность при 20 °С, кг/м ³	1055–1085
4. Водородный показатель (значение pH) раствора (концентрация п. 2 данной таблицы)	5 ± 1,0
5. Содержание хлор-ионов, %	< 0,1

Суперпластификатор С-3 (ТУ 5745-001-97474489-2007) в виде жидкости темно-коричневого цвета 35 %-ной концентрации. По эффективности пластифицирующего действия относится к пластифицирующим добавкам I группы согласно СТБ 1112-98 [20]. Изготовители – ООО «ТД Суперпласт», г. Владимир; ООО «Полипласт Новомосковск», г. Новомосковск (СП-1).

Для лучшего растворения следует дозировать добавку в воду при интенсивном перемешивании. Растворение происходит быстрее, если температура воды 30–40 °С.

В табл. 2.7 приведена зависимость плотности водного раствора С-3 от процентного содержания сухого вещества.

Таблица 2.7

Зависимость плотности водного раствора С-3 от процентного содержания сухого вещества

Плотность, г/см ³	Содержание массовой доли сухого вещества, %	Масса навески при влаге 4,6 % в 100 г раствора, г
1,020	5,0	5,4
1,048	10,0	10,8
1,074	15,0	16,2
1,101	20,0	21,6
1,123	25,0	27,0
1,158	30,0	32,4
1,192	35,0	37,8
1,205	37,0	43,2

Микрокремнезем – в соответствии с требованиями СТБ EN 197-1-2015 [100] с содержанием аморфного диоксида кремния не менее 85 % по массе; потери при прокаливании – не более 4,0 %; удельная поверхность (по методу БЭТ) $\geq 15,0$ м²/г (при использовании приборов типа ПСХ $S_{уд}^{МК} \geq 3,0$ м²/г или 30 000 см²/г).

Ультрадисперсный микрокремнезем – диоксид кремния осажденный, соответствующий ТУ 2168-002-14344269-2009:

- ультрадисперсный порошок SiO₂ (Ковелос 35/05т) с характеристиками, приведенными в табл. 2.8;

- золь SiO₂ (Ковелос 20) с характеристиками, приведенными в табл. 2.9.

Таблица 2.8

Характеристики ультрадисперсного порошка SiO₂

Наименование показателя	Фактически
Внешний вид и цвет	Белый рыхлый порошок
Запах	Не выражен
Массовая доля диоксида кремния (в сухом остатке), %	98,0
Массовая доля воды, %	6,0
Массовая доля растворимого Fe, %	0,1
Массовая доля сульфатов, %	1,8
Площадь удельной поверхности, м ² /г	350,0
рН (5 %-ная водная суспензия)	6,1
Насыпная плотность при 20 °С, г/л	55,0

Таблица 2.9

Характеристики золя SiO₂

Наименование показателя	Фактически
Внешний вид	Опалесцирующая жидкость
Отношение к воде	Гидрофильна
Запах	Отсутствует
Массовая доля железа, %	Не более 0,1
Массовая доля диоксида кремния, %	Не менее 20
Массовая доля влаги, %	75–85
Плотность, г/см ³	1,120–1,140
рН водной суспензии	9–11

Определение рН-фактора водной суспензии порошкообразного SiO₂: отвешивали нужное количество вещества, которое затем смешивали с дистиллированной водой ($t \sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$); рН-электрод прибора HI 83141 (рисунок 2.3) помещали в раствор и снимали показания с ЖК-дисплея. Полученные результаты, сведенные в табл. 2.10, свидетельствуют о нейтральности среды, которая создается в водной суспензии порошкообразного SiO₂, что в общем соответствует его паспортным данным (табл. 2.8). Также подтверждено, что рН-фактор водной суспензии золя SiO₂ выше (около 11 ед.), то есть характеризуется созданием щелочной среды.



Рис. 2.3. Портативный рН-метр HI 83141

Таблица 2.10

Значения рН-фактора ультрадисперсного порошка SiO₂

Количество SiO ₂ , % от МЦ	Количество SiO ₂ , г на 100 мл дистиллированной воды	рН
0	0	6,51
0,005	0,0125	6,52
0,05	0,125	6,62
0,1	0,25	7,10
0,2	0,5	7,13
0,3	0,75	7,06
0,4	1	6,96

Ультрадисперсный микрокремнезём характеризуется огромной удельной поверхностью за счет малых размеров частиц аморфного SiO_2 , а значит и большим «реакционным» потенциалом поверхности, что подтверждают данные сравнительного гранулометрического анализа дисперсности традиционного микрокремнезема (рис. 2.4) и ультрадисперсного порошкообразного УДМК (рис. 2.5), полученные с помощью прибора для измерения дисперсности твердофазных материалов Analysette 22, Nano Tec (Fritsch).

Interpolation Values... C:\Program Files\la22_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-	4.000µm=	0.03%	4.000-	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\la22_32\fritsch\10_90.FPV								
10.0 %	<=	51.138 µm	20.0 %	<=	69.995 µm	30.0 %	<=	83.355 µm
40.0 %	<=	98.113 µm	50.0 %	<=	119.314 µm	65.0 %	<=	246.879 µm
70.0 %	<=	267.991 µm	80.0 %	<=	305.494 µm	90.0 %	<=	353.545 µm
10.2 %	<=	51.721 µm	20.4 %	<=	70.613 µm			

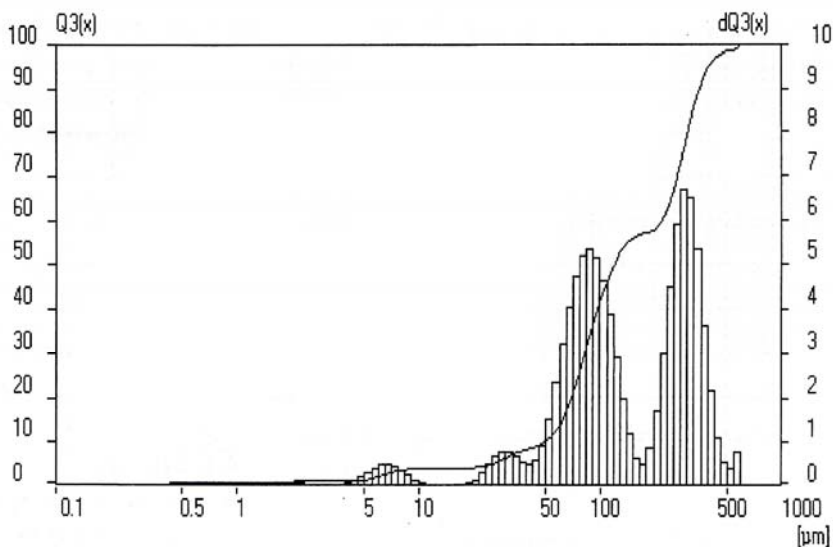


Рис. 2.4. Гранулометрический состав порошка микрокремнезема

Interpolation Values... C:\Program Files\la22_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-	4.000µm=	12.20%	4.000-	5.000µm=	12.58%	5.000-	10.000µm=	47.16%
10.000-	20.000µm=	13.79%	20.000-	50.000µm=	0.00%	50.000-	100.000µm=	0.00%
100.000-	200.000µm=	0.00%						

Interpolation Values... C:\Program Files\la22_32\fritsch\10_90.FPV								
10.0 % <=	2.602 µm	20.0 % <=	3.476 µm	30.0 % <=	4.287 µm			
40.0 % <=	5.075 µm	50.0 % <=	5.922 µm	65.0 % <=	7.348 µm			
70.0 % <=	7.883 µm	80.0 % <=	9.087 µm	90.0 % <=	10.715 µm			
10.2 % <=	2.621 µm	20.4 % <=	3.512 µm					

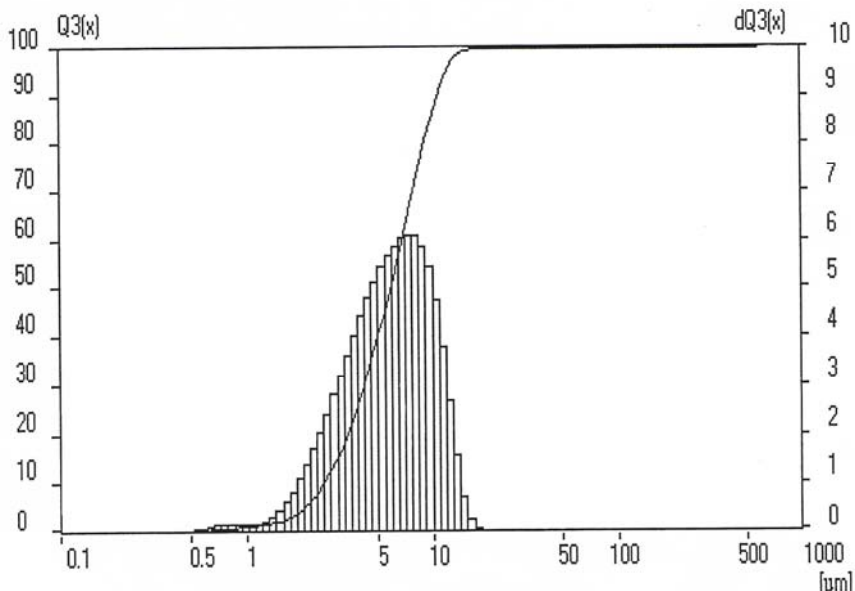


Рис. 2.5. Гранулометрический состав ультрадисперсного порошка SiO₂ (Ковелос 35/05τ)

При этом можно предположить, что их малые размеры будут способствовать не только качественному приготовлению водных суспензий на основе УДМК, но и сохранению их во времени, даже при простейшем механическом приготовлении – смешивании с водой.

Можно ожидать, что лучшим вариантом приготовления суспензии УДМК была бы ультразвуковая (или иная) кавитационная ее обработка.

На начальной стадии соответствующих исследований были выполнены эксперименты по оценке седиментационной устойчивости суспензий порошкообразного УДМК [110], частично представленные на рис. 2.6–2.8.

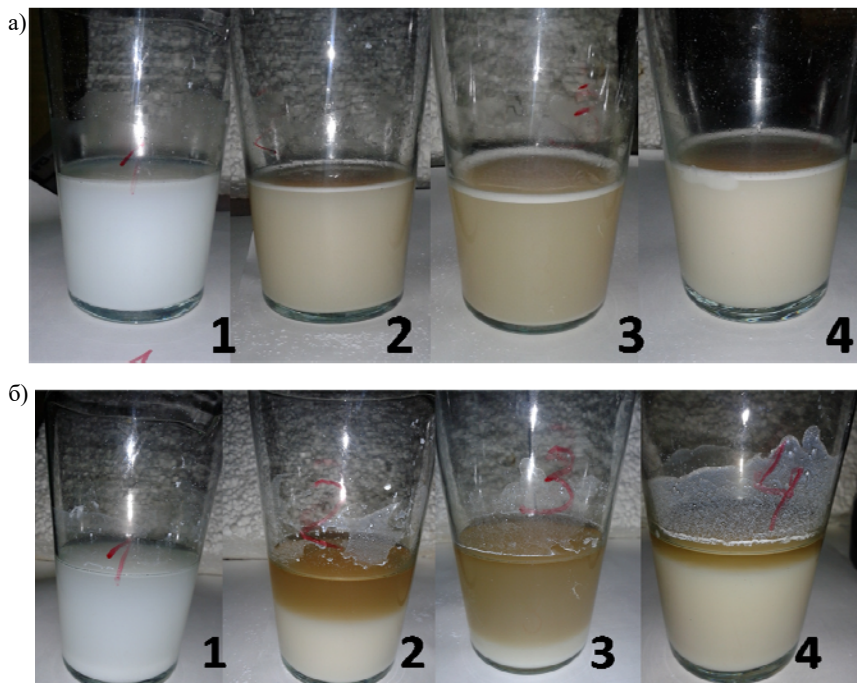


Рис. 2.6. Оценка седиментационной устойчивости суспензий УДМК
а) начальный этап; *б)* через 60 минут:
1 – содержание УДМК, равное 3,6 г на 100 мл воды, из расчета введения в бетон в количестве 1 % от массы цемента;
2 – то же, с введением добавки Ст в дозировке 0,5 % от массы цемента;
3 – то же, но с введением УДМК в дозировке 0,5 % от массы цемента;
4 – то же, но с введением УДМК в дозировке 1,5 % от массы цемента

Из результатов эксперимента следует ожидаемая закономерная связь между количеством введенного в воду УДМК и объемом седиментировавшего с течением времени (в эксперименте – 24 часа)

кремнезема, что четко видно на рисунке 2.7а после двадцати четырех часов выдержки суспензии, содержащей 3,6 г УДМК (2), 1,8 г УДМК (3) и 5,3 г УДМК (4) и гиперпластификатор – 0,5 % Ст от массы цемента по сухому веществу. Последний «подкрашивает» раствор до темно-коричневого цвета, а выпавший в осадок кремнезем оцвечивает занятый им объем в белый цвет.

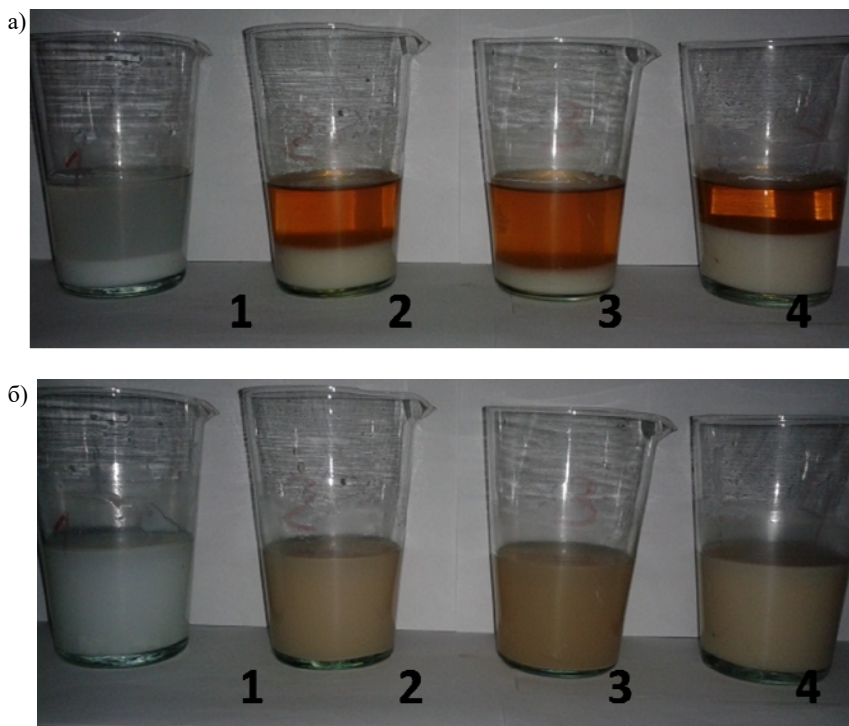


Рис. 2.7. Оценка седиментационной устойчивости суспензии УДМК

а) через 24 часа, без дополнительного перемешивания; б) через 24 часа, после перемешивания:

- 1 – содержание УДМК, равное 3,6 г на 100 мл воды, из расчета введения в бетон в количестве 1 % от массы цемента;
- 2 – то же, с введением добавки Ст в дозировке 0,5 % от массы цемента;
- 3 – то же, но с введением УДМК в дозировке 0,5 % от массы цемента;
- 4 – то же, но с введением УДМК в дозировке 1,5 % от массы цемента

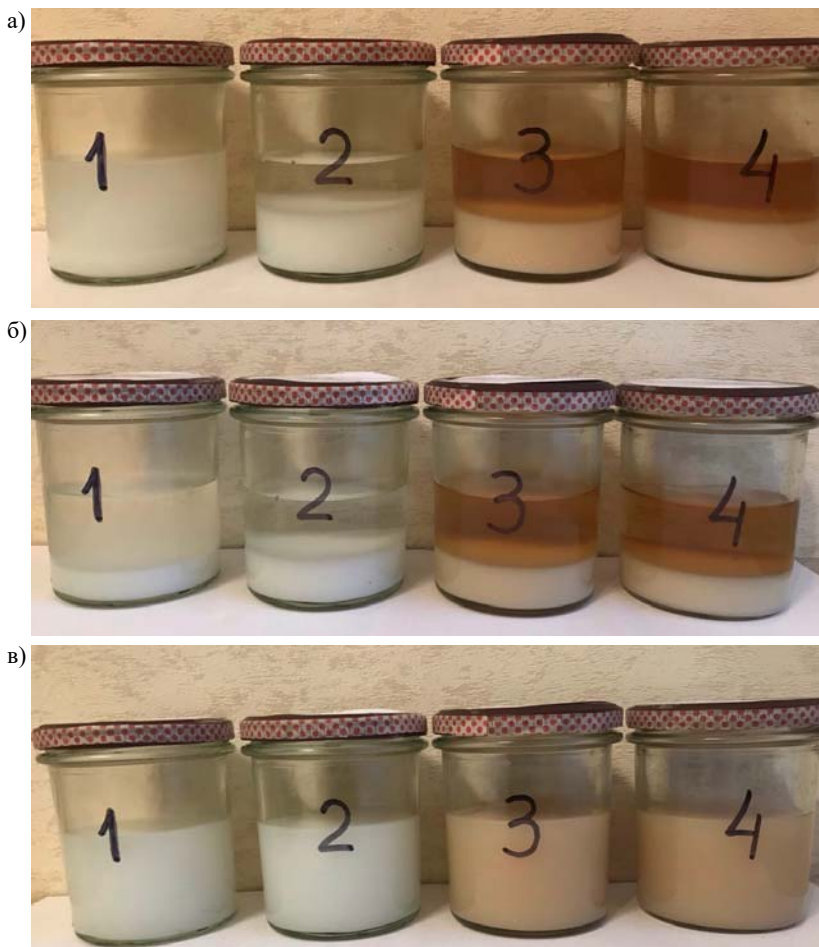


Рис. 2.8. Оценка седиментационной устойчивости суспензий УДМК
а) после 60 минут хранения в состоянии покоя; *б)* после 1 суток хранения в состоянии покоя; *в)* после 1 суток хранения после перемешивания:
 1 – содержание УДМК, равное 3,6 г на 100 мл воды, из расчета введения в бетон в количестве 1 % от массы цемента;
 2 – то же, с введением 0,5 % СН + 0,25 % СА;
 3 – то же, с введением 0,5 % Ст + 0,5 % СН + 0,25 % СА;
 4 – то же, с введением 0,5 % Ст

Визуальная (с помощью замеров штангенциркулем) оценка – сравнение объема осадка УДМК в емкостях – стеклянных стаканах № 1 (без пластификатора), № 2 (с 0,5 % Ст), т. е. при равенстве исходного количества УДМК, показала их практическое равенство.

Оценивая седиментационную устойчивость суспензий во времени по признаку визуально определимого начала расслоения, составившего в эксперименте 45–60 минут, можно сделать вывод об их устойчивости не более указанного времени. Вместе с тем одновременно было установлено, что осадок SiO_2 при седиментации не уплотняется и при повторном механическом воздействии (перемешивании) образует суспензию, аналогичную исходной (в начале приготовления) и характеризующуюся тем же 45–60-минутным периодом начала седиментации. Это свидетельствует о возможности ее приготовления заблаговременно и хранения при обязательном перемешивании до удаления осадка перед использованием. Данный вывод подтверждают результаты испытаний (табл. 2.11) образцов (20 x 20 x 20 мм) цементного камня на прочность (сжатие), изготовленных из цементного теста нормальной густоты ($K_{\text{НГ}} \sim 0,255$), приготовленного с введением 0,05 % SiO_2 от массы цемента в виде суспензий: свежеприготовленной и после хранения в течение 1, 3 и 7 суток.

Таблица 2.11

Прочность на сжатие образцов (20 x 20 x 20 мм) цементного камня в зависимости от срока хранения суспензии

Время хранения суспензии, сут.	Прочность на сжатие цементного камня, МПа, как среднее значение результатов испытаний 6–9 образцов в возрасте, сут.			
	1	3	7	28
0 (свежеприготовленная)	43,3	71,8	76,1	103,4
1	43,4	70,5	76,0	103,9
3	42,8	68,6	77,6	104,0
7	43,2	69,9	78,3	105,1

Из результатов эксперимента следует, что аморфный SiO_2 , не вступающий в реакцию с водой, практически не изменяет своих

пуццоланических свойств, обуславливающих его эффективность в цементном камне и, следует ожидать, в бетоне.

Для установления эффективности ультразвуковой (кавитационной) обработки водной суспензии УДМК подготавливаемые пробы обрабатывали на гомогенизаторе UP200Ht, Hielscher (рис. 2.9), в течение 5 минут до температуры разогрева 60–65 °С (максимальный эффект кавитации). Следует отметить, что седиментационная устойчивость водной суспензии УДМК существенно повышается при обработке ее ультразвуком на стадии приготовления (рис. 2.10, *а*). Реализуемое в этом случае кавитационное воздействие на готовящуюся суспензию способствует дополнительной дезагрегации конгломератов из частиц УДМК, что повышает ее устойчивость. Признаки седиментации у водных суспензий, обработанных ультразвуком появляются через 1,5–2,0 ч. Через сутки признаки расслоения явные у всех суспензий (рис. 2.10, *б*), причем у водной суспензии, обработанной ультразвуком, без пластификатора (№ 2) осадок уплотнен (есть признаки «стеклования»), она плохо поддается перемешиванию. Внешне водные суспензии № 1, 3, 4 через месяц хранения и далее (6 месяцев) соответствуют рис.2.10, *б*, 2.10, *в*. Водная суспензия № 2 через 7 дней практически не перемешивается.



Рис. 2.9. Гомогенизатор UP200Ht, Hielscher

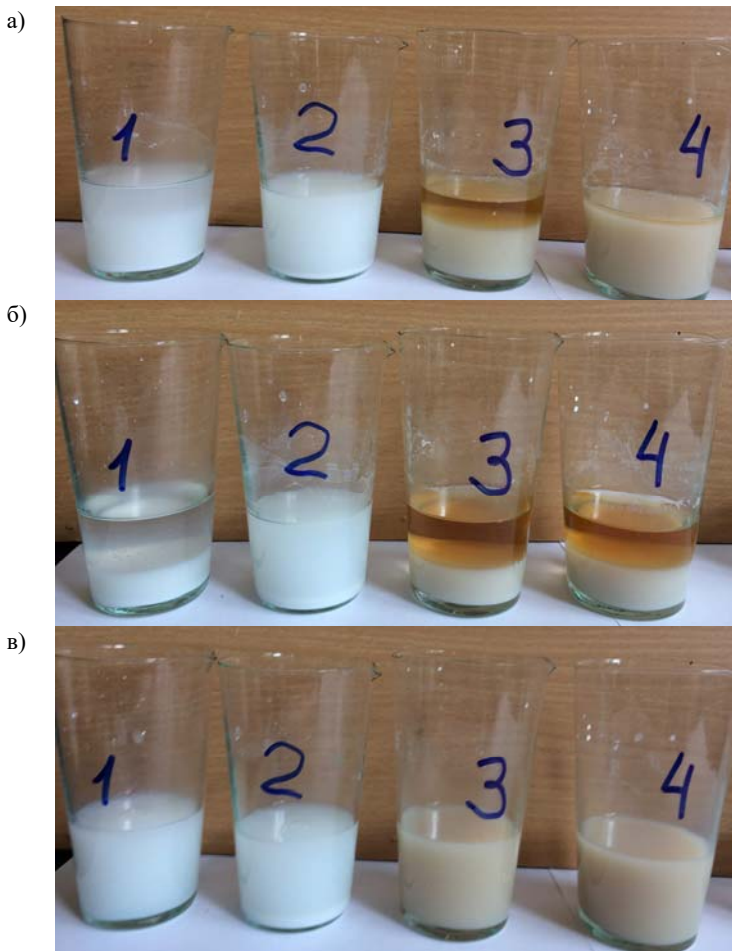


Рис. 2.10. Эффективность обработки ультразвуком суспензии УДМК при ее приготовлении (2 и 4), которая проявляется в более высокой седиментационной устойчивости, по сравнению с приготовленной механическим перемешиванием (1 и 3), а) после 60 минут хранения в состоянии покоя, б) после 1 суток хранения в состоянии покоя, в) после 1 суток хранения после перемешивания:
 1 – содержание УДМК, равное 3,6 г на 100 мл воды, из расчета введения в бетон в количестве 1 % от массы цемента; 2 – то же, после обработки ультразвуком;
 3 – то же, с введением добавки Ст в дозировке 0,5 % от массы цемента;
 4 – то же, после обработки ультразвуком

Кроме изложенного, данный и последующие эксперименты показали, что ультрадисперсный микрокремнезем рационально и удобно вводить в цементное тесто (раствор, бетон) с водой затворения при предварительном приготовлении суспензии «рабочей концентрации» (содержащей требуемое для введения расчетное количество УДМК). Также возможно готовить суспензии «повышенной концентрации» по аналогии с ультрадисперсным кремнеземом, полученным по «гель-золь технологии» и представляющим собой продукт 20 %-ной (и более) концентрации в водной среде.

Они могут дозироваться специальными, дополнительно установленными жидкостными дозаторами либо дозаторами воды бетоносмесительных установок. В последнем варианте вслед за отмеренной порцией суспензии УДМК дозируется вода на замес, которую подают в дозатор под избыточным давлением. В результате их перемешивания в дозаторе образуется суспензия «рабочей концентрации», которая вводится в бетон.

С позиции седиментационной устойчивости водной суспензии УДМК вполне рационально для ее использования механическое смешивание с водой, с целью повышения седиментационной устойчивости целесообразно ее приготовление в присутствии добавки пластификатора с обработкой ультразвуком (кавитационным воздействием).

Одновременно установлено (табл. 2.12), что ультразвуковая обработка этой суспензии не оказывает влияния на ее эффективность в твердеющем цементном камне с позиции роста его прочности [110, 111].

Очевидно, что как образцы серий (6–9 штук в серии) № 1 и № 2, в составе которых присутствовал 1 % УДМК от массы цемента, так и образцы серий № 3 и № 4 (с пластификатором и УДМК) характеризовались прочностью одного уровня, независимо от варианта приготовления суспензии: № 1 и № 3 – с механическим перемешиванием, а № 2 и № 4 – с дополнительной обработкой ультразвуком после механического перемешивания.

Таблица 2.12

Прочность на сжатие образцов (20 x 20 x 20 мм) цементного камня в зависимости от обработки суспензии УДМК ультразвуком

Номер состава, вид добавки и количество, % от МЦ	В/Ц	Прочность на сжатие цементного камня, МПа, как среднее значение результатов испытаний 6–9 образцов в возрасте, сут.				
		1	3	7	14	28
1. 1 % УДМК	0,26	32,7	39,2	41,7	72,7	81,0
2. 1 % УДМК (ультразвук)	0,25	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

На этом основании можно сделать вывод, что для практического использования достаточен вариант механического перемешивания водной суспензии УДМК как более простой и менее затратный способ ее приготовления. Особенно с учетом того обстоятельства, что при побуждении суспензии перед применением она полностью восстанавливает свою однородность, а УДМК в полной мере проявляет свои пуццоланические свойства.

Пуццолановую активность УДМК в сопоставлении с традиционным микрокремнеземом и природным пуццоланом – трепелом определили по методике Бутта-Тимашева [112], которая базируется на способности минеральных добавок поглощать известь из известкового раствора. При этом более активной считается добавка, поглотившая большее количество извести. Эти испытания провели на кафедре «Инженерная экология» БНТУ. Из результатов измерений, приведенных на рис. 2.11, следует, что УДМК обладает большей пуццолановой активностью, чем традиционный микрокремнезем [110, 111, 113].

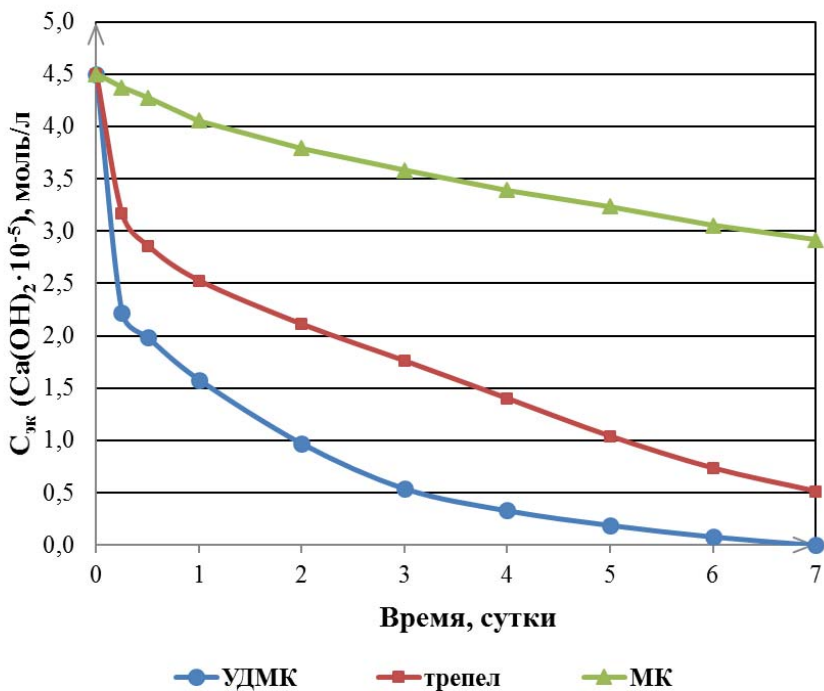


Рис. 2.11. Пуццолановая активность

Можно ожидать, что более высокая пуццолановая активность УДМК в щелочной среде является основой для его эффективности в цементном бетоне.

Таким образом, для реализации экспериментальной части исследований планируется использовать стандартные методики действующей нормативно-технической документации, а также общепризнанные методы научных исследований (дериватографический анализ, рентгенофазовый анализ и другие) и вариативные (авторские) методики оценки свойств цементного камня и бетона в зависимости от свойств разрабатываемой полифункциональной добавки.

Выполненными исследованиями экспериментально подтверждена (рис. 2.4 и 2.5) более высокая степень дисперсности ультрадис-

персного микрокремнезема и его бóльшая пуццолановая активность в сравнении с традиционным микрокремнеземом, что создает основу для ожидаемой более высокой его эффективности в цементном бетоне.

При этом установлено, что водная суспензия УДМК характеризуется нейтральностью среды и величиной рН-фактора на уровне 6,5–7,0 единиц, то есть относится к коррозионно не опасным по отношению к стальной арматуре.

Экспериментально выявлено, что водная суспензия УДМК, во-первых, седиментационно устойчива в период времени до 45–60 минут после механического перемешивания и до 1,5–2,0 часов после обработки ультразвуковым воздействием. А, во-вторых, сохраняет свойства не менее 6 месяцев после приготовления и механического перемешивания для устранения осадка SiO_2 перед ее применением, что упрощает технологию введения УДМК в бетон на стадии приготовления, так как позволяет вводить эту добавку с водой затворения по традиционно используемым вариантам введения в него химических добавок.

3. ТВЕРДЕНИЕ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С КОМПЛЕКСНЫМИ УСКОРЯЮЩЕ-УПЛОТНЯЮЩЕЙ И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ДОБАВКАМИ

Как уже отмечалось в первом разделе (на основе анализа литературных источников), широко и основательно исследовано влияние на процессы взаимодействия цемента с водой добавок, ускоряющих это взаимодействие и уплотняющих структуру твердеющего цементного камня и бетона [6, 7, 12–19, 23–25, 30–32, 114, 115 и другие]. Кроме этого, широко представлены (как в исследованиях приведенных источников, так и в практических рекомендациях [16, 20, 116–118]) комплексные добавки, содержащие в своем составе два и более вещества [20]. В последнем случае наибольшее распространение получили [16, 20] сочетания пластифицирующих, пластифицирующе-воздухо-вовлекающих, пластифицирующе-газообразующих, пластифицирующих и повышающих защитную способность бетона по отношению к стальной арматуре, уплотняющие и замедлители схватывания, пластифицирующе-ускоряющие твердение бетона и другие. В этом перечне комплексных добавок отсутствует сочетание ускорителей твердения с уплотняющими структуру цементного камня и бетона веществами, что является отражением недостаточной изученности этого вопроса. Вместе с тем проявляемое таким сочетанием химически активных веществ разноплановое воздействие на твердеющий цементный камень (бетон), на наш взгляд, может (за счет взаимного дополнения проявляемых эффектов) способствовать как ускорению твердения бетона, так и повышению его плотности, а на этой основе и других физико-технических свойств и характеристик.

В свою очередь, опыт применения добавок серии МБ, то есть комплексов, содержащих, кроме ускоряющих твердение компонентов, пластификатор и аморфный микрокремнезем, показал их эффективность. Как отмечалось в обзоре, их широкое применение во многом сдерживается из-за усложнения и удорожания технологии приготовления бетона, так как дозировка этих добавок достигает 10–15 % от массы цемента и даже более.

Сама же идея многофакторного, разнонаправленного воздействия на процессы взаимодействия цемента с водой при приготов-

лении и твердении бетона, заложенная в такие полифункциональные добавки, весьма рациональна. В наших исследованиях она реализована сочетанием действия добавок ускорителя и уплотняющей структуру, то есть ускоряюще-уплотняющего компонента, усиливаемого снижением начального водосодержания за счет высокоэффективного пластификатора и действием ультрадисперсного аморфного микрокремнезема, требуемая дозировка которого (как показано далее в исследованиях) снижена в 10 раз (до 1 % от массы цемента) по сравнению с традиционным микрокремнеземом. В итоге совокупного действия компонентов полифункциональной добавки можно существенно повысить физико-механические и эксплуатационные свойства конструкционного цементного бетона.

Для подтверждения этой гипотезы на начальном этапе исследований были выполнены эксперименты на цементном камне.

3.1. Влияние ускоряюще-уплотняющей добавки на свойства цемента

В экспериментах были использованы материалы, а также применены методики согласно приведенным в разделе 2 данным; особенности (отличающиеся от них) указаны в тексте описания соответствующих экспериментов.

Для обеспечения сопоставимости результатов при введении в цементное тесто различных химических добавок и изменении их дозировки (соотношения в комплексной добавке) во всех экспериментах использовали один вид цемента марки М500-Д0, I группы эффективности при пропаривании (СЕМ I 42,5 N) производства ОАО «Красносельскстройматериалы», соответствующий требованиям ГОСТ 30515-2013 [99] и СТБ EN 197-1-2015 [100].

Результаты экспериментов, полученные на других видах цемента, приводятся в тексте дополнительно с соответствующими пояснениями.

3.1.1. Нормальная густота цемента

Нормальная густота цемента характеризует водопотребность вяжущего, влияющую на водопотребность бетонных (растворных)

смесей при обеспечении требуемой по условиям формирования консистенции (удобоукладываемости). Его величина зависит от минералогического и вещественного состава цемента, тонкости помола вяжущего, а снижение нормальной плотности вяжущего способствует росту плотности и качественных характеристик цементного камня и бетона. При оценке влияния комплексной ускоряюще-уплотняющей структуру добавки (СН + СА) на свойства цемента при дозировке сульфата натрия исходили из данных исследований [14, 18] о ее оптимальной (~ 1 % от МЦ) и минимально необходимой (~ 0,5 % от МЦ) дозировке с позиций эффективности в цементном бетоне.

Дозировку уплотняющего структуру компонента (СА или $(Al_2(SO_4)_3)$) варьировали с целью определения оптимума ее содержания в комплексной добавке (табл. 3.1) [119, 120].

Таблица 3.1

Изменение нормальной плотности

Вид добавки и ее количество, % от МЦ	Количество воды для теста нормальной плотности, г	ΔV , %	$K_{нг}$, доли ед.
1. Без добавки	99,0	100,0	0,2475
2. 1 % СН	97,5	98,5	0,2435
3. 0,5 % СН	98,0	99,0	0,2450
4. 0,5 % СН + 0,125 % СА	98,0	99,0	0,2450
5. 0,5 % СН + 0,25 % СА	98,0	99,0	0,2450
6. 0,5 % СН + 0,5 % СА	97,5	98,5	0,2435

Из данных табл. 3.1, полученных на примере ПЦ 500-Д0 Красносельского завода (как экспериментально установлено – практически аналогичных для цементов других отечественных заводов этой марки при Д0), следует, что двухкомпонентная добавка из веществ – «истинных» электролитов, распадающихся в водной среде на ионы, малозаметно (на 1–1,5 %) снижает водопотребность вяжущего.

Следует отметить, что в растворных и бетонных смесях, уплотняемых вибрированием, этот эффект более значителен (~ 3 %). Вы-

явлено, что для двухкомпонентной добавки он соответствует означенному в литературе [16, 116, 118] для добавок ускоряющей твердение группы, т. е. без изменения расхода воды бетонная смесь по подвижности переходит в марку П2 от исходной П1.

