

Министерство образования и науки
Донецкой Народной Республики
ГОУ ВПО "Донбасская национальная академия строительства и архитектуры"

На правах рукописи

Егорова Елена Владимировна

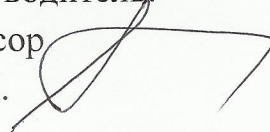


**САМОУПЛОТНЯЮЩИЕСЯ БЕТОНЫ С
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ МОДИФИКАТОРОМ
НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

05.23.05 – строительные материалы и изделия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор
Зайченко Н.М.



Идентичность всех экземпляров
диссертации подтверждаю
Ученый секретарь
диссертационного совета Д 01.006.02



Назим Я.В.

Макеевка – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
РАЗДЕЛ 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ БЕТОНОВ	10
1.1. Состав, структура и свойства самоуплотняющихся бетонных смесей и бетонов	10
1.2. Эффективность суперпластификаторов в составе самоуплотняющихся бетонных смесей	19
1.3. Роль минеральных добавок и наполнителей в структуре самоуплотняющихся бетонов	25
1.4. Полифункциональные органоминеральные модификаторы на основе отходов промышленности. Научная гипотеза исследования	32
Выводы по разделу 1	38
РАЗДЕЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОВ И МЕТОДИК, ПРИНЯТЫХ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	40
2.1. Характеристика принятых для исследования материалов	40
2.2. Методы и методики экспериментальных исследований	43
Выводы по разделу 2	52
РАЗДЕЛ 3. СВОЙСТВА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ И ЦЕМЕНТНЫХ ПАСТ НА ИХ ОСНОВЕ	53
3.1. Влияние вида дисперсионной среды на эффективность диспергирования агрегированного микрокремнезема в лабораторной бисерной мельнице	53
3.2. Реологические свойства цементных паст с полифункциональным модификатором	59
3.3. Влияние полифункционального модификатора на сохраняемость подвижности цементных паст с минеральными добавками	62

3.4. Влияние органоминерального модификатора на твердение цементных паст с минеральными добавками	74
Выводы по разделу 3	80
РАЗДЕЛ 4. СВОЙСТВА САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ И БЕТОНОВ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫМ МОДИФИКАТОРОМ	82
4.1. Оптимизация состава органоминеральных модификаторов по критериям прочности бетона при сжатии и подвижности бетонных смесей	82
4.2. Реологические свойства самоуплотняющихся бетонных смесей	87
4.3. Физико-механические свойства самоуплотняющихся бетонов с полифункциональным модификатором	92
4.4. Эксплуатационные свойства самоуплотняющихся бетонов	95
4.4.1. Морозостойкость бетона	95
4.4.2. Коррозионная стойкость бетона	96
Выводы по разделу 4	99
РАЗДЕЛ 5. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ	101
Технологический регламент производства самоуплотняющихся бетонных смесей и бетонов	101
Выводы по разделу 5	133
ВЫВОДЫ	134
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	136
Приложение А	154
Приложение Б	158
Приложение В	161

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В соответствии с принципами устойчивого развития, положенными в основу "Программы 21 для устойчивого строительства" ("Agenda 21 for Sustainable Construction", Rio de Janeiro, 1992), для отрасли строительной индустрии требуется разработка и внедрение ресурсо- и энергоэффективных строительных материалов, инновационных технологий их производства. Так, в современном монолитном строительстве все шире применяются высокотехнологичные бетонные смеси, способные без применения какого-либо внешнего механического воздействия заполнять опалубку (форму), в том числе густоармированную и со сложной геометрией, сохраняя при этом связность и однородность – самоуплотняющиеся бетоны (СУБ). Наряду с высокой удобоукладываемостью такие бетоны характеризуются быстрыми темпами набора прочности, высокими физико-механическими характеристиками, что позволяет отнести их к классу "высокофункциональных бетонов" (High Performance Concretes). Это обеспечивается за счет применения комплексов модификаторов, включающих, как правило, эффективные разжижители, модификаторы вязкости, активные минеральные добавки (наполнители), ускорители твердения. При этом, применение таких добавок как поликарбоксилатные суперпластификаторы, микрокремнезем, метакраин и др. приводит к значительному удорожанию самоуплотняющихся бетонов в сравнении с обычными. Кроме того, особенности состава и структуры самоуплотняющихся бетонов обуславливают возможность проявления и ряда недостатков: повышенные усадка и ползучесть, пониженный модуль упругости, опасность термического трещинообразования в массивных конструкциях, снижение морозостойкости. В связи с этим разработка составов полифункциональных модификаторов на основе отходов промышленности – агрегированного микрокремнезема из шламонакопителей заводов ферросплавов, доменного гранулированного шлака, золошлаковой смеси ТЭС, обеспечит получение бетонных смесей и бетонов с нормируемыми показателями качества и невысокой себестоимостью.

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках госбюджетной научно-исследовательской тематики Донбасской национальной академии строительства и архитектуры: Д-2-03-09 "Комплексное теоретико-экспериментальное обоснование свойств высококачественных строительных материалов и разработка эффективных технологий производства" (2009-2010 гг., № 0109U003040); Д-2-03-11 "Разработка новых высококачественных композиционных материалов в виде стойких к коррозии и высокопрочных бетонов, исследование особенностей их работы в условиях объемного напряженно-деформированного состояния и повышенных температур" (2011-2012 гг., № 0111U001805); Д-2-03-13 "Исследование характеристик физико-механических и реологических свойств высокопрочных модифицированных бетонов с фибровым армированием в диапазоне температур от +20° до +300°С" (2013-2014 гг., № 0113U001921).

Степень разработанности темы. Состав и технология самоуплотняющегося бетона разработаны в 1986 г. профессором Токийского университета Н. Okamura [1-4]. На протяжении 1997-2000 гг. в странах ЕС широкое внедрение в строительной отрасли нашли результаты транснационального инновационного проекта "Self Compacting Concrete (SCC)" [5]. В работах Ю.М. Баженова [6-9], Ю.Г. Барабанщикова [10, 11], О.Н. Болотских [12, 13], Л.И. Дворкина [14], В.И. Калашникова [8, 15, 16], С.С. Каприелова [17-19], С.В. Коваля [20, 21], Д.Н. Коротких [7, 22-24], Г.В. Несветаева [25-29], Е.М. Чернышева [7, 22, 24], А.В. Шейнфельд [18, 19], Н.Н. Brouwers [30], М. Collepardi [31-42], P.L. Domone [43-45], S. Hanehara [46, 47], К. Ozawa [1, 48, 49], Н.Н. Radix [30] и др. рассмотрены закономерности формирования структуры и свойств СУБ с органоминеральными модификаторами. Наряду с огромным массивом опубликованных работ требуются дальнейшие исследования по разработке составов полифункциональных модификаторов, исключаящих такие проблемы как совместимость добавок с цементами, замедленные темпы развития ранней прочности, усадка бетона, повышенное тепловыделение. Не менее важными остаются проблемы снижения стоимости модификаторов и бетонов на их основе.

Цель исследования – теоретическое и экспериментальное обоснование получения самоуплотняющихся бетонов с нормируемыми показателями качества на основе установления закономерностей влияния состава органоминерального модификатора (активная минеральная добавка, суперпластификатор, щелочной активатор твердения) на структурообразование и свойства бетонной смеси и бетона.

Объект исследования – самоуплотняющиеся бетонные смеси и бетоны, содержащие полифункциональный модификатор на основе отходов промышленности.

Предмет исследования – процессы и явления, определяющие закономерности формирования структуры и свойств самоуплотняющихся бетонов, содержащих полифункциональный модификатор на основе отходов промышленности.

Методология и методы исследования. Экспериментальные исследования выполнены согласно стандартным и специальным методикам с использованием аттестованных средств измерительной техники и испытательного оборудования. Состав продуктов гидратации вяжущего установлен по данным рентгенофазового анализа. Реологические свойства цементных паст исследованы с использованием вискозиметра ротационного RHEOTEST® RN 4.1 с измерительной системой "конус – пластина" в соответствии с DIN 53018. Оценка технологических свойств самоуплотняющихся бетонных смесей проведена в соответствии с методиками, изложенными в руководстве "The European Guidelines for Self-Compacting Concrete: Specification, Production and Use". Оптимизация состава самоуплотняющихся бетонов выполнена с использованием математических моделей. Для обработки и анализа результатов экспериментов применены методы математической статистики.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

– осуществлено теоретическое и экспериментальное обоснование получения высококачественных самоуплотняющихся бетонов при использовании полифункционального модификатора, представляющего собой суспензию, полученную диспергированием активной минеральной добавки (агрегированный микрокремнезем из шламонакопителей завода ферросплавов), в растворах суперпластифика-

тора на основе полиметиленафталинсульфоната (С-3) и щелочного активатора твердения вяжущего (гидроксид / сульфат натрия) в бисерной мельнице;

– по результатам рентгенофазового анализа образцов цементного камня (возраст 90 суток) установлено, что интенсивность дифракционных отражений минерала портландита ($d=0,491; 0,311; 0,263; 0,193; 0,179$ нм) в структуре цементного камня с полифункциональным модификатором значительно снижается в сравнении с контрольным составом. При этом повышается интенсивность линий тоберморитоподобных гидросиликатов кальция с отношением Ca/Si менее 1,5 ($d=0,304; 0,280; 0,182$ нм) и с отношением Ca/Si от 1,5 до 2 ($d=0,980; 0,285$ нм);

– установлено, что сульфат натрия в составе модификатора обеспечивает меньшее снижение подвижности во времени цементной пасты, содержащей молотую золошлаковую смесь ТЭС (12,7% в течение 90 мин. выдержки), по сравнению с контрольным, что связано с конкурентной адсорбцией анионов SO_4^{2-} и молекул полиметиленафталинсульфоната на активных центрах поверхности клинкерных минералов и минеральных добавок;

– определены области оптимальных составов бетонных смесей по содержанию полифункционального модификатора, обеспечивающие получение бетонных смесей с показателем подвижности по диаметру расплыва конуса не менее 565 мм, а также бетона с пределом прочности при сжатии в проектном возрасте не менее 30 МПа.

Практическое значение полученных результатов:

– рассчитаны и оптимизированы составы самоуплотняющихся бетонов, применение которых при строительстве зданий и сооружений обеспечивает улучшение качества возводимых конструкций, повышение скорости строительства, снижение трудоемкости процесса и себестоимости конструкций;

– разработан "Технологический регламент производства самоуплотняющихся бетонов";

– определена технико-экономическая эффективность применения разработанных комбинированных органоминеральных модификаторов в составах тяжелого бетона среднего класса по прочности на сжатие – В40;

– осуществлено внедрение результатов исследования: строительной компанией 000 "Миллениум-строй" при строительстве объекта "Многоэтажный двухсекционный жилой дом по ул. Куйбышева в Куйбышевском районе г. Донецк"; "ТВП ЛЮС", г. Донецк при производстве товарных бетонных смесей, которые содержат органоминеральный модификатор.

Результаты исследования внедрены в учебный процесс Донбасской национальной академии строительства и архитектуры при подготовке бакалавров и магистров по направлению 08.03.01 (08.04.01) "Строительство", профиль: "Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций" в курсах дисциплин: "Бетоны и строительные растворы"; "Технология бетонных и железобетонных изделий и конструкций"; "Модифицированные цементные бетоны нового поколения со специальными свойствами".

Достоверность результатов работы обеспечивается проведением экспериментов на современном исследовательском оборудовании с достаточной воспроизводимостью результатов; применением стандартных методик, обеспечивающих достаточную точность полученных результатов; статистической обработкой полученных данных с заданной вероятностью и необходимым количеством повторных испытаний; сопоставлением результатов с аналогичными результатами, полученными другими авторами; положительными результатами опытного внедрения составов и технологии изготовления самоуплотняющихся бетонов.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных данных, внедрении результатов исследований в производство. Отдельные составляющие теоретических и экспериментальных исследований, а также внедрение результатов диссертационной работы выполнены с соавторами научных работ, изложенных в списке публикаций.

Апробация диссертационной работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов ДонНАСА (2006-2016 гг.); научно-технических конференциях: II Международная конференция по

проблемам бетона и железобетона (Москва, 2005 г.); The Third International Conference on the Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization (Prague, 2007); Конференция к 70-летию Донецкого национального университета (Донецк, 2007); VIII Международная научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов (Макеевка, 2009); Всеукраинская научно-практическая конференция "Современные строительные материалы и конструкции, инновационные технологии возведения зданий и сооружений" (Макеевка, 2010 г.); Международная научно-практическая конференция "Строительство и архитектура-2015" (Ростов-на-Дону, 2015 г.); Международная конференция "Здания и сооружения с применением новых материалов и технологий. Высококачественные бетоны: материалы, конструкции, технологии" (Макеевка, 2015 г.).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы автором самостоятельно и в соавторстве в 20 научных работах, в том числе 15 – в рецензируемых научных изданиях: 11 – входящих в перечень специализированных научных изданий, утвержденных МОН Украины; 4 – в журналах, включенных в международные наукометрические базы.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, выводов, списка использованных источников из 174 наименований на 18 страницах, трех приложений на восьми страницах. Общий объем диссертации составляет 161 страницу, в том числе 131 страницу основного текста, 40 рисунков, 40 таблиц.

РАЗДЕЛ 1**СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ БЕТОНОВ****1.1. Состав, структура и свойства самоуплотняющихся бетонных
смесей и бетонов**

На развитие и совершенствование технологического процесса производства бетонных смесей, формирования из них железобетонных конструкций оказывают влияние два ключевых фактора: с одной стороны, получение прочного и долговечного бетона, с другой – снижение трудовых и энергетических затрат при его производстве. На протяжении продолжительного периода эти два фактора оставались противоречивыми, так как для получения высокопрочных, долговечных бетонов их составы проектировали с низким значением водоцементного отношения, что обуславливает получение жестких бетонных смесей, требующих повышенных энергетических затрат как при перемешивании, так и при укладке и вибрационном уплотнении в формах. Последнее существенно повышает трудоемкость технологического процесса. В то же время, возможность получения высокоподвижных бетонных смесей обеспечивалась, в основном, за счет увеличения расхода воды затворения, что, в свою очередь приводит, к снижению прочности и долговечности бетона.

Эти противоречия в значительной мере были решены с разработкой эффективных пластификаторов и суперпластификаторов в середине 70-х годов прошлого столетия. Их применение в составах бетона обеспечило возможность получения высокоподвижных (литых) бетонных смесей и бетонов с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками на рядовых портландцементных и заполнителях за счет двух основных эффектов: пластифицирующего и водоредуцирующего [17, 18, 50]. В то же время, наряду с очевидными преимуществами в практике получения высокоподвижных бетонных смесей имели место и ряд недостатков. Так, большинство суперпластификаторов оказывали замедляю-

щее действие на схватывание и твердение бетонной смеси, особенно при высоких дозировках. Зачастую суперпластификаторы первого-второго поколений не обеспечивали требуемую сохраняемость удобоукладываемости бетонных смесей при транспортировке к месту формирования в течение 60-90 минут. При прокачивании бетонных смесей бетононасосами к месту укладки на расстояние свыше 200-250 м имели место случаи их расслоения, что создавало неоднородности в строительных конструкциях. С этой точки зрения гранулометрический состав минеральной части бетонов должен удовлетворять требованиям к перекачиваемым бетонным смесям [26]. Согласно [17] при деформации бетонной смеси плотной структуры, создаваемой непрерывной гранулометрией заполнителей, ее частицы способны "перекашиваться" друг по другу, не застревая в пустотах.

В то же время, решающую роль в развитие технологии высокоподвижных бетонных смесей сыграли сформированные в результате многочисленных исследований и подтвержденные практикой научные основы модифицирования бетонов полифункциональными добавками-модификаторами [51, 52]. С появлением суперпластификаторов третьего поколения, применением высокодисперсных кремнеземсодержащих материалов техногенного происхождения, прежде всего микрокремнезема (МК), в технологии бетона произошел мощный качественный скачок. Оптимальное сочетание указанных добавок-модификаторов, а при необходимости совмещение с ними других органических и минеральных материалов, позволяет направленно управлять реологическими свойствами бетонных смесей, модифицировать структуру цементного камня на микроуровне так, чтобы придать свойства, обеспечивающие высокую эксплуатационную надежность бетонных конструкций [18, 53].

Реализация в мировой практике уникальных проектов (протяженные подвесные мосты в Японии и Китае, комплексы крупных гидротехнических и транспортных сооружений в Голландии, оффшорные платформы в Норвегии, высотные здания и сооружения) обусловила повышение требований к бетонам и бетонным смесям: применение литых смесей в большом объеме, обеспечение их стойкости к

расслоению в процессе транспортирования на большие расстояния и формирования, ускоренный набор прочности в ранние сроки твердения.

В результате проведенных научно-исследовательских работ учеными Токийского университета [1-4] в конце 80-х годов прошлого столетия разработан состав бетона, который был настолько текучим, что не требовал вибрационного уплотнения – самоуплотняющийся бетон (SCC – self-compacting concrete) [54]. В начале 90-х такие бетоны производили под такими торговыми марками, как NVC (non-vibrated concrete) – Kajima Co., SQC (super quality concrete) – Maeda Co., the Biocrete of Taisei Co [55].

Создание самоуплотняющегося бетона, прежде всего, связано с разработкой японскими учеными [55-57] и внедрением в практику нового поколения суперпластификаторов на основе полиакрилатов и поликарбоксилатов. Значительный вклад в развитие суперпластификаторов нового поколения (MAPEI) и бетонов на их основе внесли итальянские ученые научной школы Марио Коллепарди [31-42].

Первая международная конференция по изучению свойств самоуплотняющегося бетона прошла в 1998 году с участием 150 ученых и инженеров из 15 стран. Высокая эффективность нового материала способствовала созданию рабочей группы специалистов RILEM (1996 г.) из восьми стран для разработки рекомендаций по использованию самоуплотняющихся бетонов. В 2004 году организован технический комитет 205-DSC “Долговечность самоуплотняющегося бетона”, председателем которого является проф. Шуттер. В работе этого комитета задействовано 25 лабораторий из 14 стран.

Под самоуплотняющимися подразумеваются бетонные смеси, способные укладываться в опалубку без вибрации, под воздействием собственной массы, равномерно распределяться во всем ее объеме при сохранении однородности даже при наличии густо расположенной арматуры, самостоятельно освобождаться от содержащегося в ней воздуха [1, 5, 12, 13, 32, 35, 59]. Определяющими особенностями таких смесей является их высокая удобоукладываемость, сочетающая две противоположные по своей природе характеристики: низкое предельное напряжение сдвигу, которое предопределяет высокую текучесть смеси, и повышенную

вязкость, которая обеспечивает стабильность и связность смеси [60]. Согласно данным [61] предельное напряжение сдвигу СУБ (менее 60 Па) значительно меньше, чем у обычного бетона (100-1000 Па), в то же время пластическая вязкость практически одинакова (20-200 Па·с). Решение этой компромиссной задачи обеспечивает:

- заполняющую способность (filling ability) – способность СУБ при неограниченной текучести полностью заполнять все пустоты в опалубке под действием собственного веса;

- способность к преодолению препятствий (passing ability) – способность СУБ преодолевать препятствие в виде узких сечений опалубки и формовочной оснастки, промежутки между стержнями арматуры без расслоения или блокирования крупного заполнителя;

- сопротивление сегрегации (resistance to segregation) – способность СУБ оставаться однородной по составу без расслоения при транспортировке и формировании.