Этот «квазипластифицирующий» (временный) эффект связан с повышенным водоотделением, проявляющимся при механическом воздействии на бетонную (растворную) смесь из-за частичной «блокировки» ионами растворенного вещества потенциала поверхности твердой фазы (цемента, зерен заполнителей, пылевидных частиц) и сопровождается уменьшением количества удерживаемой жидкости, что приводит к кратковременному разжижению смеси за счет высвобождения части воды затворения из внешних (диффузных) слоев сольватных оболочек частиц твердой фазы. С учетом далее показанного влияния разрабатываемой добавки на схватывание цемента эффект «пластификации» целесообразно учитывать в случаях использования бетонных смесей с коротким периодом времени до формования изделий, и особенно при использовании жестких смесей в технологиях с немедленной (частичной или полной) распалубкой изделий.

3.1.2. Сроки схватывания цемента

Для заводских технологий изготовления бетонных и железобетонных изделий сокращение срока начала схватывания (но в пределах времени, необходимого для качественного формования изделий) способствует сокращению времени предварительной выдержки и цикла твердения бетона в целом. Такой вариант приемлем также и для монолитного строительства в случае приобъектного приготовления бетона.

При необходимости транспортировать бетон на значительное расстояние возможная потеря подвижности смеси и схватывание бетона представляет собой требующую разрешения проблему (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Изменение сроков схватывания цемента

Состав цементного теста (вид добавки и ее количество от массы цемента)	Начало схватывания,		Конец схватывания,	
	ч, мин	%	ч, мин	%
А. М500-Д0 I группы эффективности при пропаривании				
1. Без добавки	2 ⁰⁰	100,0	4 ²⁵	100,0
2. 0,5 % СН	1 ³⁵	79,2	3 ⁴⁰	83,0
3. 0,5 % СН + 0,125 % СА	1 ³⁵	79,2	3 ⁴⁰	83,0
4. 0,5 % СН + 0,25 % СА	1 ²⁵	70,8	3 ³⁰	79,2
5. 0,5 % СН + 0,5 % СА	1 ²⁰	66,7	3 ²⁵	77,4
Б. М500-Д0 II группы эффективности при пропаривании				
1. Без добавки	2 ³⁵	100,0	4 ⁴⁰	100,0
2. 0,5 % СН	2 ¹⁵	87,1	4 ⁰⁵	87,5
3. 0,5 % СН + 0,125 % СА	2 ¹⁵	87,1	4 ⁰⁵	87,5
4. 0,5 % СН + 0,25 % СА	2 ⁰⁵	80,6	3 ⁵⁰	82,1
5. 0,5 % СН + 0,5 % СА	2 ⁰⁰	77,4	3 ⁴⁵	80,4

Влияние добавки сульфата натрия на сроки схватывания цементов отечественных заводов разных марок (активности) и групп эффективности при пропаривании исследовано в работах [18, 121]. Согласно приведенным в них данным, добавка, способствуя интенсификации процессов гидролиза–гидратации цемента, вызывает сокращение сроков схватывания. Этот эффект действия добавки в большей мере проявляется с ростом активности вяжущего. Так, при дозировках СН в 0,5–1 % от массы цемента время начала схватывания вяжущего I группы эффективности марок ПЦ 400 и ПЦ 500 сократилось (от его значения для теста нормальной густоты цемента без добавки СН) на 9–12 % и на 20–25 % соответственно; для цементов II и III групп эффективности – на 12–16 % и 4–6 % соответственно.

Следует отметить, что влияние добавки СН на срок начала схватывания цемента вполне предсказуемо, а его сокращение при дозировке СН в 0,5–1 % от массы цемента, в целом составляющее

10–25 %, может быть учтено, в том числе и в варианте введения соответствующего поправочного коэффициента при его оценке.

В таблице 3.2 [119, 120] показано влияние на сроки схватывания цемента разрабатываемой добавки, которые определены на цементном тесте нормальной густоты в соответствии с ГОСТ 310.3-76 [89] и СТБ EN 196-3-2011 [90]. Из данных, полученных для портландцемента марки М500-Д0 I группы эффективности при пропаривании (соответствует классу СЕМ I 42,5 R), следует, что двухкомпонентный ускоритель твердения в целом сокращает срок начала схватывания в большей степени, чем монодобавка сульфата натрия (при прочих равных условиях).

Так, по данным [18, 121] сокращение срока начала схватывания для исследованного вяжущего достигло ≤ 25 %, а в нашем случае (при рациональной дозировке уплотняющего структуру компонента $\leq 0,25$ % от МЦ) составило ≤ 30 %. Вместе с тем сокращение срока начала схватывания с 2,0 ч до $\sim 1,5$ ч не является критическим, соответствует требованиям стандарта к вяжущему общестроительного назначения.

3.1.3. Равномерность изменения объема цемента

Экспериментальная оценка равномерности изменения объема цемента по методике ГОСТ 310.3-76 [89] показала, что для вяжущих ПЦ 500-Д0 (Д20), ПЦ 400-Д20 и ШПЦ 400 введение комплексной ускоряюще-уплотняющей структуру добавки (0,5 % Na_2SO_4 + 0,5 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) в количестве до 2 % от массы цемента не вызвало неравномерности изменения его объема. Более того, в образцах на ШПЦ 400 практически исчезли усадочные трещины, имевшие место в центральной части образцов без добавки.

Этот факт подтверждает наличие эффекта уплотнения структуры цементного камня под действием добавки, как мы считаем, за счет образования дополнительного количества новых фаз от взаимодействия ее вещества с продуктами гидролиза–гидратации цемента. В частности, с образованием дополнительного количества этtringита, объем кристаллогидратов которого, как известно [9], более чем в 2 раза превышает суммарный объем входящих в его состав веществ.

3.2. Твердение цементного камня

3.2.1. Кинетика роста прочности в разных условиях

Изменения в кинетике твердения цементного камня (без добавки; с добавкой 1 % Na_2SO_4 (СН) и разным соотношением СН и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (СА) в комплексной ускоряюще-уплотняющей структуре добавке) для различающихся условий твердения: нормально-влажностные условия (НВУ); нагрев – термос – НВУ; НВУ – вода и нагрев – термос – вода (см. раздел 2) – оценивали по изменению прочности образцов-кубов (20 x 20 x 20 мм) на сжатие в возрасте 1; 3; 7; 14 и 28 суток.

В таблице 3.3 приведены результаты экспериментов начальной фазы исследований, в которой оценивали возможность усиления действия ускоряющей твердение бетона добавки сульфата натрия в оптимальной [14, 16, 18] дозировке 1 % от массы цемента, за счет прибавления к ней уплотняющего структуру цементного камня компонента – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, в дозировке 0,25–0,50 % от МЦ. Здесь следует учесть, что сульфат алюминия значительно дешевле сульфата натрия, и поэтому замена им последнего в комплексной добавке экономически целесообразна, даже при равенстве эффектов от монодобавки Na_2SO_4 , в сравнении с комплексом $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; тем более в случае большей эффективности комплексной добавки.

Результаты последующих экспериментов, целью которых было определение рационального соотношения между сульфатом натрия и сульфатом алюминия в комплексной ускоряюще-уплотняющей структуре добавке и ее оптимального расхода (дозировки), представлены в табл. 3.3 и в графическом виде на рис. 3.1–3.4 и опубликованы в авторских работах [60, 119, 120]. Выявленные и отраженные графически зависимости наглядно демонстрируют тенденции как роста прочности цементного камня, так и ее зависимость от сочетания компонентов в комплексной добавке и условий твердения образцов цементного камня.

Таблица 3.3

Экспериментальные данные о кинетике твердения
(росте прочности) цементного камня под влиянием исследуемых
добавок и условий твердения образцов без добавок, с 1 % СН
и комплексной добавкой: 1 % СН + 0,25 % СА
и 1 % СН + 0,5 % СА, от массы цемента

Вид добавки и количество компонентов, % МЦ	Условия изготовления и хранения образцов	Прочность на сжатие					
		МПа					%*
		1 сут.	3 сут.	7 сут.	14 сут.	28 суток	
1. Без добавки	$t_{\text{пом}} = 16\text{ }^{\circ}\text{C}$	33,0	54,4	56,5	59,8	68,0	100,0
2. 1 % СН	1-е сутки в НВУ, затем хранение в НВУ	40,0	63,0	65,3	67,9	71,7	105,4
3. 1 % СН + 0,25% СА		46,9	64,5	70,4	75,3	85,1	125,1
4. 0,5 % СН + 0,5 % СА		46,8	64,2	70,1	75,0	84,7	124,5
5. 0,5 % СН + 0,25 % СА		47,2	65,1	71,2	76,2	85,3	125,5
6. Без добавки		$t_{\text{пом}} = 16\text{ }^{\circ}\text{C}$	32,4	52,6	61,7	66,9	73,8
7. 1 % СН	1-е сутки в НВУ, затем хранение в воде	38,4	56,9	65,8	70,0	82,8	121,8
8. 1 % СН + 0,25 % СА		41,4	58,1	67,1	74,3	90,0	133,1
9. Без добавки	$t_{\text{пом}} = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ нагрев до $t = 36\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{max}} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ хранение в НВУ	39,7	49,3	56,2	62,9	69,3	101,9
10. 0,5 % СН		50,8	56,1	60,3	67,3	71,0	104,4
11. 0,5 % СН + 0,5 % СА		51,1	63,9	61,3	69,7	72,1	106,0
12. 0,5 % СН + 0,25 % СА		52,4	65,3	61,6	70,6	72,4	106,5
13. Без добавки	$t_{\text{пом}} = 16\text{ }^{\circ}\text{C}$ нагрев до $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{max}} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ хранение в НВУ	39,0	56,1	58,2	61,3	69,5	102,2
14. 0,5 % СН		45,9	64,3	68,4	70,2	72,0	105,8
15. 0,5 % СН + 0,5 % СА		50,7	67,8	70,0	71,3	72,8	107,1
16. 0,5 % СН + 0,25 % СА		52,9	71,7	72,3	73,5	75,6	111,2
17. Без добавки	$t_{\text{пом}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ нагрев до $t = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{max}} = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$ хранение в НВУ	48,6	54,3	60,8	62,2	71,3	104,9
18. 0,5 % СН + 0,5 % СА		50,3	56,4	67,2	73,2	77,2	113,5
19. 0,5 % СН + 0,25 % СА		50,9	57,3	61,1	77,2	78,1	114,9
* От прочности образцов без добавок в возрасте 28 суток для нормально-влажностных условий твердения.							

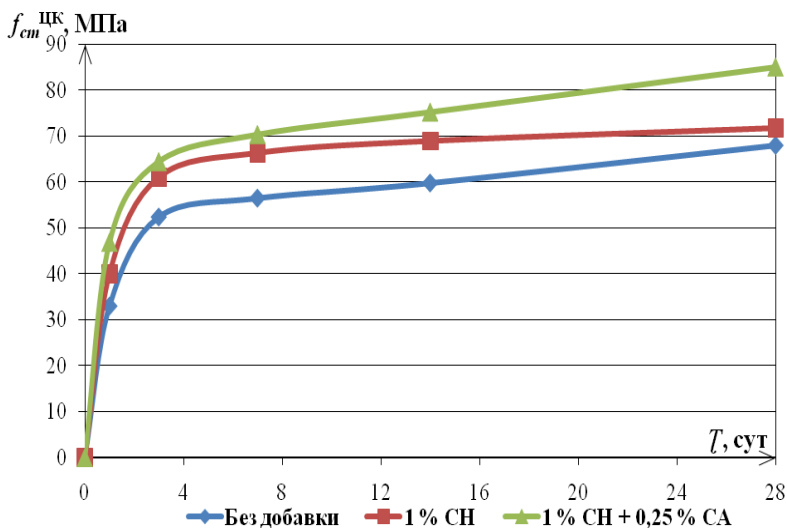


Рис. 3.1. Тенденция роста прочности цементного камня при твердении в НВУ

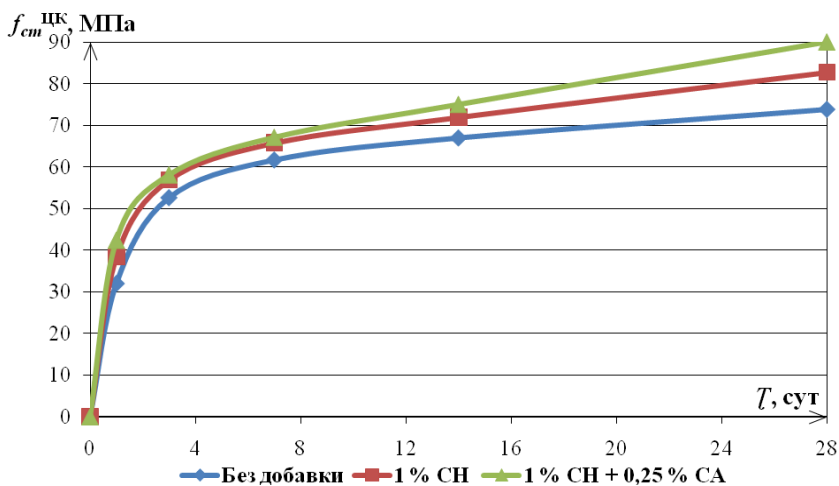


Рис. 3.2. Тенденция роста прочности цементного камня при твердении в воде

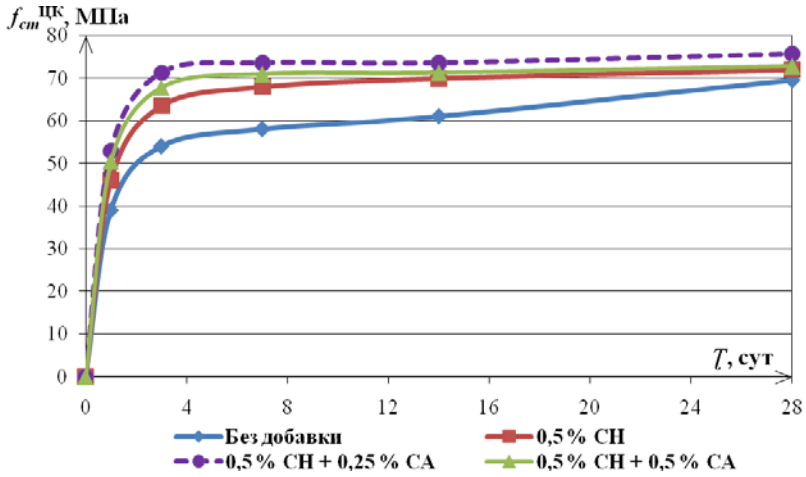


Рис. 3.3. Тенденция роста прочности цементного камня с начальным разогревом до $t \sim 30^\circ\text{C}$

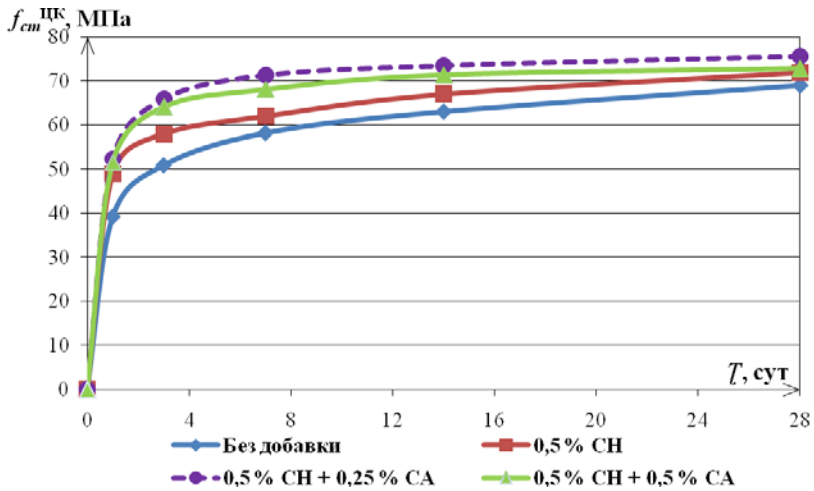


Рис. 3.4. Тенденция роста прочности цементного камня с начальным разогревом до $t \sim 40^\circ\text{C}$

Анализ данных табл. 3.3 и тенденций, отраженных графически-ми зависимостями рис. 3.1–3.4, подтверждает эффективность введения в цемент ускорителя твердения сульфата натрия, в дозировке 1 % от МЦ обеспечивающего в проектном возрасте (28 суток) рост прочности на сжатие образцов цементного камня, примерно, до 10 %, а через 24 ч твердения – до 40–50 % в нормально-влажностных условиях твердения ($t_{\text{среды}} \sim 15\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Одновременно очевиден дополнительный эффект от введения уплотняющей структуру цементного камня добавки – сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Естественно, что при дозировке СН + СА $\sim 1,0\% + 0,25\%$, эффективность (рост прочности) несколько выше, чем при соотношении: СН + СА $\sim 0,5\% + 0,25\%$, но с учетом роста прочности цементного камня для первого из соотношений компонентов в 28 суток до 10–15 % и до 30–35 % в первые сутки твердения, это соотношение компонентов можно считать рациональным. Особенно с учетом того обстоятельства, что увеличение дозировки $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ до 0,5 % от МЦ в комплексной добавке значительного эффекта (прироста прочности) не дало. На основании изложенного для последующих экспериментов в основном использовали соотношение СН + СА $\sim 0,5\% + 0,25\%$ от МЦ [87]; иное оговорено дополнительно в тексте соответствующих разделов.

3.2.2. Математико-статистическая обработка экспериментальных данных

Для подтверждения достоверности полученных результатов по оценке прочности цементного камня [122–124] с разрабатываемой комплексной ускоряюще-уплотняющей добавкой выполнили их статистическую обработку.

При проведении экспериментов в зависимости от условий задачи все факторы варьировались на трех уровнях: среднем (или основном), нижнем и верхнем, отстоящих от основного на одинаковую величину, называемую интервалом варьирования.

Для упрощения записей и последующих расчетов верхний уровень обозначили символом +1, средний 0, а нижний – -1, что равносильно переводу факторов в новый кодированный (нормализованный) масштаб:

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i}, \quad (3.1)$$

где x_i – значение i -го фактора в новом кодовом масштабе;

X_i – значение i -го фактора в натуральном масштабе;

X_{i0} – основной уровень i -го фактора;

ΔX_i – интервал варьирования i -го фактора.

На данном этапе использовали нелинейный двухфакторный план второго порядка, как более информативный.

Исследовали влияние компонентов сульфата натрия и сульфата алюминия в комплексной ускоряюще-уплотняющей структуре добавке на прочность образцов цементного камня в возрасте 1 суток, твердевших в нормально-влажностных условиях.

Выбрали интервалы варьирования факторов (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Интервалы варьирования факторов

Код	Значение кода	Значение фактора	
		x_1	x_2
Основной уровень	0	0,6	0,3
Интервал варьирования	Δx_i	0,6	0,3
Верхний уровень	+	1,2	0,6
Нижний уровень	-	0	0

Факторы:

- x_1 – количество добавки СН в % от массы цемента;

- x_2 – количество добавки СА в % от массы цемента.

После обработки экспериментальных данных получили уравнение регрессии для оценки прочности цементного камня (МПа)

$$y = 46,83 + 5,43 x_1 + 2,92 x_2 - 4,75 x_1 x_1 - 4,00 x_2 x_2 + 0,70 x_1 x_2, \quad (3.2)$$

Далее полученные результаты интерпретировали графически (рис. 3.5).

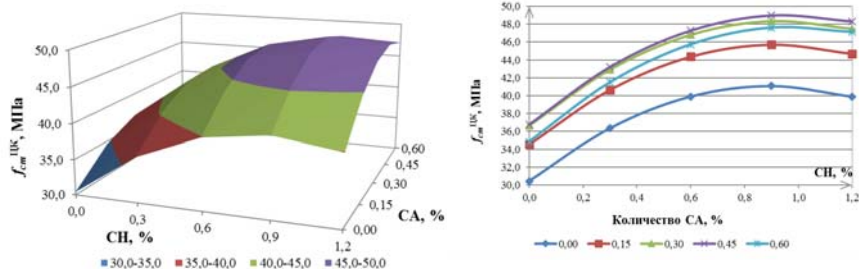


Рис. 3.5. Влияние факторов x_1 (содержание СН) и x_2 (содержание СА) на параметр y (прочность цементного камня)

Расчетные данные, полученные по уравнению регрессии (3.2), отличаются от экспериментальных не более чем на 5 %, что свидетельствует о возможности его использования для практических расчетов.

3.3. Структурно-морфологические характеристики цементного камня

С целью установления причинно-следственной связи зафиксированного и отраженного в результатах экспериментов, приведенных в разделе 3.2, роста прочности цементного камня под влиянием комплексной добавки (СН + СА) ускоряюще-уплотняющего структуру действия были выполнены эксперименты по оценке ее влияния на изменение количества химически связываемой цементом воды и степени его гидратации, а также на возможные изменения в морфологии формирующихся в ее присутствии продуктов гидратации цемента.

3.3.1. Количество химически связанной цементом воды и степень его гидратации

Степень гидратации вяжущего определяли (см. методику подраздела 2.1.2 раздела 2) по количеству химически связанной воды из зависимости: $\alpha = w_{xc} / w_0 \cdot 100, \%$, где w_0 – количество воды, кото-

то равным 22,7 %, или приблизительно 23 % от массы вяжущего. В таблице 3.5 приведены результаты испытаний проб образцов (в возрасте 28 суток) цементного камня без добавок и содержащего добавки СН и СА [60, 119, 120].

Таблица 3.5

Результаты определения степени гидратации цемента

Номер пробы	Состав пробы	Масса пробы, г		Кол-во химически связанной воды $W_{\text{хс}}$, доли ед.	Кол-во воды, связанное при полной гидратации цемента W_0 , доли ед.	Степень гидратации цемента, %	
		высушенной при $t = 105^\circ\text{C}$ m_{105}	прокаленной при $t = 700^\circ\text{C}$ $m_{\text{прок}}$			α	$\alpha_{\text{ср.}}$
1.1	Без добавки	3,07	2,75	0,1164	0,227	51,26	51,28
1.2		3,72	3,33	0,1171		51,59	
2.1	0,5 % СН + 0,5 % СА	1,58	1,37	0,153		67,52	69,16
2.2		1,30	1,12	0,1607		70,80	
3.1	0,5 % СН + 0,25 % СА	1,21	1,04	0,163		72,00	70,92
3.2		0,95	0,82	0,1585		69,84	

Очевидно влияние последних, отражающееся в росте количества ХСВ и степени гидратации вяжущего. Необходимо отметить, что абсолютные значения как количества химически связанной цементом воды, так и степени его гидратации зависят от условий проведения эксперимента и множества влияющих факторов (свойств вяжущего, водоцементного отношения, условий приготовления цементного теста и формования образцов, влажности среды и времени их твердения и т. д.). В данном случае существенно относительное увеличение количества ХСВ и степени гидратации цемента под влиянием вещества добавки (при прочих равных условиях). Следствием этого явилось формирование более упорядоченной и плотной структуры цементного камня, что послужило базой для ранее установленного роста его прочности.

Пробы указанных в таблице 3.5 составов были подвергнуты испытаниям термическим разложением и рентгенофазовому анализу.

3.3.2. Данные результатов термического разложения проб

Возможные фазово-структурные изменения затвердевшего цементного камня исследовали в сравнительном варианте: испытывали пробы на «чистом» цементе (ПЦ 500-Д0), сопоставляя с данными проб, содержащих добавку, с помощью методов дифференциального термического анализа и рентгеноструктурного (рентгенофазового) анализа.

Исследования термического воздействия на пробы материала осуществляли в НИИЛ бетонов и строительных материалов БНТУ с помощью прибора – Дериватограф Q-1500Д, который позволяет прокалывать пробы в диапазоне температур 0–1000 °С (график Т на рис. 3.6–3.8), равномерно поднимая ее во времени [60, 119, 120]. При этом график ДТА на дериватограмме отражает эффект снижения температуры (и одновременно снижение массы проб – график ТГ) из-за испарения воды в диапазонах температур: ≥ 110 °С (удаляется физически связанная микропорами жидкость); ≥ 380 °С (температурная область разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$) и ≥ 650 °С – разложение кристаллогидратных новообразований, основных носителей прочности цементного камня.

Из сопоставления графиков ДТА очевидны общие закономерности их изменения для цементного камня во всех случаях, что свидетельствует об отсутствии дополнительных веществ, существенно изменяющих морфологию новообразований. Вместе с тем установлено, что пик эндотермического эффекта при разложении кристаллогидратов в пробах с добавками смещается в сторону меньшей температуры (~ 720 – 750 °С), чем у проб «чистого» цемента (~ 770 °С).

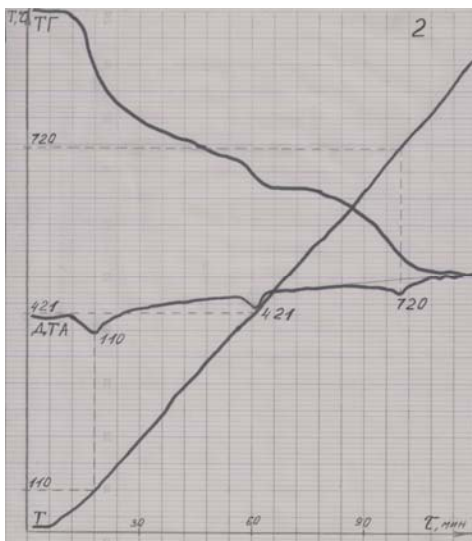


Рис. 3.6. Дериватограмма контрольной пробы «чистого» цементного камня

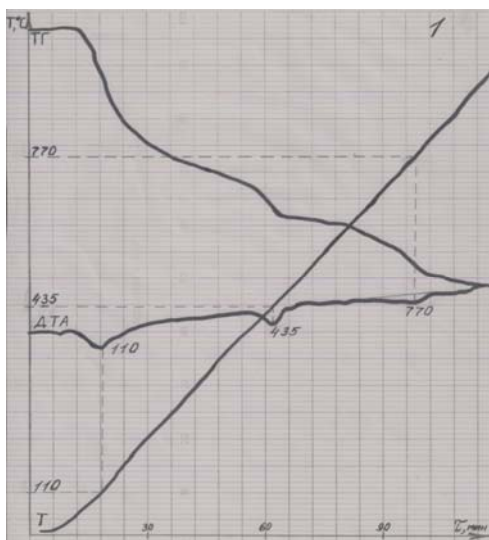


Рис. 3.7. Дериватограмма пробы цементного камня, содержащего 0,5 % СН + 0,5 % СА от массы цемента

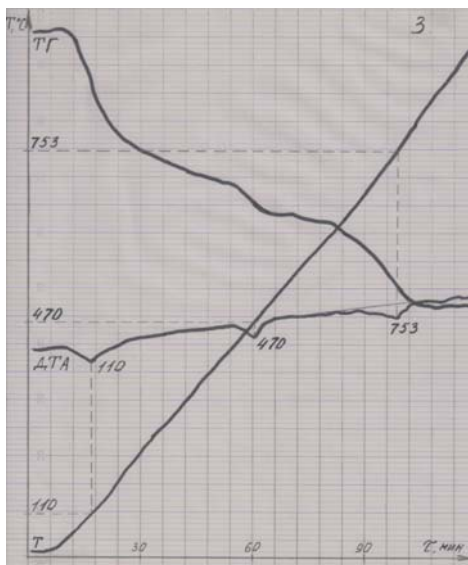


Рис. 3.8. Дериватограмма пробы цементного камня, содержащего 0,5 % СН + 0,25 % СА от массы цемента

Согласно данным, приведенным в источнике [10], это может свидетельствовать о некотором снижении основности гидросиликатов (увеличивается количество CSH) и, соответственно, уменьшении размеров кристаллогидратов в сравнении с традиционно образующимся C_2SH .

Кроме этого, оценка геометрической площади этих «треугольников» приведенных дериватограмм (без добавки – площадь $F_1 \sim 193 \text{ мм}^2$; с добавкой 0,5 % СН + 0,5 % СА – $F_2 \sim 210 \text{ мм}^2$; для 0,5 % СН + 0,25 % СА – $F_3 \sim 227,5 \text{ мм}^2$) показала ее рост под влиянием вещества добавки, что свидетельствует о возросшем количестве кристаллогидратных новообразований в соответствующих пробах цементного камня при прочих равных условиях (водоцементном отношении, условиях изготовления и твердения). Как следствие, формирование более плотной, мелкокристаллической структуры новообразований цементного камня закономерно [2, 3, 8, 10, 23, 33, 42 и др.] сопровождается ростом его прочности.

Оценка материала проб-аналогов с помощью рентгенофазового анализа подтвердила данный вывод.

3.3.3. Данные рентгенофазового анализа проб цементного камня

Для оценки влияния вещества добавки на продукты гидратации цемента приведены результаты исследований контрольной пробы «чистого» цементного камня (образец № 1); пробы цементного камня, содержащего 0,5 % Na_2SO_4 + 0,5 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ от массы цемента (образец № 2) и пробы цементного камня, содержащего 0,5 % Na_2SO_4 + 0,25 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ от массы цемента (образец № 3), полученные при прочих равных условиях в возрасте 1, 7 и 28 суток нормально-влажностного твердения (частично представлены на рис. 3.9) [60, 119, 120].

Исследования изменений в минералогическом составе вещества цементного камня (без добавок и с добавками) с записью дифрактограмм производили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 при $\text{Cu } \alpha$ -излучении (напряжение на трубке – 30 кВ, ток – 15 мА). Эти эксперименты на подготовленных автором пробах были выполнены сторонней организацией – ГП «НИИСМ» Минстройархитектуры РБ. При этом пробы были обезличены, то есть промаркированы номерами – № 1, № 2 и так далее, о содержании которых проводившие испытания сотрудники информации не имели.

Анализ данных, полученных по контрольной пробе и пробах с добавкой, включая дифрактограммы, приведенные на рис. 3.9, показал, что в «привязке» ко времени твердения: 1, 7 и 28 суток – во всех пробах закономерно уменьшаются в рентгеновских спектрах дифракционные отражения исходных клинкерных минералов – алита (C_3S), белита ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), трехкальциевого алюмината (C_3A), четырехкальциевого алюмоферрита (C_4AF) – как следствие развития процесса взаимодействия цемента с водой. Одновременно нарастает интенсивность отражений портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и этtringита ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Особенностью дифрактограмм проб с добавкой (в большей мере при содержании 0,5 % СН + 0,25 % СА) является возросшее отражение этtringита и появление, наряду с традиционным тоберморитовым гелем C_2SH , низкоосновного CSH , который отсутствует в пробе без добавки.

При этом появление соединений низкоосновных гидросиликатов CSH в пробах возраста 1-х суток характерно только для цементного камня с добавкой 0,5 % СН + 0,25 % СА. В то же время эти соединения в исходном цементном камне (без добавки) зафиксированы только в пробах 28-суточного возраста, а при содержании в добавке 0,5% СА – в пробах 7- и 28-суточного возраста. С учетом того обстоятельства, что низкоосновные соединения формируют и кристаллогидраты меньших размеров, что в каменных материалах сопровождается ростом их плотности и прочности, данные рентгенофазового анализа коррелируют с результатами испытаний образцов цементного камня по прочности на сжатие, которые приведены на рисунках 3.3 и 3.4. В частности, образцы с добавкой 0,5 % СН + 0,25 % СА (график № 3) характеризовались большей прочностью в сравнении с иными приведенными вариантами состава цементного камня, и особенно в начальный период твердения.

Обобщение результатов комплексных экспериментов с оценкой количества химически связываемой цементом воды (степени его гидратации), данных термического разложения проб и их рентгенофазового анализа позволяет сделать вывод об эффективности определенного соотношения ускоряющего (СН) и уплотняющего структуру (СА) компонентов в разрабатываемой добавке, обеспечивающего наибольший результат. Этот оптимум характеризуется примерным соотношением – СН : СА ~ 2 : 1, при общем содержании добавки ~ 0,75 % от массы цемента, которое позволяет рационально использовать присущие этим веществам эффекты, сочетая их с экономическим фактором – затратами на такую комплексную добавку, которая по эффективности не уступает, например, добавке сульфата натрия в 1 % от МЦ, но будет существенно дешевле.

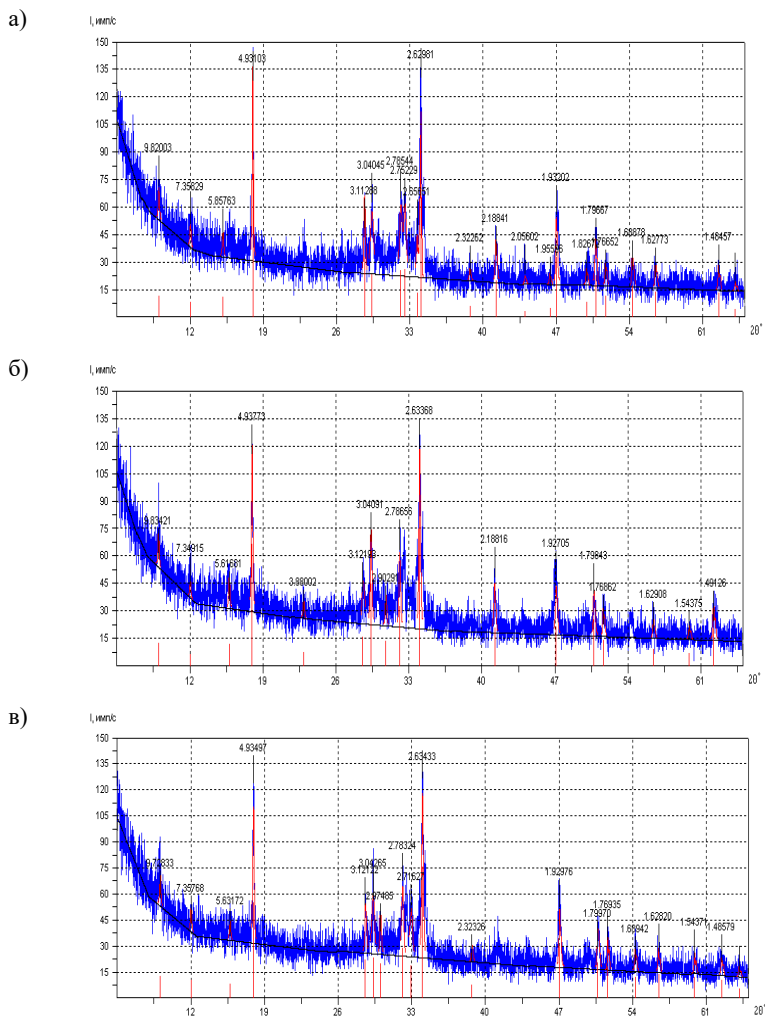


Рис. 3.9. Дифрактограммы проб № 1 (а); № 2 (б); № 3 (в) 28-суточного твердения

Основу эффективности 2-компонентной добавки составляет то, что она способствовала (за счет явления пептизации цементных флокул и углубления процесса гидролиза–гидратации) как повышению степени гидратации цемента, так и образованию более дис-

персных продуктов от гидратации C_3S и C_2S , а также большего количества этtringита в пробах цементного камня с добавкой 0,5 % СН + 0,25 % СА. В совокупности эти явления способствуют становлению более упорядоченной коагуляционной структуры цементного теста (геля), которая затем трансформируется в более упорядоченную и плотную структуру цементного камня, обеспечивая ему рост прочности, что согласуется с общепризнанными данными источников [3, 23 и др.].

В целом, результаты исследований подтвердили справедливость рабочей гипотезы о дополняющем влиянии этих добавок и эффективности их сочетания, проявляющегося в росте прочности цементного камня при меньшей суммарной дозировке 2-компонентной добавки, например, в сравнении с монодобавкой сульфата натрия.

3.4. Кинетика твердения цементного камня с полифункциональной комплексной добавкой

Как уже отмечалось (раздел 1.3), в технологии высокопрочного бетона используют сочетание высокоэффективных химических пластифицирующих добавок («гиперпластификаторов») и активной минеральной добавки аморфного микрокремнезема [61–71]. Дозировка последнего достигает 10–15 % и более от массы цемента [65], что делает необходимым дооборудование бетоносмесительных установок соответствующим образом для его введения в бетон и существенно усложняет технологический процесс приготовления бетона.

В настоящих исследованиях решается задача упрощения технологии получения высокопрочного бетона за счет замены традиционного применяемого микрокремнезема на ультрадисперсный микрокремнезем, дозировка которого может быть на порядок меньше, а введение в бетон на стадии приготовления может быть осуществлено (как будет показано в настоящих исследованиях) в виде водной суспензии с водой затворения.

Одновременно преследуется цель повышения темпа твердения (роста прочности) бетона, полученного из литых бетонных смесей с повышенной дозировкой пластификатора (до ≥ 1 % от массы цемента по сухому веществу), что сопровождается, как известно, за-

медлением роста прочности в начальный период твердения. Для этого предлагается использовать полифункциональную комплексную добавку, включающую пластификатор, ультрадисперсный микрокремнезем и ускоряюще-уплотняющий компонент СН + СА, эффективность которого отражена результатами исследований предыдущих разделов работы. На начальной стадии разработки исследовали влияние составляющих такой добавки и комплекса в целом на кинетику твердения цементного камня.

Исследование кинетики твердения цементного камня с разным сочетанием добавок: монодобавки ультрадисперсного микрокремнезема в виде аморфного SiO_2 ; пластификатора (С-3 или Ст) в сочетании с SiO_2 и полифункционального комплекса (пластификатор в сочетании с SiO_2 и $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) – выполнили, определяя прочность на сжатие образцов-кубов (20 x 20 x 20 мм), изготовленных по ранее (глава 2 и раздел 3.1) приведенной методике [125].