Заполняющая способность обеспечивается повышенной деформируемостью цементной пасты, что достигается применением эффективных суперпластификаторов, оптимальным водовязущим отношением, использованием минеральных добавок (наполнителей) с непрерывной гранулометрией [1, 5, 32, 55, 62-66]. При этом дисперсные частицы размером менее 90 мкм в количестве 500-600 кг/м³ обеспечивают стойкость бетонной смеси к расслоению [1, 5, 55, 59].

Для повышения способности бетонной смеси преодолевать препятствия необходимо, прежде всего, оптимизировать гранулометрический состав заполнителей, уменьшить расход крупного и увеличить соответственно расход мелкого заполнителя, ограничить максимальный размер зерен крупного заполнителя и увеличить содержание цементной пасты, обеспечивая тем самым обмазку зерен для снижения трения [1, 5, 13, 17, 26, 55, 68, 69].

В зависимости от назначения и области применения принята следующая классификация самоуплотняющихся бетонных смесей (таблица 1.1) [5].

Таблица 1.1 – Классификация бетонных смесей для производства самоуплотняющихся бетонов

Наименование бетонной смеси	Обозначение	Назначение и области применения самоуплотняющихся бетонов
Высокоподвижная (Flowability Slump-flow)	SF1 (550-650 мм)	Неармированные или малоармированные бетонные конструкции – плиты перекрытий, трубопроводы, облицовки туннелей, фундаментов.
	SF2 (660-750 мм)	Большинство обычных сооружений – колонны, стены.
	SF3 (760-850 мм)	Вертикальные элементы, густоармированные конструкции сложных форм, торкретирование.
Вязкая (Viscosity)	VS1/VF1 (вязкость менее 8 секунд)	Конструкции и изделия, к которым предъявляются высокие требования по качеству поверхности и не требующие дополнительной обработки.
	VS2/VF2 (вязкость 9-25 секунд)	Конструкции невысокого класса по прочности. Ввиду повышенной расслаиваемости тиксотропные свойства быстро изменяются за небольшой промежуток времени, что ограничивает расстояние транспортировки
Легкоформируемая (Passing ability)	PA 1	Вертикальные сооружения, домостроение, конструкции, армированные с шагом от 80 до 100 мм.
	PA 2	Инженерные сооружения, армированные с шагом от 60 до 80 мм.
Устойчивая к расслоению (Segregation resistance)	SR1 (расслаиваемость не более 20%)	Высотные элементы, за исключением тонких балок, вертикальные сооружения, армированные с шагом до 80 мм. Максимальное расстояние транспортировки менее 5 метров.
	SR2 (расслаиваемость не более 15%)	Стены и тонкостенные профили, армированные с шагом свыше 80 мм. Максимальное расстояние транспортировки более 5 метров.

В настоящее время, исходя из перечисленных выше основных характеристик СУБ и требований по их обеспечению, бетоны классифицируют по трем типам [70]:

1) порошкового типа – смеси с низким водовязующим отношением и высоким содержанием дисперсных материалов для повышения пластической вязкости;

2) бетоны с модификаторами вязкости – по сравнению с первым типом требуют большего расхода суперпластификаторов, более высокого значения В/В отношения для обеспечения требований по заполняющей (проникающей) способности. Возможны проблемы несовместимости модификаторов вязкости с суперпластификаторами;

3) комбинированного типа – бетоны порошкового типа с небольшой добавкой модификатора вязкости.

Основные компоненты самоуплотняющегося бетона те же, что используются при производстве обычного бетона. Отличие лишь в их соотношении, а также в использовании специальных добавок, которые, собственно, и придают бетону способность к самоуплотнению. В то же время, для достижения высоких технологических и эксплуатационных характеристик самоуплотняющихся бетонов предъявляются более жесткие требования к производственным материалам.

В соответствии с рекомендациями Европейской федерации специалистов по строительной химии и бетону (European Federation of Specialist Construction Chemicals and Concrete Systems) [5] при проектировании состава бетона более целесообразно выражать соотношение исходных компонентов не по массе, а по объему. На первом этапе устанавливаются соотношения между компонентами на основе типовых диапазонов их содержания, обеспечивающих нормированные показатели самоуплотняющейся бетонной смеси:

- объемное соотношение вода / дисперсный материал (цемент, минеральная добавка, фракции песка мельче 0,125 мм) – от 0,80 до 1,10;

- общее содержание дисперсных материалов – от 160 до 240 литров (400-600 кг на кубический метр;

- содержание цемента – 350-450 кг/м³ (расход цемента более 500 кг/м³ может увеличить усадку и ползучесть бетона; расход менее 350 кг/м³ может быть приемлемым только при использовании других мелкодисперсных минеральных наполнителей или пуццолановых добавок);

- содержание крупного заполнителя – от 28 до 35% по объему бетонной смеси;

- водоцементное соотношение назначается исходя из требований EN 206-1 (обычно содержание воды не превышает 200 л/м³).

Профессором Х. Окамура [1-4] предложен метод проектирования самоуплотняющегося бетона, основная идея которого заключается в том, что на первом этапе испытываются цементная паста и раствор с целью определения совместимости суперпластификатора, цемента, мелкого заполнителя и пуццолановой добавки, а на втором этапе испытывается пробный замес СУБ. Преимуществом этого метода является то, что он позволяет избежать повторения подобных трудоемких видов испытаний для всей бетонной смеси. Однако, среди недостатков метода следует отметить, прежде всего, что далеко не все заводы товарного бетона оснащены необходимым оборудованием для исследований реологии цементных паст и растворов, в частности ротационными вискозиметрами. С другой стороны, профессором Г.В. Несветаевым [25] предложена достаточно простая методика оценки реологических характеристик цементной пасты: зависимости предельного напряжения сдвига цементного теста от вида и дозировки добавки для цемента определенного химико-минералогического состава. Например, для получения самоуплотняющихся смесей класса SF 1 значение предельного напряжения сдвигу ориентировочно должно составлять не более 10, а смесей класса SF 2 – не более 8.

Тайваньскими учеными [71] предложена упрощенная методика проектирования состава СУБ, основой которой является условие достижения максимального коэффициента упаковки крупного и мелкого заполнителя – (packing factor PF). Прочность СУБ обеспечивается каркасом заполнителей, склеенных цементной пастой в затвердевшем состоянии, в то время как технологические свойства смесей обеспечиваются цементной пастой в свежеприготовленном состоянии. Очевидно, что коэффициент упаковки PF влияет на содержание заполнителей в СУБ. Более высокое значение PF обуславливает более высокое содержание крупного и мелкого заполнителей, уменьшая количество вяжущего вещества. Соответственно, удобоукладываемость смеси, ее способность к самоуплотнению, а также

прочность бетона при сжатии будут уменьшаться. С другой стороны, низкое значение R_F обуславливает повышенную усадку бетона. Повышенное содержание вяжущей пасты также оказывает влияние на долговечность СУБ и существенно увеличивает его себестоимость. По данным [72] стоимость 1 м^3 традиционного бетона в Российской Федерации составляет 2500 руб., в то время как для литой и самоуплотняющейся бетонной смеси стоимость составляет соответственно 3050 и 6800 рублей. В этой связи при проектировании состава смеси важно выбрать такое оптимальное значение R_F , которое бы обеспечивало как требования к свойствам СУБ, так и экономические факторы.

На основании данных, изложенных в [54], в таблице 1.2 приведены сводные составы самоуплотняющихся бетонов, применяемые в различных странах мира.

Таблица 1.2 – Составы самоуплотняющихся бетонов

Компоненты бетонной смеси	Усредненный расход на 1 м^3 бетонной смеси в различных странах			
	Япония	США	Страны ЕС	Индия
Вода, л	175	180	190	163
Портландцемент, кг	530	357	280	330
Минеральная добавка, кг	70 (низко-кальциевая зола)	119 (доменный граншлак)	245 (молотый известняк)	150 (высококальциевая зола)
Мелкий заполнитель, кг	751	936	865	309
Крупный заполнитель, кг	789	684	750	455
Добавка суперпластификатор, кг(л)	9	2,5	4,2	0,92

При проектировании бетонных и железобетонных изделий и конструкций необходимо учитывать следующие наиболее важные свойства бетона: прочность при сжатии; прочность на растяжение при изгибе; модуль упругости; ползучесть; усадка; коэффициент теплового расширения; адгезия к стальной арматуре [5]. Эти свойства по данным различных исследователей [41, 43, 45] имеют следующие значения: прочность при сжатии, 28 сут. – 40-80 МПа; 91 сут. – 55-100 МПа;

прочность на растяжение при изгибе – 4,8-6,8 МПа; модуль упругости – 30-36 ГПа; усадка – 0,6-0,8 мм/м.

Таким образом, самоуплотняющиеся бетоны обладают комплексом свойств, позволяющим отнести их к высокофункциональным бетонам (High Performance Concretes) и рассматривать как инновационный материал в современном строительстве. В Японии около 50% новых железобетонных конструкций изготавливается из СУБ, в Европе на их долю приходится 7-10% объема производимого бетона. В значительно меньшей мере получили распространение эти бетоны в странах СНГ, хотя и здесь имеются примеры успешной их реализации, в частности в России построены такие уникальные сооружения как: монолитный ростверк пилона М-7 Русского моста во Владивостоке; фундамент под высотный многофункциональный комплекс "Лахта-центр"; опытные блоки Саяно-Шушенской и Бурейской ГЭС; здание реактора ЛАЭС-2; кольцевые коридоры реактора НВАЭС и др. [72].

Отмечен положительный опыт применения самоуплотняющихся бетонов в дорожном строительстве, которые обеспечивают улучшение качества дорожного полотна, повышение скорости строительства, снижение энергопотребления и трудоемкости процесса, а также соответствуют основным принципам "устойчивого строительства" [73].

В то же время, остаются не полностью решенными проблемы, связанные с деформационными характеристиками самоуплотняющихся бетонов – повышенной усадкой и ползучестью, пониженным модулем упругости. Большое влияние на свойства смесей и бетонов может оказывать проблема совместимости применяемых в составе СУБ модификаторов между собой и с портландцементом. Кроме того, стоимость основных добавок – суперпластификаторов на основе поликарбоксилатных эфиров, а также микрокремнезема, остается достаточно высокой. Это обуславливает необходимость поиска решений по разработке составов полифункциональных модификаторов, основу которых составляют различные отходы промышленности, обеспечивающих получение бетонных смесей и бетонов с нормируемыми показателями качества.

1.2. Эффективность суперпластификаторов в составе самоуплотняющихся бетонных смесей

Одним из основных условий получения самоуплотняющихся бетонов является применение суперпластификаторов с относительно высоким содержанием дисперсных материалов в виде портландцемента, минеральных добавок, молотых наполнителей и/или очень мелкого песка [32]. Суперпластификаторы представляют собой полиэлектролиты органического происхождения (поверхностно-активные вещества – ПАВ), которые функционируют, как дисперсная химическая среда в гетерогенных системах [64, 74], при этом их эффективность проявляется в способности сохранять технологические свойства бетонных смесей в течение не менее 30 минут – времени, необходимого для формования изделий [75].

ПАВ чаще всего применяются не как индивидуальные продукты, а в композициях. Объясняется это рядом причин как экономического, так и физико-химического характера. Например, смесь высоко- и низкомолекулярных ПАВ. Высокомолекулярные ПАВ обуславливают высокую устойчивость дисперсных систем благодаря созданию на поверхности прочного студнеобразного структурированного адсорбционного слоя толщиной в десятки и сотни нанометров. Низкомолекулярные ПАВ обеспечивают высокий диспергирующий эффект и сильно понижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Как известно [46, 52, 76-79], суперпластификаторы подразделяются на четыре основных вида: продукты конденсации сульфированного нафталина с формальдегидом (СНФ), меламинсульфокислоты с формальдегидом (СМФ), модифицированные лигносульфонаты технические (МЛСТ) и полимеры (П), включающие полиакрилаты, полистирольные сульфонаты, поликарбоксилатные эфиры. Механизм их действия на дисперсные системы, в частности цементные пасты, тесно связан с адсорбцией на продуктах гидратации клинкерных минералов. Адсорбция в цементных системах явно имеет свои особенности – принципиальное значение могут иметь химическое (пространственное) строение молекул добавок или строение адсорбционного слоя [80].

Основным фактором, определяющим адсорбцию полярных соединений в водных растворах, является способность молекул воды образовывать водородные связи как с самими молекулами, так и с поверхностью адсорбента [81]. В свою очередь, адсорбционный механизм пластифицирующего действия ПАВ предполагает диссоциацию ионогенных групп и адсорбцию их на активных центрах поверхности твердой фазы и ее гидрофолизацию [82].

По А.М. Когановскому [83, 84] на гидрофильных поверхностях оксидов, гидроксидов или алюмосиликатов адсорбция полярных органических молекул возможна только вследствие специфического (химического или кулоновского) взаимодействия, т.к. вытеснение воды (нескольких молекул) требует значительных затрат энергии. В этой связи большинство молекул суперпластификаторов, представляющих собой анионные полиэлектролиты, адсорбируется на положительно заряженных минералах портландцементного клинкера C_3A и C_4AF , а также продуктах их гидратации в результате электростатического взаимодействия [85, 86]. При этом, в механизме действия суперпластификаторов типов СНФ, СМФ, МЛСТ преобладает эффект электростатического отталкивания частиц цемента и стабилизации, вызванный тем, что адсорбционные слои из молекул добавки увеличивают величину ξ -потенциала на поверхности цементных частиц до величины $-23 \dots -28$ мВ [18, 34, 87, 88]. Напротив, диспергирование и стабилизация цементных паст при использовании пространственных полимерных молекул модифицированных полиакрилатов и поликарбоксилатов обеспечивается в основном за счет сильного стерического эффекта отталкивания цементных частиц [89]. За счет боковых гидрофобных полиэфирных цепей молекул поликарбоксилатов продолжительность их пластифицирующего действия в 3-4 раза больше по сравнению с сульфомеламиновыми, сульфонафталиновыми формальдегидами или лигносульфонатами [34, 90, 91]. Указанная способность позволяет не только повысить подвижность раствора в ранние сроки, но и, как правило, сохранять ее в течение большего периода времени, что положительно сказывается на сроках транспортировки бетонных смесей к площадкам строительства.

Водоредуцирующий эффект современных суперпластификаторов на основе модифицированных поликарбоксилатных эфиров составляет от 30 до 40% и более, в то время как для модифицированных лигносульфонатов его значение, как правило, не превышает 15%, а для сульфированных меламин(нафталин)формальдегидных конденсатов – 25% [52, 74, 91]. При этом, как известно, если суперпластификаторы первого-второго поколения эффективны в подвижных бетонных смесях и дают слабый пластифицирующий эффект при низком содержании воды затворения, то поликарбоксилатные суперпластификаторы обеспечивают высокий пластифицирующий эффект даже в бетонных смесях с водоцементным отношением менее 0,2, что характерно для составов высокопрочных бетонов. Для достижения подобного эффекта в таких смесях дозировка СМФ (СНФ) суперпластификаторов должна быть в три раза больше [90].

Однако и добавки на основе поликарбоксилатных эфиров не лишены своих недостатков [72]:

- проблема совместимости с цементами различного химико-минералогического состава;
- высокая чувствительность к низким температурам, что особенно актуально для климатических условий России [92];
- повышенное воздухововлечение, что может снижать прочность бетона (1% вовлеченного воздуха снижает предел прочности примерно на 4-5%) – при чрезмерном воздухововлечении в бетонную смесь целесообразно использовать добавки, подавляющие этот процесс [27];
- особые условия хранения – нельзя допускать высокую влажность и температуру окружающей среды;
- высокая стоимость – по данным [89], если стоимость суперпластификаторов типа "П" (поликарбоксилатные, полиакрилатные полимеры) в пересчете на сухое вещество принять за 100%, то стоимость СП на основе СМФ-конденсатов составит 80%, СНФ – 40%, МЛСТ – 20%.

Согласно [46, 93-103] совместимость в системе "портландцемент – суперпластификатор" затрагивает следующие параметры, связанные с цементом: хими-

ческий и минералогический состав, в частности содержание C_3A , содержание щелочей и свободной извести, состав и тип сульфата кальция (дигидрат, базанит, ангидрид), размер частичек цемента. Принимая во внимание свойства суперпластификатора, следующие факторы имеют значение: химическая природа и средняя молекулярная масса, степень полимеризации, количество добавки и способ введения в бетонную смесь.

Применительно к бетону совместимость добавок с цементами можно рассматривать как способность добавок обеспечивать требуемые технологические эффекты и поддерживать их на заданном уровне определенное время с учетом действия различных факторов [104]. Потеря подвижности бетонной смесью на строительной площадке – одна из главных причин, которая приводит к неоднородности прочности и снижению долговечности бетона в конструкциях [99]. Некоторые сочетания "портландцемент – суперпластификатор" обеспечивают уровень требуемой подвижности бетонной смеси в течение часа, другие – после 10-15 минут проявляют склонность к резкому ее снижению [64, 76, 97]. Согласно [28] для оценки реологической активности СП в сочетании с конкретным цементом можно использовать величину предельного напряжения сдвига суспензии цементного теста.

Несовместимость в системе "портландцемент – суперпластификатор" возрастает с увеличением содержания в клинкере портландцемента трехкальциевого алюмината C_3A [100]. В бетонных смесях с добавкой нафталин(меламин)формальдегидных конденсатов с увеличением адсорбции суперпластификатора на минералах цемента и продуктах гидратации начальная подвижность повышается. Однако с течением времени подвижность смесей падает, что связано с недостатком "свободного" суперпластификатора в объеме поровой жидкости, необходимого для электростатической стабилизации дисперсной системы [105, 106]. Такая же картина наблюдается и в случае применения поликарбоксилатных полимеров – чем выше содержание C_3A , тем больше критическая доза добавки для достижения требуемого пластифицирующего эффекта [134].

Тем не менее, к колебаниям химико-минералогического состава цемента, и особенно содержания щелочей, в меньшей мере подвержены разжижители на основе сульфированных нафталинформальдегидных конденсатов. При этом, существует обратная зависимость между количеством адсорбированного полиметиленнафталинсульфоната и областью значений подвижности цементных паст, которая с повышением адсорбированного суперпластификатора снижается, а потери подвижности повышаются [88, 102, 105, 106]. По данным исследований Н.М. Зайченко [107], S. Jiang, C. Jolicœur, B. Kim, T. Nawa и др. [102, 106, 108] добавка сульфата натрия способствует повышению подвижности цементной пасты в результате снижения величины адсорбции суперпластификатора. В присутствии щелочного сульфата адсорбция на C_3A и C_4AF ингибируется и увеличивается на C_3S и β - C_2S , а общее количество адсорбированного пластификатора уменьшается, повышается его концентрация в жидкой фазе бетонной смеси, что вызывает диспергирование частиц и снижение вязкости цементной пасты [104].