Ультрадисперсный микрокремнезем в исследованиях представлен в двух (см. главу 2) вариантах:

- № 1 – твердофазное порошкообразное вещество белого цвета, образующее взвесь (суспензию) в водной среде при механическом смешивании SiO_2 с водой затворения цемента;
- № 2 – золь-гелеобразное вещество в виде водной золь-гель-суспензии SiO_2 20 %-ной концентрации, которое перед применением также смешивали с водой затворения цемента в указанной в тексте дозировке от массы цемента по сухому веществу.

Полифункциональную комплексную добавку готовили путем механического смешивания в воде затворения требуемого количества сульфата натрия, сульфата алюминия и пластификатора, затем вводя в него в расчетном количестве ультрадисперсный микрокремнезем.

Результаты экспериментов представлены графическими зависимостями (рис. 3.10–3.19), отражающими тенденции роста прочности цементного камня под влиянием вводимых отдельно и в разных сочетаниях компонентов, а также полифункциональной комплексной добавки с целью определения оптимальной дозировки составляющих и комплекса в целом. Графические зависимости отражают экспериментальные данные и построены по средним значениям испытаний от 6 до 12 кубов 20 x 20 x 20 мм. Расчетный внутрисерийный

коэффициент вариации прочности цементного камня на сжатие изменялся в пределах от 10 % до 16 %, что свидетельствует о достаточно высокой степени точности ее оценки в этих испытаниях.

3.4.1. Влияние ультрадисперсного микрокремнезема и полифункциональной добавки на кинетику упрочнения цементного камня

3.4.1.1. Влияние дозировки УДМК и условий твердения на прочность цементного камня

Влияние ультрадисперсного порошкообразного кремнезема в дозировке 0,05 % до 0,4 % от массы цемента, введенного в цементное тесто с водой затворения в виде монодобавки, при различных условиях твердения образцов цементного камня отражено графическими зависимостями рис. 3.10–3.13, построенным (здесь и ранее) по средним значениям серий из 6–12 образцов в каждой.

Анализ результатов данного эксперимента показывает, что в целом в присутствии аморфного SiO_2 прочность цементного камня выше, чем без него, во всех исследованных вариантах твердения: в нормально-влажностных условиях твердения; с начальным нагревом до 50–80 °С, а также при пропаривании ($t \sim 85$ °С) с последующим твердением в нормально-влажностных условиях.

Оценка влияния количества, введенного в твердеющий цемент ультрадисперсного порошкообразного кремнезема (при прочих равных условиях) свидетельствует, что наиболее эффективна (и рациональна с позиции затрат вещества и средств) дозировка порошкообразного УДМК в 0,05 % от массы цемента. Так, повышение прочности цементного камня в этом случае составило к 28 суткам нормально-влажностного твердения: $(78,5 - 73,2) : 73,2 \cdot 100 \sim 7,2$ %, а во всех остальных случаях – меньше этой величины. Отмеченная тенденция сохраняется для всех исследованных вариантов твердения цементного камня.

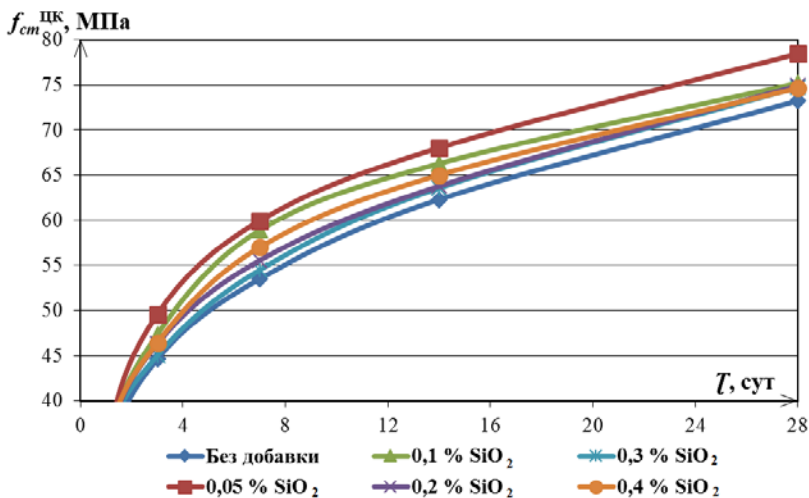


Рис. 3.10. Тенденция роста прочности образцов цементного камня в зависимости от дозировки порошкообразного УДМК, твердевших в НВУ

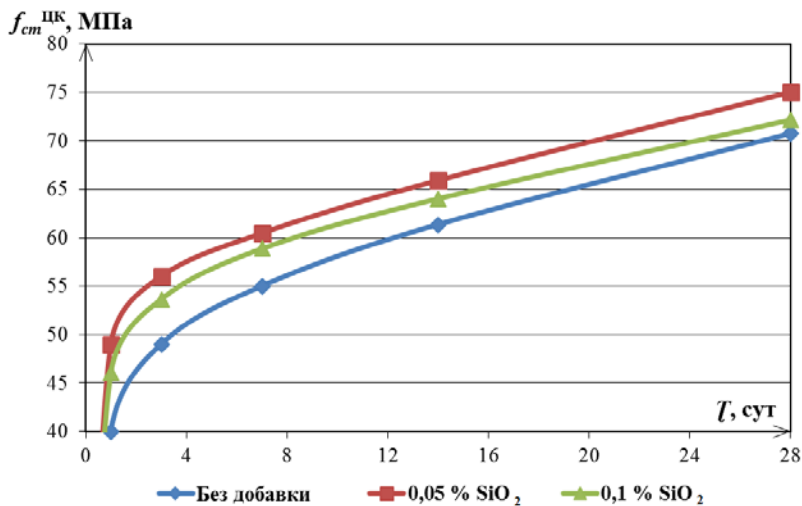


Рис. 3.11. Тенденция роста прочности образцов цементного камня в зависимости от дозировки порошкообразного УДМК с нагревом образцов до 50 °С при последующем остывании в тепловом устройстве (до 23 ч от момента изготовления) при дальнейшем твердении в НВУ

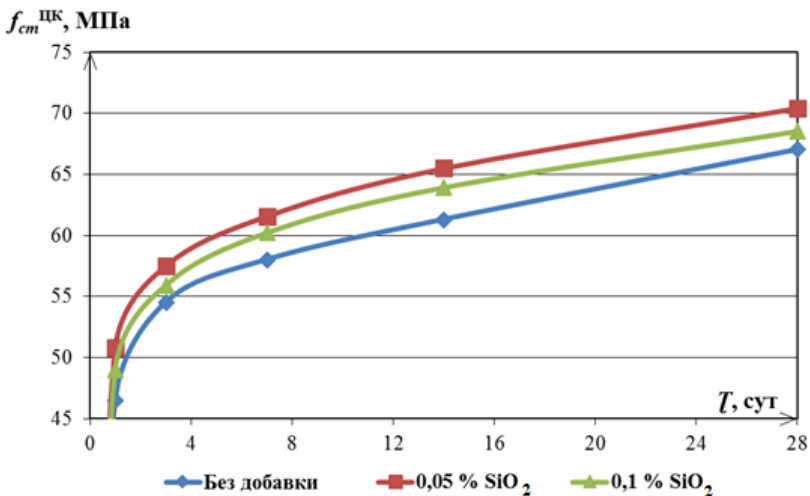


Рис. 3.12. Тенденция роста прочности образцов цементного камня в зависимости от дозировки порошкообразного УДМК с нагревом образцов до 80 °C при последующем остывании в тепловом устройстве (до 23 ч от момента изготовления) и дальнейшем твердении в НВУ

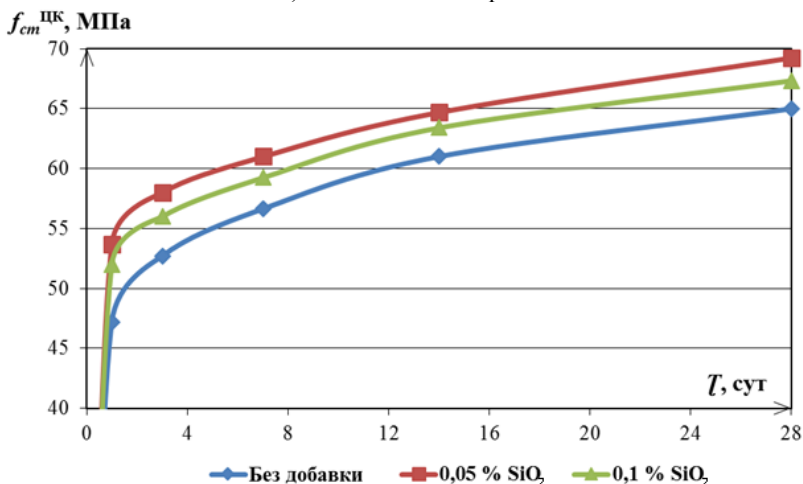


Рис. 3.13. Тенденция роста прочности образцов цементного камня в зависимости от дозировки порошкообразного УДМК с пропариванием образцов по режиму: 1 + 2 + 3 (изотермия; $t_{max} \sim 85$ °C) + 17 ч (остывание) – при дальнейшем твердении в НВУ

Необходимо отметить незначительный рост прочности цементного камня под влиянием введенного в цемент ультрадисперсного аморфного кремнезема. Очевидно, что его бóльшая эффективность в бетоне (как будет показано далее) во многом связана с повышением качества сцепления поверхности заполнителей с цементным камнем, за счет реакции SiO_2 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в зоне контакта и образованием гидросиликатов кальция, способствующих росту плотности и прочности «переходной» зоны и бетона в целом.

В твердеющем цементном камне роль аморфного SiO_2 менее значительна и сводится к влиянию на растворимость силикатосодержащих клинкерных минералов ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) за счет частичного «связывания» выделяющейся при этом щелочи ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и возможного влияния с незначительным ускорением их гидролиза–гидратации.

Кроме этого, ультрадисперсные частицы микрокремнезема могут частично интенсифицировать образование кристаллогидратов – продуктов гидратации цемента, выступая в роли центров кристаллизации [7, 9, 12].

Из данных эксперимента (рис. 3.10–3.13) следует, что для обеспечения означенных функций достаточна дозировка ультрадисперсного порошкообразного микрокремнезема $\sim 0,05$ % от массы цемента.

Влияние температуры, в частности, нагрева твердеющего цементного камня до 50 °С и 80 °С с последующим твердением в течение ~ 20 часов в тепловом устройстве, а также паропрогрева образцов при температуре 80 – 85 °С, отражается в росте прочности цементного камня (без и в присутствии SiO_2) в начальный (1–3 суток) период твердения. К 28 суткам разница при кратковременном нагреве нивелируется, а для образцов, пропаренных при $t \sim 85$ °С и достаточно резко за этот счет нарастивших прочность через 24 часа (до 75 – 80 % от проектного возраста), к 28 суткам она на 5 – 10 % ниже, чем у образцов нормально-влажностного твердения. Но и в этом случае наибольший результат по прочности соответствует дозировке монодобавки порошкообразного ультрамикрокремнезема в $0,05$ % от массы цемента.

3.4.1.2. Совместное влияние УДМК и пластификатора

На рисунках 3.14–3.19 в виде графических зависимостей приведены результаты экспериментальных исследований совместного влияния на кинетику твердения (рост прочности на сжатие) образцов цементного камня (20 x 20 x 20 мм), приготовленных из цементного теста консистенции нормальной густоты (для цемента без добавок $K_{нг} \sim 0,255$ доли ед.), с уменьшением количества воды затворения при введении пластификаторов, в которое на стадии приготовления с водой затворения вводили УДМК и пластификаторы – суперпластификатор С-3 ($K_{нгд} \sim 0,245$) и гиперпластификатор Ст ($K_{нгд} \sim 0,21$) [125].

Дозировку УДМК варьировали в пределах от 0,05 % (как оптимальную по п. 3.4.1.1) до 1 % от массы цемента (как рациональную для применения в высокопрочном бетоне, что установлено предварительными экспериментами, информация о результатах которых представлена далее).

Дозировки (суперпластификатора С-3 – 0,4 % от массы цемента по сухому веществу, а гиперпластификатора Ст – 1 % от массы цемента раствора 30 %-ной концентрации (т. е. $\sim 0,3$ % по сухому веществу) были приняты как меньшие значения рациональных расходов этих добавок по данным их производителей (и имеющимся литературным данным об их практическом использовании).

Результаты эксперимента в виде полученных зависимостей роста прочности цементного камня под комплексным влиянием пластифицирующих добавок и ультрадисперсного микрокремнезема неоднозначны, особенно для сочетания суперпластификатора С-3 с УДМК. В частности, бóльшую прочность во все сроки нормально-влажностного твердения (рис. 3.14) показали образцы с сочетанием 0,05 % SiO_2 + 0,4 % С-3. При бóльших дозировках SiO_2 прочность цементного камня либо равнялась его прочности без добавок (водоцементное отношение: $K_{нг} \sim 0,255$ доли ед.), либо была незначительно выше, несмотря на то, что водоцементное отношение цементного теста было немного ниже: $K_{нгд} \sim 0,245$.

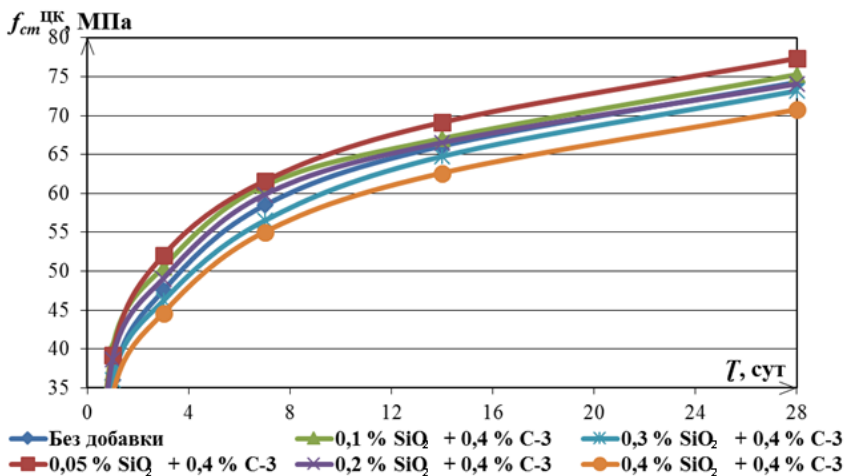


Рис. 3.14. Тенденция роста прочности образцов цементного камня в зависимости от дозировки порошкообразного УДМК с суперпластификатором С-3 при твердении в НВУ

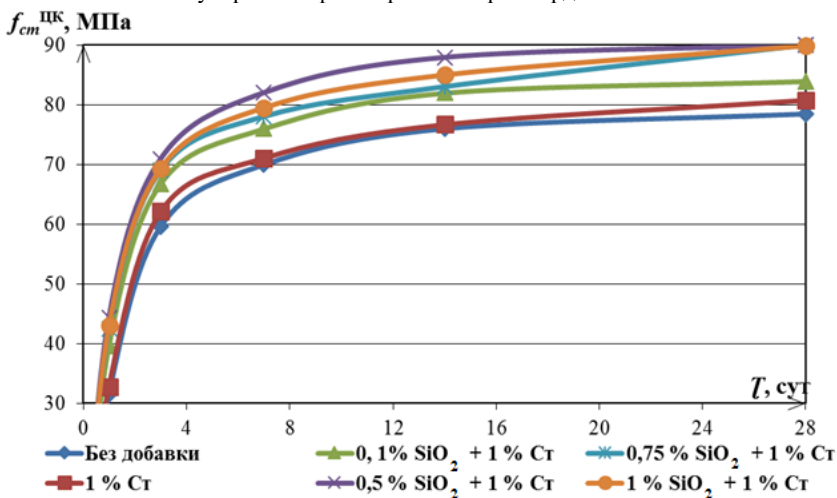


Рис. 3.15. Тенденция роста прочности образцов цементного камня в зависимости от дозировки порошкообразного УДМК с гиперпластификатором Ст при твердении в НВУ

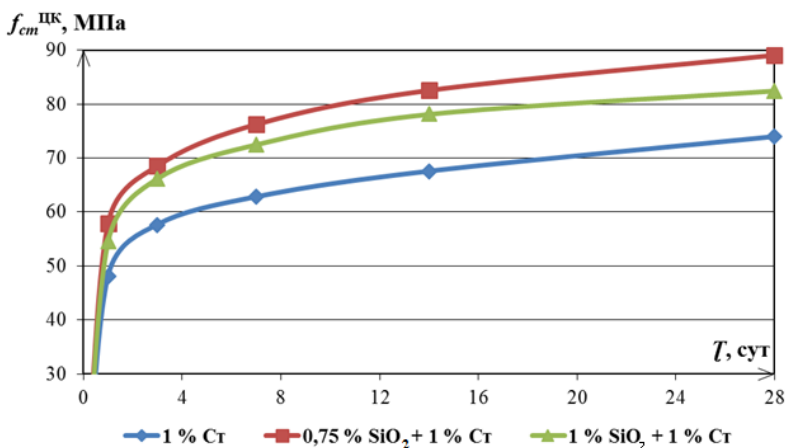


Рис. 3.16. Тенденция роста прочности образцов цементного камня в зависимости от дозировки порошкообразного УДМК с гиперпластификатором Ст с нагревом образцов до $t \sim 30\text{--}35^\circ\text{C}$ при последующем остывании в тепловом устройстве до 23 ч от момента изготовления и дальнейшем твердении в НВУ

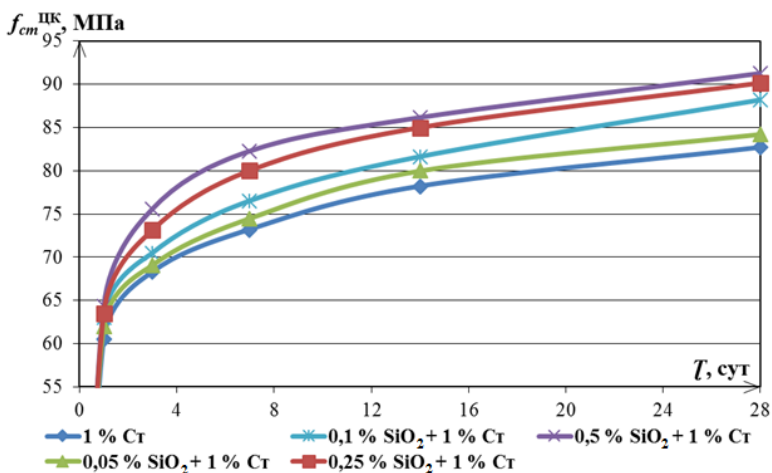


Рис. 3.17. Тенденция роста прочности образцов цементного камня в зависимости от дозировки порошкообразного УДМК с гиперпластификатором Ст с нагревом образцов до $t \sim 40\text{--}45^\circ\text{C}$ при последующем остывании в тепловом устройстве до 23 ч от момента изготовления и дальнейшем твердении в НВУ

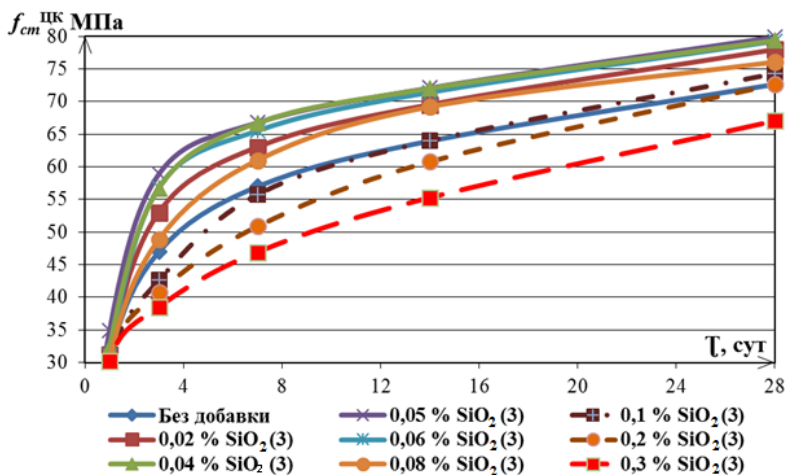


Рис. 3.18. Тенденция роста прочности образцов цементного камня в зависимости от дозировки УДМК (гель-золь 20 %-ной концентрации) при твердении в НВУ

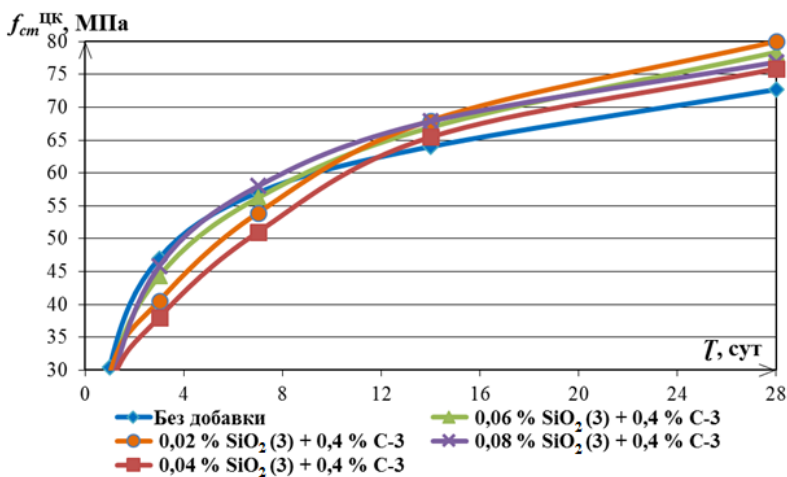


Рис. 3.19. Тенденция роста прочности образцов цементного камня в зависимости от дозировки УДМК (гель-золь 20 %-ной концентрации) с суперпластификатором С-3 при твердении в НВУ

Видимо, в этих случаях в большей степени сказалось «тормозящее» действие молекул поверхностно-активных веществ добавки С-3 на процесс гидратации цемента, чем эффект от добавки SiO_2 (в дозировке, превышающей по данным рис. 3.9–3.12 оптимальную ~ 0,05 % от МЦ).

Отметим, что эффективность (по критерию роста прочности цементного камня) сочетания суперпластификатора С-3 и порошкообразного УДМК существенно уступает по величине эффекта сочетанию $\text{SiO}_2 + \text{Ст}$ (рис. 3.15–3.17).

Анализ зависимостей, отраженных графиками этих рисунков, показывает, во-первых, что по критерию роста прочности цементного камня оптимальная дозировка УДМК для сочетания с гиперпластификатором Ст возрастает до 0,5–0,75 % от массы цемента (как для нормально-влажностных условий твердения, так и для варианта с нагревом до 30–45 °С образцов на начальной стадии твердения).

Во-вторых, стабилен эффект от введения УДМК (в дозировке до 1 % от МЦ), что проявляется в росте прочности образцов цементного камня с ним относительно прочности образцов, приготовленных из цементного теста, содержащего монодобавку (1 % Ст) и характеризующегося равным водоцементным отношением: $K_{\text{нгд}} \sim 0,21$ доли ед. Этот эффект проявляется как при нормально-влажностном режиме твердения образцов, так и с начальным разогревом твердеющего цементного камня.

В последнем случае (рис. 3.16 и 3.17) прочность цементного камня через 24 часа твердения закономерно возрастает и при этом образцы разогретого до $t \leq 45$ °С цементного камня сохраняют способность к ее дальнейшему росту к проектному (28 суток) возрасту.

На рис. 3.18 и 3.19 графическими зависимостями отражены результаты экспериментальных исследований влияния гелеобразного УДМК (SiO_2 (3)) (20 %-ной концентрации; характеристики по разделу 2.3) высокой степени дисперсности на кинетику твердения цементного камня.

В целом, в общих чертах (т. е. в виде общей тенденции) влияние более дисперсного, чем порошкообразный УДМК, золя УДМК на кинетику твердения цементного камня проявляется неодинаково. В частности, согласно зависимостям рис. 3.18 прочность цементного

камня при дозировке УДМК 0,04–0,06 % от массы цемента выше во все сроки нормально-влажностного твердения образцов, чем образцов без добавки микрокремнезема. Но с повышением дозировки до 0,08 % от МЦ и более прочность образцов с геле-золеобразным УДМК оказалась ниже, чем образцов без этой добавки. Можно предположить, что превышение дозировки данной, чрезвычайно дисперсной разновидности УДМК сверх некоторого «критического» количества (в данном эксперименте – более 0,06 % от МЦ) оказало блокирующее действие на поверхность вяжущего в зоне его контакта с водой и ограничило развитие реакции гидратации цемента, с проявлением эффекта понижения темпа твердения цементного камня (особенно в начальный период твердения – до 7 суток). Вполне возможно допустить, что это связано с тем, что водная суспензия золя SiO_2 характеризуется щелочностью ($\text{pH} \leq 11$ ед.), а суспензия порошкообразного SiO_2 нейтральна ($\text{pH} \sim 6\text{--}7$ ед.; см. раздел 2.3).

В результате на положительные эффекты действия аморфного SiO_2 в варианте геле-золеобразного состояния накладывается сдерживающий гидролиз–гидратацию C_3S и C_2S эффект от щелочности водной среды, которого нет у порошкообразного SiO_2 .

Этот вывод согласуется с данными рис. 3.19, отражающими совместное влияние добавки золя УДМК и пластификатора С-3 на кинетику (темп) твердения цементного камня, в частности, до возраста в 7 суток. То есть, имеет место снижение темпа роста прочности цементного камня в начальный период твердения.

Таким образом, необходимо отметить, что ожидаемая бóльшая эффективность (с позиции роста прочности цементного камня) геле-золеобразного УДМК в сравнении с порошкообразным материалом за счет большей его дисперсности не нашла экспериментального подтверждения.

Сравнение прочности образцов цементного камня (как в кинетике твердения, так и к проектному 28-суточному возрасту), приготовленных из цементного теста и твердевших при соблюдении правила прочих равных условий с введением геля-золя УДМК и порошкообразного УДМК показало, что порошкообразный материал обеспечивает более высокий уровень роста прочности цементного камня (см. рис. 3.14–3.19). Этот результат соответствует как приме-

нению УДМК в виде монодобавки, так и в комплексе с пластифицирующими добавками (на примере С-3 и Ст).

3.4.1.3. Определение рН водной вытяжки цементного камня

Уровень щелочности жидкости, находящейся в порах цементного камня бетона, один из основных факторов, обеспечивающих сохранность (отсутствие коррозии) в нем стальной арматуры. Считается [126], что минимально необходимый уровень щелочности должен характеризоваться величиной рН-фактора: $\text{pH} \geq 11,8$ ед.

С учетом того обстоятельства, что введение аморфного микрокремнезема в цементный камень (бетон) способствует связыванию гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) в нерастворимые гидросиликаты кальция и может понизить за этот счет уровень щелочности среды в бетоне, было необходимо провести соответствующую оценку влияния УДМК на этот показатель.

Пробы цементного камня готовили в соответствии с п. 6.15.2 СТБ 1168-99 [98]. В мерные колбы вместимостью 50 мл засыпали 1 г проб, заливали дистиллированной водой (20 мл) и закрывали резиновыми пробками. Перед каждым измерением рН полученный раствор перемешивали. Измерения производили на портативном рН-метре HI 83141. Результаты измерений приведены в табл. 3.6 [110, 111, 113].

Из данных, приведенных в таблице 3.6, видно, что исследуемое вещество (УДМК) в целом не критически снижает рН-фактор и, соответственно, при использовании УДМК в железобетоне не требуется дополнительной защиты арматуры.

Таблица 3.6

рН 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	12,40	12,30	12,30	12,30	12,30	12,30
2 мин	12,40	12,40	12,30	12,30	12,30	12,30
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

3.4.1.4. Кинетика тепловыделения цементного теста

С учетом цели исследований по разработке энергосберегающей технологии бетона было необходимо оценить влияние разрабатываемой полифункциональной добавки на тепловыделение (экзотермию) цемента и разогрев цементного теста в ее присутствии в бетоне.

Использование тепла экзотермии позволяет существенно снизить энергетические затраты на ускорение твердения бетона как в производстве сборных изделий, так и в монолитном строительстве (рис. 3.20) [14–19].

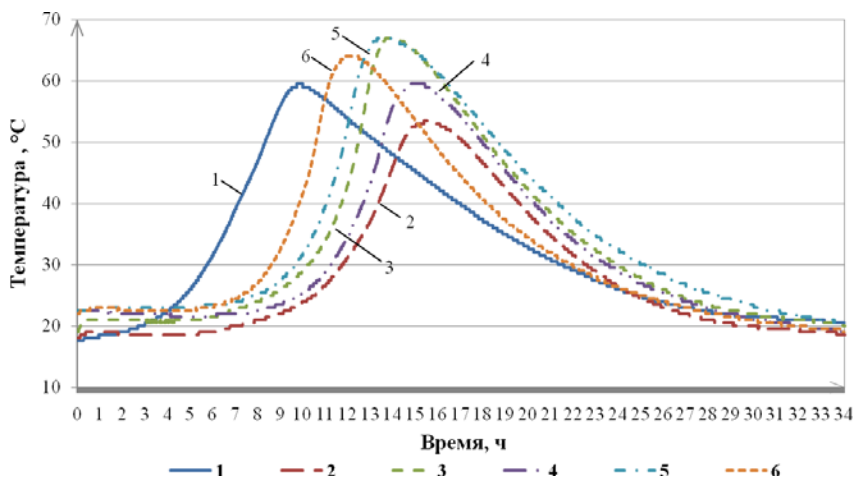


Рис. 3.20. Кинетика изменения температуры цементного теста:

- 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

В нашем случае было целесообразно сопоставить влияние на тепловыделение цемента добавки УДМК в сравнении с традиционным микрокремнеземом в тех дозировках этих материалов, которые используются (для МК) и разрабатываются (для УДМК) для конструкционного (в частности, высокопрочного) бетона. В исследованиях использовали методику, описанную в источниках [127, 128]. Готовили цементное тесто нормальной густоты (400 г), которое укладывали 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; изменения температуры фиксировали в течение суток [110, 111, 113].

Из результатов эксперимента следует, что введение комплексных добавок, которые содержат пластификатор (особенно – только пластификатор, график № 2), сдерживает гидратационный процесс. Это отражается в «запаздывании» эффекта тепловыделения в срав-

нении с графиком № 1 (цемент без добавок). Однако с течением времени проявляется эффект ускорения гидратации цемента под влиянием микрокремнезема (МК) и УДМК (№ 3 и № 5), а также при совокупном действии УДМК и добавок СН + СА (№ 6).

Очевидно, что на начальную фазу процесса гидратации цемента с добавками наибольшее влияние оказывает вещество пластификатора, молекулы поверхностно-активной составляющей которого частично «блокируют» поверхность частиц (флокул) вяжущего и сдерживают развитие его реакции с водой затворения. И на более поздней стадии твердения график № 2 отражает этот эффект как в смещении во времени «максимума» тепловыделения, так и в снижении количества выделяемой теплоты, что отражает уровень температуры саморазогрева твердеющего цементного камня.

Сопоставление графических зависимостей изменения температуры твердеющего цементного камня, приготовленного с введением 10 % МК (№ 3) и 1 % УДМК (№ 4), а также 1,5 % УДМК (№ 5), показывает практическое равенство их влияния на тепловыделение цемента и саморазогрев цементного камня в оцениваемых временных пределах и при соблюдении правила прочих равных условий.

Логично, что наибольший эффект по совокупности явлений темпа саморазогрева и уровня температуры обеспечило введение полифункциональной добавки (график № 6), в состав которой входит ускоряюще-уплотняющий компонент (0,5 % СН + 0,25 % СА), что согласуется с эффектом роста тепловыделения цемента в их присутствии, отраженном в публикациях [17, 18, 114, 115 и др.]. Он способствует (в сравнении с добавками как МК (№ 3), так и УДМК (№ 4 и № 5)) ускорению процесса гидратации цемента, что и проявляется в более раннем повышении температуры твердеющего цементного камня.

Полученные в этом эксперименте данные коррелируют с ранее выявленными закономерностями темпа роста и уровня прочности цементного камня под влиянием компонентов разрабатываемой полифункциональной добавки, отраженными в п. 3.4.1.2.

3.4.1.5. Кинетика твердения цементного камня с полифункциональной добавкой

В соответствии с целью настоящих исследований на следующем этапе экспериментально обосновали рациональное соотношение компонентов в полифункциональной комплексной добавке, включающей пластификатор, ультрадисперсный микрокремнезем и ускоряюще-уплотняющую составляющую СН + СА, эффективность которой отражена результатами исследований предыдущих разделов работы.

Одновременно в сравнительном варианте оценивали эффективность (по критерию роста прочности цементного камня) традиционного микрокремнезема и УДМК.

В табл. 3.7 и на рис. 3.21 в виде тенденции отражены результаты (среднее значение в сериях из 6–12 образцов) исследований влияния составляющих такой добавки и комплекса в целом на кинетику твердения и уровень прочности цементного камня.

Таблица 3.7

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

Номер состава, вид добавки и количество, % от МЦ	В/Ц	Прочность на сжатие			
		МПа			%*
		1 сутки	3 сутки	28 суток	
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 % УДМК + 0,5 % СН + 0,25 % СА	0,20	44,6	78,3	91,1	127
* Относительно прочности образцов цементного камня без добавок (100 %) при одинаковой консистенции (равноподвижности) цементного теста					

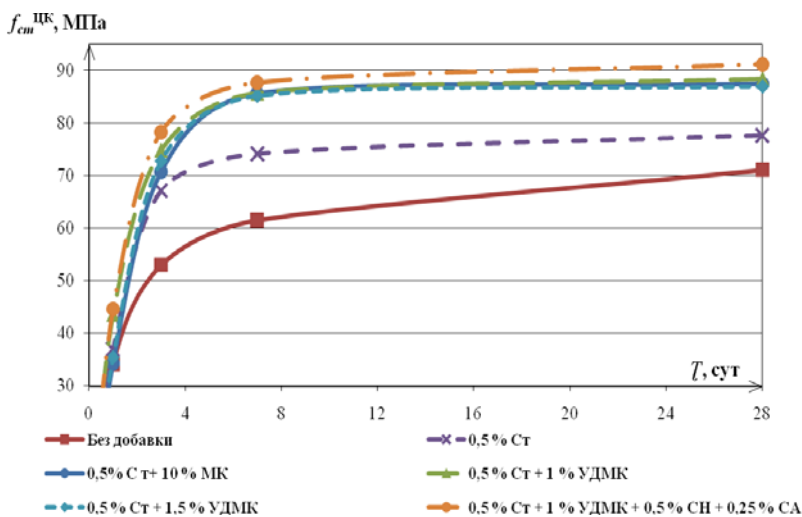


Рис. 3.21. Тенденция роста прочности образцов цементного камня при твердении в НВУ

Полифункциональную комплексную добавку готовили в виде водного раствора в воде затворения требуемого количества сульфата натрия, сульфата алюминия и пластификатора, вводя в него в расчетном количестве ультрадисперсный микрокремнезем.

Во всех случаях практически одинаковой была консистенция цементного теста, из которого изготавливали образцы (20 x 20 x 20 мм, не менее 6 штук в серии) [110].

Из результатов экспериментов очевиден эффект от комплексной полифункциональной добавки – 0,5 % Ст + 1 % УДМК + 0,5 % СН + 0,25 % СА – как в сравнении по темпу роста, так и по уровню прочности цементного камня. При этом прочность существенно возрастает не только относительно образцов без добавки (на ~ 86,5 % через 24 ч и ~ 27,0 % к 28 сут твердения), но и относительно образцов с дозировкой 0,5 % пластификатора (на ~ 20,5 % через 24 ч и ~ 17,6 % к 28 сут твердения), несмотря на практическое равенство водоцементного отношения в последнем случае (позиции № 2 и № 6 табл. 3.6).

Кроме изложенного, очевиден равнозначный эффект по влиянию на прочность цементного камня введения в состав цементного теста

10 % от массы цемента традиционного микрокремнезема и 1 % УДМК (позиции № 3 и № 4 табл. 3.7), что, как следует ожидать, обеспечивает возможность такой замены в конструкционном бетоне без ущерба для его прочности.

3.4.1.6. Математико-статистическая обработка экспериментальных данных

По аналогии с подразделом 3.2.2 в соответствии с [122–124] выполнили статистическую обработку полученных результатов прочности цементного камня с полифункциональной добавкой. В данном случае использовали нелинейный пятифакторный план второго порядка.

Исследовали влияние компонентов полифункциональной добавки (сульфата натрия, сульфата алюминия и ультрадисперсного микрокремнезема) на прочность образцов цементного камня, твердевших в нормально-влажностных условиях. Так как для обеспечения требуемой консистенции смеси применяли пластификатор, то учли еще два фактора – водоцементное отношение (В/Ц), а также возраст образцов (время твердения, сут). Далее выбрали интервалы варьирования факторов (табл. 3.8).

Таблица 3.8

Интервалы варьирования факторов

Код	Значение кода	Значение фактора				
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
Основной уровень	0	0,6	0,3	1	0,23	15
Интервал варьирования	Δx_i	0,6	0,3	1	0,03	14
Верхний уровень	+	1,2	0,6	2	0,26	29
Нижний уровень	-	0	0	0	0,2	1

Факторы:

- x_1 – количество добавки СН в % от массы цемента;
- x_2 – количество добавки СА в % от массы цемента;
- x_3 – количество добавки УДМК в % от массы цемента;

- x_4 – водоцементное отношение цементного теста (В/Ц);
- x_5 – время твердения образцов, сут.

После статистической обработки данных получили уравнение регрессии для оценки прочности цементного камня с полифункциональной добавкой (МПА):

$$y = 84,02 + 3,22 x_1 + 2,23 x_2 + 3,58 x_3 + 0,53 x_4 + 22,36 x_5 - 2,23 x_1 x_1 - 3,23 x_2 x_2 - 3,73 x_3 x_3 + 2,77 x_4 x_4 - 14,23 x_5 x_5 + 1,32 x_1 x_2 - 1,09 x_1 x_4 - 2,01 x_1 x_5 - 0,72 x_2 x_3 + 0,53 x_2 x_4 - 0,63 x_2 x_5 + 1,12 x_3 x_4 + 1,78 x_3 x_5 - 1,22 x_4 x_5, \text{ МПа.} \quad (3.3)$$

Далее по полученному уравнению рассчитали значения прочности цементного камня, при этом периодически изменяли по два фактора, а три фактора принимали фиксированными, отклик представляли в виде графиков (рис. 3.22–3.25).

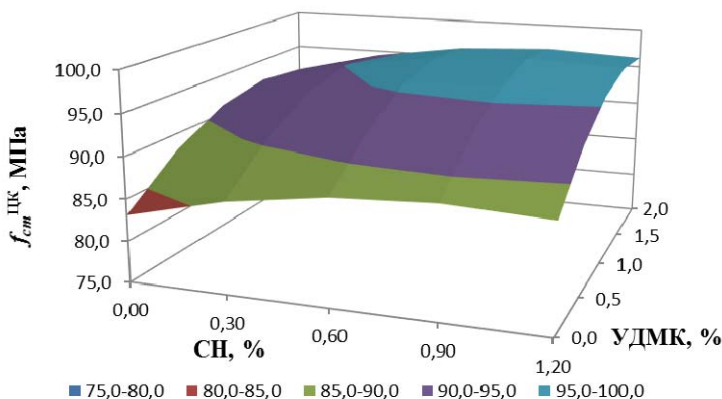


Рис. 3.22. Влияние факторов x_1 (содержание СН) и x_3 (содержание УДМК) на параметр y (прочность цементного камня) при $С_A = 0,3$ % от МЦ, В/Ц = 0,2 в возрасте 29 суток

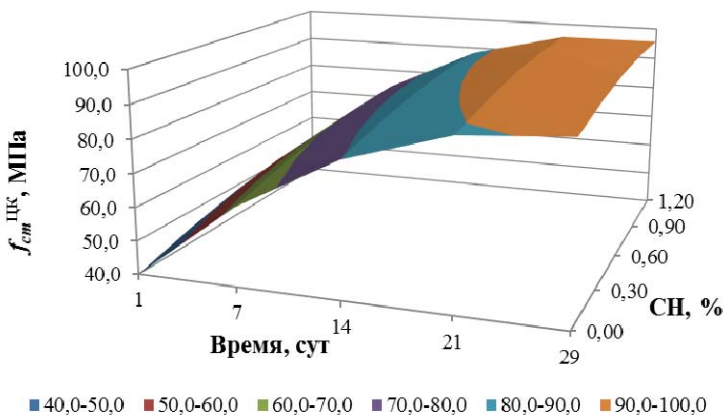


Рис. 3.23. Влияние факторов x_1 (содержание СН) и x_5 (время твердения) на параметр y (прочность цементного камня) при УДМК = 1 % от МЦ, СА = 0,3 % от МЦ и В/Ц = 0,2

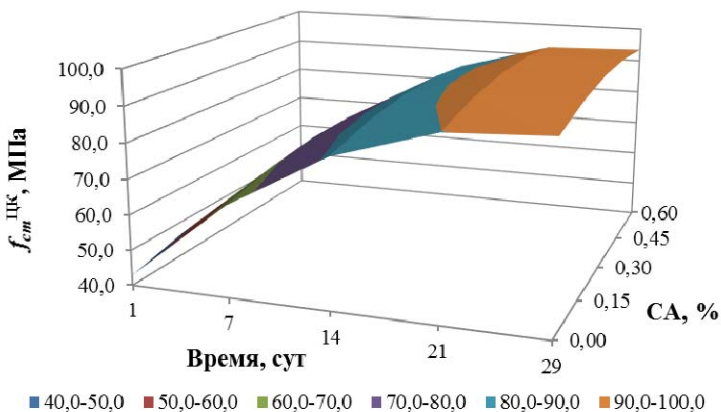


Рис. 3.24. Влияние факторов x_2 (содержание СА) и x_5 (время твердения) на параметр y (прочность цементного камня) при УДМК = 1 % от МЦ, СН = 0,6 % от МЦ и В/Ц = 0,2

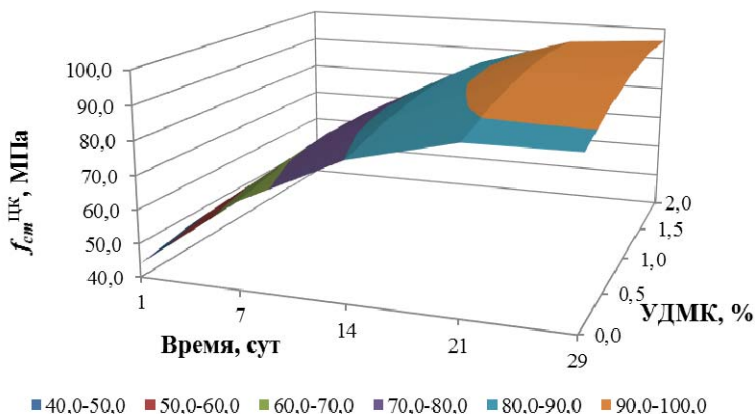


Рис. 3.25. Влияние факторов x_3 (содержание УДМК) и x_5 (время твердения) на параметр y (прочность цементного камня) при СН = 0,6 % от МЦ, СА = 0,3 % от МЦ и В/Ц = 0,2

Расчетные данные, полученные по уравнению регрессии (3.3), отличаются от экспериментальных не более чем на 5 %, что свидетельствует о возможности его использования для практических расчетов.

Обработка экспериментальных данных посредством стандартизированного расчета коэффициента вариации прочности цементного камня (ГОСТ 18105-2010 [92]) показала, что он находится в пределах 10–16 %. Это свидетельствует о достаточно высокой степени достоверности полученных результатов.

3.5. Оценка структурно-морфологических изменений в цементном камне с полифункциональной комплексной добавкой

Установленный рост прочности цементного камня с комплексной полифункциональной добавкой обусловил необходимость объяснения причин этого явления. С этой целью были проведены термический и рентгенофазовый анализ проб, отобранных из образцов затвердевшего цементного камня после их испытаний на прочность [110, 111, 113].

Исследования с использованием термического и рентгенофазового анализа осуществлены в сторонних организациях – УО «Белорусский государственный технологический университет» и ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Подготовленные нами пробы цементного камня (во всех случаях в возрасте 28 суток) были обезличены и маркированы порядковыми номерами.

3.5.1. Данные результатов термического разложения проб

Возможные структурно-морфологические изменения затвердевшего цементного камня исследовали в сравнительном варианте: испытывали пробы на «чистом» цементе, сопоставляя с данными проб, содержащих добавки (по табл. 3.7).

Исследования термического воздействия на пробы материала осуществляли с помощью прибора – термогравиметрического анализатора TGA/DSC1-1/1600 HF (METTLER TOLEDO). Результаты приведены на рис. 3.26–3.31.

Из анализа приведенных данных следует, что введение аморфного микрокремнезема SiO_2 существенно снижает количество разлагающегося под действием температуры $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и возрастает количество кристаллогидратных новообразований – продуктов реакции с водой клинкерных минералов цемента. Эти данные согласуются с теоретическими воззрениями на роль аморфного микрокремнезема в процессах взаимодействия клинкерного цемента с водой.

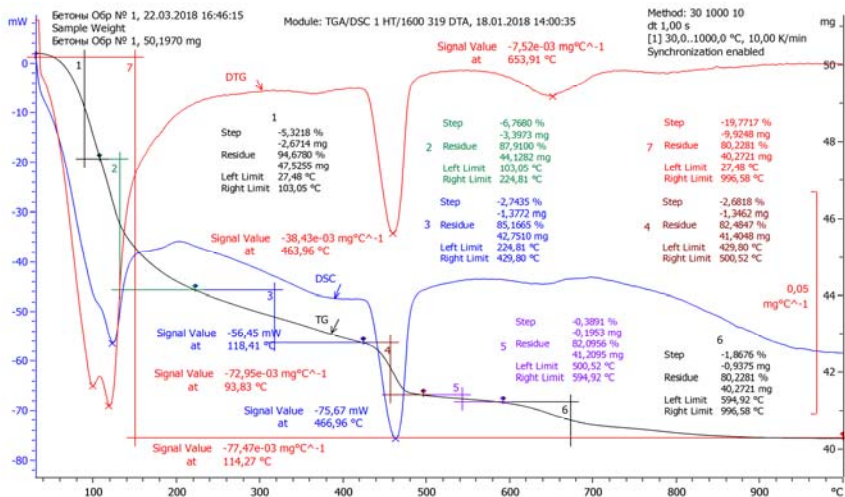


Рис. 3.26. Термограмма пробы «чистого» цементного камня, не содержащего добавок

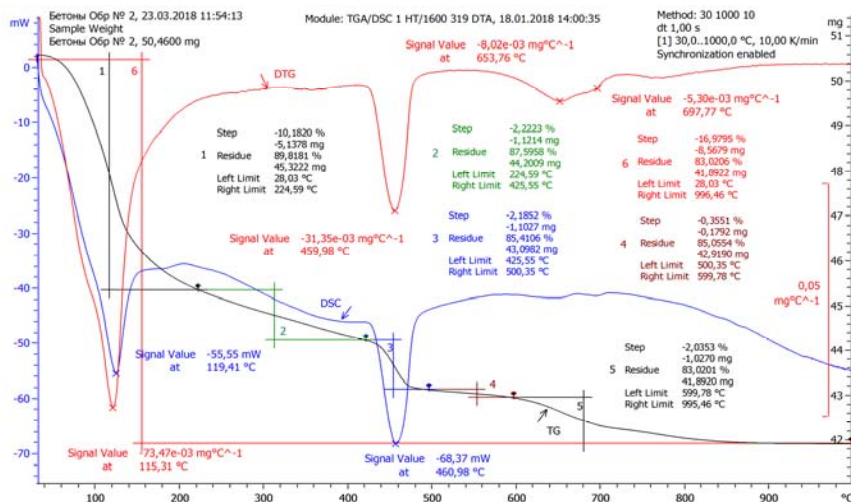


Рис. 3.27. Термограмма пробы цементного камня, содержащего 0,5 % Ст от массы цемента

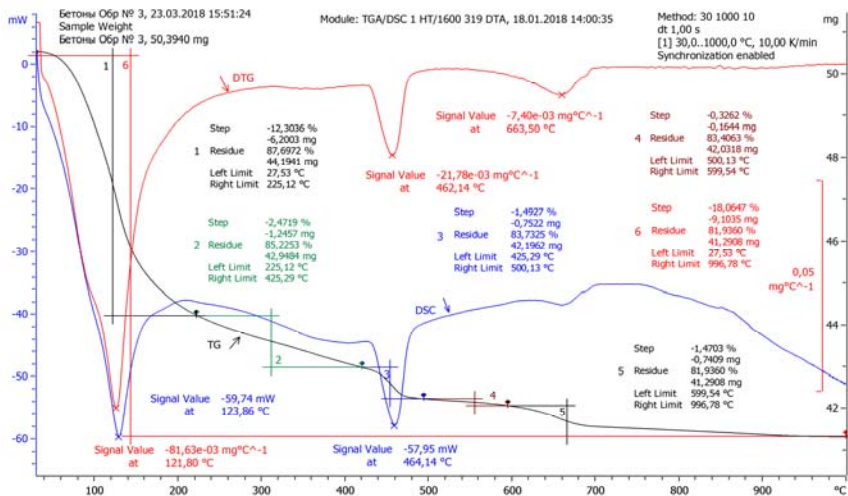


Рис. 3.28. Термограмма пробы цементного камня, содержащего 0,5 % Ст + 10 % МК от массы цемента

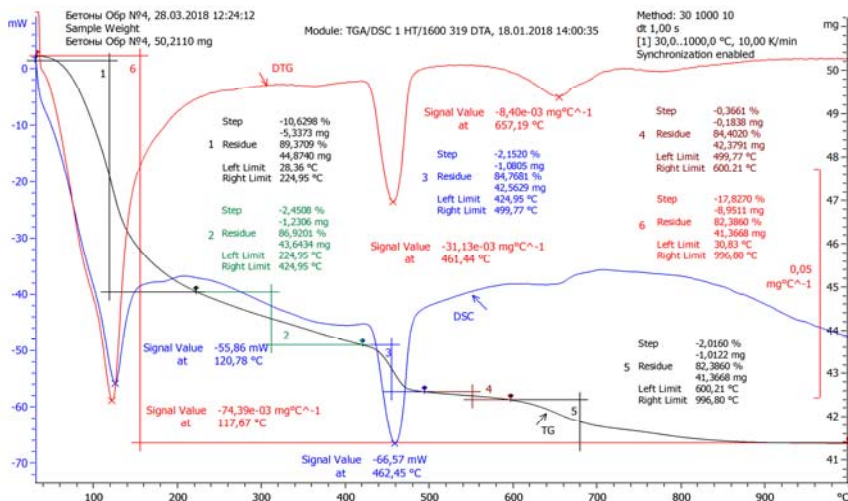


Рис. 3.29. Термограмма пробы цементного камня, содержащего 0,5 % Ст + 1 % УДМК от массы цемента

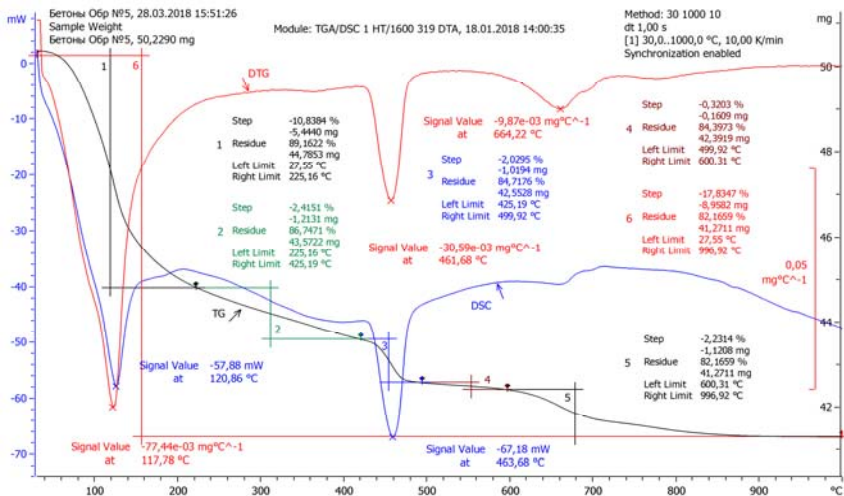


Рис. 3.30. Термограмма пробы цементного камня, содержащего 0,5 % Ст + 1,5 % УДМК от массы цемента

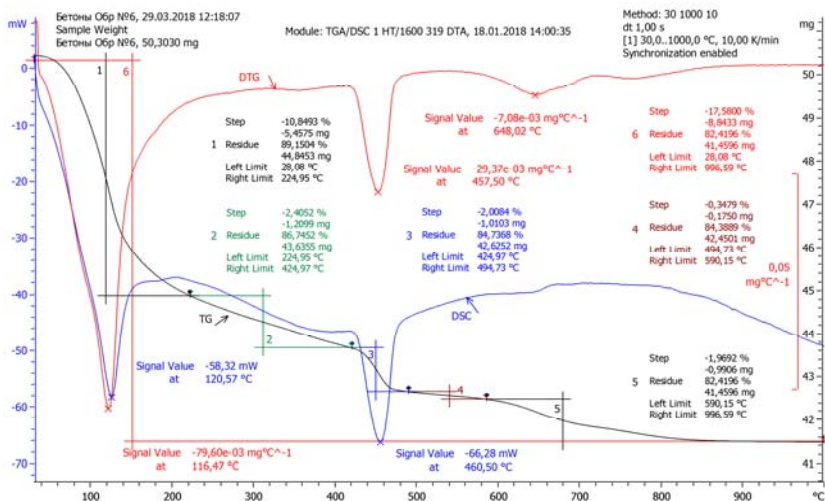


Рис. 3.31. Термограмма пробы цементного камня, содержащего 0,5 % Ст + 1 % УДМК + 0,5 % СН + 0,25 % СА от массы цемента

Анализ графиков DSC (отражение изменений энтропии) и DTG (скорость изменения массы) рис. 3.26 («чистый» цементный камень) с графиками основного для этого эксперимента рис. 3.31, т. е. для проб с полифункциональной добавкой, показывает следующее.

Во-первых, разницу в зоне температуры ~ 110 °С, отражающую 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 температуры ~ 420 – 480 °С, отражающего разложение гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Его площадь на термограмме 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, на графике DSC (рисунок 3.31, с полифункциональной добавкой) увеличивается площадь экстремума, отражающего изменение энтропии исследуемого вещества пробы цементного камня, в сравнении с пробой без добавок (рисунок 3.26) в диапазоне температур от 640 – 660 °С до 950 – 980 °С. Что связано с возросшим количеством кристаллогидратных новообразований клинкерных минералов цемента.

При этом в пробах с добавкой снижается (график DTG) уровень минимальной температуры разложения: с $653,91$ °С (проба без добавок) до $648,02$ °С (для пробы с добавкой). Эти данные согласуются с приведенными в подразделе 3.3.2 для проб цементного камня с ускоряюще-уплотняющей добавкой $0,5\% \text{ CH} + 0,25\% \text{ CA}$ и, согласно данным [10], свидетельствуют об образовании под влиянием вещества обеих добавок низкоосновных кристаллогидратов силикатов кальция.

Вместе с тем известно [1, 9, 10], что такие кристаллогидраты характеризуются меньшими размерами и их образование в цементном камне способствует росту его прочности, что подтверждают результаты наших экспериментов.

Сопоставление графических зависимостей термограмм проб цементного камня с добавкой 10 % традиционного микрокремнезема (рис. 3.28) и содержащего 1 % УДМК (рис. 3.29) свидетельствует об их практической идентичности.

В частности, практически одинаковы изменения графиков DSC и DTG в зоне температуры ~ 110 °С, снижение до минимума (225,12 °С по рисунку 3.27 и до 224,95 °С по рис. 3.29) в зоне разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Несколько ниже (657,19 °С по рис. 3.29) температура минимума в зоне разложения кристаллогидратов клинкерных минералов (663,50 °С по рис. 3.28) в пробах с УДМК.

Эта практическая идентичность свидетельствует о примерно одинаковом влиянии на процессы и продукты взаимодействия цемента с водой этих разновидностей аморфного микрокремнезема, но введенных в систему «цемент – вода» в соотношении – УДМК : МК $\sim 1 : 10$. В совокупности с практическим равенством, как темпа роста прочности цементного камня (рис. 3.20), так и ее уровня в проектном (28 суток) возрасте (табл. 3.7) это подтверждает правомерность нашего предположения о возможности замены традиционного микрокремнезема на УДМК в технологии конструкционного бетона.

3.5.2. Данные рентгенофазового анализа проб цементного камня

Для оценки влияния веществ добавки на продукты гидратации цемента испытывали пробы на «чистом» цементе, сопоставляя с данными проб, содержащих добавки (по табл. 3.7). Результаты представлены на рис. 3.32–3.33.

Запись дифрактограмм проводилась на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия). Их сравнение позволяет сделать следующие выводы.

Во-первых, во всех случаях при наличии в составе аморфного микрокремнезема уменьшается отражение (соответственно, содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Например, в пробе без добавок (рис. 3.32, а) $\text{Ca}(\text{OH})_2 \sim 29,3$ %, а в наиболее интересующей нас пробе с полифункциональной добавкой (рис. 3.33, в) $\text{Ca}(\text{OH})_2 \sim 23,7$ %. И эта закономерность характерна для всех исследованных проб с добавками.

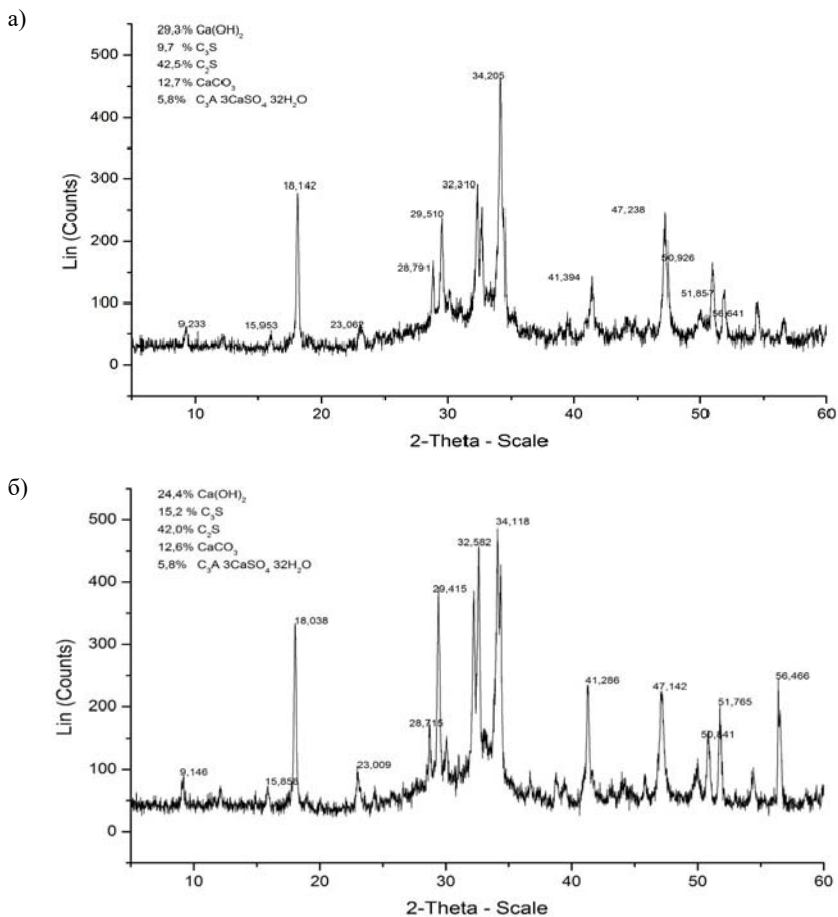


Рис. 3.32. Дифрактограммы проб «чистого» цементного камня,
 а) не содержащего добавок; б) содержащего 0,5 % Ст от массы цемента

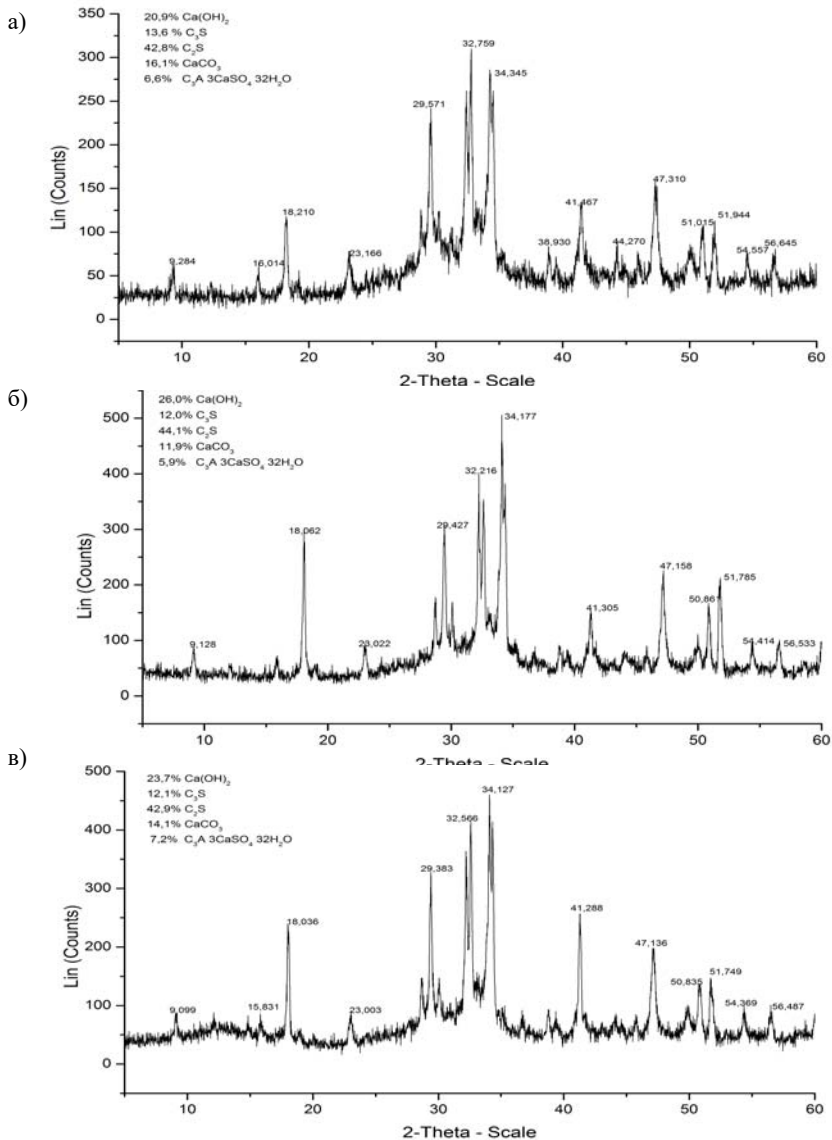


Рис. 3.33. Дифрактограммы проб цементного камня, содержащего
 а) 0,5 % Ст + 10 % МК; б) 0,5 % Ст + 1 % УДМК;
 в) 0,5 % Ст + 1 % УДМК + 0,5 % СН + 0,25 % СА от массы цемента

Во-вторых, в этих же пробах изменилось содержание этtringита. Оно возросло в пробе с полифункциональной добавкой (рис. 3.33, в) до 7,2 % против 5,8 % в пробе «чистого» цемента, что согласуется с ранее полученными данными для ускоряюще-уплотняющего компонента (0,5 % СН + 0,25 % СА) и что способствует уплотнению структуры цементного камня в процессе его твердения как основы роста его прочности [129–132].

В-третьих, сопоставление дифрактограмм проб с 10 % микрокремнезема (рис. 3.33, а) с таковыми для проб с 1 % УДМК (рис. 3.33, б) показывает наличие общей закономерности по уменьшению содержания в них Са(ОН)₂ по сравнению с пробой «чистого» цемента (рис. 3.32, а).

Однако следует отметить, что количество связываемого Са(ОН)₂ в пробах с традиционным микрокремнеземом несколько выше, чем в пробах с УДМК.

Мы не считаем это недостатком потому, что, с одной стороны, резкое понижение щелочности цементного камня в бетоне нежелательно, так как может быть понижена его защитная способность по отношению к стальной арматуре. А с другой, следует учитывать, что образцы цементного камня, из которых были отобраны пробы после их разрушения, с дозировкой 10 % МК и 1 % УДМК характеризовались равной прочностью. То есть, отмеченное различие в уровне связывания Са(ОН)₂ не сказалось на этой важнейшей для конструкционного бетона характеристике цементного камня.

3.6. Обобщение результатов исследований

Обобщая результаты экспериментов, следует отметить, что необходимость проведения исследований эффективности в цементном бетоне (камне) комплексной ускоряюще-уплотняющей химической добавки как компонента полифункциональной добавки, обоснована тем, что информация о таком сочетании применяемых в бетоне добавок отсутствует как в научной литературе, так и в нормативных документах, регламентирующих использование химических добавок в бетоне. Тем более отсутствует информация о полифункциональном варианте разрабатываемой добавки, что

обеспечивает научную новизну выполняемых исследований и их результатов.

Экспериментально показано, что ускоряюще-уплотняющая добавка в сочетании 0,5 % СН + (0,25–0,5 %) СА на 1–1,5 % снижает водопотребность цемента (показатель его нормальной густоты), на ~ 20–30 % сокращает срок начала схватывания и на 20–25 % его окончания; при этом в допустимой дозировке – до 2 % от МЦ (при рекомендуемой – 0,75–1 % от МЦ) не вызывает неравномерности изменения объема цемента, то есть, все основные нормируемые потребительские свойства цемента с данной добавкой соответствуют требуемым.

Выявлено, что комплексная добавка 0,5 % СН + (0,25–0,5 %) СА обеспечивает больший прирост прочности (на сжатие) цементного камня в кинетике его твердения по сравнению с монодобавкой – 1 % Na₂SO₄, во все сроки нормально-влажностного твердения образцов от 1 до 28 суток. При этом в сопоставлении с цементным камнем без добавок (при прочих равных условиях) его прочность в первые 24 часа возрастает на 45–50 % (в частности, с 36 до 53 МПа), а к 28 суткам – на 10–15 % (в частности, с 66 до 74 МПа).

Экспериментально обосновано (с позиции роста прочности цементного камня и с учетом минимизации затрат на добавку, связанных со стоимостью и расходом ее компонентов), что оптимальное соотношение сульфата натрия (Na₂SO₄; СН) и сульфата алюминия (Al₂(SO₄)₃; СА) в ускоряюще-уплотняющей комплексной добавке соответствует 0,5 % СН + 0,25 % СА относительно массы цемента по сухому веществу. Этот вывод подтвержден также тем, что количество химически связанной цементной воды и степень его гидратации в пробах цементного камня с таким сочетанием компонентов оказались наибольшими: $w_{\text{хс}} \sim 0,161$; 0,157 и 0,141 при $\alpha \sim 70,92$ %, 69,1 % и 51,28 % для, соответственно, проб при 0,5 % СН + 0,25 % СА; 0,5 % СН + 0,5 % СА и проб без добавок.

Результатами дериватографического анализа проб цементного камня без добавок, с добавкой 0,5 % СН + 0,5 % СА и 0,5 % СН + 0,25 % СА показано, во-первых, что в пробах с этими добавками отсутствуют принципиально новые дополнительные соединения, которые отличались бы от проб цемента без добавок.

Во-вторых, выявлено, что «пик» эндотермического эффекта при разложении кристаллогидратных новообразований силикатов в пробах с добавками смещается в сторону меньшей температуры ($\sim 720\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$), чем у проб «чистого» цемента ($\sim 770\text{ }^\circ\text{C}$), что свидетельствует о снижении основности сформировавшихся кристаллогидратов, а это согласуется с ростом прочности образцов цементного камня с добавками.

Как мы считаем, рост прочности связан с большим количеством кристаллогидратных новообразований и возросшей в этой связи плотностью их «взаимоупаковки» в образцах с добавками, что подтверждает сравнение геометрических площадей (треугольников) «пику» на графике ДТА (изменение энтальпии) дериватограмм: без добавок $F_1 \sim 193\text{ мм}^2$; с добавкой $0,5\% \text{ CH} + 0,5\% \text{ CA} - F_2 \sim 210\text{ мм}^2$ и с добавкой $0,5\% \text{ CH} + 0,25\% \text{ CA} - F_3 \sim 227,5\text{ мм}^2$.

Результаты рентгенофазового анализа аналогичных проб цементного камня подтвердили данные дериватографического анализа тем, что в пробах с добавками (особенно с $0,5\% \text{ CH} + 0,25\% \text{ CA}$) в большей степени снизились отражения клинкерных минералов (C_3S ; C_2S ; C_3A и C_4AF), как следствие углубления развития их реакций с водой, и при этом возросли отражения этtringита, а также, наряду с тоберморитовым гелем C_2SH , появились отражения низкоосновного CSH , который отсутствует в пробах без добавок. Последний кристаллогидрат характеризуется меньшими размерами, чем C_2SH , что способствует наблюдаемому росту прочности цементного камня с добавкой.

Экспериментально выявлено, что введение в цементное тесто аморфного ультрадисперсного микрокремнезема способствует росту прочности цементного камня на всех этапах (от 1 до 28 суток) твердения в разных условиях: нормально-влажностных; с кратковременным нагревом до $50\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$; после пропаривания ($t \sim 80\text{--}85\text{ }^\circ\text{C}$) и дозревания.

Установлено, что при совместном введении в цементное тесто пластификатора (на примере добавок С-3 и Стахемент 2000-М Ж 30) и УДМК (порошкообразного и в виде золя 20 %-ной концентрации) прирост прочности цементного камня выше, чем при введении этих добавок отдельно. Одновременно выявлено, что:

- как абсолютные, так и относительные значения прочности цементного камня выше при использовании добавки-гиперпластификатора Стахемент 2000-М Ж 30 за счет большего водоредуцирующего эффекта (что существенно для дальнейших исследований высокопрочного бетона);

- эффективность по критерию роста прочности цементного камня (при прочих равных условиях) выше у образцов с порошкообразным УДМК в сравнении с золеобразным; то есть, предположение о большей эффективности последнего за счет его большей дисперсности не подтвердилось. Возможно, что чрезмерно малые размеры золеобразного УДМК препятствуют проявлению эффекта «центров кристаллизации», характерного для порошкообразного УДМК. Кроме этого, интенсивное образование гелеобразных масс – продуктов реакции этого вида кремнезема с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – у поверхности зерен цемента, по всей вероятности, дополняют естественно формирующиеся таковые от реакций клинкерных минералов с водой, уплотняя их, что препятствует диффузии молекул воды к поверхности вяжущего. В результате экспериментально выявленный рост прочности цементного камня с гелеобразным микрокремнеземом ниже, чем с порошкообразным материалом, как для варианта использования этих разновидностей микрокремнезема без пластификаторов, так и при совместном введении с суперпластификатором С-3, а также с гиперпластификатором Стахемент 2000-М Ж 30. Кроме изложенного, можно предположить, что «замедление» реакций гелеобразного микрокремнезема со щелочью связано и с установленным во 2-й главе (раздел 2.3) бóльшим значением рН-фактора водных суспензий этого варианта УДМК в сравнении с порошкообразным ($\text{pH}_{\text{гель}} \sim 11$ ед., против $\text{pH}_{\text{порошок}} \sim 6-7$ ед.).

Существенно также выявленное экспериментально ограничение срока хранения золеобразного вещества SiO_2 , которое со временем (через 60–90 суток) схватывается (стеклует) и переходит в твердофазное состояние.

Эксперименты с цементным камнем, содержащим отдельные компоненты и полифункциональную добавку в целом, показали следующие основные результаты.

Оценка возможного снижения рН-фактора (уровня щелочности) в цементном камне (соответственно в бетоне) показала, что как для

компонентов, так и для полифункционального комплекса (0,5 % Ст + 1 % УДМК + 0,5 % СН + 0,25 % СА) оно не является критичным (составляя $\sim 0,1-0,2$ ед. или, например, в процентах: $(12,7 - 12,5) : 12,7 \cdot 100 \% \sim 1,6 \%$). При этом во всех случаях (и для «чистого» цемента, и при наличии добавки) $pH \sim 12,7$ и $pH \sim 12,5$ после 2 суток (до 60 суток в экспериментах) твердения, соответственно, что больше «критической» величины $pH = 11,8$ ед.

Оценка тепловыделения при твердении цемента с полифункциональной добавкой показала его рост в сравнении с «чистым» цементом (разогрев составил $t \sim 65$ °С, против $t \sim 59$ °С), при некотором замедлении достижения «максимума» (~ 12 ч против ~ 10 ч) от затворения цемента раствором-суспензией полифункциональной добавки и водой соответственно. Данное замедление есть следствие влияния пластифицирующего компонента (0,5 % Ст) добавки на процессы гидратации цемента.

Повышение прочности цементного камня с полифункциональной добавкой (в возрасте 28 сут рост относительно образцов на «чистом» цементе составил $\sim 28 \%$) связано с ростом плотности структуры цементного камня, что и отражается в росте его прочности.

Данные термического и рентгенофазового анализа согласуются как с результатами определения ХСВ, так и с результатами механических испытаний на прочность цементного камня. С их помощью установлено снижение содержания $Ca(OH)_2$ в пробах с полифункциональной добавкой (за счет его реакций с аморфным SiO_2 и дополнительного образования кристаллогидратов силикатной группы). При этом выявлено, что в присутствии веществ, составляющих полифункциональную добавку, наряду с традиционно образующимся C_2SH , в прогидратировавшем цементе частично образуются низкоосновные $(0,8-1,5) CaO \cdot SiO_2 \cdot (1-1,5) H_2O$ кристаллогидраты кальция (или CSH), что способствует росту плотности и прочности цементного камня (и, следует ожидать, бетона).