Этот факт свидетельствует о том, что при определенных условиях суперпластификаторы на основе полиметиленнафталинсульфонатов могут успешно применяться в составах самоуплотняющихся бетонных смесей, несмотря на то, что в [109] указывается, что для этих целей могут быть использованы исключительно РСЕ-суперпластификаторы.

Следует также отметить, что СНФ-суперпластификаторы в значительно меньшей мере влияют на воздухововлечение в бетонную смесь. Так, по данным [10] независимо от вида применяемой воздухововлекающей поверхностно-активной добавки СНФ-суперпластификатор снижает водоотделение и не оказывает воздухововлекающего действия, а также практически не влияет на воздухововлечение, вызванное воздухововлекающей поверхностно-активной добавкой. Однако, с другой стороны, показано [110], что применение СНФ-суперпластификаторов совместно с эфирами целлюлозы приводит к образованию водородных связей между добавками и снижению водоредуцирующего эффекта пластифицирующей добавки. Кроме того, повышение дозировки стабилизирующей добавки при неизменном количестве пластификатора и нормальной стойко-

сти к расслаиванию самоуплотняющейся бетонной смеси приводит к незначительному уменьшению прочностных характеристик бетона [111].

Следовательно, самоуплотняющиеся бетонные смеси с полиметиленафталинсульфонатами необходимо производить по первому типу – порошковому, с применением большого количества тонкодисперсных минеральных материалов. Ю.М. Баженовым [9] и П.Г. Комоховым [112] отмечено, что эффективность добавки суперпластификатора во многом зависит от способа ее введения в бетон. Наилучшие результаты получаются, например, когда минеральная добавка – микрокремнезем или смесь микрокремнезема с золой-уносом, смешивается с суперпластификатором заранее. Такой подход стал основой для создания комплексных модификаторов на органоминеральной основе с использованием суперпластификаторов нового поколения, активных и малоактивных минеральных добавок [51].

Alonso M.M. и др. [113] в своих исследованиях отметили, что поликарбоксилат хорошо адсорбируется не только зернами цемента, но и минеральными наполнителями. При этом, количество добавки, адсорбированной на поверхности золы-уноса и доменного граншлака, немного меньше, чем на поверхности известняка. Ввиду наличия отрицательно заряженных функциональных сульфогрупп молекулы полиметиленафталинсульфонатов также способны адсорбироваться на активных центрах поверхности минеральных добавок. С ростом поверхностного заряда адсорбция добавок увеличивается [114, 115].

В диссертационной работе Ю.В. Дегтева [116] показано, что количество и вид минеральных добавок, а также дисперсность всех компонентов композиционного вяжущего формируют его емкость по адсорбции суперпластификатора. Добиваясь повышения этой емкости, т.е. максимальных значений эффективной дозировки, за счет минеральных добавок в составе композиционного вяжущего, можно повышать их пригодность для применения в составах самоуплотняющихся бетонных смесей.

Адсорбционную активность минеральных добавок (наполнителей) также связывают с их гидравлической активностью. Согласно [117, 118] наличие в бетоне минеральных добавок низкой гидравлической активности повышает пласти-

фицирующий эффект суперпластификатора С-3, и для получения литых бетонных смесей требуется меньшее количество добавки, напротив пластифицирующий эффект С-3 в бетонных смесях с высокоактивными минеральными добавками ниже, а эффективная дозировка С-3 резко возрастает. Так, бетонные смеси, содержащие в качестве добавки микрокремнезем, даже при дозировке до 10% требуют повышенного расхода суперпластификаторов [67].

Различными авторами отмечено, что введение минеральных добавок – термоактивированного каолина [110], микрокремнезема [119] или молотого известняка [120] совместно с суперпластификатором обеспечивает меньшие потери подвижности бетонной смеси в течение первых двух часов после приготовления, чем без минеральной добавки.

Модифицирование минеральных добавок позволяет, изменяя природу их поверхности (гидрофильность, электрический заряд, строение двойного электрического слоя, концентрацию поверхностных активных центров), в широких пределах активировать процесс структурообразования цементных дисперсий и формирование микроструктуры камня вяжущего [80, 121-123].

1.3. Роль минеральных добавок и наполнителей в структуре самоуплотняющихся бетонов

Как отмечено выше, для обеспечения стойкости к расслоению самоуплотняющихся бетонных смесей в их состав вводят либо добавки-стабилизаторы – модификаторы вязкости, либо тонкодисперсные минеральные добавки (наполнители) в большом количестве. Модификаторы вязкости – это, как правило, полисахариды, которые включают производные целлюлозы (метилцеллюлоза) и акриловые полимеры. Механизм их действия в каждом случае различный. Некоторые добавки адсорбируются на частицах цемента и повышают вязкость за счет усиления межчастичного притяжения. Бетонная смесь, содержащая модификатор вязкости, проявляет эффект разжижения, в результате чего кажущаяся вязкость смеси уменьшается с увеличением скорости сдвига [60]. При этом модифицирующее

действие органических стабилизирующих добавок исчерпывается на стадии бетонных смесей.

Тонкодисперсные минеральные добавки в этом смысле имеют преимущества перед органическими добавками-загустителями, так как наряду с улучшением реологических свойств бетонных смесей обеспечивают повышение физико-механических и эксплуатационных характеристик бетона. Сочетание минеральных добавок с суперпластификаторами при оптимизации гранулометрического состава заполнителей позволяет получить высокопрочные бетоны (прочность при сжатии не менее 70 МПа) из самовыравнивающихся смесей [17, 62, 64, 124, 125].

В зависимости от дисперсности минеральные добавки подразделяют на добавки-разбавители цемента, близкие по своему гранулометрическому составу к цементу – зола-унос ТЭС, молотый доменный гранулированный шлак и др., и на добавки-уплотнители, например, микрокремнезем, метакаолин, которые имеют размер частиц примерно в 100 раз меньше зерен цемента и удельную поверхность 20-30 м²/г [9]. Введение минеральных добавок может оказать благоприятное влияние на различные свойства бетона, что связано либо с физическим эффектом, который проявляется в том, что мелкие частицы обычно имеют более тонкий гранулометрический состав, чем портландцемент, либо с реакциями активных гидравлических составляющих. Минеральные добавки могут оказывать влияние на реологические свойства бетонной смеси, степень гидратации портландцемента, прочность и проницаемость затвердевшего бетона, сопротивление трещинообразованию при тепловой обработке, уменьшение воздействия различных щелочей на кремнезем, а также сопротивление при воздействии сульфатной агрессивной среды [126-128]. Среди активных минеральных добавок из отходов промышленности – зола-унос ТЭС благодаря особенностям сфероидальных частиц применяется в составах СУБ для снижения водопотребности и повышения текучести бетонных смесей [129], в то время как среди наполнителей для повышения вязкости растворной составляющей самоуплотняющихся бетонов наибольшее распространение, в частности в Европе, получил молотый известняк [59].

Неоднозначное влияние на реологические свойства цементных систем могут оказывать ультрадисперсные минеральные материалы, например микрокремнезем. Его частицы, распределяясь в общем объеме цементной дисперсии, образуют в совокупности с более крупными частицами пространственный трехмерный каркас, состоящий из цепочек и агрегатов с многочисленными коагуляционными контактами. В результате существенно изменяются реологические свойства: повышаются структурная и пластическая вязкость, когезия и тиксотропные свойства смесей, как следствие усиления межчастичных взаимодействий [130, 131]. В то же время, при определенных условиях и оптимальной дозировке микрокремнезем может уменьшать водопотребность бетонных смесей либо повышать их подвижность. Согласно [130] этот эффект можно объяснить тем, что сферические частицы добавки выполняют функцию "подшипников качения", снижая трение между частицами ("ball bearing effect").

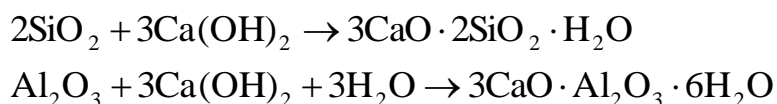
Данный эффект может трактоваться и с других позиций. Так, в работе [132] улучшение реологических характеристик бетонных смесей при введении ультрадисперсных микронаполнителей на шлаковой основе ("R/E plus – Микродур") в состав цемента авторы связывают с замещением свободной воды в межзерновом пространстве цементной пасты и, соответственно, снижением водопотребности.

Сочетание микрокремнезема (10%) и нанокремнезема ($d=15$ нм, 2%) обеспечивает улучшение консистенции бетонной смеси: снижается водоотделение и расслоение. С повышением расхода цемента от 400 до 500 кг/м³ наблюдается повышение прочности бетона, улучшение реологических свойств смесей [133].

По мнению профессоров Ю.М. Баженова, Е.М. Чернышова, Д.Н. Коротких [134] основная структурная роль микронаполнителя как раз и состоит в уплотнении системы твердеющего цемента. На структурном уровне цементирующих веществ ультрадисперсные минеральные добавки (частицы, размер которых на один-два порядка меньше, чем цемент), например микрокремнезем, кроме этой прямой функции выполняют также физико-химическую структурообразующую функцию [7]. Установлено [134], что микронаполнитель из отходов габбро-

диабаз и известняка способствует самоуплотнению и формированию более прочного каркаса многокомпонентных бетонов на основе литой смеси.

При производстве высококачественных бетонов наиболее перспективным является использование минеральных добавок, обладающих пуццоланическими свойствами. Согласно [87] в соответствии с ASTM C 618 к пуццолановым относятся "кремнеземистые или кремнеземистые и глиноземистые материалы, которые сами по себе обладают небольшими или вообще не обладают вяжущими свойствами, но в сильноизмельченном виде и при наличии влаги вступают в химическую реакцию с гидроксидом кальция при нормальной температуре с образованием соединений, обладающих вяжущими свойствами":



Природные или техногенные пуццолановые добавки обычно содержат поверхностные силанольные или алюминольные группы, которые являются донорами протонов. В этом случае акцепторы протонов способны прочно связываться с поверхностными центрами силикатных минеральных добавок [135]. В диссертации С.В. Минакова [136] на основе метода квазиизометрической дифференциальной калориметрии показано, что уже в первые минуты взаимодействия с водой затворения отрицательно заряженные (электронодонорные) активные центры минеральных добавок служат подложкой, на которой осаждаются электроноакцепторные зародыши частиц гидроалюминатных фаз и портландита, что задерживает их рост и снижает тепловыделение в индукционном периоде, отодвигая его на период схватывания. Это согласуется с мнением А.Г. Ольгинского [137], что структурообразующая роль минеральных добавок заключается в сокращении индукционного периода формирования структуры в результате адсорбции продуктов гидролиза и увеличения времени достижения пересыщения жидкой фазы. Таким образом, минеральная добавка активизирует процессы гидратации вяжущего, способствует увеличению объема и степени кристалличности образующихся гидратов, среди которых возрастает доля более прочных и устойчивых низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH (I) с соотношением $C/S \leq 1,0$ вместо первичных

кристаллогидратов типа портландита и высокоосновных ГСК, что способствует уплотнению структуры на контакте с добавкой со значительным повышением микротвердости гидратных сростков [138, 139].

Таким образом, минеральные добавки являются неотъемлемым компонентом современных бетонов. Их применение позволяет снизить содержание клинкерного цемента, модифицировать состав новообразований камня вяжущего, повысить плотность структуры, и, как следствие, прочность, долговечность и стойкость бетона в агрессивных условиях эксплуатации. Например, по данным Та Ван Фан [140] введение в состав бетона микронаполнителей в виде метакаолина и золы от сжигания рисовой шелухи в сочетании с эффективным для данного цемента гиперпластификатором обеспечивает повышение предела прочности бетона при сжатии до 70%, модуля упругости бетона до 15%, снижение контрактационной усадки до 30%.

При использовании микрокремнезема в качестве наполнителя необходимо обязательно учитывать его влияние на повышение предела прочности бетона [27]. Выполнение достаточно жестких требований по снижению деформаций усадки и ползучести бетона удалось достигнуть путем введения минеральных наполнителей – золы-уноса и микрокремнезема. С повышением их содержания в составе бетона деформации ползучести и усадки существенно снижаются [141].

При формировании микро- и наноструктуры модифицированного бетона следует выделить особо роль добавки ультрадисперсного микрокремнезема [142], представляющего собой побочный продукт при выплавке ферросилиция и его сплавов в виде шарообразных частиц с высоким содержанием аморфного кремнезема, который образуется в результате восстановления углеродом кварца высокой чистоты в электропечах и улавливается рукавными фильтрами при очистке отходящих газов [87]. Его гидравлическая активность по показателю пуццоланизации в структуре цементной матрицы более чем в 1,5 раза выше минеральной добавки трепела и зависит от химического состава и природы примесей, что определяется видом сплава, вырабатываемого в печи [142-144]. В среднем при выплавке тонны ферросилиция образуется от 50 до 250 кг микрокремнезема. Среднеповерхност-

ный размер частиц микрокремнезема составляет 68 нм, при этом суммарная доля частиц с размером до 200 нм составляет 50%, до 500 нм – 96%. Уникальным свойством микрокремнезема является высокая величина полной свободной поверхностной энергии, что обуславливает его химическую активность [145].

В то же время, широкому внедрению микрокремнезема в составах бетонов препятствуют ограниченная технологичность добавки в связи с ее низкой насыпной плотностью, а также высокая стоимость. Если раньше кремнеземистую пыль рассматривали как неизбежные и ненужные отходы, то сегодня ее стоимость, как правило, превышает стоимость цемента: в Швеции – в 1,5-2 раза, в Великобритании – в 2-3 раза, в США – в 5 раз [146]. В этой связи идет постоянный поиск наиболее эффективных композиций минеральных добавок, в которых часть микрокремнезема заменяется другими, более доступными материалами. При этом такие композиции зачастую оказывают большее комплексное влияние на свойства бетонных смесей и бетонов, чем однокомпонентные добавки.

Турецкими учеными отмечено, что комплекс из двух или трех добавок с портландцементом: доменный гранулированный шлак, зола-унос, микрокремнезем – обладает высокой эффективностью для повышения свойств СУБ [129]. С точки зрения обеспечения водоудерживающей способности самоуплотняющихся смесей и высокой прочности бетона российскими исследователями установлены наиболее эффективные композиции: микрокремнезем и зола-унос в соотношении 50 : 50; комплекс из микрокремнезема с золой-уносом и расширяющаяся добавка в соотношении 50 : 50 [17].

В работах Н.М. Зайченко и А.К. Халюшева [107, 147] показана эффективность комбинирования в составах высокопрочного бетона (композиционных цементов) комплекса минеральных добавок, включающего золу-унос, микрокремнезем, шамотно-каолиновую пыль, а также молотые доменный граншлак, шлак ТЭС, известняк. Определены оптимальные соотношения между минеральными добавками, на основе которых разработаны составы многокомпонентных композиционных цементов типа КЦ V/Б-400 (содержат вместо части доменного граншлака и золы-уноса молотый шлак ТЭС, молотый известняк или пыль шамотно-

каолиновую), а также композиционных портландцементов типа ПЦ II/Б-К-500 (содержат вместо части доменного граншлака молотый известняк, пыль шамотно-каолиновую или микрокремнезем) [148]. Разработанные составы композиционных цементов по показателям качества отвечают требованиям ДСТУ Б В.2.7-46:2010.

Среди перечисленных минеральных добавок наибольшую величину относительной плотности имеет доменный гранулированный шлак – 2,9. По мнению [149] эта добавка должна обязательно присутствовать в составах самоуплотняющихся бетонов, выполняя функцию модификатора плотности (*density modifier*) для обеспечения седиментационной устойчивости крупного заполнителя в цементно-песчаной матрице. В то же время, бетоны с высоким содержанием доменного граншлака взамен части портландцемента, как правило, характеризуются удлинёнными сроками схватывания и низкими темпами нарастания прочности в раннем возрасте твердения [150]. Данный факт требует разработки мероприятий по устранению этого эффекта, например, применением комплекса добавок, включающего суперпластификатор, ускоритель твердения и др.

Особый интерес представляет изучение влияния совместного введения суперпластификатора и минеральной добавки, поскольку при этом может изменяться не только пористость цементного камня, но и соотношение между продуктами гидратации, модуль упругости которых различен. По данным Г.В. Несветаева [29] суперпластификатор на основе эфира поликарбоксилатов изменяет относительную величину модуля упругости цементного камня от 0,895 до 1,067, т.е. примерно в пределах 10%, в то время как при совместном применении с минеральной добавкой достигается более существенное повышение величины относительного модуля упругости от 0,67 до 1,46, т.е. в пределах 20%. При этом, как отмечено выше, очень важное значение имеет порядок введения добавок в бетонную смесь как с точки зрения достигаемого эффекта, так и технологических аспектов. По мнению В.Г. Батракова [51] наиболее перспективным является создание комплексных модификаторов на органоминеральной основе с использованием суперпластификаторов нового поколения, активных и малоактивных минеральных добавок.

В органоминеральных модификаторах дозированное количество органических веществ – структурообразователей, пластификаторов, турболизаторов – закрепляется на высокодисперсном неорганическом сорбенте. При смешении с цементом они равномерно распределяются и сосредотачиваются в местах подвижных межагрегатных контактов пространственной структуры цементной дисперсии. Введенные таким способом органические части добавки не оказывают пассивирующего влияния на скорость образования и поверхностную энергию структурно-активных гидратных фаз [151].

Российскими учеными [19, 152, 153] разработаны высокоэффективные добавки полифункционального действия серии МБ, которые являются порошкообразными композиционными материалами на органоминеральной основе, минеральная часть которых состоит из микрокремнезема или его смеси с кислой золой уноса, а органическая часть представлена суперпластификатором или его смесью с регулятором твердения и другими добавками. Показано, что варьирование составом и дозировкой комплексного органоминерального модификатора позволяет проектировать свойства бетонной смесей (вязкость, подвижность, сохраняемость) и бетонов (тепловыделение, прочность, модуль упругости, ползучесть, проницаемость, морозостойкость) в зависимости от имеющихся в распоряжении материалов, принятой технологии возведения конструкций и условий эксплуатации. Установлено, что замещение в составе минеральной части МБ до 50% ультрадисперсного микрокремнезема грубодисперсной золой-уносом практически не изменяет свойства бетонных смесей и бетонов, что позволяет расширить производственную базу органоминеральных модификаторов, уменьшая при этом их стоимость [153].

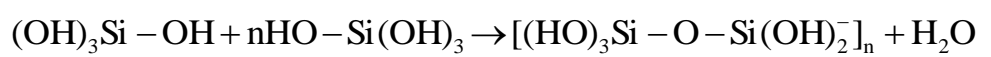
1.4. Полифункциональные органоминеральные модификаторы на основе отходов промышленности. Научная гипотеза исследования

Микрокремнезем может поставляться на строительный рынок в трех отпускных формах: в неуплотненном сухом состоянии (as-produced powder), в

уплотненном сухом состоянии (densified / pelletized) и в виде пасты – концентрированной суспензии (water-based slurry) [154-156].