Обобщая изложенное можно сделать вывод о высокой эффективности полифункциональной добавки в бетон, представляющей собой комплекс, состоящий из: пластификатора I группы с повышенной водоредуцирующей способностью – гиперпластификатор Ст; ускоряющего твердение сульфата натрия – Na_2SO_4 ; уплотняющего структуру цементного камня сульфата алюминия – $Al_2(SO_4)_3$ и

минерального компонента в виде ультрадисперсного аморфного микрокремнезема (УДМК) – SiO_2 . Результатами экспериментов обосновано рациональное соотношение компонентов полифункциональной добавки² соответствующее: (0,5–1,0 %) Ст + + 0,5 % Na_2SO_4 + 0,25 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + 1 % SiO_2 , в их дозировке по сухому веществу от массы цемента, обеспечивающее наибольший эффект роста прочности цементного камня, достигающий в суточном возрасте до 80 %, к 3 суткам до 45–50 %, в проектном (28 суток) возрасте до 25–30 % в сравнении с цементным камнем без добавок.

Результаты исследований, выполненных с цементным камнем, подготовили необходимые условия для оценки влияния разрабатываемой полифункциональной добавки на физико-механические и эксплуатационные свойства тяжелого конструкционного бетона.

² Получен Евразийский патент № 035404 [133]

4. ТЕХНОЛОГИЯ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЯЖЕЛОГО БЕТОНА С ДОБАВКАМИ

4.1. Особенности введения микрокремнезема и добавок, его содержащих, в бетон

Разрабатываемые добавки – сложные (комплексные) вещества, включающие в разных соотношениях от двух (ускоряюще-уплотняющая добавка СН + СА) до 4 компонентов (полифункциональная комплексная добавка, содержащая пластификатор, УДМК и ускоряюще-уплотняющий компонент СН + СА). При этом они характеризуются не только тем, что водорастворимые вещества Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – неорганического происхождения, а пластификаторы (С-3; Стахемент 2000-М Ж 30, Реламикс ПК, Полипласт ПК, Sika ViscoCrete 5-600 SK) содержат органические составляющие, но и тем, что сульфат натрия ограниченно растворим в воде, а микрокремнезем – нерастворимое в воде минеральное вещество. Естественно, что приготовление и использование таких комплексных добавок требовало предварительного установления особенностей и правил подготовки их водных растворов, а применительно к УДМК – водной суспензии (см. раздел 2.3).

Из практики применения в бетоне традиционного микрокремнезема известны приемы введения его на стадии приготовления бетонных смесей следующими вариантами:

а) в составе специального цемента, в который микрокремнезем введен на стадии помола клинкера в количестве 6–10 % от массы вяжущего, согласно положениям СТБ ЕН 197-1-2015 [100]; а цемент маркируется как СЕМ II/A-D (портландцемент с микрокремнеземом);

б) в сухом порошкообразном виде с дозированием и введением в бетонную смесь по схеме введения цемента с использованием соответствующих емкостей хранения и расходных бункеров на оба материала, а также с использованием дополнительных весовых дозаторов либо имеющихся дозаторов цемента при последовательном дозировании вяжущего и микрокремнезема;

в) в виде пульпы (суспензии), приготавливаемой непосредственно перед введением в бетонную смесь и смешиваемой с частью (или с полным объемом) воды затворения.

Наиболее надежен, с позиции равномерного распределения микрокремнезема в объеме цементного теста (а затем – бетона), первый способ. Но он возможен при наличии такого цемента, выпуск которого в Беларуси не освоен. В этой связи при практическом использовании традиционного микрокремнезема в бетоне, в частности, при строительстве атомной станции в Беларуси, для приготовления бетонных смесей применен третий вариант введения – через предварительное приготовление и дозирование водной суспензии микрокремнезема.

Очевидно, что как введение микрокремнезема в сухом порошкообразном состоянии, так и приготовление в виде суспензии требует дополнительных затрат. При этом в обоих случаях проблема равномерного распределения этого вещества в объеме приготавливаемого бетона не решается гарантированно, а значит вполне возможно снижение эффективности применения микрокремнезема в бетоне.

Следует учитывать, что стоимость традиционного микрокремнезема (в частности, преимущественно используемых в Беларуси ферросплавов Челябинского и Новокузнецкого заводов Российской Федерации), значительно превышает стоимость цемента (на 12.2019 г. портландцемент марки ПЦ 500-Д0 стоил ~ 150,0 бел. руб./т, а микрокремнезем марки МКУ-85 ~ 550,0 бел. руб./т). То есть замена 10 % цемента на вводимые в него 10 % микрокремнезема только по стоимости удорожает вяжущее на 20–25 %, а с учетом дополнительных затрат на дополнительное обустройство бетоносмесительного отделения и работы по приготовлению суспензии и бетона с введением микрокремнезема, затраты возрастают в ~ 1,5 и более раза, что, безусловно, требует полной отдачи «эффективности» от используемого микрокремнезема, отражаемой в росте физико-технических характеристик бетона или экономии такого вяжущего. В этой связи целесообразны и актуальны исследования по оценке эффективности в бетоне ультрадисперсного микрокремнезема с целью замены им традиционного микрокремнезема и уменьшения дозировки этой добавки при одновременном упрощении технологии приготовления бетона с ней.

Как было выявлено (раздел 2.3) экспериментально, водная суспензия ультрадисперсного микрокремнезема седиментационно устойчива (однородна) в течение 45–60 минут и ее однородность восстанавливается без ухудшения свойств (не снижается прочность цементного камня (таблица 2.11)) путем механического перемешивания осевшего УДМК, так как он гидрофилен, но не реагирует с водой.

Таким образом, приготовление водной суспензии УДМК не представляет сложности и может быть осуществлено простейшим механическим смешиванием его вещества с водой.

В случае приготовления полифункциональной комплексной добавки в экспериментах вначале готовили водный раствор ускоряюще-уплотняющего компонента: Na_2SO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, вводя требуемое количество этих веществ в воду, подогретую до 30–40 °С, так как это оптимальная температура для растворения сульфата натрия (раздел 2.3). Затем в этот раствор вводили в расчетном количестве пластификатор, для которого указанная температура также является оптимальной. Последним компонентом в подготовленный раствор из трех указанных веществ дозировали требуемое количество ультрадисперсного микрокремнезема. Полученный раствор-суспензию перед применением механически перемешивали, в требуемом количестве смешивали с водой затворения и вводили в цемент (в экспериментах, отраженных в разделе 3) и в бетон (мелкозернистый и с крупным заполнителем), результаты исследований свойств которого приведены в тексте настоящего раздела.

Здесь следует отметить, что в производственных условиях добавку готовят в сухом твердофазном (порошкообразном) состоянии, смешивая механически ее сухие компоненты в соответствующей (патент № 035404 [133]) пропорции и затаривая во влагонепроницаемую тару, а при использовании готовят раствор-суспензию требуемой концентрации.

4.2. Кинетика твердения и прочность мелкозернистого бетона с добавками

Экспериментальные исследования с цементным камнем, позволившие установить тенденции (зависимости) влияния ускоряюще-уплотняющей добавки (СН + СА) и полифункциональной комплексной добавки, в частности сочетания Ст + SiO₂ и комплекса Ст + SiO₂ + СН + СА, на кинетику твердения цементного камня, а также выдвинуть и обосновать гипотезы механизмов их действия, подготовили необходимые предпосылки для экспериментальной проверки их эффективности в конструкционном тяжелом бетоне.

4.2.1. Твердение бетона с комплексной ускоряюще-уплотняющей добавкой

На начальном этапе исследовали влияние добавок на кинетику твердения и прочность на сжатие мелкозернистого (цементно-песчаного) тяжелого бетона на примере состава: Ц : П = 1 : 3 (расход цемента (ПЦ 500-Д0) – 400 кг), при водоцементном отношении $(В/Ц)_6 = 0,5$, приготовленного с использованием материалов с характеристиками по разделу 2.3. Образцы мелкозернистого бетона (кубы с ребром 70 мм) изготавливали в многоместных формах вибрированием со стандартными параметрами (амплитуда – 0,5 мм, частота ~ 50 Гц). Условия твердения после распалубки через 24 часа – нормально-влажностные; количество образцов в единичном испытании (не менее 3), внутрисерийный коэффициент вариации прочности не превышал 8,0 %.

В табл. 4.1 приведены результаты экспериментов в варианте сравнения влияния широко применяемого в строительстве ускорителя твердения сульфата натрия и предлагаемого комплекса 0,5 % СН + 0,25 % СА (сульфат алюминия – либо в виде отхода Гомельского химкомбината, либо синтезированный, то есть практически химически чистый продукт) на прочность (сжатие) образцов кубов (ребро – 70 мм; поправочный (масштабный) коэффициент $\alpha = 0,85$ учтен) по ГОСТ 10180-2012 [91].

Из экспериментальных данных очевиден эффект роста прочности мелкозернистого бетона под влиянием обеих использованных добавок, как для нормально-влажностных условий твердения, так и

с кратковременным (за 1,5–2 ч) низкотемпературным нагревом бетона в диапазоне 30–50 °С.

При этом однозначен эффект от комплексной ускоряюще-уплотняющего действия добавки 0,5 % СН + 0,25 % СА по сравнению с монодобавкой сульфата натрия, включая дозировку в 1 % СН от массы цемента. То есть, введение дополнительного компонента – 0,25 % СА, уплотняющего структуру цементного камня и бетона, оказывающего отличающееся от сульфата натрия действие на твердеющую систему «цемент – вода», способствует росту прочности бетона, несмотря на в целом меньшую дозировку (0,75 % от МЦ) комплексной добавки, чем дозировка монодобавки сульфата натрия (1 % от МЦ).

Влияние роста температуры начального нагрева бетона (от 20 °С (НВУ) до 50 °С) в первые 24 часа его твердения однозначно способствует общему росту уровня его прочности. Вместе с тем относительный прирост прочности бетона образцов с добавками при равенстве температуры (особенно при нагреве до 45–50 °С) снижается. Так, если для нормально-влажностных условий ($t \sim 20$ °С) рост прочности составил: $(14,5 - 8,6) : 8,6 \cdot 100 = 68,6$ %, а для $t_{\text{нар}} \sim 30$ °С: $(14,9 - 9,4) : 9,4 \cdot 100 = 58,5$ %, то для $t_{\text{нар}} \sim 50$ °С: $(20,9 - 15) : 15 \cdot 100 = 39,3$ %.

Кроме этого, повышение температуры начального нагрева бетона с ускоряющими твердение добавками сверх 30 °С сопровождается снижением общего уровня его прочности к 28 суткам последующего нормально-влажностного твердения. Этот нежелательный эффект является следствием ускоренного формирования и раннего уплотнения структуры реакционных каемок из новообразований вокруг цементных «ядер» (остаточных частиц реагирующего с водой цемента), что характерно для активных вяжущих (особенно в присутствии ускоряющих твердение добавок [14, 17, 18]). Затруднение диффузии воды к непрореагировавшей поверхности цемента через уплотнившиеся реакционные каемки замедляет реакции гидратации и отражается в снижении темпа и уровня прочности разогретого в начале твердения бетона к проектному возрасту относительно образцов бетона естественного ($t \sim 20$ °С) твердения и разогретого в начале до $t \sim 30$ °С, что будет учтено при разработке рекомендаций по использованию предлагаемых добавок в бетон.

Таблица 4.1

**Прочность на сжатие образцов мелкозернистого бетона
в зависимости от вида и дозировки введенной добавки
и условий твердения (В/Ц = 0,5)**

Вид добавки и количество, % от МЦ	Условия изготовления и хранения	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность на сжатие		Средняя плотность, кг/м ³	Прочность на сжатие (нормально-влажностные условия твердения после 1 сут)	
			МПа	%*		МПа	%*
			1 сутки			28 суток	
Без добавки	НВУ	2267	8,6	100	2285	38,5	100
0,5 % СН		2280	11,0	128	2269	40,1	104
1 % СН		2258	14,4	167	2273	41,6	108
0,5 % СН + 0,25 % СА (отход)		2269	14,5	169	2251	42,4	110
0,5 % СН + 0,25 % СА		2274	15,0	174	2275	43,0	112
Без добавки	Нагрев 30 °С**	2258	9,4	100	2271	39,0	100
0,5 % СН		2288	12,1	128	2246	41,3	106
0,5 % СН + 0,25 % СА (отход)		2263	14,9	158	2267	43,7	112
0,5 % СН + 0,25 % СА		2270	15,8	168	2265	42,7	109
Без добавки	Нагрев 35 °С**	2243	9,9	100	2272	35,9	100
0,5 % СН		2262	13,9	140	2264	38,7	108
0,5 % СН + 0,25 % СА (отход)		2261	16,6	168	2251	42,4	118
0,5 % СН + 0,25 % СА		2256	16,8	170	2242	42,1	117
Без добавки	Нагрев 40 °С**	2268	10,7	100	2256	36,0	100
0,5 % СН		2288	15,4	144	2274	39,0	108
0,5 % СН + 0,25 % СА (отход)		2257	18,8	176	2272	40,3	112
0,5 % СН + 0,25 % СА		2269	17,3	162	2268	41,4	115
Без добавки	Нагрев 45 °С**	2242	13,3	100	2280	35,9	100
0,5 % СН		2255	17,5	132	2262	38,7	108
0,5 % СН + 0,25 % СА (отход)		2289	19,6	147	2256	41,9	117
Без добавки	Нагрев 50 °С**	2269	15,0	100	2260	37,6	100
0,5 % СН		2272	17,9	119	2245	38,4	102
0,5 % СН + 0,25 % СА (отход)		2291	20,9	139	2265	40,5	108

* От прочности образцов без добавок в возрасте 1 и 28 суток для нормально-влажностных условий твердения.
** Температура нагрева бетона.

4.2.2. Влияние компонентов комплексной полифункциональной добавки на кинетику твердения и прочность мелкозернистого бетона

С целью оценки влияния отдельных компонентов полифункциональной комплексной добавки и комплекса в целом на кинетику роста и уровень прочности конструкционного мелкозернистого бетона (как на сжатие, так и на растяжение при изгибе) исследования осуществляли на образцах-призмах (40 x 40 x 160 мм).

Образцы изготавливали вибрированием из цементно-песчаной смеси (примерно одинаковой консистенции, т. е. равноподвижной смеси по расплыву конуса (~ 110...120 мм)) состава: Ц : П = 1 : 3 (все по подразделу 4.2.1), при водоцементном отношении $(В/Ц)_6 = 0,5$ во всех случаях, кроме составов с пластификатором Ст; в последнем случае $(В/Ц)_6 = 0,28$.

В табл. 4.2–4.3 и частично на рис. 4.1 [134, 135] приведены результаты экспериментальных исследований влияния на прочностные характеристики мелкозернистого бетона, соответственно:

- отдельно компонента в виде порошкообразного ультрадисперсного микрокремнезема;
- отдельно ускоряющего компонента – ускоряюще-уплотняющей добавки (0,5 % СН + 0,25 % СА);
- указанных компонентов полифункциональной добавки без пластификатора;
- полифункциональной комплексной добавки, включающей 0,5 % Ст + + 0,5 % СН + 0,25 % СА + 1 % SiO₂ (по сухому веществу от МЦ).

Оценка данных табл. 4.2, отражающих влияние на кинетику твердения и прочностные свойства мелкозернистого бетона порошкообразного УДМК, неоднозначна.

Так, при введении SiO₂ в бетон без пластификатора (как и для нормально-влажностных условий его твердения, так и для варианта твердения образцов с начальным нагревом до $t \leq 80$ °С, с последующим термостатированием в первые сутки и дозреванием в нормально-влажностных условиях) рациональна дозировка этой добавки ~ 0,05 % от массы цемента.

Таблица 4.2
Прочность на растяжение при изгибе и на сжатие образцов (40 x 40 x 160 мм) мелкозернистого бетона из равноподвижной смеси в зависимости от дозировки порохкообразного УДМК и условий твердения

Вид добавки и количество, % от МЦ	В/Ц	Условия изготовления и хранения	1 сутки		3 сутки		28 суток		Прочность на сжатие			
			Прочность при изгибе, МПа	Прочность на сжатие, МПа	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при изгибе, МПа	Прочность на сжатие, МПа	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при изгибе, МПа	Прочность на сжатие, МПа	%*	
			Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при изгибе, МПа	Прочность на сжатие, МПа	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при изгибе, МПа	Прочность на сжатие, МПа	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при изгибе, МПа	Прочность на сжатие, МПа	%*
Без добавки			2251	1,9	4,4	2260	5,8	17,3	2279	8,0	31,2	100
0,005 % SiO ₂			2258	1,9	5,6	2258	6,5	21,4	2246	8,3	36,4	117
0,0125 % SiO ₂		НВУ	2239	2,0	5,7	2266	6,8	21,5	2250	8,0	34,6	111
0,05 % SiO ₂			2240	1,8	4,9	2260	6,4	19,4	2275	9,0	40,2	129
0,1 % SiO ₂			2241	1,9	4,5	2255	5,4	16,8	2262	8,1	38,3	123
Без добавки			2255	4,2	14,2	2255	6,4	20,0	2263	8,0	31,1	100
0,005 % SiO ₂			2256	4,7	16,0	2272	6,4	22,6	2269	7,6	36,3	116
0,0125 % SiO ₂		Нарге в 50 °С	2246	4,9	16,5	2257	6,8	22,9	2269	7,9	37,6	121
0,05 % SiO ₂			2252	4,8	14,8	2253	6,6	23,1	2269	8,9	39,8	128
0,1 % SiO ₂			2261	4,6	13,0	2271	6,4	18,7	2262	8,1	36,4	117
0,2 % SiO ₂			2270	4,9	13,8	2289	6,6	17,7	2269	7,6	36,2	116
Без добавки			2250	6,2	12,0	2268	6,6	17,1	2258	7,8	30,1	96
0,05 % SiO ₂		Нарге в 80 °С	2266	6,3	14,5	2275	7,2	18,3	2245	8,2	40,8	131
0,1 % SiO ₂			2278	5,0	12,8	2273	6,9	17,5	2274	7,7	40,6	130
0,2 % SiO ₂			2251	5,8	13,3	2254	6,9	17,3	2259	7,9	37,8	121
0,5 % Сг			2263	0,9	2,0	2277	7,7	29,6	2280	7,9	43,0	100**
0,5 % Сг + 0,25 % SiO ₂			2265	0,9	2,5	2275	7,7	30,1	2282	7,9	45,2	105**
0,5 % Сг + 0,5 % SiO ₂			2268	1,1	2,8	2278	7,8	31,0	2287	7,9	46,2	107**
0,5 % Сг + 0,75 % SiO ₂		НВУ	2264	1,1	3,0	2274	7,8	31,5	2285	7,8	47,3	110**
0,5 % Сг + 1 % SiO ₂			2263	1,3	3,2	2271	7,8	33,2	2283	8,0	51,0	119**
0,5 % Сг + 1,5 % SiO ₂			2267	1,3	3,2	2275	7,8	33,3	2285	8,0	51,1	119**
0,5 % Сг + 2 % SiO ₂			2267	1,2	3,1	2277	7,9	32,9	2284	8,1	51,0	119**

* От прочности образцов без добавок в возрасте 28 суток для нормально-влажностных условий твердения.

** От прочности образцов с 0,5 % Сг в возрасте 28 суток для нормально-влажностных условий твердения.

Таблица 4.3

Прочность на растяжение при изгибе и на сжатие образцов (40 x 40 x 160 мм) мелкозернистого бетона из равноподвижной смеси в зависимости от сочетания введенных добавок и условий твердения

Вид добавки и количество, % от МЦ	ВЦ	Услов-ия изгото-вления и хранения	1 сутки			3 сутки			28 суток			
			Средняя плот-ность, кг/м ³	Проч-ность при изгибе, МПа	Проч-ность на сжатие, МПа	Сред-няя плот-ность, кг/м ³	Проч-ность при изгибе, МПа	Проч-ность на сжатие, МПа	Сред-няя плот-ность, кг/м ³	Проч-ность при изгибе, МПа	Прочность на сжатие	
												%*
Без добавки			2232	2,2	6,1	2239	5,0	18,2	2242	6,4	32,6	100
1 % СН			2236	3,4	8,9	2238	6,6	20,5	2243	7,6	36,1	111
1 % СН + 0,05 % SiO ₂		НВУ	2235	3,8	9,2	2235	6,9	22,8	2244	8,6	39,2	120
0,5 % СН + 0,05 % SiO ₂			2263	3,0	6,9	2263	6,6	19,3	2257	7,9	38,0	117
0,5 % СН + 0,25 % СА + 0,05 % SiO ₂			2236	3,8	7,6	2247	6,6	17,6	2245	8,3	42,0	129
Без добавки		Нагре-в 30 °С	2239	3,9	14,7	2240	6,0	18,8	2247	6,6	33,3	102
1 % СН			2240	4,9	20,1	2239	6,3	22,1	2241	6,8	36,4	112
1 % СН + 0,05 % SiO ₂			2239	4,9	23,1	2237	6,8	25,3	2240	7,2	38,6	118
Без добавки			2249	4,7	16,8	2234	5,3	18,9	2248	6,8	32,2	99
0,5 % СН			2258	5,1	19,9	2249	6,4	24,0	2260	7,1	36,1	111
1 % СН		Нагре-в 50 °С	2230	5,5	22,7	2228	6,6	23,4	2252	7,4	36,4	112
1 % СН + 0,05 % SiO ₂			2256	5,8	24,8	2240	6,7	26,9	2245	7,5	38,1	117
0,5 % СН + 0,05 % SiO ₂			2239	5,9	21,3	2233	6,9	24,2	2259	7,9	37,8	116
0,5 % СН + 0,25 % СА + 0,05 % SiO ₂			2241	6,7	22,3	2247	7,2	23,7	2257	8,1	40,9	125
0,75 % СН + 0,25 % СА + 0,05 % SiO ₂			2233	6,8	24,4	2239	7,3	25,3	2229	8,0	39,6	121
0,5 % Сг			2263	0,9	2,0	2277	7,7	29,6	2280	7,9	43,0	132
0,5 % Сг + 1 % SiO ₂			2263	1,3	3,2	2271	7,8	33,2	2283	8,0	51,0	156
0,5 % Сг + 0,5 % СН + 1 % SiO ₂		НВУ	2262	1,5	3,7	2271	7,9	37,2	2277	8,1	64,4	198
0,5 % Сг + 0,5 % СН + 0,25 % СА + 1 % SiO ₂			2265	1,6	4,4	2284	7,9	40,8	2290	8,1	72,0	221

* От прочности образцов без добавок в возрасте 28 суток для нормально-влажностных условий твердения.

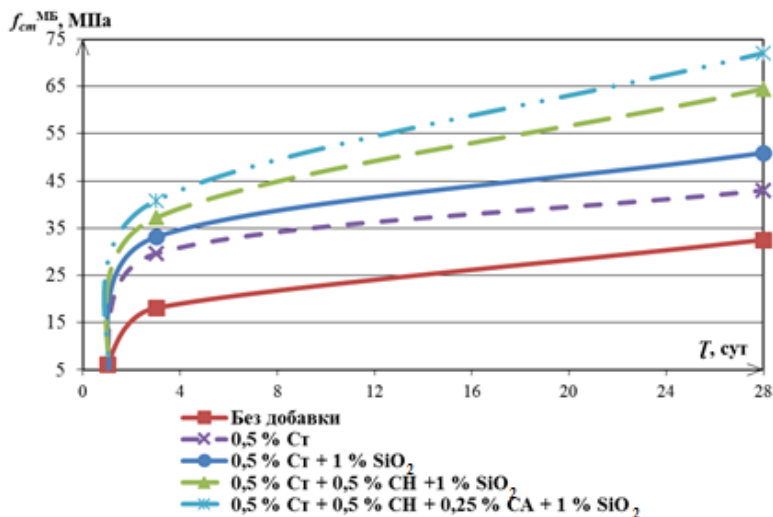


Рис. 4.1. Кинетика роста прочности на сжатие мелкозернистого бетона, твердеющего в НВУ

В случае применения пластификатора при соответствующем снижении водосодержания мелкозернистой бетонной смеси (с В/Ц = 0,5, доли ед., до 0,28 доли ед., для одинаковой ее консистенции) ситуация изменяется и оптимальное содержание SiO₂ составляет ~ 1 % от МЦ (по критерию роста прочности мелкозернистого бетона).

Причем во всех вариантах дозировок и условий твердения комплексные добавки обеспечили больший прирост прочности мелкозернистого бетона (при изгибе и на сжатие), чем монодобавка сульфата натрия, что подтверждает эффективность разнопланового воздействия на формирование структуры цементного камня и бетона ускоряющего компонента (СН) и уплотняющего их структуру сульфата алюминия (СА).

В частности, прочность образцов на сжатие в 28 суток бетона с 1% СН составила (для НВУ) $f_{cm,28} \sim 36,1$ МПа (111 % относительно бетона без добавок); с комплексом: 0,5 % СН + 0,05 % SiO₂, $f_{cm,28} \sim 39,2$ МПа (120 %), а при сочетании добавок: 0,5 % СН +

+ 0,25 % СА + 0,05 % SiO₂, соответственно, $f_{cm,28} \sim 42,0$ МПа (129 %). При этом общий расход вещества комплексных добавок во всех случаях был меньше 1 % от массы цемента, что подтверждает вывод о наличии и эффективности разнопланового воздействия компонентов комплексных добавок на процессы взаимодействия цемента с водой и формирование структуры бетона, приводящее к росту его плотности и прочности.

Этот вывод подтверждается результатами испытаний (как на изгиб, так и на сжатие) образцов мелкозернистого бетона с комплексной полифункциональной добавкой: 0,5 % Ст + 0,5 % СН + + 0,25 % СА + 1,0 % SiO₂ (порошкообразного), содержащей пластифицирующий компонент – Стахемент 2000-М Ж 30. При этом установлен максимальный рост прочности за счет совокупности эффектов от снижения водосодержания бетона и влияния на процессы, сопровождающие твердение цемента и бетона каждого из ее компонентов.

Здесь необходимо отметить, что для комплекса, включающего пластификатор (Ст) и УДМК, оптимальная дозировка последнего в составе полифункциональной добавки резко возросла и составила ~ 1 % SiO₂ от массы цемента. То есть достигла величины, при которой (что было выявлено в экспериментах с цементным камнем, п. 3.4.1.5) прочность цементного камня с 1 % УДМК равнялась прочности его образцов, содержащих 10 % традиционного микрокремнезема.

4.2.3. Математико-статистическая обработка экспериментальных данных

В соответствии с положениями источников [122–124] выполнили статистическую обработку полученных результатов по оценке прочности образцов мелкозернистого бетона, содержащих полифункциональную добавку, в проектном возрасте (28 суток), твердевших в нормально-влажностных условиях.

Все образцы изготовлены с применением пластификатора Стахемент 2000-М Ж 30 (В/Ц ~ 0,28).

Использовали нелинейный трехфакторный план второго порядка. Выбрали интервалы варьирования факторов (табл. 4.4).

Таблица 4.4

Интервалы варьирования факторов

Код	Значение кода	Значение фактора		
		x_1	x_2	x_3
Основной уровень	0	0,5	0,25	1
Интервал варьирования	Δx_i	0,5	0,25	1
Верхний уровень	+	1,0	0,5	2
Нижний уровень	-	0	0	0

Факторы:

- x_1 – количество добавки СН в % от массы цемента;
- x_2 – количество добавки СА в % от массы цемента;
- x_3 – количество добавки УДМК в % от массы цемента.

После статистической обработки получили уравнение регрессии для оценки прочности мелкозернистого бетона (МПа):

$$y = 71,48 + 7,85 x_1 + 2,50 x_2 + 8,28 x_3 - 8,04 x_1 x_1 - 2,09 x_2 x_2 - 7,49 x_3 x_3 + 1,99 x_1 x_2 + 3,06 x_1 x_3 \quad (4.1)$$

Для графической интерпретации полученных результатов один фактор приняли фиксированным, решили уравнение и построили графики (рис. 4.2–4.4).

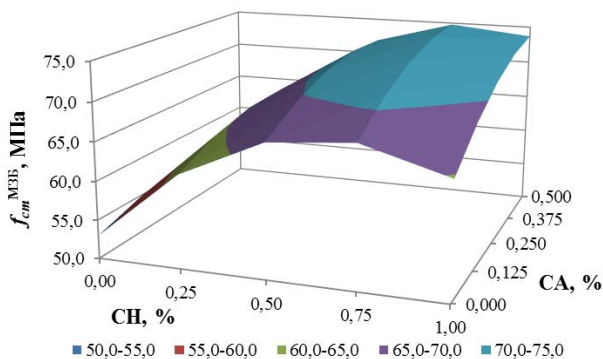


Рис. 4.2. Влияние факторов x_1 (содержание СН) и x_2 (содержание СА) на параметр y (прочность мелкозернистого бетона) при УДМК = 1 % от МЦ

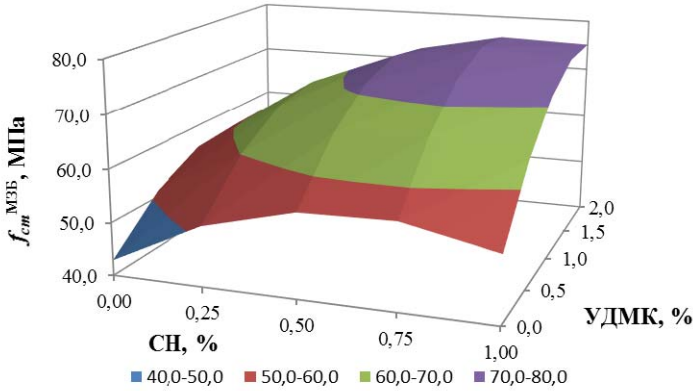


Рис. 4.3. Влияние факторов x_1 (содержание СН) и x_3 (содержание УДМК) на параметр y (прочность мелкозернистого бетона) при $CA = 0,25$ % от МЦ

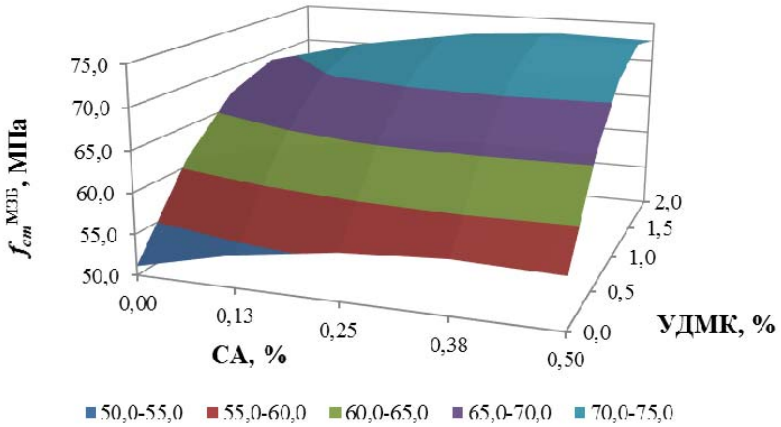


Рис. 4.4. Влияние факторов x_2 (содержание СА) и x_3 (содержание УДМК) на параметр y (прочность мелкозернистого бетона) при $CH = 0,5$ % от МЦ

Расчетные данные, полученные по уравнению регрессии (4.1), отличаются от экспериментальных всего лишь на 1–2 %, что свидетельствует о возможности его использования для практических расчетов.

4.2.4. Деформации усадки мелкозернистого бетона

Общеизвестно, что процесс твердения цементного бетона сопровождается усадочными явлениями.

С целью выявления влияния веществ, входящих в состав полифункциональной добавки, и комплекса в целом на усадку бетона были выполнены соответствующие эксперименты по методике ГОСТ 24544-81 [136]. Развитие усадки мелкозернистого бетона во времени определяли с помощью устройства УБ-40 (рис. 4.5). Исследования осуществили на образцах-призмах (40 x 40 x 160 мм). Образцы изготавливали вибрированием из цементно-песчаной смеси (примерно одинаковой консистенции) состава: Ц : П = 1 : 3 (все по подразделу 4.2.1), при водоцементном отношении $(В/Ц)_6 = 0,28-0,3$. Первые сутки образцы хранились в нормально-влажностных условиях, затем в помещении при относительной влажности воздуха $\varphi \sim 40\%$ и температуре $t \geq 20^\circ\text{C}$.

В табл. 4.5 [113] приведены результаты экспериментальных исследований влияния на деформации усадки мелкозернистого бетона, соответственно:

- пластификатора с 10 % традиционного микрокремнезема;
- пластификатора с 1 % ультрадисперсного микрокремнезема;
- полифункциональной комплексной добавки, включающей 0,5 % Ст + 0,5 % СН + 0,25 % СА + 1 % УДМК (по сухому веществу от МЦ).

Из данных эксперимента видно, что минимальные деформации усадки характерны для образцов с полифункциональной комплексной добавкой (0,5 % Ст + 1 % УДМК + 0,5 % СН + 0,25 % СА), а максимальные – для образцов с МК (0,5 % Ст + 10 % МК).



Рис. 4.5. Оценка усадки бетона с помощью устройства УБ-40

Таблица 4.5

Результаты определения усадки мелкозернистого бетона

Возраст образцов	0,5 % Ст + 10 % МК		0,5 % Ст + 1 % УДМК		0,5 % Ст + 1 % УДМК + 0,5 % СН + 0,25 % СА	
	абсолютная деформация Δl , мм	относительная деформация $\epsilon_{ус}$, %	абсолютная деформация Δl , мм	относительная деформация $\epsilon_{ус}$, %	абсолютная деформация Δl , мм	относительная деформация $\epsilon_{ус}$, %
1 сут	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3 сут	0,08	0,05	0,06	0,04	0,04	0,03
7 сут	0,10	0,06	0,08	0,05	0,05	0,03
14 сут	0,14	0,09	0,12	0,07	0,07	0,04
21 сут	0,17	0,11	0,14	0,09	0,09	0,06
28 сут	0,21	0,13	0,16	0,10	0,10	0,06

Как мы считаем, сведение к минимуму усадочных явлений обеспечивает рост плотности цементного камня и зоны его контакта с поверхностью заполнителя за счет выявленных (см. разделы 3.3 и 3.5) эффектов – роста количества этtringита, образования низкоосновного CSH и перевода $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в гидросиликаты кальция под влиянием веществ, входящих в состав полифункциональной добавки.

4.3. Кинетика твердения и прочность конструкционного тяжелого бетона с добавками

4.3.1. Влияние добавки традиционного микрокремнезема и УДМК на кинетику твердения высокопрочного бетона

Основной задачей, которая была решена в экспериментальных исследованиях с высокопрочным бетоном, являлась оценка возможности замены микрокремнезема в его составе на ультрадисперсный микрокремнезем, при дозировке последнего в 10 раз меньше, но без снижения прочности бетона. Реализация такого решения позволяет существенно упростить технологию приготовления высокопрочного бетона, благодаря ранее обоснованному (раздел 4.1) приему введения УДМК в виде суспензии с водой затворения.

Одновременно с этой основной задачей оценивали изменения в кинетике роста прочности на сжатие бетона, содержащего 10 % от МЦ микрокремнезема либо 1 % от МЦ порошкового ультрадисперсного микрокремнезема (выбор порошкового УДМК обоснован в подразделе 3.4.1), при твердении образцов в нормально-влажностных условиях (постоянно или после 1 суток твердения при кратковременном (за 2–2,5 часа) разогреве бетона до $t \sim 30\text{--}35\text{ }^\circ\text{C}$) до момента испытаний через 1; 3; 7; 28 и 90 суток.

Для исследований использовали номинальный состав, приведенный в таблице 4.6 и обоснованный в источниках [70, 71] как обеспечивающий прочность бетона на сжатие в проектном возрасте: $f_{cm,28} \sim 100\text{--}110$ МПа при использовании традиционного микрокремнезема (МК-85 или УМК-85) в дозировке 10 % от МЦ и пластификатора I группы – гиперпластификатора Ст (в виде раствора 35% концентрации) в дозировке 1–2 % от массы цемента.

Далее в тексте приведена наиболее значимая информация о полученных экспериментальных данных (рис. 4.6, 4.7 и табл. 4.7–

4.14). Образцы бетона (кубы с ребром 70 мм) изготавливали в 3-местных формах формованием бетонной смеси подвижностью ОК ~ 3–4 см (П1) и 6–8 см (П2) на стандартной лабораторной виброплощадке ($A \sim 0,5$ мм; $f \sim 50$ Гц) либо штыкованием литой (ОК ~ 23 см; марки П5) бетонной смеси. Образцы во всех случаях расплабывали через 21–22 часа от момента изготовления; одни серии испытывали в возрасте 24 ч, другие – через 3; 7; 14; 28 и 90 суток последующего твердения в нормально-влажностных условиях. Коэффициент вариации прочности бетона, определенный по всей серии образцов (более 30 шт.) в проектном возрасте (28 сут) составил $< 5\%$, что свидетельствует о высокой степени однородности бетона и достоверности полученных данных.

Таблица 4.6

Составы бетона для оценки кинетики твердения и уровня его прочности в проектном возрасте

Состав бетона	Расход компонентов, кг						Хим. добавка, Ст, % от МЦ*	(В/Ц) _{обл.} или (В/(Ц+МК)) _б	
	Цемент	Песок	Кубовидный щебень крупностью, мм		МК	УДМК			Вода
			2–4	4–6					
1	500	570	350	760	50	-	139	1,5**	0,253***
2	500	570	350	760	-	5	141	1,5**	0,279***

* Водный раствор $C_p = 35\%$ -ной концентрации.
 ** В отдельных экспериментах (указано в тексте) дозировка соответствовала 3 % раствора $C_p = 35\%$ от массы цемента (т. е. ~ 1,05 % по сухому веществу).
 *** При номинальной формуемости марки П2 (ОК ~ 5...8 см).

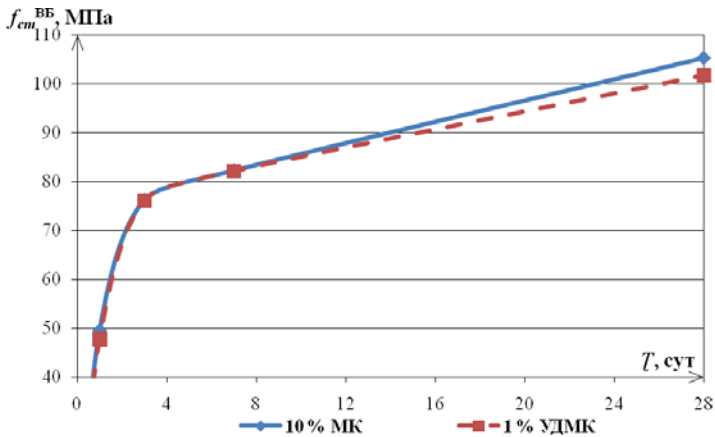


Рис. 4.6. Кинетика твердения (роста прочности на сжатие) бетона с 10 % традиционного микрокремнезема ((В/Ц)_{общ} = 0,223, ОК = 3 см (П1); состав № 1 по табл. 4.6) и с 1 % УДМК от массы цемента ((В/Ц)_{общ} = 0,263, ОК = 3 см (П1); состав № 2 по табл. 4.6) при приготовлении смеси в лабораторной бетономешалке

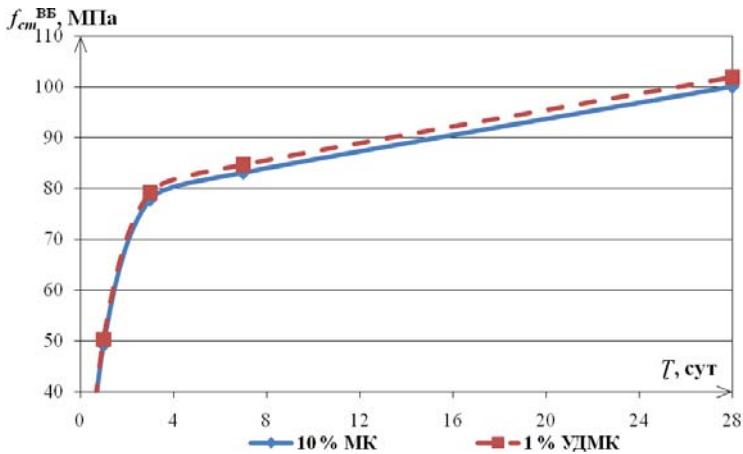


Рис. 4.7. Кинетика твердения (роста прочности на сжатие) бетона с 10 % традиционного микрокремнезема ((В/Ц)_{общ} = 0,258, ОК = 6 см (П2); состав № 1 по табл. 4.6) и с 1 % УДМК от массы цемента ((В/Ц)_{общ} = 0,282, ОК = 5 см (П2); состав № 2 по табл. 4.6) при приготовлении смеси в лабораторной бетономешалке и нагреве среды твердения до $t = 45^\circ\text{C}$ (разогрев бетона до $t \sim 30\text{--}35^\circ\text{C}$) при выдержке 22 ч и остывании в устройстве для прогрева до распалубки

Таблица 4.7

Кинетика твердения (роста прочности на сжатие) бетона с 10 % традиционного микрокремнезема при приготовлении смеси в лабораторной бетономешалке ((В/Ц)_{общ} = 0,258, ОК = 6 см (П2); состав № 1 по табл. 4.6) и нагреве среды твердения до $t = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (разогрев бетона до $t \sim 30\text{--}35\text{ }^{\circ}\text{C}$) при выдержке 22 ч и остывании в устройстве для прогрева до распалубки

Время, сут, твердения при температуре среды твердения 15–20 °С	Номер образца	Размеры, мм			Масса m , г	Средняя плотность бетона ρ , кг/м ³	Разруш. усилие F , кН	Прочность на сжатие f_c , МПа
1	1	71,5	69,8	70,0	844,9	2418	230,0	46,1
	2	71,3	69,5	71,1	852,7	2420	243,0	49,0
	3	71	69,1	71,3	846,8	2421	257,0	52,4
	Среднее					2420		49,2
3	1	70,6	71,6	70,0	858,9	2427	387,5	76,7
	2	70,8	70,8	70,2	852,7	2423	390,0	77,8
	3	71,0	70,6	70,5	853,8	2416	395,5	78,9
	Среднее					2422		77,8
7	1	69,5	67,5	71,2	852,9	2554	405,5	86,4
	2	70,7	69,5	71,1	867,7	2484	408,0	83,0
	3	71,0	70,7	71,0	860,6	2415	400,5	79,8
	Среднее					2484		83,1
28	1	71,5	70,6	70,7	889,3	2492	510,5	101,1
	2	71,3	71,5	70,9	894,7	2475	510,0	100,0
	3	71,1	72,2	71,1	896,3	2456	507,5	98,9
	Среднее					2474		100,0
90	1	71,8	70,0	71,2	879,3	2457	505,0	100,5
	2	71,7	69,1	71,1	876,2	2487	507,5	102,4
	3	71,5	68,0	70,7	865,5	2518	507,5	104,4
	Среднее					2487		102,4

Таблица 4.8

Кинетика твердения (роста прочности на сжатие) бетона с 1 % УДМК от массы цемента при приготовлении смеси в лабораторной бетономешалке ($(B/C)_{\text{общ}} = 0,282$, ОК = 5 см (П2); состав № 2 по табл. 4.6) и нагреве среды твердения до $t = 45^\circ\text{C}$ (разогрев бетона до $t \sim 30\text{--}35^\circ\text{C}$) при выдержке 22 ч и остывании в устройстве для прогрева до распалубки

Время, сут. твердения при температуре среды твердения 15–20 °С	Номер образца	Размеры, мм			Масса m , г	Средняя плотность бетона ρ , кг/м ³	Разруш. усилие F , кН	Прочность на сжатие f_c , МПа
1	1	70,6	71,7	69,0	838,6	2401	240,0	47,4
	2	70,7	71,6	69,5	847,8	2410	255,0	50,4
	3	70,9	71,5	70,0	858,4	2419	270,0	53,3
	Среднее				2410		50,3	
3	1	71,3	72,3	69,5	861,5	2405	400,0	77,6
	2	71,2	71,5	70,2	867,2	2427	403,0	79,2
	3	71,1	70,5	70,9	869,8	2447	405,0	80,8
	Среднее				2426		79,2	
7	1	71,4	69,8	71,0	898,3	2539	425,5	85,4
	2	71,1	71,9	70,5	897,0	2489	433,0	84,7
	3	70,8	72,4	71,0	886,1	2435	430,5	84,0
	Среднее				2487		84,7	
28	1	71,1	72	70,5	897,2	2486	525,5	102,7
	2	71,0	71,9	71,0	898,2	2478	520,0	101,9
	2	70,9	71,8	71,5	898,2	2468	515,0	101,2
	Среднее				2477		101,9	
90	1	71,3	70,4	70,9	885,9	2489	515,0	102,6
	2	71,1	70,7	70,7	882,2	2482	512,0	101,9
	3	70,7	71,0	70,5	876,8	2478	530,5	105,7
	Среднее				2483		103,4	

Таблица 4.9

Кинетика твердения (роста прочности на сжатие) бетона 10 % традиционного микрокремнезема при приготовлении смеси вручную ((В/Ц)_{общ} = 0,225, ОК = 7–8 см (П2); состав № 1 по табл. 4.6) при повышенной дозировке гиперпластификатора Ст до 3 % от МЦ (1,05 % по сухому веществу)

Время, сут, твердения при температуре среды твердения 15–20 °С	Номер образца	Размеры, мм			Масса <i>m</i> , г	Средняя плотность бетона ρ , кг/м ³	Разруш. усилие <i>F</i> , кН	Прочность на сжатие f_{cs} , МПа
1	1	70,3	68,5	70,5	875,1	2578	60,0	32,5
	2	70,3	70,2	70,7	902,7	2587	73,0	34,8
	3	70,3	70,8	70,8	914,1	2594	84,0	36,9
					Ср.	2586		34,7
3	1	70,8	68,3	71,8	879,1	2532	380,0	78,6
	2	70,9	68,7	71,7	884,7	2533	384,5	78,9
	3	71,0	68,9	71,6	888,4	2536	387,5	79,2
					Ср.	2534		78,9
7	1	71	70,4	71,8	909,6	2535	420,0	84,0
	2	71	70,1	71,1	904,5	2556	412,5	82,9
	3	71	68,1	71	884,5	2577	395,0	81,7
					Ср.	2556		82,9
28	1	70,8	70,1	71,1	901,0	2553	500,0	100,7
	2	70,9	69,7	71	892,5	2544	477,0	96,5
	3	71,0	68,5	71	873,6	2530	500,0	102,8
					Ср.	2542		100,0
90	1	70,7	68	71,3	874,6	2552	500,0	104,0
	2	71,1	68	71,1	878,1	2554	523,0	108,2
	3	71,3	68	70,7	876,5	2557	498,0	102,7
					Ср.	2554		105,0

Таблица 4.10

Кинетика твердения (роста прочности на сжатие) бетона с 10 % традиционного микрокремнезема при приготовлении смеси «вручную» ((В/Ц)_{общ.} = 0,258, ОК = 6–7 см (П2); состав № 1 по табл. 4.6)

Время, сут, твердения при температуре среды твердения 15–20 °С	Номер образца	Размеры, мм			Масса <i>m</i> , г	Средняя плотность бетона ρ , кг/м ³	Разруш. усилие <i>F</i> , кН	Прочность на сжатие f_c , МПа
1	1	70,5	68,8	70,7	869,2	2535	200,0	41,2
	2	70,6	69,8	71,0	885,9	2532	208,0	42,2
	3	70,6	69,7	70,9	883,7	2533	205,0	41,7
	Среднее				887,6	2533		41,7
3	1	70,9	69,9	71,2	887,4	2515	387,5	78,2
	2	70,9	70,1	71,1	890,6	2520	385,1	77,5
	3	70,8	70,1	70,9	887,5	2522	377,5	76,1
	Среднее				891,2	2519		77,2
7	1	70,6	70,1	71,4	894,1	2530	425,0	85,9
	2	70,5	70,8	71,1	908,6	2560	440,0	88,2
	3	70,4	70,9	71,2	904,6	2545	437,1	87,6
	Среднее				902,4	2545		87,2
28	1	71,1	69,1	71,5	879,3	2503	525,0	106,9
	2	71,0	70,1	71,2	892,3	2518	530,0	106,5
	3	71,0	70,7	71,5	910,8	2538	540,0	107,6
	Среднее				894,1	2520		107,0
90	1	70,6	70,4	71,8	901,6	2527	535,0	107,6
	2	70,5	70,5	71,7	904,2	2537	543,8	109,4
	3	70,8	70,5	71,2	905,0	2547	545,0	109,2
	Среднее				903,6	2537		108,7

Таблица 4.11

Кинетика твердения (роста прочности на сжатие) бетона с 10 % традиционного микрокремнезема при приготовлении смеси в лабораторной бетономешалке ((В/Ц)_{общ} = 0,223, ОК = 3 см (П1); состав № 1 по табл. 4.6)

Время, сут, твердения при температуре среды твердения 15–20 °С	Номер образца	Размеры, мм			Масса <i>m</i> , г	Средняя плотность бетона ρ , кг/м ³	Разруш. усилие <i>F</i> , кН	Прочность на сжатие f_c , МПа
1	1	71,3	70,3	71,3	875,6	2450	245,0	48,9
	2	71,2	70,4	71,1	880,1	2470	248,0	49,5
	3	71	70,6	71,1	887,0	2489	251,0	50,0
	Среднее				882,6	2469		49,5
3	1	71,1	70,2	71	882,6	2491	395,5	79,2
	2	71,1	71,2	70,9	887,2	2472	385,5	76,2
	3	71,1	72,1	70,7	889,9	2455	375,0	73,2
	Среднее				889,9	2473		76,2
7	1	70,7	71,7	70,6	888,0	2481	418,0	82,5
	2	70,9	71,8	70,8	890,2	2470	418,5	82,2
	3	71	71,8	71,1	892,2	2462	417,5	81,9
	Среднее				892,2	2471		82,2
28	1	70,8	70,1	71	872,5	2476	525,0	105,8
	2	70,9	70,3	71	878,2	2482	525,0	105,3
	3	71,2	70,5	71	885,8	2486	525,0	104,6
	Среднее				885,8	2481		105,2
90	1	71,4	70,4	71,1	882,0	2468	535,0	106,4
	2	71,1	70,8	71,8	894,0	2473	530,0	105,3
	3	70,8	71,2	71,8	898,0	2481	560,0	111,1
	Среднее				894,0	2474		107,6

Таблица 4.12

Кинетика твердения (роста прочности на сжатие) бетона
с 1 % УДМК от массы цемента при приготовлении смеси вручную
($(В/Ц)_{\text{общ}} = 0,282$, ОК = 5 см (П2); состав № 2 по табл. 4.6)

Время, сут, твердения при температу- ре среды тверде- ния 15–20 °С	Номер образца	Размеры, мм			Масса <i>m</i> , г	Средняя плотность бетона ρ , кг/м ³	Разруш. усилие <i>F</i> , кН	Прочность на сжатие f_c , МПа
1	1	71,2	68,0	71,1	867,7	2521	163,0	33,7
	2	71,1	69,2	71,0	877,7	2513	169,0	34,3
	3	71	69,6	70,8	875,8	2503	174,0	35,2
					Среднее	2512		34,4
3	1	71,4	70,3	70,8	892,0	2510	422,5	84,2
	2	71,3	70,5	70,5	900,1	2540	438,0	87,1
	3	71,3	70,7	70,3	909,9	2567	452,5	89,8
					Среднее	2539		87,0
7	1	70,5	68,2	70,5	865,0	2552	445,0	92,6
	2	70,7	69,8	70,7	886,5	2541	460,0	93,2
	3	71	70,2	71	895,3	2530	470,0	94,3
					Среднее	2541		93,4
28	1	71,1	68,5	70,7	877,2	2548	525,0	107,8
	2	71,0	68,5	70,8	872,2	2533	525,0	107,9
	3	70,9	68,5	70,8	866,9	2521	525,0	108,1
					Среднее	2534		107,9
90	1	70,8	69,5	70,7	855,5	2459	550,0	111,8
	2	71,1	70,5	70,7	880,5	2485	581,0	115,9
	3	71,5	71,2	70,7	905,8	2517	562,0	110,4
					Среднее	2487		112,7

Таблица 4.13

Кинетика твердения (роста прочности на сжатие) бетона
с 1% УДМК от массы цемента при приготовлении смеси
в лабораторной бетономешалке ((В/Ц)_{общ} = 0,263, ОК = 3 см (П1);
состав № 2 по табл. 4.6)

Время, сут, твердения при температу- ре среды тверде- ния 15–20 °С	Номер образца	Размеры, мм			Масса <i>m</i> , г	Средняя плотность бетона ρ , кг/м ³	Разруш. усилие <i>F</i> , кН	Прочность на сжатие f_c , МПа
1	1	71,0	71,4	71,4	904,9	2500	247,0	48,7
	2	71,1	71,1	71,2	893,7	2483	242,0	47,9
	3	71,2	70,8	71,1	884,8	2469	235,0	46,6
	Среднее				2484		47,7	
3	1	71,7	72,5	70,7	895,2	2436	390,0	75,0
	2	71,5	72,1	71,1	909,3	2481	392,0	76,0
	3	71	71,6	71,2	913,3	2523	392,5	77,2
	Среднее				2480		76,1	
7	1	71,1	71,4	70,8	880,8	2451	420,0	82,7
	2	71,1	71,5	70,5	880,2	2456	417,0	82,0
	3	71,1	71,6	70,0	878,8	2466	415,0	81,5
	Среднее				2458		82,1	
28	1	71,5	72,7	70,0	883,6	2428	528,0	101,6
	2	71,4	71,5	70,2	886,7	2474	519,0	101,7
	3	71,3	70,2	70,7	893,4	2525	510,0	101,9
	Среднее				2476		101,7	
90	1	70,7	71,0	71,0	886,0	2486	538,0	107,2
	2	70,7	71,2	70,3	882,5	2494	528,0	104,9
	3	70,7	71,5	70,6	893,7	2504	520,0	102,9
	Среднее				2495		105,0	

Таблица 4.14

Кинетика твердения (роста прочности на сжатие) бетона с 10 % традиционного микрокремнезема при приготовлении смеси «вручную» ((В/Ц)_{общ} = 0,288, ОК = 23 см (П5); состав № 1 по табл. 4.6)

Время, сут, твердения при температуре среды твердения 15–20 °С	Номер образца	Размеры, мм			Масса <i>m</i> , г	Средняя плотность бетона ρ , кг/м ³	Разруш. усилие <i>F</i> , кН	Прочность на сжатие f_c , МПа
1	1	70,7	70,5	71,5	889,2	2495	85,0	27,1
	2	70,7	70,6	71,1	881,1	2483	85,2	27,1
	3	70,6	70,7	70,7	872,2	2472	85,0	27,0
					Среднее	2483		27,1
3	1	70,6	70,2	71	882,6	2508	327,0	66,0
	2	70,8	70,5	70,9	889,4	2513	345,1	69,1
	3	71,6	70,7	70,7	900,8	2517	366,0	72,3
					Среднее	2513		69,1
7	1	70,5	69,9	71,2	875,6	2495	367,5	74,6
	2	70,6	69,7	71,1	877,1	2507	391,2	79,5
	3	70,7	69,5	71,1	879,3	2517	415,0	84,5
					Среднее	2506		79,5
28	1	70,7	70,4	71,9	898,2	2510	537,5	108,0
	2	70,9	70,5	71,7	898,0	2506	532,0	106,4
	3	71,0	70,4	71,4	892,0	2499	525,0	105,0
					Среднее	2505		106,5
90	1	70,8	69,9	71,1	885,8	2517	550,0	111,1
	2	71,0	69,9	71,1	887,1	2514	537,0	108,2
	3	71,1	69,8	71,2	887,3	2511	520,0	104,8
					Среднее	2514		108,0

Отдельные серии образцов (рисунок 4.7; таблицы 4.7 и 4.8) подвергали тепловой обработке, включавшей медленный нагрев бетона в формах до температуры $\sim 30\text{--}35\text{ }^\circ\text{C}$ (при температуре среды в пропарочном устройстве $40\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$) за $2\text{--}2,5$ ч и последующее термостатирование – выдерживание в тепловом агрегате (остывание в нем) до возраста в $21\text{--}22$ ч от момента изготовления до распалубки (при первом испытании через 24 ч), с последующим «дозреванием» в нормально-влажностных условиях.

Основной дозировкой гиперпластификатора Ст принята $D \sim 1,5\%$ (раствора $C_p \sim 35\%$) или $\sim 0,525\%$ от МЦ по сухому веществу, рекомендуемая в источниках [70, 71] как достаточная для обеспечения водоцементного отношения бетона на уровне $\sim 0,26\text{--}0,28$ и прочности к проектному (28 суток) возрасту $f_{cm,28} \geq 100$ МПа для составов по табл. 4.6.

В отдельных экспериментах (табл. 4.9) принята увеличенная дозировка гиперпластификатора Ст до $D \sim 3,0\%$ (раствора $C_p \sim 35\%$), т. е. примерно $1,05\%$ в перерасчете на сухое вещество. Цель эксперимента – оценить влияние повышенной дозировки этой добавки на кинетику роста прочности бетона с учетом, во-первых, ее «тормозящего» действия на реакции цемента с водой, а, во-вторых, их изменения за счет снижения водоцементного отношения – с $(В/Ц)_6 \sim 0,28$ (при $D = 1,5\%$ Ст) до $(В/Ц)_6 \sim 0,225$ (при $D = 3,0\%$ Ст), то есть, роль этих противоречиво влияющих на кинетику твердения факторов.

Анализ экспериментальных данных табл. 4.7–4.14 позволяет сделать следующие выводы.

Основной среди них – свидетельство того, что экспериментально подтверждена возможность замены традиционного микрокремнезема, в дозировке 10% от массы цемента, на ультрадисперсный микрокремнезем, в дозировке 1% от МЦ, без снижения темпа твердения и уровня прочности высокопрочного бетона при твердении в нормально-влажностных условиях и с низкотемпературным (до $30\text{--}35\text{ }^\circ\text{C}$) начальным нагревом. Этот вывод подтвержден экспериментально для всех сроков твердения бетона в период до 90 суток. С учетом того обстоятельства, что УДМК может быть введен в бетонную смесь на стадии ее приготовления в виде суспензионной комплексной полифункциональной добавки, такая замена обеспечивает существенное упрощение технологии приготовления бетона

по сравнению с существующей технологией с использованием традиционного микрокремнезема.

Сопоставление данных о приготовлении бетона в лабораторных условиях при «ручном» смешивании компонентов и в бетономешалке (например, табл. 4.10 и 4.11 для МК, а также табл. 4.12 и 4.13 для УДМК) подтверждает известное положение об эффективности более интенсивного механического воздействия на смесь при ее приготовлении в бетономешалке, которая отражается в стабильном росте прочности образцов бетона в 1-е сутки нормально-влажностного твердения; к 3–7 суткам эта разница нивелируется, а к 28 суткам и в более поздний период (90 суток) практически исчезает. Это явление, на наш взгляд, может быть связано с известным эффектом «дефлокуляции» (дезагрегации флоккул) цемента, глубже развивающемся при интенсивном механическом воздействии на цементное тесто на стадии смешивания бетонной смеси в бетономесителе, чем это имеет место при приготовлении вручную. Как следствие, более однородное цементное тесто (то есть, в его объеме в большей степени равномерно распределены частицы вяжущего, вода, введенные в состав вещества добавок) на ранней стадии твердения проявляет эффект в росте прочности цементного камня и бетона в целом.

Изменение консистенции (подвижности) смеси от марки П2 до П5 (табл. 4.10 и 4.14) при соответствующем изменении расхода воды и водоцементного отношения $(В/Ц)_{\text{общ.}} \approx 0,258$ и $(В/Ц)_{\text{общ.}} \approx 0,288$ вызвало снижение темпа роста прочности бетона в начальный период твердения (до 7 суток включительно). В более поздние сроки твердения, к проектному возрасту (28 суток), разница сократилась, а к 90 суткам – практически сивелировалась ($f_{\text{см.90}}^{\text{П2}} \sim 103,4$ МПа; $f_{\text{см.90}}^{\text{П5}} \sim 106,5$ МПа).

Такая же тенденция наблюдалась в случае увеличения дозировки гиперпластификатора Ст до 3,0 % от МЦ (~ 1 % по сухому веществу; табл. 4.9), несмотря на то, что в этом случае водоцементное отношение (при обеспечении подвижности смеси марки П2) было значительно ниже: $(В/Ц)_{\text{общ.}} \approx 0,225$, и можно было ожидать высокого темпа набора «ранней» прочности. Однако в этом случае в большей степени проявился эффект «торможения» реакций цемента с водой молекулами ПАВ добавки и рост прочности бетона в начальный период твердения замедлялся.

Эти результаты в целом закономерны и отражают известные в технологии бетона зависимости кинетики роста и уровня прочности бетона от фактора водоцементного отношения и введения в состав добавок, содержащих ПАВ. Одновременно следует отметить, что в более поздние сроки твердения, в частности к 28 суткам и более (в экспериментах до 90 суток), их влияние на бетон с микрокремнеземом (для данных таблиц 4.9; 4.10; 4.14 – 10 % от МЦ) при водоцементном отношении в диапазоне $(В/Ц)_{\text{общ.}} \approx 0,225-0,288$ и расходе пластификатора в 0,3–1,0 % от МЦ по сухому веществу не отражается соответствующими существенными изменениями прочности высокопрочного бетона, т. е. в пределах выполненных экспериментов это влияние «нивелируется» со временем. На наш взгляд, это может быть связано с весьма высоким и постоянным расходом вяжущего в исследованных составах бетона, а также с его свойствами. В частности, с гранулометрией отечественных цементов, которая характеризуется достаточно большим количеством крупных (≥ 80 мкм) фракций при удельной поверхности использованного чистоклинкерного вяжущего $S_{\text{уд}} \sim 3000-3300 \text{ см}^2/\text{г}$. С одной стороны, их наличие гарантирует долговременную защиту стальной арматуры в железобетонных изделиях (конструкциях), так как они способны к долговременной гидратации и поддержанию рН-фактора на уровне не менее 11,8 единиц, что обеспечивает сохранность арматуры [126, 137, 138]. Однако по той же причине они в меньшей степени, чем мелкие (менее 10 мкм) фракции способствуют ускоренному формированию коагуляционной, а на ее фоне – кристаллогидратной структуры цементного теста (геля), трансформирующегося в цементный камень в бетоне [3, 4, 139] на раннем этапе его твердения. В совокупности это приводит к наблюдаемому в описываемых экспериментах «выравниванию» прочности оцениваемого бетона на уровне 100–110 МПа к возрасту 28 и более суток.

Влияние температуры (табл. 4.7 и 4.8) на кинетику твердения (рост прочности бетона) и уровень прочности к проектному (28 суток) и более позднему (90 суток) возрасту оценивали с учетом данных источников [57, 58] и результатов собственных экспериментов с цементным камнем (см. раздел 3), поэтому был принят уровень температуры разогрева бетона до $\sim 30-35$ °С (при температуре среды в пропарочном бачке 40–45 °С), при ее «мягком» (за 2–2,5 часа) подъеме (начальная температура бетонной смеси ~ 15 °С). Резуль-

таты эксперимента свидетельствуют о практическом равенстве в этом случае как темпа твердения, так и уровня прочности бетона с 10 % от МЦ микрокремнезема и бетона с 1 % от МЦ порошкообразного ультрадисперсного микрокремнезема, при обеспечении к проектному 28-суточному возрасту прочности $f_{cm,28} \geq 100$ МПа.

Очевиден (для обоих вариантов вводимого SiO_2) эффект начального, пусть и низкотемпературного, разогрева бетона, проявляющийся в росте прочности к первым 24 часам твердения: она выросла до $f_{cm,24ч}^{45^\circ\text{C}} \sim 50$ МПа против $f_{cm,24ч}^{20^\circ\text{C}} \sim 34\text{--}42$ МПа (табл. 4.7; 4.8 и 4.10; 4.12) для бетона из равноподвижных (марка П2) смесей. При этом «ранняя» (24 часа) прочность бетона с МК и УДМК практически сравнилась, а в нормально-влажностных условиях твердения образцов бетона с МК (табл. 4.10) характеризовалась $f_{cm,24ч}^{20^\circ\text{C}} \sim 42$ МПа, а с УДМК (табл. 4.12) $f_{cm,24ч}^{20^\circ\text{C}} \sim 34$ МПа, то есть с УДМК она была ниже.

Необходимо отметить, что результаты наших экспериментов подтверждают закономерность взаимосвязи кинетики роста и уровня прочности высокопрочного бетона под влиянием начального разогрева, отраженную в публикациях [57, 58]. И в нашем случае разогрев бетона до $t \sim 30\text{--}35$ °С, ускоряя процессы гидратации цемента, формирования структуры и темпа роста прочности бетона в начальный период сопровождается незначительным, но понижением ее уровня к 28 суткам. Так, сравнение данных табл. 4.7 и 4.10 (для 10 % от МЦ микрокремнезема в составе), а также табл. 4.8 и 4.12 (для 1 % УДМК) для образцов бетона из равноподвижных смесей (марка П2) показывает, что в нормальных температурных условиях ($t \sim 20$ °С) $f_{cm,28}^{20^\circ\text{C}} \sim 107\text{--}108$ МПа, а с начальным разогревом $f_{cm,28}^{45^\circ\text{C}} \sim 100\text{--}102$ МПа, т. е. на 5–7 % ниже. Тем самым подтверждается вывод, что температурная интенсификация процесса твердения высокопрочного бетона рациональна только в низкотемпературном варианте ($\leq 30\text{--}35$ °С) с кратковременным разогревом и в случаях, если необходимо получение прочности на уровне ≥ 50 % от проектной в первые сутки твердения бетона. Одновременно обеспечиваемый при этом уровень прочности бетона достаточен для реализации эффективной энергосберегающей технологии, включая изготовление (возведение, устройство) изделий (конструкций) с напрягаемой арматурой.

Таким образом, по совокупности результатов экспериментов с высокопрочным бетоном подтверждена возможность замены традиционно применяемого микрокремнезема на ультрадисперсный микрокремнезем с эффектом 10-кратного снижения расхода последнего, что позволяет упростить технологию и организацию процесса его введения в приготавливаемую бетонную смесь, а в целом – упростить технологию получения конструкционного бетона с этой добавкой.

4.3.2. Прочность высокопрочного бетона с полифункциональной добавкой

Задачами настоящего этапа исследований была, с одной стороны, оценка эффективности разных пластифицирующих добавок на основе поликарбонатных смол в составе разрабатываемой полифункциональной добавки, с другой, оценка эффективности полифункциональной добавки в «рядовых» по прочности бетонах (с обеспечением классов прочности на сжатие до C50/60), а также ее эффективность в бетоне, приготовленном из литых бетонных смесей марки П5 (с осадкой конуса: $OK \geq 21$ см).

Одновременно с решением означенных задач продолжили исследования по сравнительной оценке влияния на кинетику роста и уровень прочности высокопрочного бетона добавки 10 % микрокремнезема и 1 % УДМК в сочетании с другими добавками-гиперпластификаторами: Реламикс ПК (производства Российской Федерации) и Sika ViscoCrete 5-600 SK (Швейцария), наряду с ранее применявшейся Стахемент 2000-М Ж 30. Задачей этих экспериментов была оценка возможности использования (т. е. взаимозаменяемости) этих пластификаторов в составе разрабатываемой полифункциональной добавки. Существенно также то, что, например, пластификатор Реламикс ПК выпускается в виде порошкообразного твердофазного материала (Полипласт ПК). Это делает возможным готовить полифункциональную добавку в сухом виде, так как все остальные ее компоненты – твердофазные порошкообразные вещества. Приготовление же сухой добавки обеспечивает ее транспортабельность и длительный период сохранения свойств при условии штучного затаривания, например, в мешки из крафт-бумаги или иную влагонепроницаемую тару. В этом случае потребитель (про-

изводитель бетона) может готовить рабочие растворы добавки по мере необходимости и требуемой концентрации, в зависимости от конкретных условий ее использования.

В табл. 4.15 приведены составы высокопрочного бетона, аналогичные по содержанию цемента, заполнителей, МК и УДМК приведенным в табл. 4.6, но отличающиеся примененными добавками-пластификаторами.

Таблица 4.15

Составы высокопрочного бетона для исследований

Состав бетона	Расход материалов на 1 м ³ бетона, кг						Хим. добавки, % от МЦ (по сухому веществу)	(В/Ц) _{общ.} , доли ед.	ОК, см	
	Цемент	Песок	Кубовидный щебень крупностью мм		МК	УДМК				Вода
			2-4	4-6						
1	500	570	350	760	50	-	139	0,5 % РелПК	0,253	6
2	500	570	350	760	-	5	141	0,5 % РелПК	0,279	5
3	500	570	350	760	-	5	145	1 % РелПК	0,287	23
4	500	570	350	760	-	5	143	0,5 % РелПК + + 0,5 % СН + + 0,25 % СА	0,283	6
5	500	570	350	760	-	5	148	1 % РелПК + + 0,5 % СН + + 0,25 % СА	0,293	23
6	500	570	350	760	-	5	144	0,5 % SikaVC + + 0,5 % СН + + 0,25 % СА	0,285	5
7	500	570	350	760	-	5	146	1 % SikaVC + + 0,5 % СН + + 0,25 % СА	0,289	24

Частично на рис. 4.8 и в табл. 4.16 приведены данные о росте и уровне прочности образцов (70 x 70 x 70 мм) высокопрочного бетона к 28 суткам, определенной по 4 наибольшим в сериях из 6 образцов (ГОСТ 10180-2012 [91]).

Коэффициент вариации прочности серии (42 образца) составил менее 4 %, что свидетельствует о высокой степени однородности бетона (подтверждается также стабильностью величины средней плотности бетона в образцах) и достоверности результатов исследований.

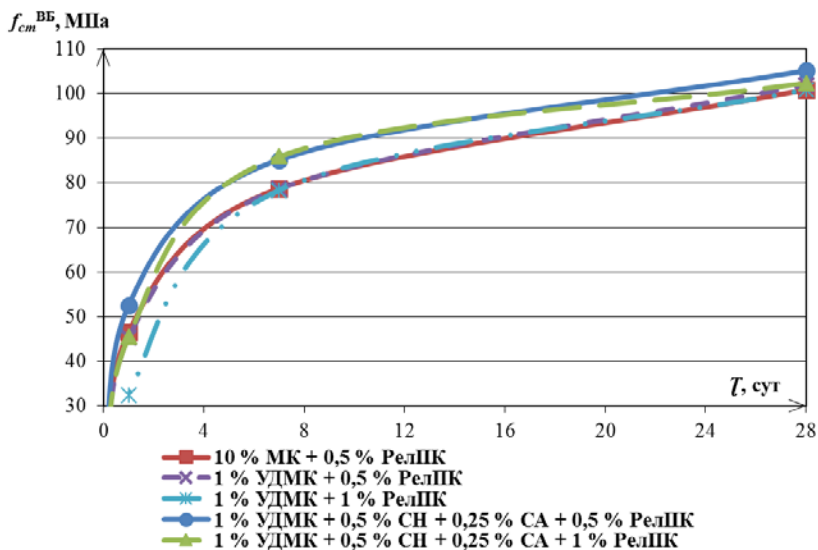


Рис. 4.8. Тенденция роста прочности бетона (высокопрочного)

Экспериментальные данные табл. 4.16 в сопоставлении с данными табл. 4.9–4.14, относящимися к оценке темпа роста в процессе твердения и уровня прочности бетона к проектному (28 сут) возрасту, однозначно показывают практическое равенство кинетики твердения и упрочнения бетона, во-первых, приготовленного с добавкой в 10 % МК от массы цемента и с 1 % добавки УДМК, а во-вторых, как при использовании добавки Стахемент 2000-М Ж 30, так и добавок Реламикс ПК и Sika ViscoCrete 5-600 SK в составе полифункциональной добавки – 1 % УДМК + 0,5 % СН + 0,25 % СА + 0,5–1 % Пл. Это позволяет при необходимости варьировать в ее составе применяемый компонент пластификатора (в частности, по факту наличия или соотношения их стоимости) в интересах пользователя (производителя).

Кроме отмеченного, очевидно в составах № 4 и № 5, а также № 6 и № 7 снижение в начальный период твердения темпа роста прочности бетона с увеличением дозировки пластификатора с 0,5 % до 1,0 % от массы цемента, при одновременно обеспечиваемом повышении пластичности бетонных смесей (от марки П2 (ОК ~ 5–6 см) до марки П5 (ОК ~ 23–24 см)). Этот естественный для пластифицирующих добавок, содержащих ПАВ, эффект «нивелируется» к 7-м суткам и в более поздние сроки твердения бетона.

Таблица 4.16

Прочность на сжатие образцов высокопрочного бетона
в зависимости от введения добавок

Состав бетона	Вид добавки и количество в % от МЦ	В/Ц	ОК, см	Прочность на сжатие f_c , МПа		Прочность на сжатие f_c , МПа		Средняя плотность, кг/м ³	Прочность на сжатие $f_{cm,28}$		
				Средняя плотность, кг/м ³	Прочность на сжатие f_c , МПа	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность на сжатие f_c , МПа		Средняя плотность, кг/м ³	МПа	%
1	10 % МК + + 0,5 % РелПК	0,253*	6 (П2)	24 95	46,6	2508	78,7	2509	100,8	100	
2	1 % УДМК + + 0,5 % РелПК	0,279*	5 (П2)	25 03	45,3	2505	78,6	2512	101,9	101	
3	1 % УДМК + + 1 % РелПК	0,287*	23 (П5)	25 05	32,5	2507	78,3	2512	100,8	100	
4	1 % УДМК + + 0,5 % СН + + 0,25 % СА + + 0,5 % РелПК	0,283*	6 (П2)	25 06	52,6	2510	85,1	2520	108,1	107	
5	1 % УДМК + + 0,5 % СН + + 0,25 % СА + + 1 % РелПК	0,293*	23 (П5)	25 07	45,5	2515	85,9	2525	102,4	102	
6	1 % УДМК + + 0,5 % СН + + 0,25 % СА + + 0,5 % Si- kaVC	0,285*	5 (П2)	25 06	51,4	2510	86,0	2516	106,6	106	
7	1 % УДМК + + 0,5 % СН + + 0,25 % СА + + 1 % SikaVC	0,289*	24 (П5)	25 10	46,0	2512	84,2	2520	104,0	103	

* Водоцементное отношение бетона: В/Ц = В / (Ц + МК(УДМК)), доли ед

Очень важным результатом данного эксперимента является подтверждение эффективности разрабатываемой полифункциональной добавки в высокопрочном бетоне из литых бетонных смесей марки по подвижности П5 (ОК ~ 23–24 см; составы № 5 и № 7), а также для «рядовых» по подвижности бетонных смесей марки П2 (составы № 1 и № 2 по сравнению с составами № 4 и № 6).