Среди металлургических предприятий Украины по выплавке ферросплавов наиболее стабильный химический состав и высокое содержание диоксида кремния (более 90%) имеет микрокремнезем Стахановского завода ферросплавов. До реконструкции (1999-2001 гг.) на предприятии эксплуатировалось восемь плавильных агрегатов, среди которых печи № 1-6 по выплавке ферросилиция работали по технологии мокрой газоочистки, а печи № 7-8 – по сухой схеме отбора пыли (рукавные фильтры). После реконструкции завода печи № 7-8 переведены на выплавку ферросиликомарганца, технология которого предусматривает мокрый способ газоочистки. При этом на тонну выплавляемого ферросплава приходится 8-12% отходов в виде шлама, что в среднем за сутки составляет 300-320 т. При этом образующийся шлак транспортируется по трубопроводам в шламонакопители, объем которых составляет в заполненном состоянии более 600 тыс. м³. В дальнейшем в течение длительного времени происходит испарение жидкости, оседание частиц микрокремнезема, их уплотнение и агрегирование.

Агрегирование частиц ультрадисперсного кремнезема в основном обусловлено реакцией поликонденсации, которая сопровождается образованием силоксановых связей, ростом коллоидных частиц и гелеобразованием [154]:



Содержание диоксида кремния в материале превышает 80%. При этом наличие также оксидов железа, кальция, магния и алюминия обуславливает образование полимерных цепочек при гидратации, которые могут быть как линейными, так и трехмерными, что является дополнительным фактором для агрегирования частиц:



где $\text{Me} = \text{Ca}^{++}, \text{Al}^{+++}, \text{Fe}^{+++}, \text{Mg}^{++}$.

Для использования агрегированного в шламонакопителях микрокремнезема в составах бетонов обязательно его предварительное диспергирование, так как

при перемешивании в бетоносмесителе компонентов бетонной смеси остается значительное количество неразрушенных агрегатов. С одной стороны это резко снижает эффективность добавки как микронаполнителя и пуццоланы, с другой – может создавать опасность развития щелочной коррозии бетона. Щелочи, присутствующие в поровой жидкости бетонной смеси, взаимодействуют с крупными агрегатами аморфного микрокремнезема, образуя гель, который впитывает воду и расширяется, что особенно интенсивно проявляется в условиях тепловлажностной обработки бетонных изделий [157-159].

Механическое измельчение агрегированного микрокремнезема, например помол в шаровой мельнице, малоэффективно, так как для высокой степени дисперсности частиц требуется большая затрата работы измельчения, которая будет пропорциональна удельной поверхности частиц. При этом росту удельной поверхности будет препятствовать слипание частиц и их повторное агрегирование. В диссертации Н.М. Зайченко [104] показана возможность получения полифункционального модификатора при совместном помоле микрокремнезема (сильнослипающийся порошок), золошлаковой смеси ТЭС (слабослипающийся порошок) и сухого суперпластификатора С-3. В то же время исходная степень дисперсности частиц микрокремнезема не достигается.

Более эффективным представляется процесс измельчения в жидкой среде. Так, в работе [150] в качестве дисперсионной среды предложена обычная вода. В то же время, согласно [160] микрокремнезем имеет кислую поверхность (является твердой кислотой), соответственно, должен хорошо диспергироваться в щелочной среде (например, в растворе едкого натра). При этом, применение в составе бетона различных щелочных активаторов является общепринятой практикой. Так, например, ученые из Таиланда [161] установили высокую эффективность использования вместо обычной воды затворения цементной пульпы заводов товарного бетона с показателем pH не менее 12.

Согласно [162] диспергирование порошков в жидкостях в общем случае включает в себя три одновременно протекающих процесса – смачивание твердых тел, разрушение агломератов частиц, стабилизацию дисперсии, предотвращаю-

щую агрегирование частиц. Растворимость аморфного кремнезема быстро возрастает при увеличении pH среды до 8-9, а при pH выше 9 резко повышается. Если кремнезем переходит в раствор, то должно иметь место химическое взаимодействие поверхности твердой фазы с водой, благодаря чему поверхностные слои SiO_2 гидратируются, и тогда, когда каждый атом кремния с окружающими его атомами кислорода отделяется от поверхности, происходит дальнейшая реакция с водой и образуется растворимая монокремневая кислота. В присутствии небольшого количества щелочи кремневая кислота может полимеризоваться до образования устойчивых коллоидных частиц, в то время как в кислом растворе образуется гель кремнезема [163].

Реакция образования силикатов натрия из раствора гидроксида натрия и аморфного микрокремнезема интенсивно протекает при нормальных условиях с большим выделением тепла. При этом происходит дополнительное диспергирование кремнезема до состояния высококонцентрированного лиозоля, являющегося нанодисперсной системой [145].

Согласно [22] эффект от введения наноразмерных частиц принципиально выражается в том, что в системе появляется не только дополнительная граница раздела фаз, но и носитель квантово-механических проявлений. Показано, что уже при дозировке наноразмерных частиц кремнезема 0,1% от массы цемента в системе появляется порядка 100000 м^2 дополнительной активной площади раздела фаз и 2 МДж избыточной поверхностной энергии; при дозировке 2% в системе реализуется до $2 \cdot 10^6 \text{ м}^2$ дополнительной площади раздела фаз, что на порядок превосходит площадь поверхности частиц всех остальных компонентов бетонной смеси, включая цемент.

Положительный эффект от применения небольших дозировок нанокремнезема в составах бетона доказан рядом исследований. В соответствии с [150] добавка 2% коллоидного нанокремнезема от массы цемента уменьшает начальное и конечное время схватывания, увеличивает раннюю прочность при сжатии бетонов с высоким содержанием шлака (50%) на 22% по сравнению с контрольным бетоном. Подобный эффект отмечен в цементно-золевых системах: прочность при

сжатии бетона с золой-уносом в раннем возрасте существенно повышается при добавлении коллоидного нанокремнезема [164]. Основным механизмом ускоряющего эффекта в цементе является чрезвычайно высокая площадь поверхности коллоидного нанокремнезема, который выполняет функцию подложек для осаждения CSH-геля. С другой стороны, нанокремнезем, применяемый в составах самоуплотняющихся бетонов, предотвращает водоотделение и расслоение смесей, а также увеличивает их когезию [131].

Диспергирование аморфного микрокремнезема в растворе едкого натра может также существенно изменять поверхностную активность минеральной добавки. Так, по данным М.М. Сычева [165] обработка кварцевого песка раствором NaOH при 100°C приводит к увеличению обменной емкости от 5,5 до 5,75 мк-экв/г. Положительный эффект при добавлении в бетонную смесь с расширяющейся добавкой едкого натра отмечен в работе [41] – щелочи могут выступать в качестве добавки-ускорителя, что повышает раннюю прочность цементного камня и усиливает расширение твердеющей системы. При этом энергия расширения пропорциональна концентрации гидроксил-ионов и ионов щелочных металлов в поровой жидкости.

Таким образом, эффект ускорения набора прочности бетона в раннем возрасте в результате щелочной активации может успешно найти реализацию при частичной замене портландцемента в составе самоуплотняющейся бетонной смеси молотыми доменным гранулированным шлаком или золошлаковой смесью ТЭС. Так, например, V. Živica [166] предложил новый вид комплексного органо-минерального модификатора в виде молотого доменного граншлака и суспензии микрокремнезема в водном растворе щелочного активатора шлака.

Следует также отметить, что диспергированная в растворе щелочи суспензия микрокремнезема для обеспечения седиментационной устойчивости и предотвращения развития коагуляционных структур требует обязательной стабилизации поверхностно-активными веществами. Для применения суспензий в бетонных смесях наиболее целесообразно стабилизировать их растворами суперпластификаторов, получая таким образом полифункциональные модификаторы в

виде органоминеральной суспензии. При этом с учетом результатов исследований, изложенных в [167], только суперпластификаторы на основе полиметиленнафталинсульфонатов сохраняют свою структуру и свойства в высокощелочной среде гидроксида натрия.

На основании вышеизложенного предложена следующая *научная гипотеза* исследования. Требуемый уровень показателей качества самоуплотняющихся бетонных смесей и бетонов может быть обеспечен модифицированием комплексом добавок на основе агрегированного микрокремнезема, диспергированного в среде суперпластификатора на основе полиметиленнафталинсульфоната и щелочного активатора твердения вяжущего – гидроксида / сульфата натрия. Возможное снижение ранней прочности бетона при частичной замене (до 35 %) портландцемента молотыми доменным гранулированным шлаком / золошлаковой смесью ТЭС может быть компенсировано щелочным активатором твердения, а также наличием частичек коллоидного микрокремнезема, выполняющих функцию центров осаждения гидросиликатного геля.

Выводы по разделу 1

1. На основании анализа литературных источников по теме диссертационного исследования установлено, что оптимальное сочетание эффективных суперпластификаторов и высокодисперсных кремнеземсодержащих материалов техногенного происхождения, прежде всего микрокремнезема, а при необходимости совмещение с ними других органических и минеральных материалов, позволяет направленно управлять реологическими свойствами бетонных смесей, модифицировать структуру и свойства самоуплотняющихся бетонов.

2. Показано, что большое влияние на свойства смесей и бетонов может оказывать проблема совместимости применяемых в составе СУБ модификаторов между собой и с портландцементом. Кроме того, стоимость основных добавок – суперпластификаторов на основе поликарбоксилатных эфиров, а также микрокремнезема, остается достаточно высокой. Это обуславливает необходимость поиска решений по разработке составов полифункциональных модификаторов, основу которых составляют различные отходы промышленности, обеспечивающих получение бетонных смесей и бетонов с нормируемыми показателями качества.

3. Различными исследователями отмечено, что эффективность добавки суперпластификатора во многом зависит от способа ее введения в бетон. Наилучшие результаты получаются, например, когда минеральная добавка – микрокремнезем или смесь микрокремнезема с золой-уносом, смешивается с суперпластификатором заранее. Такой подход стал основой для создания комплексных модификаторов на органоминеральной основе с использованием суперпластификаторов нового поколения, активных и малоактивных минеральных добавок.

4. Показано, что широкому внедрению микрокремнезема в составах бетонов препятствуют ограниченная технологичность добавки в связи с ее низкой насыпной плотностью, а также высокая стоимость, что обуславливает необходимость поиска наиболее эффективных композиций минеральных добавок, в которых часть микрокремнезема заменяется другими, более доступными материалами.

5. Установлено, что использование агрегированного микрокремнезема в составах бетонов возможно при условии его предварительного диспергирования. Механическое измельчение, например помол в шаровой мельнице, не обеспечивает требуемой дисперсности частиц. Более эффективным является измельчение агрегированного микрокремнезема в жидкой среде, в частности в растворах щелочей.

6. На основании теоретических исследований предложена *научная гипотеза*, которая заключается в следующем. Требуемый уровень показателей качества самоуплотняющихся бетонных смесей и бетонов может быть обеспечен модифицированием комплексом добавок на основе агрегированного микрокремнезема, диспергированного в среде суперпластификатора на основе полиметиленнафталинсульфоната и щелочного активатора твердения вяжущего – гидроксида / сульфата натрия. Возможное снижение ранней прочности бетона при частичной замене (до 35 %) портландцемента молотыми доменным гранулированным шлаком / золошлаковой смесью ТЭС может быть компенсировано щелочным активатором твердения, а также наличием частичек коллоидного микрокремнезема, выполняющих функцию центров осаждения гидросиликатного геля.

РАЗДЕЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОВ И МЕТОДИК, ПРИНЯТЫХ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Характеристика принятых для исследования материалов

При проведении экспериментов для приготовления цементных паст и бетонных смесей в качестве вяжущего был использован портландцемент ПЦ I-500 Н производства ПАО "Хайдельберг Цемент Украина" (г. Амвросиевка), который отвечает требованиям ДСТУ Б В.2.7-46:2010 "Цементы общестроительного назначения. Технические условия" ($S_{уд.}=357 \text{ см}^2/\text{кг}$; $НГ=26,2 \%$, $R_{28}=51,2 \text{ МПа}$). Химико-минералогический состав клинкера портландцемента представлен в таблицах 2.1, 2.2, физико-механические свойства цемента – в таблице 2.3.

Таблица 2.1 – Химический состав клинкера портландцемента

Наименование цемента	Содержание оксидов, %							ППП
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	
ПЦ I-500-Н	21,4	5,8	3,4	61,5	1,7	0,7	2,5	1,2

Таблица 2.2 – Минералогический состав клинкера

Наименование цемента	Содержание минералов, %			
	C ₃ S	β-C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
ПЦ I-500-Н	57,4	27,9	5,1	9,6


Таблица 2.3 – Физико-механические свойства портландцемента

Марка порт- ландцемента	Плотность, кг/м ³	Тонкость помола, см ² /кг	Нормаль- ная гу- стота, %	Сроки схватывания, час.-мин.		Предел прочно- сти (активность), МПа	
				начало	конец	σ _{из}	σ _{сж}
М500	3100	357,0	26,2	1-00	3-40	6,4	51,2

В качестве минеральных добавок приняты: молотая золошлаковая смесь

(ЗШС) Углегорской ТЭС; молотый доменный гранулированный шлак (ДГШ) Донецкого металлургического завода; микрокремнезем агрегированный из шламо-накопителей Стахановского завода ферросплавов. Химический состав и свойства минеральных добавок представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Химический состав и свойства минеральных добавок

Содержание оксидов, % Физические свойства	ДГШ	ЗШС	МК	
SiO ₂	34,8	55,7	81,8	
Al ₂ O ₃	13,4	22,4	1,6	
Fe ₂ O ₃	0,7	15,1	3,0	
CaO	39,8	2,2	1,1	
MgO	6,5	1,6	0,2	
K ₂ O	0,1	2,3	0,6	
SO ₃	0,35	0,1	3,6	
ППП	3,6	1,3	7,2	
Плотность, кг/дм ³	2,92	2,34	2,20	агрегаты 0,14-20 мм
Удельная поверхность, м ² /кг	414	335	-	

В качестве заполнителей использовали щебень гранитный Кальчикского карьера (фракция 5-20 мм); песок кварцевый Просяновского месторождения ($M_k=2,4$); песок кварцевый Краснолиманского месторождения ($M_k=1,1$). Химический состав заполнителей представлен в таблице 2.5, физико-механические свойства заполнителей – в таблице 2.6.

Таблица 2.5 – Химический состав заполнителей

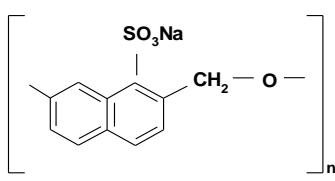
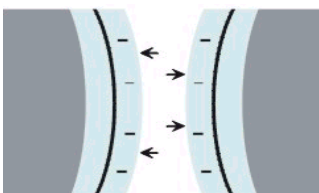
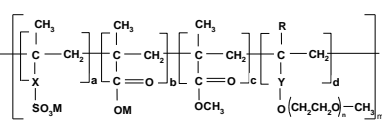
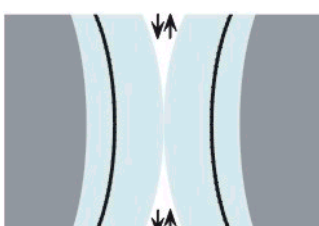
Наименование материала	Содержание оксидов, % масс.					
	SiO ₂	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	SO ₃	ППП
Песок кварцевый ($M_k=2,4$)	97,65	0,04	0,88	1,29	>0,1	0,05
Песок кварцевый ($M_k=1,1$)	97,25	0,87	0,7	1,01	0,02	0,17
Щебень гранитный	64,0	20,3	0,9	14,4	-	0,38

Таблица 2.6 – Физико-механические свойства заполнителей бетона

Наименование материала	Зерновой состав	Насыпная плотность, кг/м ³	Истинная плотность, кг/м ³	Пустотность, %	Дробимость зерен в цилиндре, %
Песок кварцевый крупный	M _к =2,4	1420	2623	47,8	-
Песок кварцевый мелкий	M _к =1,1	1410	2650	43,0	-
Щебень гранитный	фракция 5-20 мм	1350	2670	44,5	11,6

В качестве химических добавок приняты: суперпластификаторы (таблица 2.7) на основе полиметиленнафталинсульфоната: С-3 (ТУ 2481-001-51831493-00); N-200 (Mapei); модифицированные поликарбоксилатные эфиры: Melflux 1641 F, Melflux 2641 F (BASF); натр едкий технический (ГОСТ 2263-79); натрий серноокислый технический (ГОСТ 6318-77); натрий углекислый (ГОСТ 32802-2014).

Таблица 2.7 – Номенклатура и характеристика пластифицирующих добавок

Тип, обозначение	Торговая марка	Химическая формула	Механизм диспергирования
Полиметиленнафталинсульфонат, SNF	С-3, N-200 (Mapei)		Электростатический 
Модифицированные поликарбоксилатные эфиры, PCE	Melflux 1641 F, Melflux 2641 F		Электростатический, стерический 

2.2. Методы и методики экспериментальных исследований

Для выполнения поставленных в работе задач разработана структурно-логическая схема теоретических и экспериментальных исследований (рисунок 2.1), которая включает четыре последовательных блока: I – теоретические предпосылки получения самоуплотняющихся бетонов с нормируемыми показателями качества; II – разработка способа получения полифункционального модификатора; исследование его влияния на реологические свойства цементных паст, технологические свойства бетонных смесей; процессы твердения цементных паст и бетонных смесей; III – оптимизация состава СУБ, исследование физико-механических и эксплуатационных свойств; IV – разработка технологического регламента производства СУБ; внедрение результатов исследования в производство.

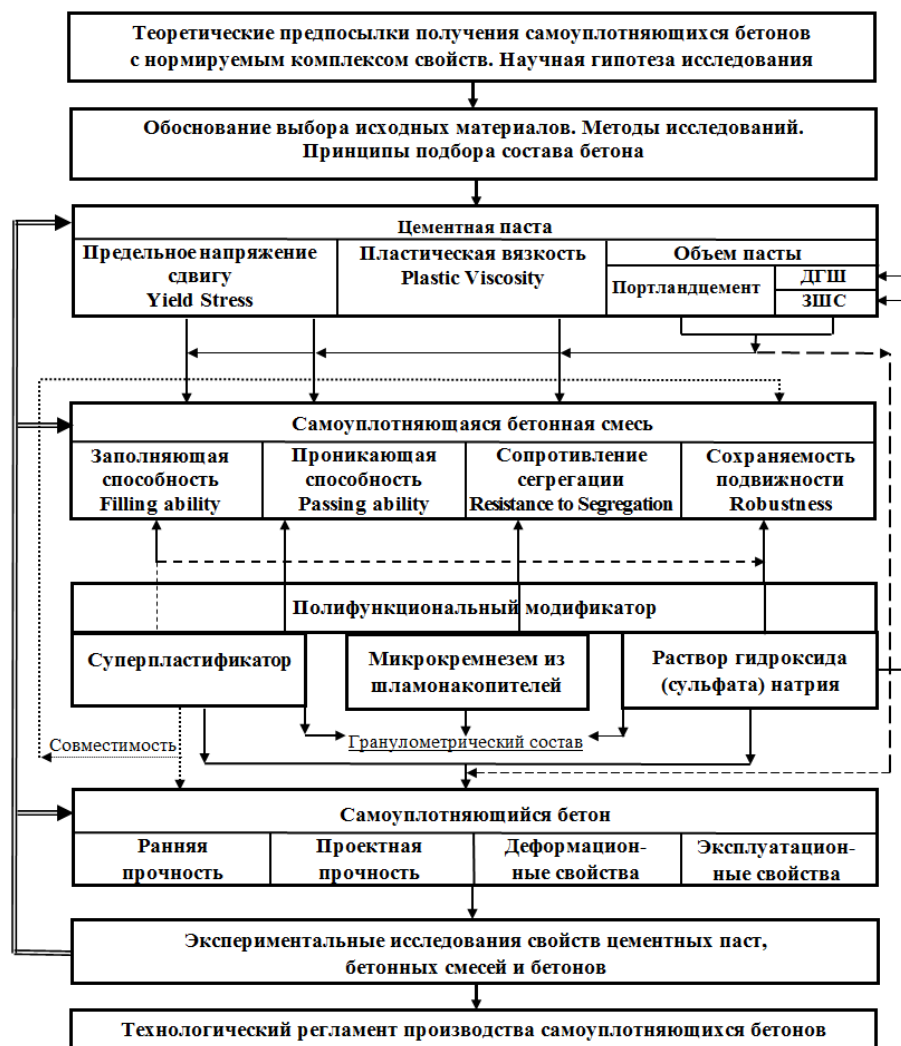


Рисунок 2.1 – Структурно-логическая схема проведения исследований

Экспериментальные исследования выполнены с помощью стандартных и специальных методов.

Реологические свойства цементных паст (пластическая вязкость, предельное напряжение сдвигу) исследованы с использованием вискозиметра ротационного RHEOTEST®RN 4.1 с измерительной системой "конус – пластина" в соответствии с DIN 53018 (рисунок 2.2). Обработка результатов выполнена по реологической модели Бингама (2.1):

$$\tau = \tau_0 + \mu \gamma, \quad (2.1)$$

где τ_0 – предельное напряжение сдвига (Па), μ – пластическая вязкость (Па·с), γ – градиент скорости сдвига (с⁻¹).

Параметры измерительной системы "конус-пластина" согласно DIN 53018 приведены в таблице 2.8.



Рисунок 2.2 – Вискозиметр ротационный Rheotest® RN4.1

Таблица 2.8 – Параметры измерительной системы

Тип измерительного устройства	Напряжение сдвига, Па	Градиент сдвига, с ⁻¹	Вязкость, мПа·с
Конус 3	13...13000	0,6...6000	2...20000000

Технологические свойства самоуплотняющихся бетонных смесей определены в соответствии с Европейскими и Американскими директивами по самоуплот-

нящимся бетонам (The European Guidelines for Self-Compacting Concrete: Specification, Production and Use; ACI 237R-07 Self-Consolidating Concrete).

Показатели подвижности цементных паст определяли по диаметру расплыва по Суттарду. Показателями технологических свойств самоуплотняющихся бетонных смесей служат такие характеристики, как подвижность (текучесть), выражаемая диаметром расплыва стандартного конуса (Flow spread S , мм) и временем растекания бетонной смеси конуса до достижения диаметра 500 мм (Slump flow time, T_{500} , с) (рисунки 2.3, 2.4). При определении показателей подвижности смесей использовали мини-конус с размерами: диаметр нижнего основания 140 мм, верхнего 70 мм, высота 200 мм, объем 2 л. Результаты, полученные с применением мини-конуса, приведены к стандартным значениям с помощью поправочных коэффициентов.



Рисунок 2.3 – Определение диаметра расплыва смеси (Flow spread S , мм)

$$S = \frac{d_{\text{макс.}} + d_{\text{перп.}}}{2}$$

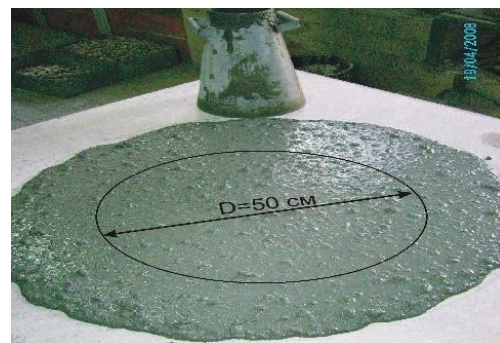


Рисунок 2.4 – Определение времени растекания бетонной смеси (Slump flow time, T_{500} , с)

Для оценки способности СУБ преодолевать препятствия (passing ability) использовали L-образный ящик ("L-box") с длиной основания 700 мм, в конструкции которого имеется открывающаяся задвижка и три вертикальных арматурных стержня (рисунок 2.5). С использованием воронки вертикальная часть полностью заполняется бетоном. Одновременно с поднятием задвижки засекается время, за которое бетон растекается по горизонтальной части ящика, преодолевая препятствия из стержней. По достижении бетоном отметки 400 мм фиксируется время. После завершения процесса растекания измеряются уровни бетонной смеси в ме-

сте заполнения (H_1) и в месте достижения крайнего положения (H_2). Определяется отношение H_2 / H_1 .



Рисунок 2.5 – Определение способности СУБ преодолевать препятствия с помощью L-образного ящика

Оценку стойкости бетонной смеси к сегрегации проводили по показателю равномерности распределения заполнителя в трехсекционной цилиндрической форме общей высотой 450 мм, высотой секции 150 мм и диаметром 150 мм, разделяемой на секции двумя задвижками (рисунок 2.6). Цилиндрическая форма под углом 45 градусов полностью заполняется бетонной смесью (крупность заполнителя до 20 мм) и отстаивается в вертикальном положении до начала схватывания около 30 минут. При помощи двух горизонтальных задвижек бетонная смесь в цилиндре разделяется на три секции, и содержимое каждой из секций взвешивается. Затем содержимое каждой секции промывают на сите с размером ячейки 5 мм. Материал после промывания высушивают и взвешивают. Равномерность распределения заполнителя определяется путем сравнения трех масс сухого заполнителя крупностью 5-20 мм, полученного из трех секций после промывания.

Физико-механические свойства бетонов определяли по стандартным методикам. Прочностные показатели бетонов определяли на образцах-кубах с размером ребра 0,07 и 0,04 м (предел прочности при сжатии), а также образцах-призмах размером 0,04×0,04×0,16 м (предел прочности на растяжение при изгибе).

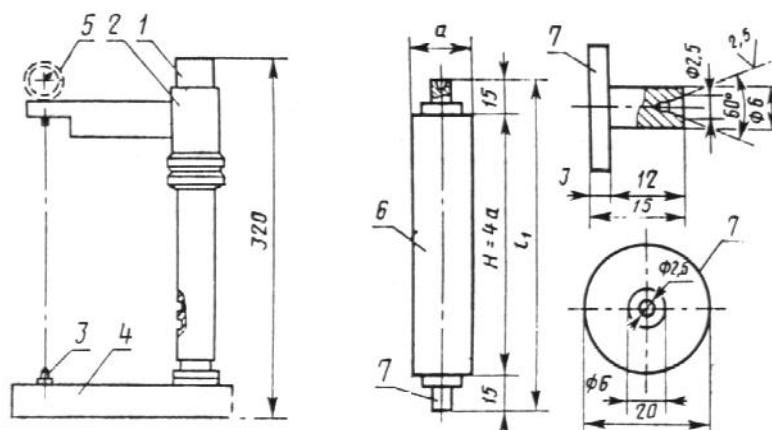


Рисунок 2.6 – Определение стойкости к сегрегации СУБ в трехсекционной цилиндрической форме

Образцы твердели в нормальных условиях при температуре $t=20\pm 2^{\circ}\text{C}$ в течение 28 суток. Ускоренное твердение осуществлялось в лабораторной пропарочной камере, оснащенной устройством для автоматического регулирования ПРТЭ-2М, по режиму: 3+8+2 часа при $t=80\pm 2,5^{\circ}\text{C}$.

Определение показателей деформаций усадки бетона при высыхании производили на призматических образцах с размерами $0,04\times 0,04\times 0,16$ м, не изолированных от влагообмена с окружающей средой, согласно ГОСТ 24544-81 (рисунок 2.7).

Морозостойкость бетона определяли в проектном возрасте в соответствии с ДСТУ Б В.2.7-47-96, ДСТУ Б В.2.7-48-96. Образцы-кубы после пропаривания и последующей выдержки в воде 27 суток были высушены до постоянной массы. Затем их помещали в 5%-ный раствор хлористого натрия (NaCl) на 24 часа (первое насыщение), а в последующем – на четыре часа. Контрольные образцы бетона пе-



1 - стойка; 2 - кронштейн; 3 - конусообразный выступ; 4 - нижняя опора; 5 - индикатор; 6 - образец; 7 - репер; a - размер стороны поперечного сечения образца; H - высота образца; l_1 - база измерений

Коррозионная стойкость самоуплотняющихся бетонов определялась на образцах-призмах размером 0,04×0,04×0,16 м. Образцы бетона после твердения в течение суток в нормальных условиях набирали прочность в воде в течение 14 суток. Агрессивными средами служили 5%-ный раствор HCl, 5%-ный раствор MgCl₂ и 5%-ный раствор Na₂SO₄, т.е. моделировалась кислотная, магниевая и сульфатная коррозия. В качестве критерия коррозионной стойкости бетонов принято изменение показателей предела прочности на растяжение при изгибе:

$$KC = \frac{R_{изг.}}{R_{ком.}} \leq 0,8 \quad (2.2)$$

где $R_{изг.}^{агр.}$ – предел прочности на растяжение при изгибе образцов, хранившихся в агрессивной среде, МПа; $R_{изг.}^{конт}$ – предел прочности на растяжение при изгибе образцов перед погружением в агрессивную среду, МПа.

Структурообразование цементных паст изучали с помощью конического пластометра конструкции МГУ. Значение пластической прочности (предельное напряжение сдвига) рассчитывали по формуле 2.3:

$$R_m = k \frac{P}{h^2}, \text{ кгс/см}^2, \quad (2.3)$$

где k – константа прибора, зависящая от угла конуса при вершине (принимается для $\alpha=45^\circ$, $k=0,658$ [168]); P – нагрузка, действующая на конус, кгс; h – глубина погружения конуса, см.

Состав продуктов гидратации цементов с полифункциональным модификатором оценивали с помощью рентгенофазового анализа, выполненного на установке "ДРОН-3" при следующих параметрах: напряжение 40 кВ; ток анода 30 μA , скорость съемки $1^\circ/\text{мин}$, катод $\text{Cu}_\alpha(\text{Ni})$). Расшифровку диаграмм проводили при помощи справочных данных [169].

Микроструктура цементного камня исследована по данным сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией (растровый электронный микроскоп-микроанализатор РЭММА-102-02, SELMI).

Количество вещества, адсорбируемого из раствора поверхностью твердого тела, измеряли по разности концентраций растворенного вещества до начала и после проведения адсорбции методом спектрофотометрии (однолучевой спектрофотометр СФ-26; погрешность установки $\lambda \leq 0,2$ нм, измерения $D \leq 0,03$). Навеску мономинерала (минеральной добавки) высыпали в пробирку с раствором суперпластификатора известной концентрации ($C=10^{-5}$ г/мл) и тщательно перемешивали. Время контакта порошка с раствором адсорбата составляло от 10 до 30 минут, при этом содержимое пробирок периодически интенсивно взбалтывали. После образования осадка отделившуюся жидкость осторожно декантировали в другую пробирку и подвергали центрифугированию в течение 30 минут при частоте вращения 5000 мин^{-1} (центрифуга Heinz Janetzki Maschinenbau).

Диспергирование агрегированного микрокремнезема осуществлялось в лабораторной бисерной мельнице. Разновидности бисерных мельниц обеспечивают тонину помола от 6 нм до 200 мкм.

Бисерная мельница (рисунок 2.8) представляет собой цилиндрический сосуд с мешалкой или перемешивающим ротором, имеющим ряд вспомогательных функций и обеспечивающим различные режимы перемешивания и циркуляции бисера. Мельница заполнена бисером (стеклянные шарики диаметром 2-5 мм) на 70-80% объема. При размоле в камеру заливают суспензию размалываемого порошка, которая заполняет весь свободный объем. При вращении ротора мельницы происходит движение бисера, который перетирает частицы материала. По окончании работы суспензию материала сливают из мельницы.

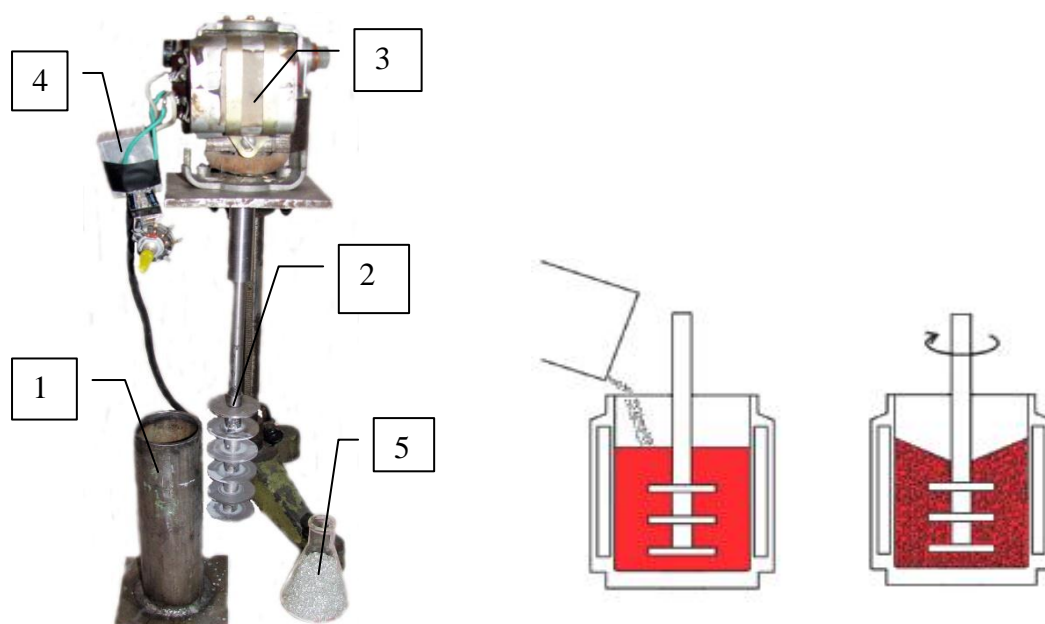


Рисунок 2.8 – Схема бисерной мельницы:

- 1 – металлический цилиндрический сосуд; 2 – перемешивающий ротор;
3 – электродвигатель; 4 – тиристорный регулятор скорости вращения;
5 – стеклянный бисер

Ротор бисерной мельницы может иметь различные конфигурации. Для мельниц с малой энергонапряженностью применяют роторы с эксцентриковыми элементами, например, ротор с 5-10 эксцентриковыми дисками. Для получения большей энергонапряженности применяют роторы с таким соотношением штифтов: 4-6 по окружности, 4-10 вдоль ротора. Ротор может иметь систему для циркуляции охлаждающей жидкости и вывода материала.

Проектирование состава бетона производилось в соответствии с рекомендациями Европейской федерации специалистов по строительной химии и бетону (European Federation of Specialist Construction Chemicals and Concrete Systems) [5]: более целесообразно выражать соотношение исходных компонентов не по массе, а по объему. На первом этапе устанавливаются соотношения между компонентами на основе типовых диапазонов их содержания, обеспечивающих нормированные показатели самоуплотняющейся бетонной смеси:

- соотношение вода / порошок (цемент, минеральная добавка, фракции песка мельче 0,125 мм) по объему – от 0,80 до 1,10;
- общее содержание дисперсных материалов – от 160 до 240 литров (400-600 кг на кубический метр);
- содержание цемента – 350-450 кг/м³ (расход цемента более 500 кг/м³ может увеличить усадку и ползучесть бетона; расход меньше 350 кг/м³ может быть приемлемым только при условии использования других мелкодисперсных минеральных наполнителей или пуццолановых добавок);
- содержание крупного заполнителя – от 28 до 35% по объему;
- водоцементное соотношение определяется исходя из требований EN 206-1; обычно не превышает 200 л/м³;
- содержание песка определяется как разница общего объема бетонной смеси и объемов крупного заполнителя и цементной пасты.

Далее необходимо производить корректировку состава для обеспечения требований к затвердевшему бетону, в частности прочности.

Расчет базового состава самоуплотняющегося бетона был произведен по методике, предложенной Тайванскими учеными [71]. Основой метода является условие достижения максимального коэффициента упаковки крупного и мелкого заполнителей, полости между которыми заполняет цементно-песчаный раствор.

Оптимизацию составов самоуплотняющихся бетонов выполняли с применением метода математического планирования эксперимента (ПФЭ 3^k) [170]. Статистический анализ и обработку полученных результатов проводили с использованием программы "Астат 2.6", работающей в среде "MathCAD for Windows".

Выводы по разделу 2

1. Для выполнения программы экспериментальных исследований в качестве исходных компонентов цементных паст и бетонных смесей приняты: портландцемент ПЦ I-500 Н производства ПАО "Хайдельберг Цемент Украина" (г. Амвросиевка); заполнители: щебень гранитный Кальчикского карьера, песок кварцевый Просяновского месторождения, песок кварцевый Краснолиманского месторождения; минеральные добавки: молотая золошлаковая смесь (ЗШС) Углегорской ТЭС, молотый доменный гранулированный шлак (ДГШ) Донецкого металлургического завода, микрокремнезем агрегированный из шламонакопителей Стахановского завода ферросплавов; химические добавки: суперпластификаторы на основе полиметиленнафталинсульфоната: С-3, N-200 (Mapei); модифицированные поликарбоксилатные эфиры: Melflux 1641 F, Melflux 2641 F (BASF); натр едкий технический; натрий серноокислый технический; натрий углекислый.

2. Экспериментальные исследования выполнены с помощью ряда стандартных и специальных методов. Гранулометрический состав дисперсных минеральных компонентов бетона, структурообразование и состав продуктов гидратации модифицированных портландцементов исследованы с помощью комплекса современных физико-химических методов анализа: рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии.

3. Определение технологических свойств самоуплотняющихся бетонных смесей проводилось с помощью специально изготовленного оборудования, согласно Европейским и Американским директивам по самоуплотняющимся бетонам (The European Guidelines for Self-Compacting Concrete: Specification, Production and Use; ACI 237R-07 Self-Consolidating Concrete).

РАЗДЕЛ 3

**СВОЙСТВА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ
МОДИФИКАТОРОВ И ЦЕМЕНТНЫХ ПАСТ НА ИХ ОСНОВЕ****3.1. Влияние вида дисперсионной среды на эффективность диспергирования
агрегированного микрокремнезема в лабораторной бисерной мельнице**

Исследовано влияние вида дисперсионной среды на эффективность тонкого измельчения агрегированного микрокремнезема в лабораторной бисерной мельнице (продолжительность помола – 10 минут). В качестве дисперсионной среды приняты: водопроводная вода, раствор гидроксида натрия ($\text{pH} = 12$; $C = 1,5\%$ в пересчете на Na_2O), раствор гидроксида натрия и суперпластификатора на основе полиметиленафталинсульфоната ($\text{pH} = 6,5$; $C = 2,5\%$).