В первую очередь существенно то, что за счет ускоряюще-уплотняющего компонента (0,5 % СН + 0,25 % СА) в полифункциональной добавке рост прочности бетона в первые 24 ч твердения составил: $(52,6 - 45,3) : 45,3 \cdot 100 \sim 16 \%$ для образцов бетона из смесей с ОК ~ 5–6 см (составы № 2 и № 4) и сохранился на уровне: $(108,1 - 101,9) : 101,9 \cdot 100 \sim 6 \%$, в проектном (28 сут) возрасте.

Кроме этого, полифункциональная добавка к 24 ч твердения обеспечила практическое равенство прочности бетона из литых (марки П5) смесей (составы № 5 и № 7) прочности составов из малоподвижных (марки П2) смесей (составы № 1 и № 2), содержащих добавки МК и УДМК и пластификатора. При этом после 7 суток твердения уровень прочности бетона из литых смесей с полифункциональной добавкой превысил ее значения для бетона с МК и УДМК и пластификатором; к 28 суткам эта тенденция превышения прочности сохранилась, составив ~ 2–4 %. Оценка разброса величин прочности образцов высокопрочного бетона соответствовала коэффициенту вариации (ГОСТ 18105-2010 [92]) менее 4–5 %, что подтверждает высокую степень достоверности полученных данных.

Эти результаты свидетельствуют о том, что выявленные на цементном камне закономерности (см. раздел 3) влияния веществ, входящих в состав полифункциональной добавки, на реакции цемента с водой в их присутствии реализуются и в цементном бетоне.

4.3.3. Прочность конструкционного тяжелого бетона с полифункциональной добавкой

Основной задачей настоящего этапа исследований была оценка эффективности применения разрабатываемой полифункциональной добавки в «рядовом» по прочности конструкционном тяжелом бетоне, характеризующемся расходом цемента (в данном случае марки ПЦ 500 (класс СЕМ I 42,5)) в 250–450 кг на 1 м³ и прочностью на сжатие менее класса С50/60 (СТБ EN 206-2016 [21]), или по абсо-

лотной величине не более требуемой прочности $f_{cm} \leq 77,1$ МПа, при коэффициенте ее вариации $V_m = 13,5$ %. Указанный уровень прочности (согласно положениям СТБ EN 206-2016 [21], действующему на территории Беларуси) является граничным, так как бетон большей прочности (класса C50/60 и выше) относят к высокопрочному, результаты исследований которого отражены в предыдущем разделе.

С этой целью были изготовлены серии образцов бетона из равноподвижных бетонных смесей, но при разном расходе цемента. При этом в состав вводили только пластификатор (в оптимальной дозировке, равной 0,5 % Ст от массы цемента), а в сопоставляемые – разрабатываемую полифункциональную добавку 0,5 % Ст + 0,5 % СН + 0,25 % СА + 1 % УДМК. Номинальный состав бетона при содержании цемента в 250 кг на 1 м³ характеризовался расходом песка – 850 кг; щебня гранитного (крупностью 5–20 мм) – 1200 кг; расход воды во всех случаях подбирали для получения осадки конуса ОК ~ (6 ± 1) см. При увеличении расхода цемента в составе бетона уменьшали содержание в нем песка на примерно равную объемную долю, приняв для расчета величину «истинной» плотности цемента (по данным проф. И. А. Ахвердова [3]) $\rho_{ц}^н \sim 2700$ кг/м³ и плотность зерен песка $\rho_{п}^3 \sim 2650$ кг/м³.

В табл. 4.17 и 4.18 приведены результаты испытаний кинетики твердения бетона и данные о прочности бетона на сжатие в проектном возрасте (28 сут) нормально-влажностного твердения.

Данные по прочности получены по 4 наибольшим образцам (100 x 100 x 100 мм) из 6 в серии. Образцы готовили из равноподвижных бетонных смесей марки П2 (ОК ~ 5–6 см), уплотняя вибрированием на стандартной лабораторной виброплощадке (см. п. 2.2.1); поправочный (масштабный) коэффициент $\alpha = 0,95$ (ГОСТ 10180-2012 [91]) учтен; коэффициент вариации прочности бетона, определенный (ГОСТ 18105-2010 [92]) по результатам исследований, составил 6–8 %, что свидетельствует о высокой степени достоверности полученных данных.

Таблица 4.17

Средняя плотность и прочность на сжатие образцов тяжелого бетона, содержащего 0,5 % Ст, при различном содержании цемента (подвижность ОК ~ 5–6 см)

Расход цемента, кг/м ³	(В/Ц) ₆	Средняя плотность бетона, кг/м ³		Прочность на сжатие, МПа		Средняя плотность бетона, кг/м ³		Прочность на сжатие, МПа		Класс бетона*
		1 сутки		3 сутки		7 суток		28 суток		
		Средняя плотность	Прочность на сжатие	Средняя плотность	Прочность на сжатие	Средняя плотность	Прочность на сжатие	Средняя плотность	Прочность на сжатие	
250	0,42	2510	11,7	2510	21,0	2515	31,8	2530	35,5	C22/27,5
300	0,35	2505	12,5	2510	25,0	2510	41,3	2520	44,5	C28/35
350	0,31	2505	14,1	2507	32,3	2515	49,0	2525	51,5	C30/37
400	0,29	2500	15,9	2510	37,2	2510	51,5	2520	55,9	C32/40
450	0,28	2500	16,0	2505	38,5	2510	52,0	2510	58,0	C35/45
450**	0,46	2410	13,4	2415	30,6	2416	35,9	2418	46,8	C28/35

* Класс бетона на сжатие по СТБ 1544-2005 [140].
 ** Состав без добавок (ОК = 6 см) приведен для сравнения

Таблица 4.18

Средняя плотность и прочность на сжатие образцов тяжелого бетона, содержащего 0,5 % Ст + 0,5 % СН + 0,25 % СА + 1,0 % УДМК, при различном содержании цемента (подвижность ОК ~ 5–6 см)

Расход цемента, кг/м ³	(В/Ц) ₆	Средняя плотность, кг/м ³		Прочность на сжатие, МПа		Средняя плотность, кг/м ³		Прочность на сжатие, МПа		Класс бетона*
		1 сутки		3 сутки		7 суток		28 суток		
		Средняя плотность	Прочность на сжатие	Средняя плотность	Прочность на сжатие	Средняя плотность	Прочность на сжатие	Средняя плотность	Прочность на сжатие	
250	0,36	2535	18,1	2545	29,8	2555	51,2	2570	59,2	C35/45
300	0,34	2530	19,2	2540	35,1	2550	59,8	2560	68,2	C40/50
350	0,31	2530	20,2	2540	39,4	2550	64,1	2560	71,4	C45/55
400	0,30	2530	22,3	2542	50,2	2550	68,6	2560	75,3	C45/55
450	0,28	2520	24,1	2540	55,1	2550	74,1	2555	80,2	C50/60

* Класс бетона на сжатие по СТБ 1544-2005 [140]

Приведенные в табл. 4.17 данные отражают изменение прочности бетона, приготовленного с добавкой 0,5 % Ст от МЦ, а в табл. 4.18 – результаты испытаний образцов бетона с полифункциональной добавкой; все – при твердении бетона в нормально-влажностных условиях. Их анализ показывает следующее. Очевидна эффективность полифункциональной добавки в бетоне, отраженная в росте его прочности во все сроки твердения, для всех вариантов состава (по расходу цемента) и при примерном равенстве водоцементного отношения составов бетона, характеризующихся равенством расхода цемента.

При этом рост прочности бетона в первые сутки твердения составил для состава с расходом цемента 250 кг (18,1 - 11,7) : 11,7 · 100 ~ 54,7 %, а для Ц = 450 кг – (24,1 - 16,0) : 16,0 · 100 ~ 50,6 %.

К проектному возрасту прирост прочности для означенных составов бетона составил: (59,2 - 35,5) : 35,5 · 100 ~ 66,8 % и (80,2 - 58,0) : 58,0 · 100 ~ 38,3 %, соответственно, при большем эффекте в составе с меньшим расходом цемента.

Еще более значителен рост прочности бетона состава с полифункциональной добавкой (например, состав с 450 кг цемента) по сравнению с составом без добавок (состав 450**). Так, через сутки рост составил: (24,1 - 13,4) : 13,4 · 100 ~ 79,8 % и к проектному возрасту: (80,2 - 46,8) : 46,8 · 100 ~ 71,0 %, т. е. примерно в 1,8–1,7 раза, соответственно, в начальные сроки твердения и к 28 суткам. В этом случае естественно сложились эффекты от ускоряюще-уплотняющего компонента полифункциональной добавки (0,5 % СН + 0,25 % СА), УДМК с эффектом от одновременного снижения водосодержания бетона (от В/Ц ~ 0,49 до В/Ц ~ 0,28) за счет пластифицирующего компонента добавки.

К изложенному следует добавить, что эффективность полифункциональной добавки в конгломератном материале – бетоне, существенно выше, чем в цементном камне. В частности, по ранее приведенным данным о росте прочности цементного камня без добавок, с добавкой пластификатора (0,5 % Ст от МЦ) и с полифункциональной добавкой (см. табл. 3.7 п. 3.4.1.5) его прочность возросла через 24 ч твердения на: (44,6 - 34,2) : 34,2 · 100 ~ ~ 30,4 % – для полифункциональной добавки и на: (44,6 - 37,0) : 37,0 · 100 ~ 20,5 % – для цементного камня с полифункциональной добавкой относительно камня с 0,5 % Ст.

К 28-суточному возрасту превышение прочности цементного камня с полифункциональной добавкой над камнем без добавок составило: $(91,1 - 71,7) : 71,7 \cdot 100 \sim 27,0 \%$, а относительно цементного камня с 0,5 % Ст – на $(91,1 - 77,6) : 77,6 \cdot 100 \sim 17,4 \%$. То есть существенно меньше прироста прочности тяжелого бетона. Можно полагать, что рост прочности бетона обеспечивается как за счет собственно роста прочности цементного камня, так и за счет существенного роста сил сцепления в зоне его контакта с заполнителем. Известно [3, 53–56 и др.], что в объемах цементного камня в зоне контакта с поверхностью зерен заполнителя сосредоточивается повышенное количество гидроокиси кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Присутствующий в полифункциональной добавке активный ультрадисперсный кремнезем вступает с ним в реакцию с образованием в этих объемах дополнительного количества гидросиликатов кальция, что обеспечивает как уплотнение, так и упрочнение зоны контакта и способствует росту прочности бетона. Этот вывод подтверждается как установленным ее ростом, так и (как это будет показано далее) ростом воздухо-, водонепроницаемости бетона с полифункциональной добавкой, т. е. ростом его плотности и непроницаемости.

Одной из задач настоящих исследований является *снижение энергетических затрат* в технологии производства бетонных и железобетонных изделий при использовании разрабатываемой полифункциональной добавки. В табл. 4.19 приведены экспериментальные данные по оценке изменений в кинетике твердения и уровне прочности бетона с ускоряюще-уплотняющим компонентом (0,5 % СН + 0,25 % СА) полифункциональной добавки и с полифункциональной добавкой, образцы которого твердели по режиму: 2 ч – предварительная выдержка, 2 ч – подъем температуры до 40–45 °С (до температуры бетона в образцах ~ 30–35 °С), 12 ч – выдержка в тепловом устройстве, распалубка образцов и первые испытания на сжатие. Далее образцы бетона до испытаний хранили в камере нормально-влажностного твердения. Данный режим имитировал производственные условия твердения бетонных и железобетонных изделий по энергосберегающей технологии [14, 15, 17, 18]. В частности, исходя из условия, что, например, отформованные к 16.00 (к окончанию 1-й смены рабочего дня) изделия до 18.00 выдерживаются в устройстве для тепловой обработки, с 18.00 до 20.00 осуществляется подъем температуры, а затем изделия выдержива-

ются без дальнейшего подвода тепла в устройстве в течение 12 ч до 8.00 следующего дня, т. е. до распалубки с началом очередной 1-й смены. Равным образом такой режим твердения бетона (изделий) соответствует организации работ и для 2-й производственной смены предприятия [18].

Таблица 4.19

Прочность на сжатие образцов тяжелого бетона без добавок, содержащего ускоряюще-уплотняющий компонент (0,5 % СН + 0,25 % СА) и полифункциональную добавку: 0,5 % Ст + 0,5 % СН + 0,25 % СА + 1 % УДМК, при различном содержании цемента (подвижность смеси ОК ~ 5–6 см) с начальным разогревом до 30–35 °С

Со-ста-ва бе-тона	Расход цемен-та, кг/м ³	(В/Ц) ₆	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте				Класс бетона
			16 ч****	24 ч	3 сут	28 сут	
1	250*	0,61	16,0	16,8	22,3	28,8	C18/22, 5
2	350*	0,47	25,1	26,3	32,5	41,7	C25/30
3	450*	0,43	30,5	32,3	39,8	48,8	C30/37
4	250**	0,58	23,3	24,3	25,2	32,3	C20/25
5	350**	0,45	33,9	35,7	38,0	45,8	C28/35
6	450**	0,41	40,4	42,5	44,6	52,5	C32/40
7	250***	0,42	40,3	41,9	47,1	56,6	C32/40
8	350***	0,31	54,2	55,9	58,5	70,5	C45/55
9	450***	0,28	63,1	65,0	69,1	77,8	C50/60
10	350***	0,26	67,1	69,5	72,0	73,8	C45/55

* Бетон из смесей равной подвижности без добавок.
 ** Бетон с добавкой 0,5 % СН + 0,25 % СА.
 *** Бетон с полифункциональной добавкой.
 **** Испытания «горячих» образцов ($t \sim 30-35$ °С) сразу после распалубки

Из результатов экспериментов следует, во-первых, очевидный рост прочности бетона во все сроки: сразу после «прогрева» и вплоть до проектного (28 сут) возраста – при введении в его состав

обоих вариантов добавок. В наибольшей степени прочность возрастает при применении полифункциональной добавки по сравнению с прочностью бетона, не содержащего добавок и содержащего только ускоряюще-уплотняющий его структуру компонент (составы № 7, № 8 и № 9 против № 1, № 2 и № 3 и № 4, № 5 и № 6, соответственно). Это предсказуемый результат, обусловленный значительным снижением водоцементного отношения в равноподвижных бетонных смесях за счет эффективного пластификатора, а также за счет уплотняющего–упрочняющего зону контакта «цементный камень – заполнитель» действия добавки ультрадисперсного микрокремнезема.

Анализ соотношения прочности бетона сразу после «прогрева» (через 16 ч) к прочности в проектном возрасте (28 сут; после «дозревания» бетона в нормально-влажностных условиях) показывает, что ее уровень составляет ~ 70–90 % от проектной для образцов с обоими видами добавки; без добавок прочность после прогрева ниже и составляет ~ 55–62 % от 28-суточной. При этом большие значения относительной прочности бетона из пластичных смесей соответствуют составам № 8 и № 9 с большим содержанием цемента и наличием полифункциональной добавки. Прочность «горячих» образцов состава № 10, соответствующего по расходу твердофазных составляющих составу № 8, но с уменьшенным расходом воды и отформованных с пригрузом (~ 0,005 МПа; 50 г/см²) из бетонной смеси жесткостью 12–15 с (марка Ж2), составила: 67,1 : 73,8 · 100 ~ 91 %, от прочности бетона в проектном (28 суток) возрасте. Этот эксперимент выполнен для примера, имитирующего, в частности, применение полифункциональной добавки в технологии изготовления плит пустотного настила, формируемых из бетонных смесей марок по жесткости Ж1 и Ж2. Прочность бетона на уровне 90 % от проектной позволяет производителю отпускать изделия потребителю практически сразу после прогрева. Естественно, при условии обязательной выдержки по действующим нормативам в зимний период работ.

Необходимо отметить, что этот уровень прочности бетона после прогрева от ее значения в проектном возрасте обеспечивает как условие передачи усилия напрягаемой арматуры на бетон, так и бездефектную распалубку изделий, что не обеспечивается в составах-аналогах без добавок. Тем самым создаются необходимые и до-

статочные условия для реализации эффективной энергосберегающей технологии изготовления сборных изделий. Одновременно следует отметить тенденцию к снижению в проектном 28-суточном возрасте прочности бетона с прогревом (табл. 4.19), относительно бетона, твердевшего в нормально-влажностных условиях (табл. 4.18), при прочих равных условиях. Например, для составов бетона с полифункциональной добавкой при расходе цемента $C = 450$ кг эта разница составила: $(80,2 - 77,8) : 80,2 \cdot 100 \sim 3,0 \%$ – и примерно столько же для остальных составов.

Очевидно, что ускоренное формирование и упрочнение структуры бетона с полифункциональной добавкой в начальные 24 ч твердения при разогреве до $t \sim 30\text{--}35$ °С и выдерживании в условиях «горячего» термоса незначительно, но усложняет последующее протекание реакций взаимодействия цемента с водой, что отражается в замедлении темпа роста прочности бетона в более поздние сроки. Здесь следует отметить, что в процессе твердения (через 1,5–3,0 часа после разогрева) бетон дополнительно разогревается до ≤ 50 °С за счет экзотермии цемента, а затем медленно остывает. Вместе с тем, отмеченное снижение прочности незначительно и находится в пределах соответствия требуемого для классов С45/55 и С50/60 уровню (табл. 4.18 и 4.19).

Кроме означенного, использование полифункциональной добавки создает условия для экономии цемента. Существенный рост прочности бетона за счет комплексного воздействия этой добавки на процессы, сопровождающие его твердение, обеспечивает этот эффект. Например, по данным табл. 4.18 для бетона с расходом цемента в 350 и 400 кг на 1 м^3 (твердение в стандартизованных нормально-влажностных условиях) обеспечивается один и тот же класс по прочности на сжатие – С45/55. То есть, повышение расхода цемента на: $(400 - 350) : 350 \cdot 100 \sim 14,0 \%$ – в данном примере создает только запас прочности, необходимой для обеспечения указанного класса. Еще более существенна разница между бетоном, приготовленным без добавок и с полифункциональной добавкой, что позволяет снижать до 10–15 % расход цемента по критерию обеспечения требуемой прочности бетона. Ограничивающим фактором являются условия формирования бетона при изготовлении конкретных изделий или возведении (устройстве) монолитных конструкций, то есть формуемость (удобоукладываемость) бетонной смеси в сочетании с

приемами ее подачи, укладки и уплотнения в формах или опалубках.

4.4. Водопоглощение, водонепроницаемость, морозостойкость и защитная способность по отношению к стальной арматуре бетона с полифункциональной добавкой

Эксплуатационные характеристики бетона с полифункциональной добавкой: водопоглощение по массе, водонепроницаемость (по воздухопроницаемости), морозостойкость (3-й метод испытаний в солевой среде) и защитную способность по отношению к стальной арматуре (направление 2 по СТБ 1168-99 [98]) – определяли по методикам действующих нормативных документов (см. раздел 2).

Полученные данные представлены в тексте настоящего раздела и в итоговой таблице 4.20.

Водопоглощение по массе бетона и его изменение (снижение) оценили для 2 составов – высокопрочного бетона ($f_{cm,28} \sim 100$ – 110 МПа), приготовленного из литых (ОК ~ 22 – 24 см) смесей, и «рядового» по прочности бетона класса С25/30 ($f_{cm,28} \sim 42$ МПа). В последнем случае бетон без добавок характеризовался составом: Ц = 350 кг, П = 750 кг, Ш_{5–20} = 1150 кг, В = 175 кг (при В/Ц = 0,5 долей ед.), при подвижности бетонной смеси марки П2 (ОК ~ 6 см). Состав бетона с полифункциональной добавкой номинально был одинаков, но при равноподвижной бетонной смеси характеризовался В/Ц = 0,34 долей ед., а также на ~ 5 % бóльшим расходом твердофазных компонентов, так как его средняя плотность была бóльшей ($\rho_{cm} \sim 2530$ кг/м³), чем у бетона без добавки ($\rho_{cm} \sim 2420$ кг/м³).

Водонепроницаемость и морозостойкость бетона определили на образцах приведенных ранее составов (высокопрочного, «рядового», «рядового» с полифункциональной добавкой).

При этом водонепроницаемость оценивали по воздухопроницаемости с помощью прибора типа «Агама-2Р» по ГОСТ 12730.5-84 [96], на сериях (6 штук) образцов-кубов с ребром 150 мм, а морозостойкость – на сериях образцов-кубов с ребром 100 мм (рис. 4.9 – фотография образцов после испытаний).



Рис. 4.9. Образцы бетона после 37 циклов замораживания-оттаивания в 5 %-ном растворе NaCl

Защитную способность бетона по отношению к стальной арматуре оценивали на серии образцов «рядового» по прочности бетона указанного ранее состава при В/Ц = 0,5 долей ед., что соответствует составу, рекомендуемому по СТБ 1168-99 [98]. На рис. 4.10 приведен пример оценки по одному из образцов бетона без добавки (а) и с полифункциональной добавкой (б) в виде экспериментально зафиксированной прибором анодной поляризационной кривой, отражающей изменение плотности тока (i , мкА/см²) в зависимости от изменения потенциала, приложенного к стальной арматуре (стальной стержень Ø 10 мм в геометрическом центре образца-балки, размерами 70 x 70 x 100 мм) E , мВ, после 10 циклов насыщения-высушивания в 5 %-ном растворе NaCl.

Обобщенно результаты экспериментов приведены в табл. 4.20.

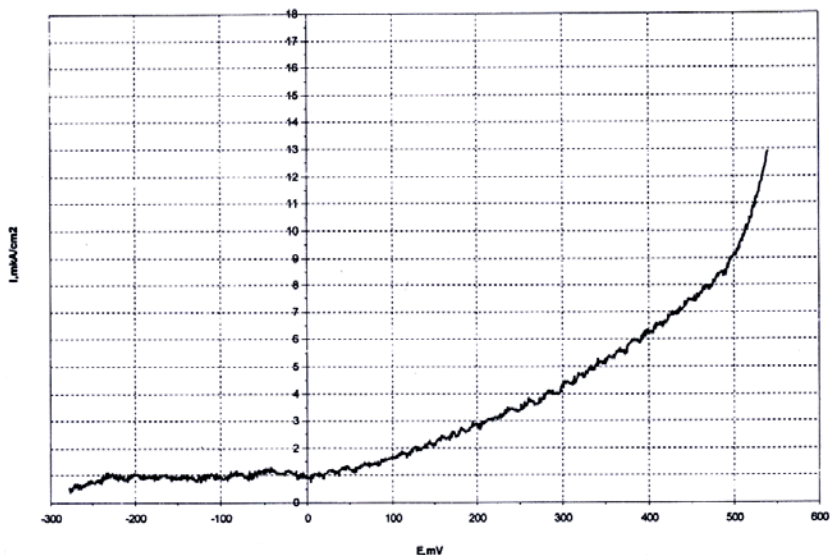
Таблица 4.20

Результаты оценки эксплуатационных свойств бетона

Характеристика состава бетона (класс по прочности на сжатие)	Водопоглощение по массе, %	Водонепроницаемость (по воздухопроницаемости)		Морозостойкость		Защитная способность (i , мкА/см ² при $E = 300$ МВ)
		a_i , см ³ /с	Марка W	Количество циклов насыщения в 5 %-ном растворе NaCl (1-ый метод)	Марка F***	
1. Рядовой бетон без добавок (С25/30)	4,8	0,150	W4	8 (300)	F300	4,4
2. Рядовой бетон с полифункциональной добавкой (С45/55 при исходном С25/30)	3,5	0,095	W8	15 (500)	F500	3,0
3. Высокопрочный бетон*	2,4	0,0094	W20	37** (1000)	F1000	–
4. Высокопрочный бетон с полифункциональной добавкой*	2,0	0,0066	W20	37** (1000)	F1000	–

* Состав № 3 – с 1 % пластификатора (Ст) и 10 % традиционного микрокремнезема; состав № 4 – с полифункциональной добавкой 1 % Ст + 0,5 % СН + 0,25 % СА + 1 % УДМК.
 ** Эксперимент прекращен, но образцы бетона не имеют дефектов (рисунок 4.9) и их прочность практически на уровне исходной (т. е. контрольных образцов до начала испытаний).
 *** Марка по морозостойкости приведена для бетона общестроительного назначения

a)



б)

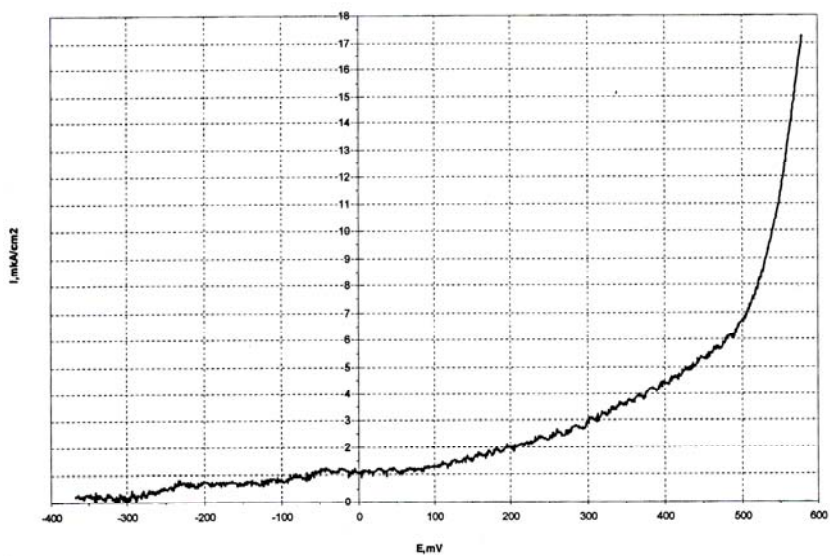


Рис. 4.10. Анодная поляризационная кривая образцов бетона без добавки (а) и с полифункциональной добавкой (б) после 10 циклов насыщения (в 5 %-ном растворе NaCl) – высушивания

Анализируя полученные результаты, приходим к выводу, подтверждающему ранее сделанное заключение о росте плотности бетона под действием полифункциональной добавки как основы повышения его качественных характеристик.

Рост плотности бетона сопровождается снижением объема капиллярной открытой пористости, что отражается в снижении водопоглощения «рядового» бетона на: $(4,8 - 3,5) : 4,8 \cdot 100 \sim 25\text{--}30\%$ и в меньшей степени высокопрочного: $(2,4 - 2,0) : 2,4 \cdot 100 \sim 16\text{--}17\%$.

При этом резко возрастает непроницаемость бетона, оцениваемая водонепроницаемостью, которая определена по «прососу» воздуха. Рост составил от марки W4 до марки W8, т. е. практически в 2 раза.

В этой связи для «рядового» по прочности бетона обеспечивает рост морозостойкости до марки F500, что для бетона общестроительного назначения предполагает возможность его использования для всех видов гражданского, жилищного и промышленного строительства.

Возросшая в бетоне с добавкой защитная способность по отношению к стальной арматуре ($i \sim 3,0$ мкА/см² при $E = 300$ мВ) гарантированно обеспечивает возможность его использования в преднапряженных конструкциях при внешней агрессии эксплуатационной среды, так как по СТБ 1168-99 [98] плотность тока в этом случае не должна превышать величину в 5,0 мкА/см².

В процессе испытаний на морозостойкость высокопрочного, особо плотного бетона был подтвержден факт достаточно продолжительного по времени (рис. 4.11) роста прочности образцов под влиянием попеременного замораживания-оттаивания.

Объяснение этому явлению было дано в исследованиях [141] по установленному факту роста прочности образцов особо плотного бетона «сухого формования» при циклическом замораживании-оттаивании с использованием среды – воды (1-й метод по ГОСТ 10060.0-95 [142]). Причиной роста прочности бетона является своеобразное развитие (углубление) процесса гидратации цемента в таких условиях, сопровождающееся медленным ростом количества новообразований, дополнительным уплотнением и упрочнением реакционных каемок вокруг непрогидратировавших частиц цемента.



Рис. 4.11. Изменение прочности на сжатие высокопрочного бетона в процессе испытаний на морозостойкость

В работе [141] период роста прочности бетона при испытаниях в среде – воде составил 400–600 циклов замораживания-оттаивания, затем началось медленное снижение прочности, но и через 1000 циклов она превышала начальную на: $(79,5 - 75,0) : 75,0 \cdot 100 \sim 6,0 \%$.

В нашем случае, несмотря на то, что используется среда – 5 %-ный раствор NaCl и замораживание при $t \sim$ минус 55 °С, эта тенденция в целом повторяется. Особенно, если соотнести результаты испытаний с таковыми для «среды – воды» (т. е. по 1-му методу оценки морозостойкости). Например, разница прочности образцов бетона через условную 1000 циклов (F1000; или 37 циклов в солевой среде) составила: $(112,0 - 108,0) : 108,0 \cdot 100 \sim 4,0 \%$, т. е. превышала начальную прочность бетона в насыщенном растворе NaCl состоянии. На наш взгляд, в обоих случаях общность отмеченной тенденции изменения прочности особо плотного бетона в процессе испытаний на морозостойкость базируется на примерном соответствии параметров его структуры. В рассмотренных случаях, при разнице в условиях и времени проведения испытаний, бетон характеризовался практическим равенством величины водопоглощения по массе ($\sim 2,0 \%$) и водонепроницаемостью марки W20. То есть структурное строение (соответственно, пористость и проница-

емость) цементного камня в бетоне было примерно на одном уровне, что и отразилось в результатах испытаний.

Обобщение результатов исследований настоящего раздела позволяет сделать следующие выводы.

Введение в конструкционный тяжелый бетон разрабатываемой полифункциональной добавки обеспечивает при стандартизированных нормально-влажностных условиях твердения рост его прочности в проектном (28 суток) возрасте до 40 %, что позволяет на 10–15 % снижать расход цемента, в сравнении с бетоном без добавок, обеспечивая равный с ним класс бетона по прочности на сжатие.

При твердении бетона с полифункциональной добавкой по режиму: 2 ч – предварительная выдержка, 1,5–2 ч – подъем температуры бетона до 30–35 °С и 12 ч – термостатическая выдержка в тепловом устройстве без подвода тепла, обеспечивается 70–90 %-ный уровень его прочности относительно проектного (28 суток) возраста, что, с одной стороны, обеспечивает возможность передачи преднапряжения арматуры на бетон и бездефектную распалубку изделий (конструкций), а с другой, позволяет снизить в 1,5–2 раза затраты энергии на тепловую обработку изделий (конструкций) по сравнению с традиционной тепловой обработкой. Этот эффект базируется на понижении температуры прогрева бетона с 60–85 °С до 30–35 °С и времени подачи пара с не менее чем 4 часов (и более) до 1,5–2 ч начального нагрева бетона по разрабатываемой технологии.

Экспериментально доказана возможность замены в высокопрочном конструкционном тяжелом бетоне 10 % добавки традиционного микрокремнезема на 1 % УДМК, вводимого в бетон как индивидуально, так и в составе разрабатываемой полифункциональной добавки. Этот вывод подтверждается как равнозначными данными о темпе (кинетике) роста прочности бетона в нормально-влажностных условиях твердения и с его начальным разогревом, так и ее величиной в проектном (28 суток) возрасте, что позволяет существенно упростить технологию получения высокопрочного бетона.

Экспериментально подтверждена эффективность полифункциональной добавки в «рядовом» по прочности конструкционном тяжелом бетоне (классов менее С50/60 по СТБ EN 206-2016 [21]), и высокопрочном ($f_{cm,28} \sim 100\text{--}110$ МПа), которая обеспечила рост прочности бетона на сжатие до 40 %, на растяжение при изгибе – до

15 %, снижение усадки до 50 % и водопоглощения до 2–3 %, рост морозостойкости до марок F 500–F1000, и водонепроницаемости до марок W8–W20. Одновременно существенно возросла защитная способность бетона по отношению к стальной арматуре за счет роста его плотности (непроницаемости).

Результаты исследований, изложенных в монографии, отражают этапы разработки научно-практических основ получения новой полифункциональной добавки в бетон, обеспечивающей повышение темпа и уровня роста его прочности при снижении энергетических затрат на ускорение процесса твердения (патент № 21123 [87], патент № 035404 [133]).

В процессе исследований экспериментально выявлено рациональное соотношение компонентов полифункциональной добавки, соответствующее: суперпластификатора на основе поликарбоксилатных смол (например, Стахемент 2000-М Ж 30, Реламикс ПК или Полипласт ПК) – 0,25–0,5 % от массы цемента, ультрадисперсного микрокремнезема (SiO_2) – 0,25–1,0 % от МЦ, ускорителя твердения – сульфата натрия (Na_2SO_4) – 0,35–0,5 % от МЦ и уплотняющей структуру добавки – сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) – 0,15–0,25 % от МЦ, при меньших значениях для тяжелого конструкционного бетона класса $\leq \text{C}50/60$ и больших значениях для высокопрочного, особо плотного бетона класса $\geq \text{C}70/85$ (прочностью $f_{\text{cm},28} \geq 100$ МПа).

Экспериментально обоснована зависимость роста прочности цементного камня и конструкционного тяжелого бетона, включая высокопрочный ($f_{\text{cm},28} \geq 100$ МПа), от входящих в состав полифункциональной добавки компонентов и подтверждено преимущество применения всего комплекса в целом, обеспечившего рост прочности цементного камня в начальные 24 ч нормально-влажностного твердения до 30 % и к проектному (28 сут) возрасту до 25 %, а цементного бетона до 50 % и 40 %, соответственно, по сравнению с бетоном, содержащим равное количество примененного в добавке пластификатора, и до 80 % и 70 % в сравнении с бетоном без добавок.

Выявлены закономерности кинетики твердения бетона и установлено, что при кратковременном нагреве бетона с полифункциональной добавкой до 30–35 °С и последующем термостатировании в тепловом устройстве прочность через 16 ч составляет 70–90 % от

прочности в проектном (28 сут) возрасте, что обеспечивает необходимые и достаточные условия для реализации энергосберегающей технологии производства сборных изделий и устройства монолитных конструкций из бетона с разрабатываемой добавкой и снижение в 1,5–2 раза энергозатрат на его прогрев (обогрев).

При изучении морфологических изменений в продуктах гидратации цемента под влиянием вещества добавки результатами термического и рентгенофазового анализа показано, что эффект роста прочности цементного камня и бетона базируется на образовании мелкокристаллической формы кристаллогидратов силикатной группы CSH , дополняющей традиционно формирующиеся при реакции трех- и двухкальциевого силиката с водой – C_2SH , а также на увеличении количества новообразований за счет реакции $Ca(OH)_2$ с аморфным SiO_2 и этtringита – $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, образующегося за счет реакций с алюминатами вещества ускоряюще-уплотняющего компонента добавки, что в совокупности обеспечивает рост плотности и прочности цементного камня. В бетоне эффект дополняется упрочнением зон контакта поверхности заполнителя с цементным камнем за счет реакции в этих объемах между $Ca(OH)_2$ и SiO_2 .

Экспериментально подтверждено равенство эффекта по влиянию на прочность бетона традиционно применяемого микрокремнезема, дозируемого в бетон ~ 10 % (и более) от массы цемента, и ультрадисперсного микрокремнезема в дозировке 1,0 % от массы цемента. При этом упрощается технология приготовления бетона, так как УДМК можно вводить в бетон как индивидуально с водой затворения, так и в составе разработанной полифункциональной добавки.

Экспериментально подтверждена эффективность полифункциональной добавки, выразившаяся в росте качественных характеристик и свойств конструкционного тяжелого бетона в проектном (28 сут) возрасте: прочности на сжатие до 40 %, на растяжение при изгибе до 15 %, а также в снижении усадки до 50 % и водопоглощения до 2–3 %, росте морозостойкости до марки F500–F1000, водонепроницаемости до марки W8–W20; существенно возросла защитная способность бетона по отношению к стальной арматуре за счет роста плотности (непроницаемости) бетона.

Производственная апробация результатов исследований на предприятиях сборного железобетона городов Минска, Фаниполя,

Орши подтвердила их эффективность: в производственных условиях подтверждена возможность снижения расхода цемента на 10–15 % и снижения энергетических затрат на тепловую обработку бетона в 1,5–2 раза, с обеспечением сопутствующего экономического эффекта от уменьшения удельных затрат на 5–7 бел. руб./м³ бетона производимых изделий, с учетом стоимости вводимой в бетон добавки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цементный бетон как на ближайшую, так и на отдаленную перспективу останется основным и наиболее востребованным конструкционным строительным материалом. Совершенствование его технологии остается важной и актуальной задачей, в том числе, и путем разработки эффективных добавок, способствующих повышению его качественных характеристик.