Диспергирующую способность жидкостей (дисперсионной среды) оценивали по кинетике осаждения водных суспензий микрокремнезема, подготовленных тонким измельчением в бисерной мельнице (концентрация твердых веществ составляет 45%). Установлено, что наибольшая скорость оседания частиц наблюдается в случае использования водопроводной воды в качестве жидкой среды (рисунок 3.1). В растворе гидроксида натрия скорость осаждения уменьшается, что свидетельствует о более тонком гранулометрическом составе полученной дисперсии. Это связано с тем, что в высокощелочной среде наряду с дисперсией агрегатов микрокремнезема также происходит его растворение. В присутствии щелочи диоксид кремния переходит в раствор в виде силикат-иона, с последующим взаимодействием с водой образует растворимую монокремниевую кислоту. Когда количество щелочи небольшое, монокремниевая кислота может полимеризоваться с формированием стабильных коллоидных частиц. В процессе формирования растворимого силиката натрия происходит дополнительная дисперсия аморфного кремнезема с переходом в высококонцентрированное состояние – лиозоль-нанодисперсную систему [145].

Кроме того, на степень измельчения микрокремнезема исключительное влияние оказывает температура саморазогрева суспензии при помоле, достигаемая в основном, за счет работы трения. Рост температуры интенсифицирует процесс измельчения, прежде всего, за счет уменьшения вязкости суспензии и уменьшения ее дилатантных свойств [171].

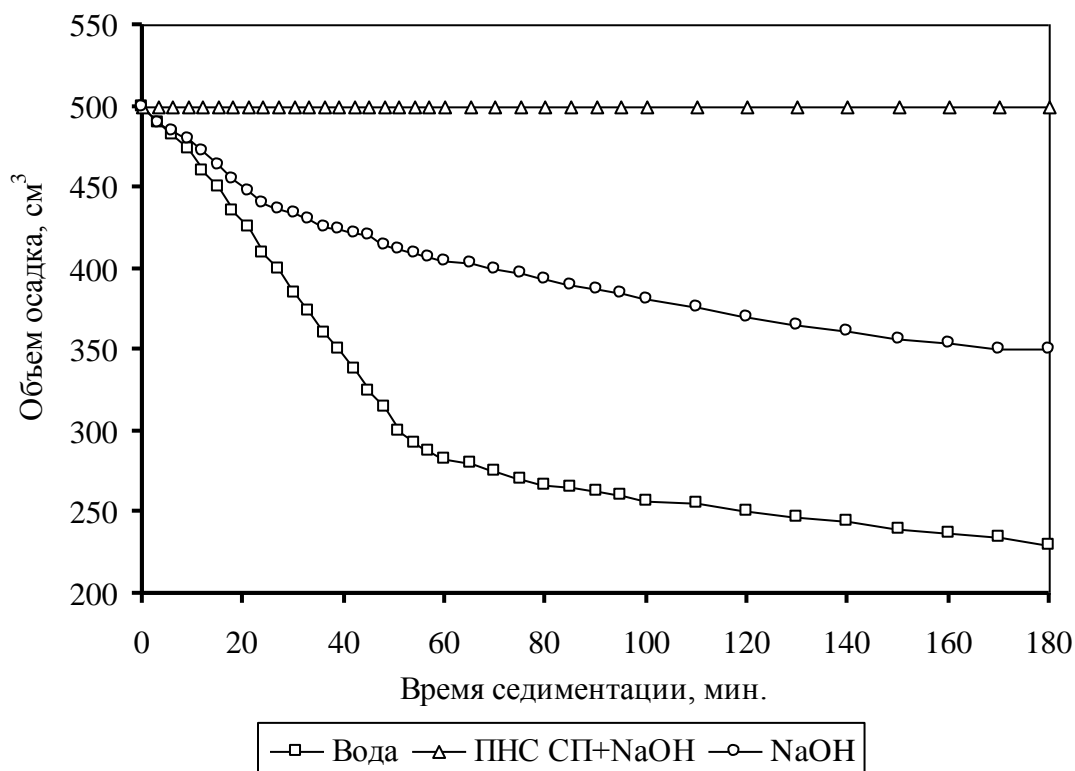


Рисунок 3.1 – Кинетика седиментации суспензии микрокремнезема, диспергированного в среде: а) вода водопроводная, б) раствор гидроксида натрия; в) раствор гидроксида натрия + ПНС-суперпластификатор

Полученная суспензия подобно коллоидным системам обладает большой удельной поверхностью и вследствие этого является термодинамически неустойчивой, способной к коагуляции. При диспергировании микрокремнезема в среде растворов гидроксида натрия и ПНС-суперпластификатора (N-200, Marei или С-3) образуется стабилизированная поверхностно-активным веществом коллоидная система, которая сохраняет седиментационную устойчивость более 10 сут. – объем осадка через 7 суток составляет 15-20 см³ (рисунок 3.2).

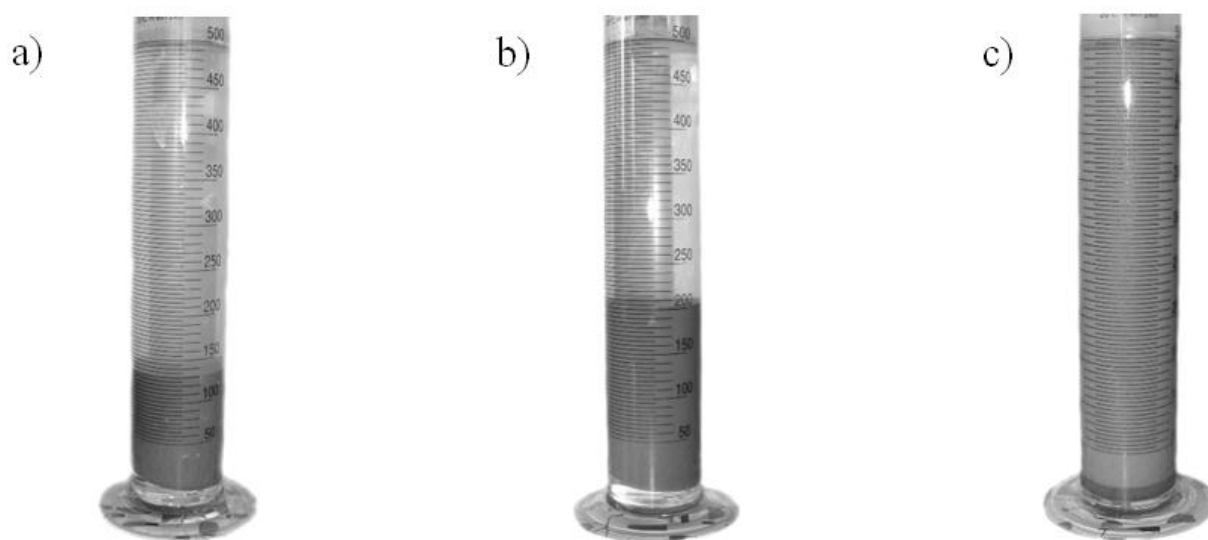


Рисунок 3.2 – Объем седиментационного осадка после оседания частиц суспензии микрокремнезема в течение 180 мин., диспергированного в среде: а) вода водопроводная, б) раствор гидроксида натрия; в) раствор гидроксида натрия + ПНС-суперпластификатор

В качестве исходных проб агрегированного микрокремнезема для диспергирования в бисерной мельнице в среде (NaOH + N200/C-3) использовали две навески массой по 140 г двух фракций: 0,14-0,315 и 1,25-2,5 мм.

После формирования в цилиндре незначительного объема седиментационного осадка (10 суток выдержки) отделившуюся жидкость в виде коллоидного раствора кремнезема осторожно декантировали в другую пробирку. Далее определяли массовую концентрацию микрокремнезема в отделившемся осадке. Гранулометрический состав образовавшегося осадка исследовали с помощью седиментационного анализа, который основан на зависимости размеров частиц от скорости их оседания. В работе использован метод непрерывного взвешивания седиментационного осадка с применением торсионных весов [172].

По полученным экспериментальным данным построена кривая седиментации – зависимость веса седиментационного осадка P от времени оседания τ . Полученная седиментационная кривая обработана графическим способом – построением касательных в точках кривой, соответствующих разным значениям времени

оседания. В результате получены данные для построения интегральной и дифференциальной гистограмм и кривых распределения частиц по размерам. Массовое содержание каждой фракции частиц на дифференциальных кривых (рисунок 3.3) рассчитано, исходя из соответствующих площадей прямоугольников: $(Q/\Delta r) \cdot \Delta r$ (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Результаты седиментационного анализа суспензии микрокремнезема

$\Delta r_i \cdot 10^{-6}, \text{ м}$	Массовое содержание частиц, $\frac{Q}{\Delta r} \cdot \Delta r, \%$	
	исходная фракция микрокремнезема, мм	
	0,14-0,315	1,25-2,5
0,50-1,30	9,60	7,23
1,30-2,70	21,89	17,88
2,70-3,20	8,96	9,03
3,20-4,30	24,34	25,52
4,30-5,30	18,05	19,72
5,30-6,80	11,24	13,64
6,80-9,00	4,72	6,90

Установлено, что согласно кривым распределения частиц по размерам дисперсность частиц полученного модификатора находится в диапазоне преимущественно от 6,0 до 0,5 мкм (положение максимума в пределах 3,0-4,5 мкм). Существенного влияния на гранулометрический состав суспензии исходная крупность частиц агрегированного микрокремнезема не оказывает, хотя для исходной фракции 0,14-0,315 мм отмечено меньшее содержание частиц в диапазоне 9-5 мкм и соответственно большее содержание частиц в диапазоне 3-0,5 мкм. Следует также отметить, что данное распределение частиц по размерам характеризует лишь отделившийся от суспензии осадок. Большая часть полученного модификатора представлена частицами коллоидных размеров, находящихся в стабилизированном ПАВ (суперпластификатором) растворе.

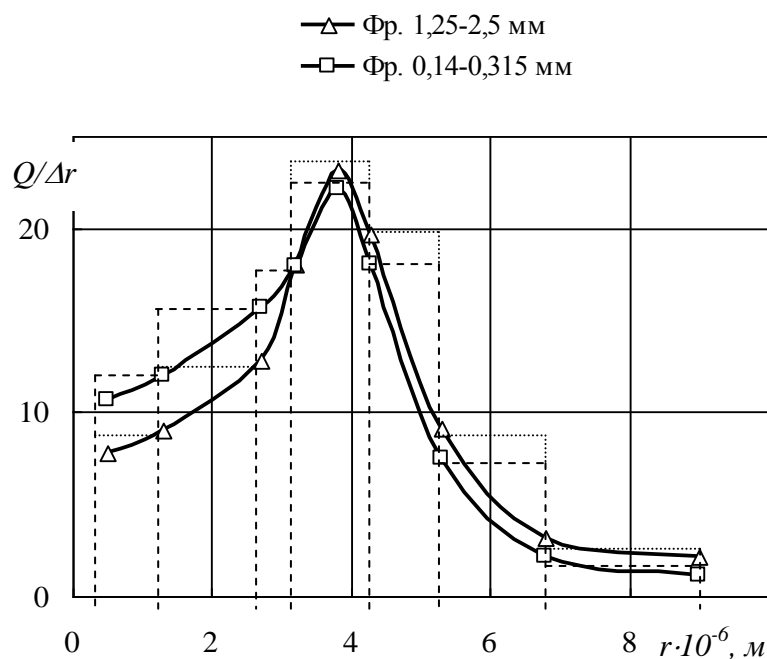


Рисунок 3.3 – Дифференциальные кривые распределения частиц дисперсной фазы в системе "агрегированный микрокремнезем – раствор гидроксида натрия + полиметиленафталинсульфонат

Таким образом, диспергирование агрегированного микрокремнезема в растворах ПНС+NaOH обеспечивает более тонкую его гранулометрию, с наличием частичек коллоидного размера, которые могут выполнять функцию центров осаждения гидросиликатного геля.

По данным СЭМ с энергодисперсионной спектроскопией установлено, что в микроструктуре цементного камня, полученного в результате твердения (возраст 28 сут.) цементной пасты с добавкой микрокремнезема, диспергированного в обычной воде, присутствуют крупные шарообразные включения размером до 500 мкм (рисунок 3.4, а). Эти включения по данным ЭДС идентифицированы как частицы исходного микрокремнезема. С другой стороны, в цементном камне с добавкой полифункционального модификатора такие включения отсутствуют (рисунок 3.4, б).

Состав цементных паст следующий:

ЦП 1 – ПЦ (240 г) + [МК (40 г) + В (45 мл) + СП N-200 (45 мл)], В/В=0,39;

ЦП 2 – ПЦ (240 г) + [МК (40 г) + NaOH (5,6 г) + В (45 мл) + СП N-200 (45 мл)],
В/В=0,39.

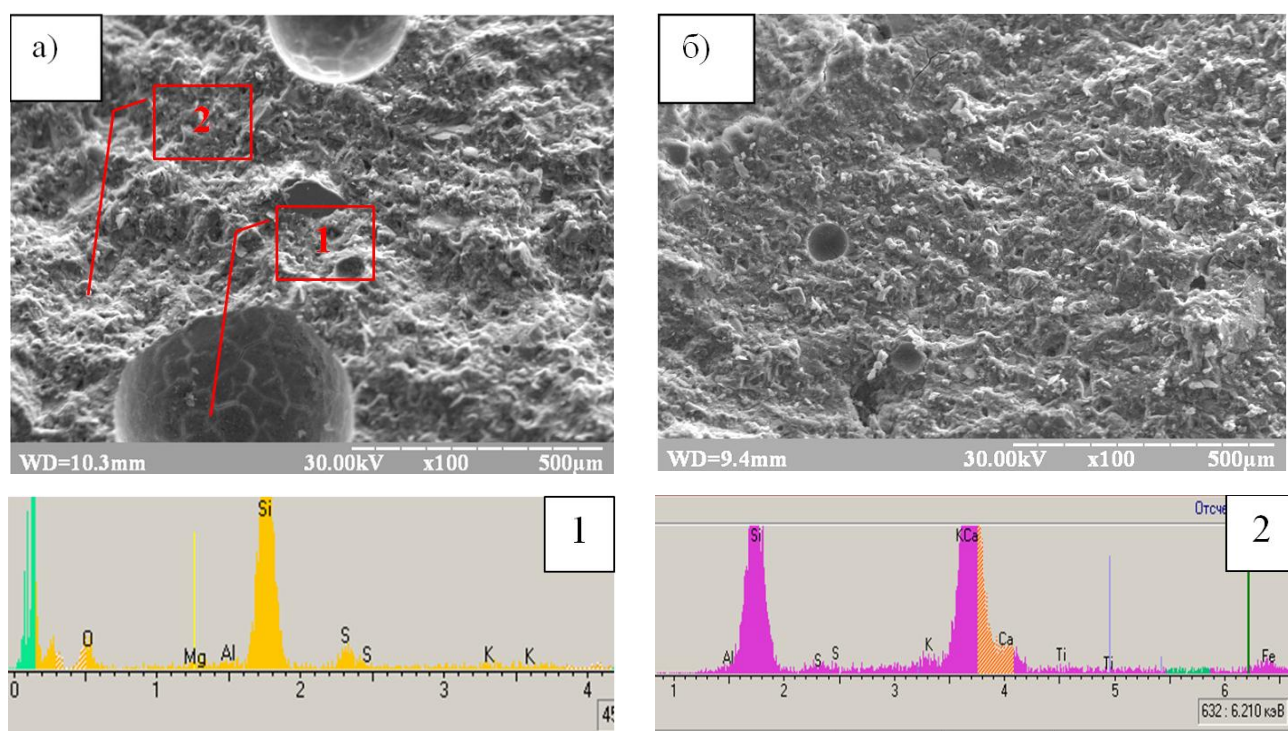


Рисунок 3.4 – СЭМ образцов цементного камня с ЭДС:

- а) микрокремнезем диспергирован в обычной воде;
- б) микрокремнезем диспергирован в среде ПНС+NaOH

Результаты рентгенофазового анализа образцов цементного камня (возраст 90 суток), свидетельствуют о достаточно высокой степени гидратации портланд-цемента, на что указывает сравнительно низкая интенсивность дифракционных отражений минерала алита. Несмотря на относительно большой срок твердения образцов и высокую пуццолановую активность минеральной добавки, в структуре цементного камня присутствует значительное количество минерала портландита. При этом интенсивность наиболее характерных дифракционных отражений минерала ($d=0,491$; $0,311$; $0,263$; $0,193$ и $0,179$ нм) в структуре цементного камня с полифункциональным модификатором значительно снижается в сравнении с контрольным составом.

Более высокая дисперсность микрокремнезема обеспечивает формирование гидросиликатов кальция различной основности, на что указывает более высокая интенсивность дифракционных отражений тоберморитоподобных гидросиликатов кальция с отношением Ca/Si , меньшим 1,5 ($d=0,304$; $0,280$; $0,182$ нм), и с отношением Ca/Si от 1,5 до 2 ($d=0,980$; $0,285$ нм).

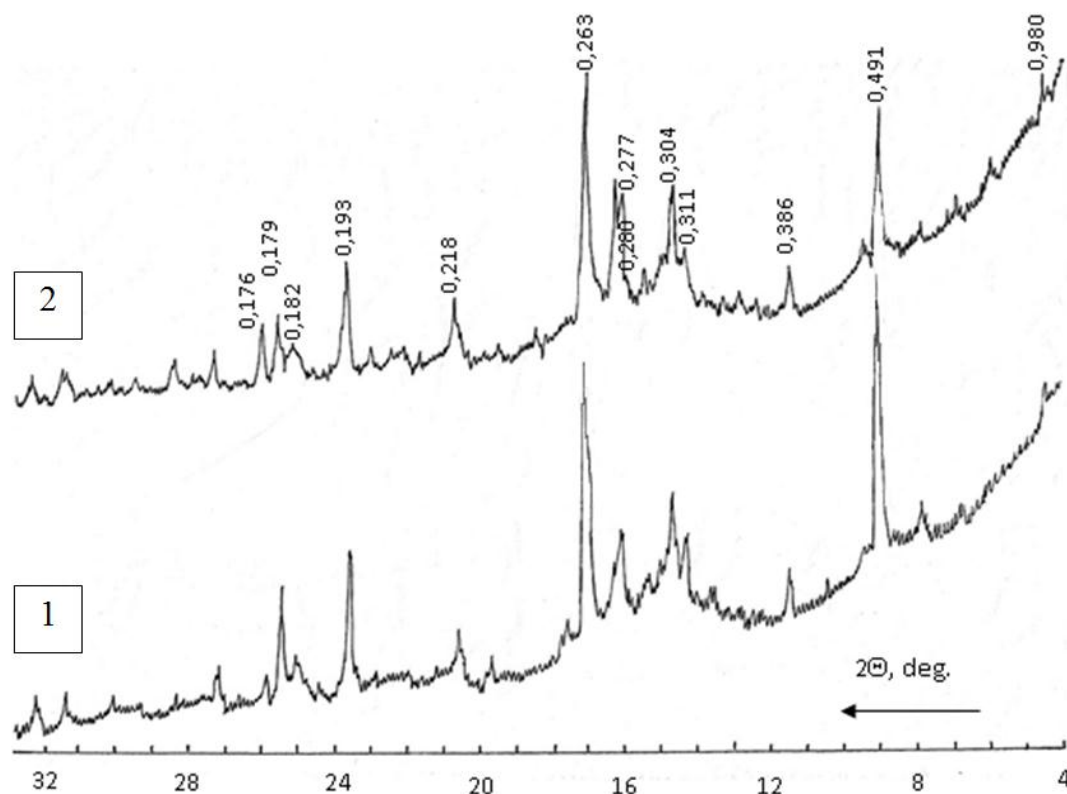


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы образцов цементного камня:

- 1) микрокремнезем диспергирован в обычной воде;
- 2) микрокремнезем диспергирован в среде ПНС+NaOH

3.2. Реологические свойства цементных паст с полифункциональным модификатором

Реологические свойства цементных паст с различным содержанием органо-минеральных добавок (таблица 3.2): предел текучести τ_0 (Па) и пластическую вязкость μ (Па·с), исследовали с использованием ротационного вискозиметра

RHEOTEST® RN 4.1. Обработка результатов выполнена по реологической модели Бингама:

$$\tau = \tau_0 + \mu\gamma, \quad (3.1)$$

где τ – напряжение сдвига (Па), γ – градиент скорости сдвига (с^{-1}).