Авторы монографии предложили свой вариант такой добавки, базирующийся на использовании известных и применяемых в строительном производстве монодобавок, в оригинальном сочетании их, как компонентов комплексного вещества. Проявляемая каждым из них эффективность при воздействии на реакции гидратации цемента, процесс формирования продуктов этих реакций и процесс становления структуры твердеющего цементного камня и бетона в комплексной добавке рационально сочетается и обеспечивает более высокий совокупный эффект.

Можно предположить, что ознакомление с результатами исследований, отраженными в настоящей монографии, будет способствовать развитию данного направления и появлению новых работ в области как получения новых добавок в бетон, так и совершенствования его технологии. Авторы, как сотрудники Белорусского национального технического университета, готовы к совместной работе с заинтересованными организациями и физическими лицами по направлению исследований и практической реализации разработок, отраженных в монографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рояк, С. М. Специальные цементы : учеб. пособие / С. М. Рояк, Г. С. Рояк. – М. : Стройиздат, 1983. – 279 с.
2. Ахвердов, И. Н. Высокопрочный бетон: экспериментальные и теоретические исследования по технологии бетона / И. Н. Ахвердов. – М. : Стройиздат, 1961. – 163 с.
3. Ахвердов, И. Н. Основы физики бетона / И. Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
4. Ахвердов, И. Н. Теоретические основы бетоноведения : учеб. пособие / И. Н. Ахвердов ; ред. В. Г. Самарина. – Минск : Выш. шк., 1991. – 188 с.
5. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии : учебник / Д. А. Фридрихсберг. – 3-е изд., испр. – СПб. : Химия, 1995. – 400 с.
6. Ратинов, В. Б. Химия в строительстве / В. Б. Ратинов, Ф. М. Иванов. – М. : Стройиздат, 1969. – 200 с.
7. Ратинов, В. Б. Добавки в бетон / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Стройиздат, 1989. – 186 с.
8. Невилль, А. М. Свойства бетона / А. М. Невилль ; сокр. пер. с англ. В. Д. Парфенова, Т. Ю. Якуб. – М. : Стройиздат, 1972. – 344 с.
9. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор ; пер. с англ. А. И. Бойковой, Т. В. Кузнецовой. – М. : Мир, 1996. – 560 с.
10. Чистяков, В. В. Интенсификация твердения бетона / В. В. Чистяков, Ю. М. Дорошенко, И. Г. Гранковский ; под ред. А. А. Пащенко. – Киев : Будівельник, 1988. – 118 с.
11. Ратинов, В. Б. Основные закономерности образования пленок при твердении вяжущих веществ и химические методы воздействия на процесс формирования и свойства пленок / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг // Сб. тр. / Гос. науч.-исслед. ин-т железобетон. изделий, строит. и неруд. материалов. – М., 1959. – Вып. 2 : Бетон, железобетон и гипс. – С. 7–36.
12. Ратинов, В. Б. Современные воззрения на процессы твердения портландцемента и пути их интенсификации / В. Б. Ратинов, А. Е. Шейкин. – М. : Стройиздат, 1965. – 35 с. – (Доклады / Науч.-техн. о-во строит. индустрии [и др.] ; № 5).
13. Ратинов, В. Б. Механизм действия добавок-ускорителей твердения бетона / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг, И. А. Смирнова. – М. : Стройиздат, 1964. – 15 с. – (Доклады Международной конференции

по проблемам ускорения твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций. Москва. Июль, 1964 / Междунар. союз лаб. по испытанию и исслед. материалов и конструкций «RILEM» ; № 34).

14. Батяновский, Э. И. Технологические особенности производства ЖБИ с применением ускорителей твердения бетона / Э. И. Батяновский, Р. Ф. Осос // Проблемы технологии производства строительных материалов, изделий и конструкций, строительство зданий и сооружений : сб. ст. I науч.-метод. межвуз. семинара / Белорус. гос. политехн. акад., Респ. образоват. центр науч.-пед. кадров техн. учеб. заведений, Брест. политехн. ин-т ; под ред. Н. П. Блещика, Э. И. Батяновского. – Брест, 1998. – С. 22–25.

15. Парфенова, Л. М. Перспективы применения химических добавок в малоэнергоемких технологиях возведения бетонных и железобетонных конструкций / Л. М. Парфенова // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров в Республике Беларусь : материалы VI Междунар. науч.-метод. семинара, Минск, 17–20 окт. 2000 г. / под ред. Н. П. Блещика, А. А. Борисевича, Т. М. Пецольда. – Минск, 2000. – С. 84–88.

16. Применение добавок в бетоне = Ужыванне дабавак у бетоне : П 1-99 к СНИП 3.09.01-85. – Взамен «Пособия по применению химических добавок при производстве сборных железобетонных конструкций и изделий» (к СНИП 3.09.01-85) на территории Респ. Беларусь ; введ. 01.07.00. – Минск : Минстройархитектуры, 2000. – 33 с.

17. Протько, Н. С. Беспрогревная и малоэнергоемкая технологии производства бетонных и железобетонных изделий с применением полиметаллического водного концентрата : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Н. С. Протько ; Белорус. гос. политехн. акад. – Минск, 2001. – 20 с.

18. Батяновский, Э. И. Эффективность и проблемы энергосберегающих технологий цементного бетона / Э. И. Батяновский, Е. А. Иванова, Р. Ф. Осос // Строит. наука и техника. – 2006. – № 3. – С. 7–17.

19. Марцинкевич, В. Л. Энергосберегающая технология ускоренного твердения бетона / В. Л. Марцинкевич ; науч. ред. Г. Т. Широкий. – Минск : Навука і тэхніка, 1990. – 247 с.

20.Добавки для бетонов. Общие технические условия = Дабаўкі для бетонаў. Агульныя тэхнічныя ўмовы : СТБ 1112-98. – Взамен ГОСТ 24211-91 ; введ. 01.01.99. – Минск : Минстройархитектуры, 1998. – 24 с.

21.Бетон. Требования, показатели, изготовление и соответствие = Бетон. Патрабаванні, паказчыкі, выраб і адпаведнасць : СТБ EN 206-2016. – Взамен СТБ EN 206-1-2011 ; введ. 01.07.17. – Минск : Госстандарт, 2017. – VII, 98 с.

22.Якимович, В. Д. Аэротермоактивация цемента и наполнителей в бетонах : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / В. Д. Якимович ; Белорус. политехн. ин-т. – Минск, 1990. – 20 с.

23.Довнар, Н. И. Эффективность действия электролитов на физико-механические свойства цементного камня и бетона : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Н. И. Довнар. – Минск, 1983. – 228 л.

24.Кинд, В. В. Об ускорителях схватывания и твердения цемента / В. В. Кинд, Е. В. Лавринович, Р. Е. Литвинова // Цемент. – 1955. – № 3. – С. 11–13.

25.Солнцева, В. А. Добавки в бетоны : учеб. пособие / В. А. Солнцева. – Л. : [б. и.], 1965. – 29 с.

26.Ребиндер, П. А. Физико-химические представления о механизме схватывания и твердения минеральных вяжущих веществ / П. А. Ребиндер // Труды Совещания по химии цемента / Науч.-техн. о-во пром-сти строит. материалов ; под ред. П. П. Будникова [и др.]. – М., 1956. – С. 125–137.

27.Ребиндер, П. А. Физико-химическая механика: новая область науки / П. А. Ребиндер. – М. : Знание, 1958. – 64 с. – (Серия 4 / Всесоюз. о-во по распространению полит. и науч. знаний ; № 39–40).

28.Андреева, Е. П. К вопросу о механизме влияния хлористых солей кальция и натрия на процессы структурообразования в пастах поргланцементного клинкера / Е. П. Андреева, Н. П. Стукалова // Исследования процессов образования дисперсных структур : тр. Всесоюз. конф. по физ.-хим. механике дисперс. материалов, Минск, 17–19 февр. 1969 г. : [в 5 т.] / Науч. совет Акад. наук СССР по физ.-хим. механике и коллоид. химии, Ин-т тепло- и массообмена Акад. наук БССР ; под общ. ред. П. А. Ребиндера, А. В. Лыкова. – Минск, 1971. – Т. 3. – С. 140–152.

29.Бовин, Г. Н. Бетоны и растворы пониженной проницаемости / Г. Н. Бовин, Т. В. Смирнова // Пром. стр-во. – 1967. – № 12. – С. 21–23.

30. Вавржик, Ф. Химические добавки в строительстве / Ф. Вавржик, Р. Крима ; пер. с чеш. А. В. Конорова. – М. : Стройиздат, 1964. – 288 с.

31. Вольнов, И. И. О термической устойчивости гидроксихлоридов кальция / И. И. Вольнов // Изв. сектора физ.-хим. анализа. – 1956. – Т. 27. – С. 251–254.

32. Иванов, Ф. М. Дорожный бетон с добавками хлористых солей / Ф. М. Иванов, В. И. Овчаров. – М. : Автотрансиздат, 1956. – 60 с.

33. Ларионова, З. М. Структурообразование и прочность цементного камня с химическими добавками / З. М. Ларионова, Л. В. Никитина, О. С. Волков // Технология переработки, физико-химические и структурно-механические свойства дисперсных материалов : тр. Всесоюз. конф. по физ.-хим. механике дисперс. материалов, Минск, 17–19 февр. 1969 г. : [в 5 т.] / Науч. совет Акад. наук по физ.-хим. механике и коллоид. химии, Ин-т тепло- и массообмена. – Минск, 1973. – Т. 5 / под общ. ред. П. А. Ребиндера, А. В. Лыкова. – С. 68–76.

34. Лохер, Ф. В. Исследование механизма гидратации / Ф. В. Лохер, В. Рихартц // Шестой Международный конгресс по химии цемента : труды : в 3 т. – М., 1976. – Т. 2, кн. 1 : Гидратация и твердение цемента. – С. 122–133.

35. Савина, Ю. А. Влияние гидрохлоралюминатных соединений на прочность и долговечность цементного камня и бетона / Ю. А. Савина, Н. Н. Сербинина // Строит. пром-сть. – 1956. – № 9. – С. 17–19.

36. Юнг, В. Н. Поверхностно-активные и гидрофильные вещества и электролиты в бетонах / В. Н. Юнг, Б. Д. Тринкер ; под ред. Ю. М. Бутта. – М. : Стройиздат, 1960. – 166 с.

37. Байков, А. А. О влиянии хлористого кальция на затвердевание портландцемента в применении к тампонированию буровых скважин / А. А. Байков // Собр. тр. : в 5 т. – М., 1948. – Т. 5 : Труды в области вяжущих веществ и огнеупорных материалов. – С. 9–23.

38. Ли, Ф. М. Химия цемента и бетона / Ф. М. Ли ; пер. с англ. Б. С. Левмана ; под ред. С. М. Рояка. – М. : Госстройиздат, 1961. – 645 с.

39. Москвин, В. М. Добавки ускорители твердения бетона / В. М. Москвин ; предисл. Б. Г. Скрамтаев. – Л. ; М. : Объед. науч.-техн. изд-во, 1937. – 188 с.

40. Ребиндер, П. А. Новые физико-химические пути в технологии строительных материалов / П. А. Ребиндер, Г. И. Логгинов // Вестн. Акад. наук СССР. – 1951. – № 10. – С. 47–54.

41. Forsen, L. The chemistry of retarders and accelerators / L. Forsen // Proceedings of the symposium on the chemistry of cement, Stockholm, 1938 / Roy. Swed. Inst. for Engineering Research, Swed. Cement Assoc. – Stockholm, 1938. – P. 298–363.

42. Балаж, Д. Исследование механизма действия хлористого кальция при пропаривании бетона и при его твердении в естественных условиях / Д. Балаж, Ф. Тамаш. – М. : Стройиздат, 1964. – 16 с. – (Доклады Международной конференции по проблемам ускорения твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций. Москва. Июль, 1964 / Междунар. союз лаб. по испытанию и исслед. материалов и конструкций «RILEM» ; № 67).

43. Андреева, Е. П. Влияние хлористого кальция на процессы структурообразования в водных суспензиях трехкальциевого алюмината / Е. П. Андреева, Е. Е. Сегалова, Е. Е. Волюнец // Докл. Акад. наук СССР. – 1958. – Т. 123, № 6. – С. 1052–1056.

44. Ларионова, З. М. Калориметрическое исследование влияния ускорителей на кинетику гидратации цементов / З. М. Ларионова, Л. В. Никитина // Совершенствование методов исследования цементного камня и бетона : сб. ст. / Науч.-исслед. ин-т бетона и железобетона «НИИЖБ» ; под ред. Г. Н. Сиверцева. – М., 1968. – С. 89–92.

45. Ларионова, З. М. Состав и структура цементного камня с ускорителями твердения солями кальция / З. М. Ларионова, О. С. Волков, Л. В. Никитина // Совершенствование методов исследования цементного камня и бетона : сб. ст. / Науч.-исслед. ин-т бетона и железобетона «НИИЖБ» ; под ред. Г. Н. Сиверцева. – М., 1968. – С. 92–98.

46. Миронов, С. А. Влияние температуры и добавок на ускорение процессов твердения бетона / С. А. Миронов // Труды Совещания по химии цемента / Науч.-техн. о-во пром-сти строит. материалов ; под ред. П. П. Будникова [и др.]. – М., 1956. – С. 304–319.

47. Некрасов, В. В. Контракция при твердении портландцемента с добавками хлоридов при положительных и отрицательных температурах / В. В. Некрасов, Г. А. Шишо // Журн. приклад. химии. – 1958. – Т. 31, № 10. – С. 1460–1466.

48.Скрамтаев, Б. Г. Быстротвердеющий цемент с добавкой хлористого кальция / Б. Г. Скрамтаев, А. М. Хигерович. – М. : Стройиздат, 1964. – 5 с. – (Доклады Международной конференции по проблемам ускорения твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций. Москва. Июль, 1964 / Междунар. союз лаб. по испытанию и исслед. материалов и конструкций «RILEM» ; № 4).

49.Левчук, Н. В. Оценка влияния коллоидальных растворов на седиментационные свойства портландцементных систем / Н. В. Левчук // Вестн. Брест. гос. техн. ун-та. – 2004. – № 1. – С. 147–149.

50.Эйтель, В. Физическая химия силикатов / В. Эйтель ; пер. с англ. А. А. Леонтьевой [и др.] ; под ред. и с предисл. Н. Н. Курцевой [и др.]. – М. : Изд-во иностр. лит., 1962. – 1055 с.

51.Стольников, В. В. Седиментационные процессы в бетонной смеси и их влияние на формирование структуры бетона и его водонепроницаемость / В. В. Стольников, П. А. Ребиндер, Е. В. Лавринович // Изв. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та гидротехники. – 1952. – Т. 47. – С. 208–222.

52.Ицкович, С. М. Технология заполнителей бетона : учебник / С. М. Ицкович, Л. Д. Чумаков, Ю. М. Баженов. – М. : Высш. шк., 1991. – 272 с.

53.Wang Jia. Investigation of structure and properties of the interfacial zone between lime aggregate and cement paste / Wang Jia // J. of Chin. Silicate Soc. – 1987. – Vol. 2. – P. 114–121.

54.Scrivener, K. L. A study of the interfacial region between cement paste and aggregate in concrete / K. L. Scrivener, A. K. Crumbie, P. L. Pratt // Bonding in cementitious composites : symp., Boston, 2–4 Dec. 1987 / Materials Research Soc. ; ed.: S. Mindess, S. P. Shah. – Pittsburgh, 1988. – P. 87–88.

55.Texture of calcium hydroxide near the cement paste-aggregate interface / R. J. Detwiler [et al.] // Cement a. Concrete Research. – 1988. – Vol. 18, № 5. – P. 823–829.

56.Garbczci, E. J. Digital simulation of the aggregate-cement paste interfacial zone in concrete / E. J. Garbczci, D. P. Bentz // J. of Materials Research. – 1991. – Vol. 6, № 1. – P. 196–201.

57.Батяновский, Э. И. О механизме действия добавок – ускорителей твердения бетона / Э. И. Батяновский // Вестн. Брест. гос. техн. ун-та. – 2004. – № 1. – С. 11–15.

58.Технология зимнего монолитного бетонирования : учеб. пособие / Э. И. Батяновский [и др.]. – Минск : Белорус. нац. техн. ун-т, 2005. – 238 с.

59.Теоретико-практические аспекты эффективности добавок-ускорителей твердения бетона / Э. И. Батяновский, Н. С. Гуриненко, И. А. Кортянович, Д. А. Михневич // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров : сб. науч. ст. / Гродн. гос. ун-т ; редкол.: Т. М. Пецольд (отв. ред.) [и др.]. – Гродно, 2010. – С. 278–282.

60.Структурно-морфологические изменения и прочность цементного камня / Н. С. Гуриненко, Э. И. Батяновский, Д. В. Карнилович, Е. Н. Пашкевич // Вопросы внедрения норм проектирования и стандартов Европейского союза в области строительства : сб. науч.-техн. ст. (материалы науч.-метод. семинара), Минск, 29 мая 2012 г. : в 2 ч. / Белорус. нац. техн. ун-т ; редкол.: В. Ф. Зверев, С. М. Коледа, С. Н. Делендик. – Минск, 2012. – Ч. 2. – С. 52–64.

61.Брыков, А. С. Ультрадисперсные кремнеземы в технологии бетонов : учеб. пособие / А. С. Брыков. – СПб. : С.-Петерб. гос. технол. ин-т (техн. ун-т), 2009. – 27 с.

62.Свиридов, Н. В. Бетон прочностью 150 МПа на рядовых портландцементях / Н. В. Свиридов, М. Г. Коваленко // Бетон и железобетон. – 1990. – № 2. – С. 21–22.

63.Каприелов, С. С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов / С. С. Каприелов // Бетон и железобетон. – 1995. – № 4. – С. 16–20.

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

65.Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer / K. Yamada [et al.] // Cement a. Concrete Research. – 2000. – Vol. 30, № 2. – P. 197–207.

66.Блещик, Н. П. Особенности и технические проблемы новых видов конструкционных бетонов / Н. П. Блащик // Строит. наука и техника. – 2005. – № 1. – С. 53–61.

67.Уникальные бетоны и технологии в практике современного строительства России / С. С. Каприелов [и др.] // Проблемы современного бетона и железобетона : в 2 ч. / НАН Респ. Беларусь, Союз

строителей Беларуси, «Ин-т БелНИИС» ; редкол.: М. Ф. Марковский (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2007. – Ч. 2. – С. 105–120.

68. Калашников, В. И. Самоуплотняющийся высокопрочный бетон / В. И. Калашников // Современные бетоны : сб. тр. IX Междунар. науч.-практ. конф., Запорожье, 1–3 июня 2007 г. / Будиндустрия ; под общ. ред. А. В. Ушерова-Маршака [и др.]. – Запорожье, 2007. – С. 30–40.

69. Чернышов, Е. М. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема (вопросы теории и приложений) / Е. М. Чернышов, Д. Н. Коротких // Строит. материалы, оборудование и технологии XXI века. – 2008. – № 5. – С. 30–32.

70. Батыновский, Э. И. Особенности технологии высокопрочного бетона на отечественных материалах, включая нанокремнеземные добавки / Э. И. Батыновский, В. Д. Якимович, П. В. Рябчиков // Проблемы современного бетона и железобетона : материалы III Международ. симп., Минск, 9–11 нояб. 2011 г. : в 2 т. / «Ин-т БелНИИС» ; редкол.: М. Ф. Марковский (пред.) [и др.]. – Минск, 2011. – Т. 2 : Технология бетона. – С. 53–68.

71. Батыновский, Э. И., Рябчиков, П. В. Высокопрочный бетон с углеродным наноматериалом / Э. И. Батыновский, П. В. Рябчиков // Lambert Academic Publishing. – 2018. – 173 с.

72. Модификатор бетона МБ-01. Технические условия : ТУ 5743-073-46854090-98. – Взамен ТУ 5743-049-02495332-96 ; введ. 01.09.98. – М. : Госстандарт, 1998. – 28 с.

73. Модификатор бетона МБ-01. Технические условия : ТУ 5743-083-46854090-98. – Введ. 01.01.99. – М. : Госстандарт, 1998. – 28 с.

74. Модификатор бетона Эмбэлит. Технические условия : ТУ 5870-176-46854090-04. – Введ. 02.03.2004. – М. : Госстандарт, 2004. – 27 с.

75. Способ приготовления комплексного модификатора бетонной смеси и комплексный модификатор бетона : пат. RU 2160723 / С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд, Н. Ф. Жигулев. – Оpubл. 20.12.2000.

76. Способ приготовления водной суспензии микрокремнезема : пат. RU 2085542 / С. С. Каприелов, В. Г. Батраков, А. В. Шейнфельд. – Оpubл. 27.07.1997.

77.Комплексный модификатор бетона и способ его приготовления : Евраз. пат. 002535 / С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд, Н. Ф. Жигулев. – Оpubл. 27.06.2002.

78.Лукутцова, Н. П. Наномодифицирующие добавки в бетон / Н. П. Лукутцова // Строит. материалы. – 2010. – № 9. – С. 101–104.

79.Шабанова, Н. А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркасов. – М. : Академкнига, 2004. – 208 с.

80.Юхневский, П. И. Влияние молекулярно-структурного строения пластифицирующих и кремнеземсодержащих добавок на процессы гидратационного твердения и свойства цементного бетона : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / П. И. Юхневский ; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2014. – 44 с.

81.Юхневский, П. И. Влияние химической природы добавок на свойства бетонов / П. И. Юхневский. – Минск : Белорус. нац. техн. ун-т, 2013. – 308 с.

82.Каприелов, С. С. Бетоны нового поколения для подземных сооружений / С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд // Подземный город: геотехнология и архитектура : тр. Междунар. конф., Санкт-Петербург, 8–10 сент. 1998 г. / Тоннел. ассоц., Рос. нац. ком. Междунар. о-ва по механике грунтов и фундаментостроению. – СПб., 1998. – С. 224–227.

83.Модифицированные бетоны в практике современного строительства / В. Г. Батраков [и др.] // Пром. и гражд. стр-во. – 2002. – № 2. – С. 23–25.

84.Влияние органоминерального модификатора МБ-50С на структуру и деформативность цементного камня и высокопрочного бетона / С. С. Каприелов [и др.] // Бетон и железобетон. – 2003. – № 3. – С. 2–7.

85.О регулировании модуля упругости и ползучести высокопрочных бетонов с модификатором МБ-50С / С. С. Каприелов [и др.] // Бетон и железобетон. – 2003. – № 6. – С. 8–12.

86.Обеспечение термической трещиностойкости массивных фундаментных плит из модифицированных бетонов нового поколения / С. С. Каприелов [и др.] // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве : материалы междунар. конф., Санкт-Петербург, 10–12 окт. 2007 г. / Рос. науч.-техн. о-во строителей [и др.]. – СПб., 2007. – С. 240–245.

87. Химическая добавка для ускорения твердения цемента : пат. 21123 ВУ МКИ С 04 В 22/08 / Н. С. Гуриченко, Э. И. Батяновский. – Оpubл. 10.03.2017.

88. Шалимо, М. А. Технология бетонных и железобетонных изделий : лаб. практикум / М. А. Шалимо. – Минск : Белорус. политехн. ин-т, 1972. – 96 с.

89. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии : ГОСТ 310.4-81. – Взамен ГОСТ 310.4-76 ; введ. 01.07.83 // Цементы. Методы испытаний : сборник : ГОСТ 310.1-76 – ГОСТ 310.3-76, ГОСТ 310.4-81, ГОСТ 310.5-80, ГОСТ 310.6-85. – М., 1985. – С. 17–28.

90. Методы испытания цемента. Ч. 3. Определение сроков схватывания и равномерности изменения объема = Метады выпрабавання цэменту. Ч. 3. Вызначэнне часу схватвання і раўнамернасці змянення аб'ёму : СТБ EN 196-3-2011. – Взамен СТБ EN 196-3-2007 ; введ. 01.06.12. – Минск : Госстандарт, 2012. – IV, 11 с.

91. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам : ГОСТ 10180-2012. – Взамен ГОСТ 10180-90 ; введ. 2013-07-01. – М. : Стандарт-информ, 2013. – IV, 30 с.

92. Бетоны. Правила контроля и оценки прочности : ГОСТ 18105-2010. – Взамен ГОСТ 18105-86 ; введ. 01.09.2012. – М. : Стандартинформ, 2013. – 20 с.

93. Батяновский, Э. И. Особенности технологии и контроля прочности высокопрочного бетона / Э. И. Батяновский, А. И. Бондарович, П. В. Рябчиков // Инновации в бетоноведении, строительном производстве и подготовке инженерных кадров : сб. ст. по материалам Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения И. Н. Ахвердова и С. С. Атаева, Минск, 9–10 июня 2016 г. : в 2 ч. / Белорус. нац. техн. ун-т, Ин-т жилища – НИПТИС, Союз строителей Респ. Беларусь ; редкол.: Э. И. Батяновский, В. В. Бабицкий. – Минск, 2016. – Ч. 1. – С. 28–33.

94. Рябчиков, П. В. Технология и физико-технические свойства тяжелого бетона, модифицированного углеродными наноматериалами : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / П. В. Рябчиков, Белорус. нац. техн. ун-т. – Минск, 2017. – 22 с.

95. Бетоны. Метод определения водопоглощения : ГОСТ 12730.3-78. – Взамен ГОСТ 12730-67 ; введ. 01.01.80. – М. : Стандартинформ, 2007. – 4 с.

96.Бетоны. Методы определения водонепроницаемости : ГОСТ 12730.5-84. – Взамен ГОСТ 12730.5-78, ГОСТ 19426-74 ; введ. 01.07.85. – М. : Стандарт- информ, 2007. – 12 с.

97.Бетоны. Ускоренный структурно-механический метод определения морозостойкости при однократном замораживании и оттаивании = Бетоны. Паскораны структурна-механічны метадад вызначэння марозастойкасці пры аднаразовым замарожванні і адтайванні : СТБ 1550-2012. – Взамен СТБ П 1550-2005 ; введ. 01.09.2013. – Минск : Госстандарт, 2013. – III, 24 с.

98.Бетоны. Метод контроля коррозионного состояния стальной арматуры в бетоне и защитных свойств бетона = Бетоны. Метада кантролю каразійнага стану стальной арматуры ў бетоне і ахоўных уласцівасцей бетону : СТБ 1168-99. – Взамен СТ СЭВ 44-21-83 ; введ. 01.01.00. – Минск : Минстройархитектуры, 1999. – III, 20 с.

99.Цементы. Общие технические условия = Цэменты. Агульныя тэхнічныя ўмовы : ГОСТ 30515-2013. – Взамен ГОСТ 30515-97 ; введ. 01.08.16. – Минск : Госстандарт, 2016. – V, 38 с.

100.Цемент. Ч. 1. Состав, технические требования и критерии соответствия общестроительных цементов = Цэмент. Ч. 1. Састаў, тэхнічныя патрабаванні і крытэры адпаведнасці агульнабудаўнічых цэментаў : СТБ EN 197-1-2015. – Взамен СТБ EN 197-1-2007 ; введ. 01.01.16. – Минск : Госстандарт, 2016. – 33 с.

101.Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия : ГОСТ 8267-93. – Взамен ГОСТ 8267-82, ГОСТ 8268-82, ГОСТ 10260-82, ГОСТ 23254-78, ГОСТ 26873-86 ; введ. 01.07.95. – Минск : Минсктиппроект, 1995. – 15 с.

102.Щебень кубовидный из плотных горных пород. Технические условия : СТБ 1311-2002. – Введ. 01.07.02. – Минск : Минстройархитектуры, 2002. – 7 с.

103.Песок для строительных работ. Технические условия : ГОСТ 8736-93. – Взамен ГОСТ 8736-85, ГОСТ 26193-84 ; введ. 01.01.96. – Минск : Минстройархитектуры, 1995. – 11 с.

104.Вода для бетонов и растворов. Технические условия : СТБ 1114-98. – Взамен ГОСТ 23732-79 ; введ. 01.01.99. – Минск : Минстройархитектуры, 1998. – 12 с.

105.Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия : ГОСТ 23732-2011. – Взамен ГОСТ 23732-79 ; введ. 01.10.12. – М. : Стандарт- информ, 2012. – IV, 11 с.

106. Сульфат натрия кристаллизационный. Технические условия : ГОСТ 21458-75. – Взамен ГОСТ 5.1135-71 ; введ. 01.07.76. – М. : Изд-во стандартов, 1991. – 16 с.

107. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин ; под общ. ред. В. А. Рабиновича. – Л. : Химия, 1978. – 392 с.

108. Киргинцев, А. Н. Растворимость неорганических веществ в воде : справочник / А. Н. Киргинцев, Л. Н. Трушникова, В. Г. Лаврентьева. – Л. : Химия, 1972. – 245 с.

109. Алюминия сульфат технический очищенный. Технические условия : ГОСТ 12966-85. – Взамен ГОСТ 12966-75 ; введ. 01.01.87. – М. : Изд-во стандартов, 1999. – 9 с.

110. Гуриненко, Н. С. Полифункциональная добавка с ультрадисперсным микрокремнеземом для цементного бетона / Н. С. Гуриненко, Э. И. Батяновский // Проблемы современного бетона и железобетона : сб. науч. тр. / «Ин-т БелНИИС». – Минск, 2018. – Вып. 10. – С. 135–154.

111. Гуриненко, Н. С. Об эффективности применения в цементном камне и бетоне полифункциональной добавки с ультрадисперсным микрокремнеземом / Н. С. Гуриненко, Э. И. Батяновский // Перспективные направления инновационного развития строительства и подготовки инженерных кадров : сб. науч. ст. XXI Междунар. науч.-метод. семинара, Брест, 25–26 окт. 2018 г. : в 2 ч. / Брест. гос. техн. ун-т ; редкол.: Н. Н. Шалобыта [и др.]. – Брест, 2018. – Ч. 2. – С. 14–22.

112. Бутт, Ю. М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. – М. : Высш. шк., 1973. – 503 с.

113. Гуриненко, Н. С. Влияние полифункциональной добавки на процесс твердения и свойства цементного бетона / Н. С. Гуриненко, Э. И. Батяновский // Наука и техника. – 2019. – Т. 18, № 4. – С. 330–338.

114. Юхневский, П. И. Термохимия реакций взаимодействия сульфатов натрия и алюминия с компонентами гидратирующегося портландцемента / П. И. Юхневский // Наука и техника. – 2018. – Т. 17, № 2. – С. 142–145.

115. Юхневский, П. И. Термохимическая оценка механизма взаимодействия трехкальцевого алюмината портландцемента с суль-

фатосодержащими добавками / П. И. Юхневский // Известия вузов. Строительство. – 2018. – № 10. – С. 30–36.

116. Пособие по применению химических добавок при производстве сборных железобетонных конструкций и изделий : к СНиП 3.09.01.85 : утв. Науч.-исслед. ин-том бетона и железобетона, 29 июня 1986 г. – М. : Стройиздат, 1989. – 35 с.

117. Рекомендации по применению бетонов и растворов с добавками полимеров / Науч.-исслед. ин-т бетона и железобетона СССР. – М. : Стройиздат, 1968. – 25 с.

118. Рекомендации по применению химических добавок в бетоне / Науч.-исслед. ин-т бетона и железобетона СССР. – М. : Стройиздат, 1977. – 16 с.

119. Батяновский, Э. И. Физико-технические и структурно-морфологические свойства цементного камня с многокомпонентным ускорителем твердения / Э. И. Батяновский, Н. С. Гуриненко // Строит. наука и техника. – 2012. – № 2. – С. 14–20.

120. Гуриненко, Н. С. Кинетика твердения и свойства цементного камня с ускоряющими твердение бетона добавками / Н. С. Гуриненко, Э. И. Батяновский // Автомобил. дороги и мосты. – 2014. – № 2. – С. 90–98.

121. Батяновский, Э. И. Регулирование формовочных свойств бетонов и инъекционных растворов сульфатосодержащими добавками / Э. И. Батяновский, Р. Ф. Осос // Строительство. – 2003. – № 3/4. – С. 10–21.

122. Бабицкий, В. В. Планирование эксперимента : учебно-метод. пособие по проведению инженерных экспериментов и обработке полученных результатов / В. В. Бабицкий, Я. Н. Ковалев, В. Д. Якимович. – Минск : БНТУ, 2003. – 48 с.

123. Вознесенский, В. А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В. А. Вознесенский. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Финансы и статистика, 1981. – 263 с.

124. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Наука, 1976. – 279 с.

125. Гуриненко, Н. С. Цементный камень с ультрадисперсным микрокремнеземом / Н. С. Гуриненко // Инновации в бетоноведении, строительном производстве и подготовке инженерных кадров :

сб. ст. по материалам Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения И. Н. Ахвердова и С. С. Атаева, Минск, 9–10 июня 2016 г. : в 2 ч. / Белорус. нац. техн. ун-т, Ин-т жилища – НИПТИС, Союз строителей Респ. Беларусь ; редкол.: Э. И. Батяновский, В. В. Бабицкий. – Минск, 2016. – Ч. 1. – С. 71–76.

126. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В. М. Москвин [и др.] ; под общ. ред. В. М. Москвина. – М. : Стройиздат, 1980. – 536 с.

127. Бибик, М. С. Оценка кинетики твердения цементного камня с использованием термодатчиков системы «Термохрон» / М. С. Бибик, В. В. Бабицкий // Строит. наука и техника. – 2010. – № 4. – С. 23–26.

128. Гушин, С. В. Экспресс-метод оценки эффективности противоморозных добавок / С. В. Гушин, В. В. Бабицкий // Строит. наука и техника. – 2015. – № 6. – С. 9–18.

129. Коупленд, Л. Э. Структура и свойства затвердевшего цементного теста / Л. Э. Коупленд, Д. Д. Вербек // Шестой Международный конгресс по химии цемента : труды : в 3 т. – М., 1976. – Т. 2, кн. 1 : Гидратация и твердение цемента. – С. 258–274.

130. Блещик, Н. П. Структурно-механические свойства и реология бетонной смеси и прессвакуумбетона / Н. П. Блещик. – Минск : Наука и техника, 1977. – 230 с.

131. Баженов, Ю. М. Технология бетона : учеб. пособие / Ю. М. Баженов. – 2-е изд., перераб. – М. : Высш. шк., 1987. – 415 с.

132. Шалимо, М. А. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии : учеб. пособие / М. А. Шалимо. – Минск : Выш. шк., 1986. – 199 с.

133. Комплексная добавка для ускорения твердения и повышения прочности бетона : Евраз. пат. 035404 / Э. И. Батяновский, Н. С. Гуриченко. – Оpubл. 08.06.2020.

134. Гуриченко, Н. С. Микро- и ультракремнезем в высокопрочном бетоне / Н. С. Гуриченко // Проблемы современного бетона и железобетона : сб. науч. тр. / «Ин-т БелНИИС». – Минск, 2016. – Вып. 8. – С. 53–69.

135. Гуриченко, Н. С. Микро- и ультрадисперсный кремнезем в бетоне / Н. С. Гуриченко, Е. В. Головатая // Инновационная подготовка инженерных кадров на основе европейских стандартов (Еврокодов) : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 30 мая

2017 г. / Белорус. нац. техн. ун-т ; редкол.: В. Ф. Зверев, С. М. Коледа. – Минск, 2017. – С. 232–239.

136.Бетоны. Методы определения деформаций усадки и ползучести : ГОСТ 24544-81. – Введ. 01.01.82. – М. : Изд-во стандартов, 1987. – 23 с.

137.Алексеев, С. Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне / С. Н. Алексеев. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М. : Стройиздат, 1968. – 201 с.

138.Алексеев, С. Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С. Н. Алексеев, Н. К. Розенталь. – М. : Стройиздат, 1976. – 205 с.

139.Волженский, А. В. Влияние дисперсности портландцемента и В/Ц на долговечность камня и бетона / А. В. Волженский // Бетон и железобетон. – 1990. – № 10. – С. 16–17.

140.Бетоны конструкционные тяжелые. Технические условия = Бетоны канструкцыйныя цяжкія. Тэхнічныя ўмовы : СТБ 1544-2005. – Взамен ГОСТ 26633-91 ; введ. 01.07.05. – Минск : Минстройархитектуры, 2005. – 17 с.

141.Батяновский, Э. И. Основы технологии изготовления бетонных и железобетонных изделий и конструкций с применением сухих бетонных смесей : дис. ... докт. техн. наук : 05.23.05; 05.23.08 / Э. И. Батяновский. – Минск, 2002. – 351 л.

142.Бетоны. Методы определения морозостойкости. Общие требования : ГОСТ 10060.0-95. – Взамен ГОСТ 10060-87 ; введ. 01.04.97. – Минск : Минстройархитектуры, 1997. – 7 с.

Научное издание

БАТЯНОВСКИЙ Эдуард Иванович
ГУРИНЕНКО Наталья Сергеевна

**БЕТОН С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ
КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКОЙ**

В авторской редакции

Подписано в печать 02.06.2021. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Цифровая печать.

Усл. печ. л. 11,33. Уч.-изд. л. 8,86. Тираж 100. Заказ 244.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет. Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65.

220013, г. Минск.