Таблица 3.2 – Состав и свойства цементных паст с полифункциональным модификатором

Смесь	Содержание компонентов, г					В/В	τ_0 , Па	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут.		
	ПЦ	ДГШ	МК	С-3	NaOH					
								3	7	28
ЦП 1	100	-	-	-	-	0,26	58,7	18,5	27,4	52,4
ЦП 2	100	-	-	1,2	-	0,21	56,5	26,8	39,8	67,3
ЦП 3	-	100	-	-	1,5	0,27	56,9	2,3	6,7	14,4
ЦП 4	65	35	-	-	1,5	0,26	57,0	16,4	23,6	43,3
ЦП 5	65	35	-	1,2	1,5	0,23	57,1	19,5	32,1	55,7
ЦП 6	65	35	7,5	1,2	1,5	0,265	57,4	22,3	43,5	61,2

Установлено, что максимальное значение структурной вязкости при минимальном градиенте скорости сдвига 30 с^{-1} имеет контрольный состав (ЦП 1) с водовязущим отношением В/В=0,26, соответствующим значению нормальной густоты (рисунок 3.6). При добавлении ПНС-суперпластификатора водопотребность цементного теста (ЦП 2) уменьшается до В/В=0,21. В этом случае величина структурной вязкости уменьшается почти в два раза, а равновесная пластическая вязкость при скорости сдвига $240\text{-}270 \text{ с}^{-1}$ наименьшая среди всех исследованных составов цементных паст. Наибольшую водопотребность имеет доменный гранулированный шлак при смешивании с водопроводной водой – В/В=0,285. В то же время, добавка гидроксида натрия оказывает слабый пластифицирующий эффект, уменьшая водопотребность пасты шлака (ЦП 3) до В/В=0,27. Соотношение "структурная вязкость / пластическая вязкость" в пределах скорости сдвига $30\text{-}270 \text{ с}^{-1}$ составляет 5,7, а для цементных паст составов ЦП 1 и ЦП 2 – 12,9 и 10,7, соответственно.

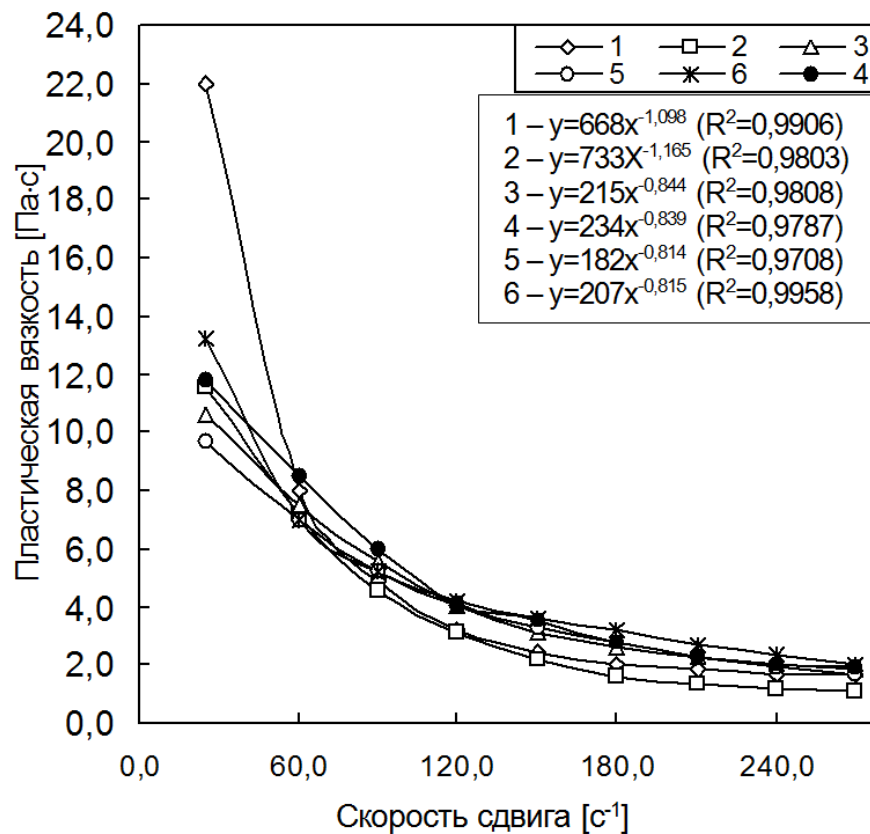


Рисунок 3.6 – Зависимость пластической вязкости цементных паст от скорости сдвига

Частичная замена портландцемента доменным гранулированным шлаком в количестве 35% незначительно увеличивает водопотребность и пластическую вязкость цементного теста (ЦП 4). В то же время отмечен положительный эффект комплексной добавкой в виде СП+гидроксид натрия (ЦП 5). С другой стороны, сравнительно небольшое содержание микрокремнезема повышает как водопотребность, так и пластическую вязкость цементного теста (ЦП 6). Данный эффект должен иметь положительное влияние на показатель стойкости СУБ к расслоению. Следует также отметить, что не установлено существенного влияния полифункционального модификатора на показатели предельного напряжения сдвига цементного теста. Гидроксид натрия в составе цементной пасты, в которой часть цемента заменена шлаком (35%), обеспечивает повышение ранней прочности цементного камня, в то время как полифункциональный модификатор повышает как раннюю, так и марочную прочность.

3.3. Влияние полифункционального модификатора на сохраняемость подвижности цементных паст с минеральными добавками

Эффективность суперпластификаторов проявляется в их способности сохранять реологические свойства бетонных смесей в течение времени, необходимого для формирования изделий, а также в минимизации замедляющего эффекта на процессы схватывания и твердения бетонных смесей и бетонов. Известно, что суперпластификаторы в виде анионных полиэлектролитов на основе продуктов конденсации нафталин(меламин)сульфокислоты с формальдегидом не обеспечивают требуемый уровень текучести бетонных смесей в течение длительного времени. Быстрая потеря подвижности в основном связана с повышением ионной силы раствора цементной пасты в процессе гидратации, что приводит к рефлуккуляции частиц вследствие ван-дер-ваальсового взаимодействия, а также с низким вкладом эффекта стерического отталкивания [85, 105].

В первом разделе отмечено, что установлена обратная зависимость между количеством адсорбированного СНФ-суперпластификатора и областью значений осадки конуса бетонных смесей, которая с увеличением адсорбированного суперпластификатора снижается, а потери подвижности – повышаются. Быстрая адсорбция молекул полиэлектролита положительно заряженными минералами портландцементного клинкера и продуктами гидратации приводит к тому, что в жидкой фазе бетонной смеси остается недостаточно суперпластификатора для поддержания подвижности на заданном уровне [106].

По этой причине на первом этапе исследования сохраняемости подвижности цементных паст выполнено определение величины адсорбции суперпластификаторов различными мономинералами клинкера портландцемента и минеральными добавками. Используются следующие материалы:

- мономинералы портландцементного клинкера (Подольский экспериментальный завод НИИцемент); химический состав приведен в таблице 3.3;
- портландцемент (ПЦ) Балаклевского комбината СЕМ I-42,5 N (активность 525 кгс/см²);

- суперпластификаторы: модифицированные поликарбоксилатные эфиры – Melflux 1641 F и Melflux 2641 F; разжижитель С-3 (ТУ 2481-001-51831493-00).

Таблица 3.3 – Химический состав минералов портландцементного клинкера

Минерал	Содержание оксидов, %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	CaO _{своб.}	п.п.п.
C ₃ S	26,20	0,08	0,02	73,40	0,15	0,14
β-C ₂ S	34,00	0,68	следы	64,42	0,21	0,26
C ₃ A	0,50	37,10	следы	62,55	0,14	0,24
C ₄ AF	0,70	21,17	32,80	45,67	нет	0,18

Согласно техническому описанию, представленному корпорацией BASF Construction Polymers [173], суперпластификаторы на основе модифицированных поликарбоксилатных эфиров Melflux 1641 F и Melflux 2641 F являются добавками с высоким водоредуцирующим эффектом (High Range Water Reducer). При этом добавка Melflux 2641 F в отличие от Melflux 1641 F практически не оказывает влияния на сроки схватывания цементных паст и обеспечивает высокую раннюю прочность цементного камня (рисунок 3.7).

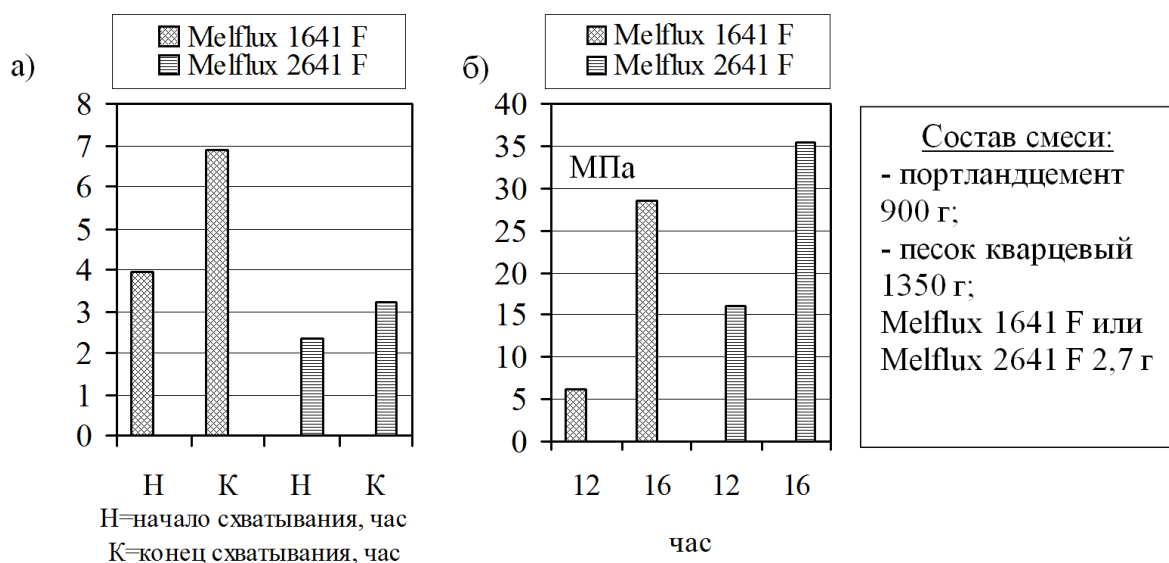


Рисунок 3.7 – Сроки схватывания растворной смеси (а) и прочность при сжатии раствора (б) с добавкой поликарбоксилатного суперпластификатора Melflux [173]

Максимальная величина адсорбции (время контакта порошка с раствором адсорбата 10 минут) на всех мономинералах портландцементного клинкера отмечена для суперпластификатора С-3 (рисунок 3.8). При этом адсорбция СП С-3 (полиметиленафталинсульфонат) на положительно заряженных трехкальциевом алюминате и четырехкальциевом алюмоферрите и продуктах их гидратации значительно выше, чем на силикатах кальция, имеющих отрицательный заряд поверхности: $\Gamma(\text{C}_3\text{A}/\text{C}_3\text{S})=3,3$; $\Gamma(\text{C}_3\text{A}/\beta\text{-C}_2\text{S})=5,4$; $\Gamma(\text{C}_4\text{AF}/\text{C}_3\text{S})=2,3$; $\Gamma(\text{C}_4\text{AF}/\beta\text{-C}_2\text{S})=3,7$. Согласно [84] полиэлектролиты способны адсорбироваться как на противоположно заряженных адсорбентах, так и на адсорбентах, несущих одинаковый с полимером заряд. Однако адсорбции анионоактивных полиэлектролитов на отрицательно заряженной частице препятствует отрицательный электрический потенциал.

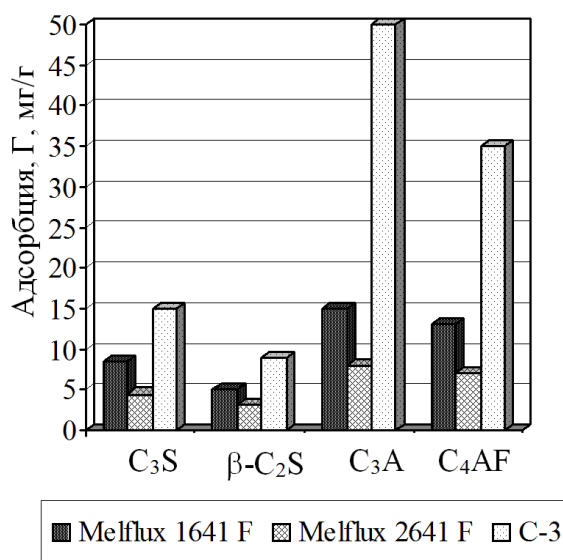


Рисунок 3.8 – Адсорбция добавок суперпластификаторов на минералах портландцементного клинкера

Отличия в адсорбции поликарбоксилатных эфиров на различных клинкерных мономинералах не столь существенны. Это может быть связано с более слабым специфическим кулоновским взаимодействием с активными центрами поверхности в связи с меньшей удельной плотностью зарядов на основной полимерной цепи $((430-1340) \cdot 10^{-6} \text{ Экв./г.})$ в сравнении с полиметиленафталинсульфонатом $((3780-4110) \cdot 10^{-6} \text{ Экв./г.})$ [174]. При этом адсорбция СП Melflux 1641 F на

всех мономинералах примерно на 85% выше в сравнении с Melflux 2641 F. С этим, вероятно, связана и более высокая начальная подвижность портландцементной пасты с добавкой СП Melflux 1641 F (рисунок 3.9), так как стерический механизм стабилизации цементной пасты предполагает обязательную адсорбцию полимера на частицах цемента и продуктах его гидратации [46].

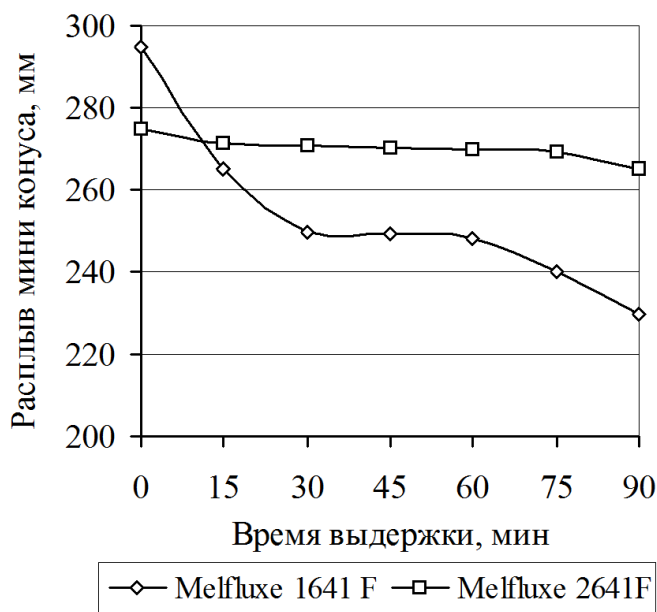


Рисунок 3.9 – Зависимость подвижности цементных паст от времени выдержки

После выдержки цементных паст в течение 90 минут (при соблюдении условий, исключающих испарение воды) показатели подвижности относительно исходных снизились на 22 и 5% соответственно для составов цементных паст с добавкой Melflux 1641 F и Melflux 2641 F. Максимальная скорость потери подвижности цементной пасты с добавкой Melflux 1641 F наблюдается в течение первых 30 минут. К этому времени адсорбция добавок на мономинералах клинкера практически стабилизируется (рисунок 3.10). При этом величина адсорбции добавки Melflux 1641 F в сравнении с Melflux 2641 F выше на 61 и 33% соответственно на минералах C_3A и C_3S .

Установлено также, что цементный камень с добавкой Melflux 2641 F характеризуется более высокими прочностными показателями: предел прочности при сжатии выше в сравнении с составом № 1 (добавка Melflux 1641 F) как в ран-

ние (на 22%), так и поздние сроки твердения (5,3%), что согласуется с техническими характеристиками, приведенными в [173].

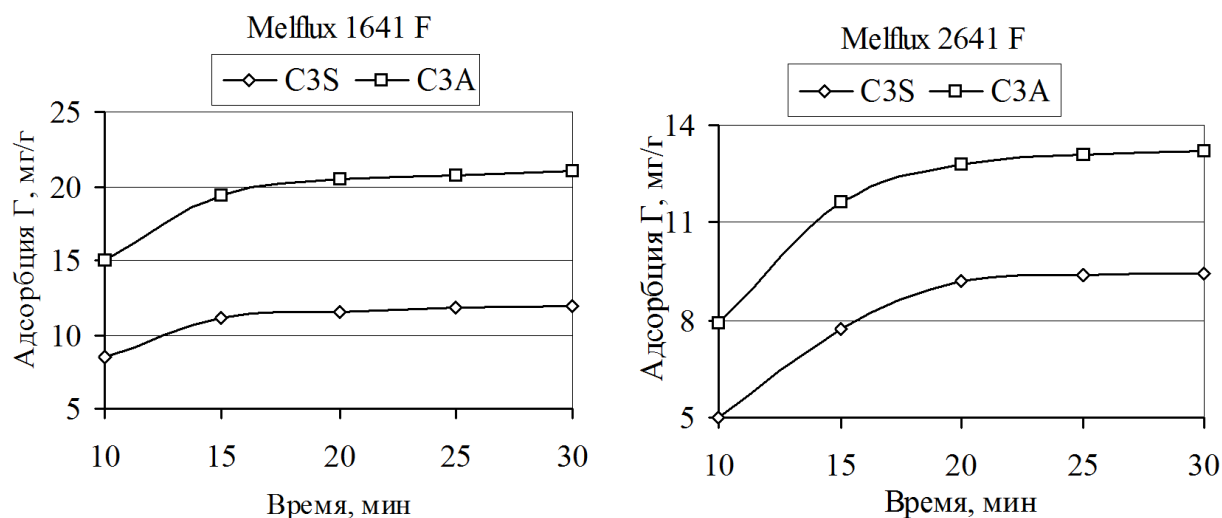


Рисунок 3.10 – Кинетика адсорбции суперпластификаторов Melflux 1641 F и Melflux 2641 F мономинералами портландцементного клинкера

Проведенные эксперименты показывают, что различные технологические задачи – обеспечение высокой начальной подвижности или ее длительная сохранность, могут быть обеспечены применением суперпластификаторов на основе модифицированных поликарбоксилатных эфиров с различной молекулярной архитектурой. Сложнее в случае применения суперпластификаторов на основе полиметиленнафталинсульфонатов, которые интенсивно адсорбируются минералами клинкера и продуктами гидратации, что приводит к быстрой потере подвижности. Эта проблема особенно актуальна для самоуплотняющихся бетонных смесей. Одним из способов снижения адсорбции суперпластификаторов на основе полиметиленнафталинсульфонатов может быть их совместное применение с добавкой сульфата натрия Na_2SO_4 [106], а также частичная замена портландцемента минеральными добавками.

Адсорбцию суперпластификатора С-3 поверхностью частиц портландцемента и минеральных добавок оценивали по изменению количества суперпластификатора в жидкой фазе до и после взаимодействия с твердой фазой (спектрофо-

тометр СФ-26, длина волны 315 нм) [107]. Цементно-водные суспензии были приготовлены при В/Ц=2,5 и содержании добавки С-3 в количестве 0,5% от массы дисперсного порошка (портландцемент / портландцемент + минеральная добавка) в пересчете на сухое вещество по следующей схеме:

а) к раствору С-3 (100 мл) при перемешивании добавляли 40 г портландцемента;

б) к раствору С-3 (100 мл) при перемешивании добавляли 30 г портландцемента и 10 г минеральной добавки (зола-унос или молотый шлак ТЭС);

в) к раствору С-3 (100 мл) и сульфата натрия (0,2 г/100 мл) при перемешивании добавляли 40 г портландцемента;

г) к раствору С-3 (100 мл) и сульфата натрия (0,2 г/100 мл) при перемешивании добавляли 30 г портландцемента и 10 г минеральной добавки (зола-унос или молотый шлак ТЭС).

Во всех случаях время взаимодействия суперпластификатора с дисперсным порошком составляло 10 мин.

Установлено, что частичная замена портландцемента минеральной добавкой приводит к снижению величины адсорбции (рисунок 3.11). Это связано с тем, что частицы золы-уноса и молотого шлака ТЭС имеют отрицательный интегральный поверхностный заряд [104] – идентичный знаку функциональных групп суперпластификатора. Вследствие кулоновского отталкивания между активными центрами поверхности твердой фазы и функциональными группами СП его адсорбция частицами минеральных добавок значительно уменьшается в сравнении с положительно заряженными высокодисперсными продуктами гидратации трехкальциевого алюмината. Молотый шлак ТЭС в большей мере снижает величину адсорбции в сравнении с золой-уносом, что, вероятно, связано с более высоким содержанием в последней несгоревших угольных частиц, которые имеют развитую внутреннюю поверхность и способны адсорбировать значительное количество жидкой фазы [87].

Значительное снижение величины адсорбции наблюдается в случае, когда в жидкую фазу цементной суспензии предварительно введена добавка сульфата

натрия. В этом случае анионы SO_4^{2-} конкурентно с молекулами СП адсорбируются положительно заряженными алюминатными и гидроалюминатными фазами цемента. В результате в жидкой фазе остается большее количество неадсорбированной добавки С-3 для обеспечения более длительной сохраняемости подвижности цементной пасты.

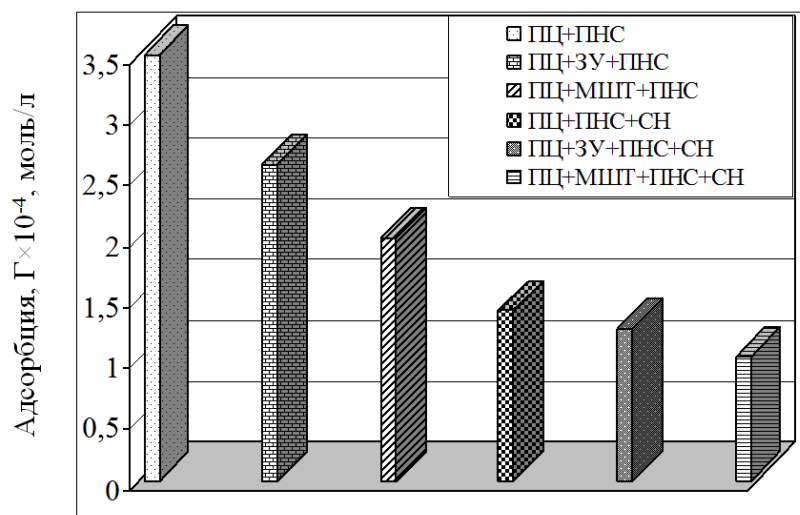


Рисунок 3.11 – Адсорбция суперпластификатора С-3 поверхностью частиц портландцемента и минеральных добавок

Подвижность цементной пасты определяли по расплыву конуса на встряхивающем столике. Образцы цементной пасты были приготовлены следующего состава:

1 – портландцемент + зола-унос / молотый шлак (25% от массы цемента); В/В=0,25 – контрольный состав;

2 – портландцемент + зола-унос / молотый шлак (25% от массы цемента) + С-3 (0,5%); В/В=0,25;

3 – портландцемент + зола-унос / молотый шлак (25% от массы цемента) + С-3 (0,5%) + Na_2SO_4 (0,5%); В/В=0,25.

Как следует из данных, представленных на рисунке 3.12 а, начальная подвижность цементной пасты с добавкой золы-уноса составляет 190 мм. Через 15

минут выдерживания подвижность пасты уменьшается до величины 165 мм и в течение последующих 75 мин. остается практически неизменной. Цементная паста с суперпластификатором С-3 имеет начальную подвижность 310 мм. Однако, уже через 15 мин. выдерживания наблюдается загустевание смеси – подвижность через 30 мин. снижается до 120 мм – в 2,5 раза. Вероятно, это связано с интенсивной адсорбцией суперпластификатора высокодисперсными продуктами гидратации трехкальциевого алюмината. В то же время, цементная паста, содержащая в своем составе сульфат натрия, имеет менее выраженный характер потерь подвижности. Как отмечено выше, это связано с конкурентной адсорбцией анионов сульфата натрия и сульфогрупп полиметиленафталинсульфоната, в результате чего снижается адсорбция суперпластификатора, что обеспечивает более стабильную подвижность цементной пасты в процессе ее выдерживания после приготовления.

Скорость потерь подвижности цементной пасты с добавкой молотого шлака ТЭС взамен золы-уноса менее выражена, что связано с меньшей адсорбционной способностью шлака в сравнении с золой (рисунок 3.12 б).

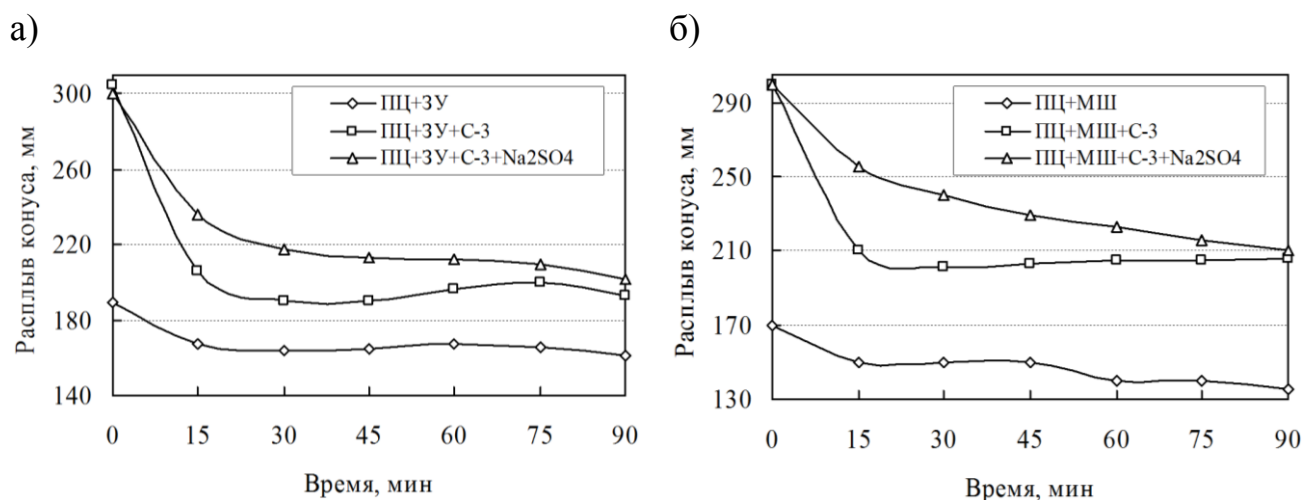


Рисунок 3.12 – Изменение подвижности цементной пасты с добавкой золы-уноса (а) / молотого шлака ТЭС (б) и химических модификаторов во времени

Таким образом, применение суперпластификатора на основе полиметиленафталинсульфоната совместно с сульфатом натрия может обеспечивать требования, предъявляемые к самоуплотняющимся бетонным смесям.

Исследовано влияние полифункционального модификатора, полученного измельчением агрегированного микрокремнезема в бисерной мельнице, на сохраняемость подвижности цементных паст во времени с минеральными добавками – доменным гранулированным шлаком (ДГШ) и молотой золошлаковой смесью ТЭС (ЗШС). В контрольных составах модификаторов (1 и 3) отсутствует щелочной активатор, в составах 2 и 4 присутствуют щелочные активаторы, соответственно: ДГШ – гидроксид натрия (ГН), ЗШС – сульфат натрия (СН) (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Составы и порядок приготовления цементных паст

№	Порядок приготовления цементной пасты	Расход компонентов, %							В/Т
		ПЦ	Минеральная добавка			С-3*	ГН	СН	
			ДГШ	ЗШС	МК				
1	[ПЦ+ДГШ+В]+[МК+С-3]	56	24	—	20	1	—	—	0,3
2	[ПЦ+ДГШ+В]+[МК+С-3+ГН]		24	—			1,5	—	
3	[ПЦ+ЗШС+В]+[МК+С-3]		—	24			—	—	
4	[ПЦ+ЗШС+В]+[МК+С-3+СН]		—	24			—	1,5	

*Примечание: расход добавок от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество (для гидроксида натрия в пересчете на Na_2O)

Установлено, что наличие в составе модификатора сульфата натрия обеспечивает меньшее снижение подвижности во времени цементной пасты, содержащей молотую ЗШС (состав 4) (12,7% в течение 90 минут выдержки), по сравнению с составом без сульфата натрия (состав 3) (рисунок 3.13). Это связано, как указано выше, с конкуренцией анионов SO_4^{2-} и сульфогрупп полиметиленафталинсульфоната за центры адсорбции поверхности портландцемента и минеральных добавок, в результате чего в жидкой фазе остается большее количество неадсорбированного суперпластификатора. В цементной пасте с добавкой доменного граншлака (состав 2) эффект гидроксида натрия на сохраняемость подвижности выражен в значительно меньшей мере (рисунок 3.14).

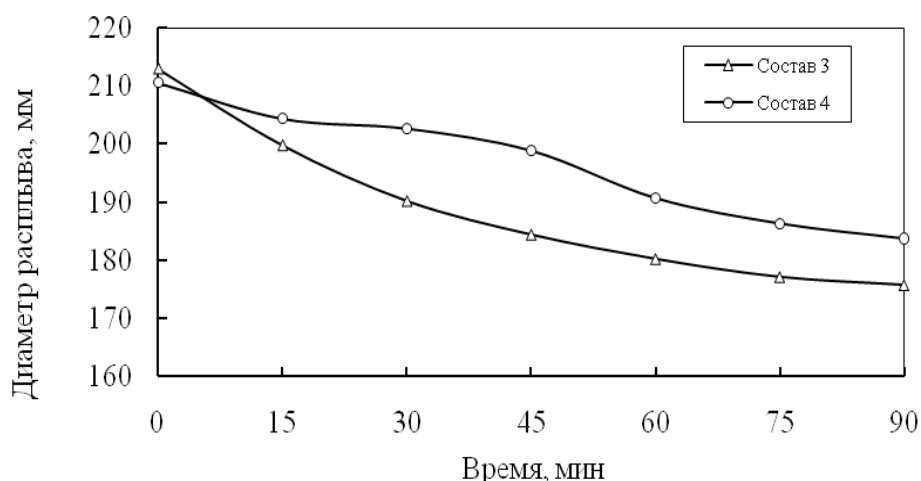


Рисунок 3.13 – Изменение подвижности во времени цементных паст с полифункциональным модификатором и добавкой золотшлаковой смеси ТЭС (составы 3, 4)

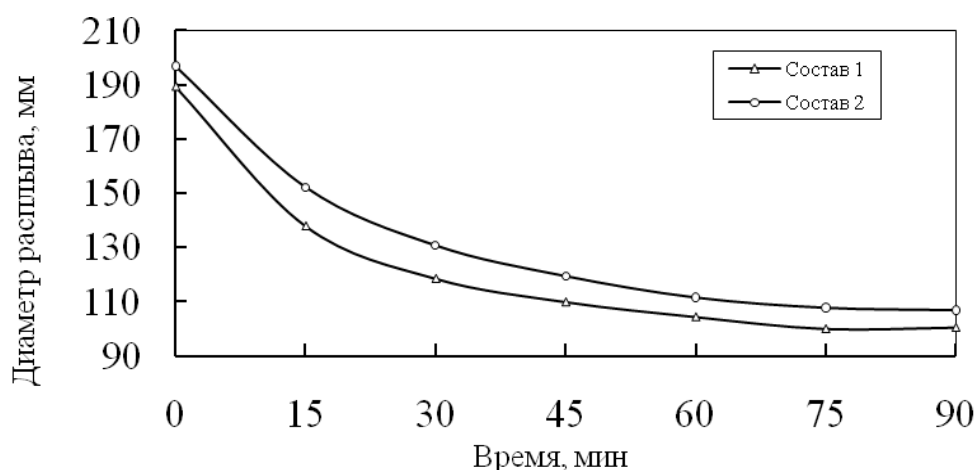


Рисунок 3.14 – Изменение подвижности во времени цементных паст с полифункциональным модификатором и добавкой доменного гранулированного шлака (составы 1, 2)

Вероятно, в результате щелочной активации доменного граншлака происходит интенсификация гидратации вяжущего с образованием большого количества новообразований с высокой удельной поверхностью и адсорбционной способностью по отношению к суперпластификатору. Кроме того, высокощелочная среда может оказывать отрицательное влияние на эффективность суперпластифи-

катора, хотя по данным испанских ученых (М. Palacios, F. Puertas [167]) среди суперпластификаторов различного вещественного состава только сульфированные нафталинформальдегидные конденсаты сохраняют свою структуру и свойства в цементно-шлаковых пастах, активированных добавкой едкого натра.

Выполнена оценка эффективности органоминерального модификатора, полученного диспергированием агрегированного микрокремнезема в среде суперпластификатора и различных щелочных активаторов твердения доменного гранулированного шлака и золошлаковой смеси ТЭС – гидроксида натрия (ГН), карбоната натрия (КН) и сульфата натрия (СН). Составы цементных паст (при В/В=0,27) с содержанием С-3 1,5% от массы вяжущего приведены в таблице 3.5. Цемент получен совместным помолом в лабораторной мельнице клинкера портландцемента и гипсового камня.

Таблица 3.5 – Состав вяжущих паст

№	Содержание компонентов, %							
	клинкер	гипс (SO ₃)	ДГШ	ЗШС	МК	КН	СН	ГН
1	92,5	7,5	—	—	—	—	—	—
2	27,5		65	—	—	—	—	—
3			—	65	—	—	—	—
4			32,5	—	32,5	—	—	—
5			—	32,5		—	—	—
6			32,5	—		1	—	—
7			—	32,5		1	—	—
8			32,5	—		—	1	—
9			—	32,5		—	1	—
10			32,5	—		—	—	1
11			—	32,5		—	—	—

Изменение подвижности цементных паст во времени приведены на рисунках 3.15-3.17. Как видно из графиков, начальное значение подвижности цементных паст, содержащих органоминеральный модификатор, несколько ниже, по сравнению с контрольными составами (№ 1-3). Однако после выдержки цемент-

ных паст в течение 90 минут после приготовления (при соблюдении условий, исключающих испарение воды), показатели подвижности контрольных образцов существенно изменились (в пределах 23-46%). Наибольшие потери подвижности зафиксированы для составов № 6 и 7, содержащих в качестве щелочного активатора твердения Na_2CO_3 (58 и 56% соответственно), наименьшие – для составов № 9 (8%) и № 10 (14%), содержащих сульфат натрия и гидроксид натрия, соответственно.

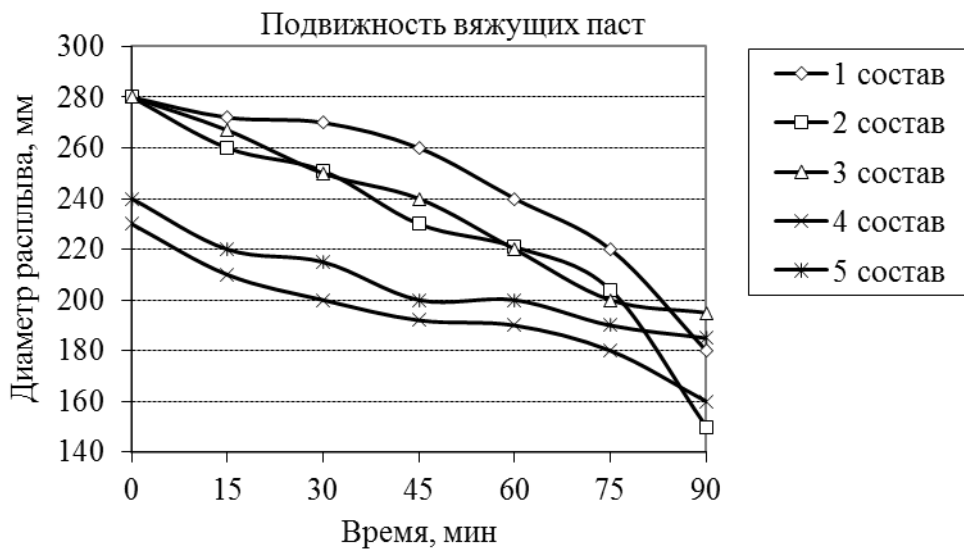


Рисунок 3.15 – Изменение подвижности вяжущих паст в процессе выдержки после приготовления (составы №№1-5)

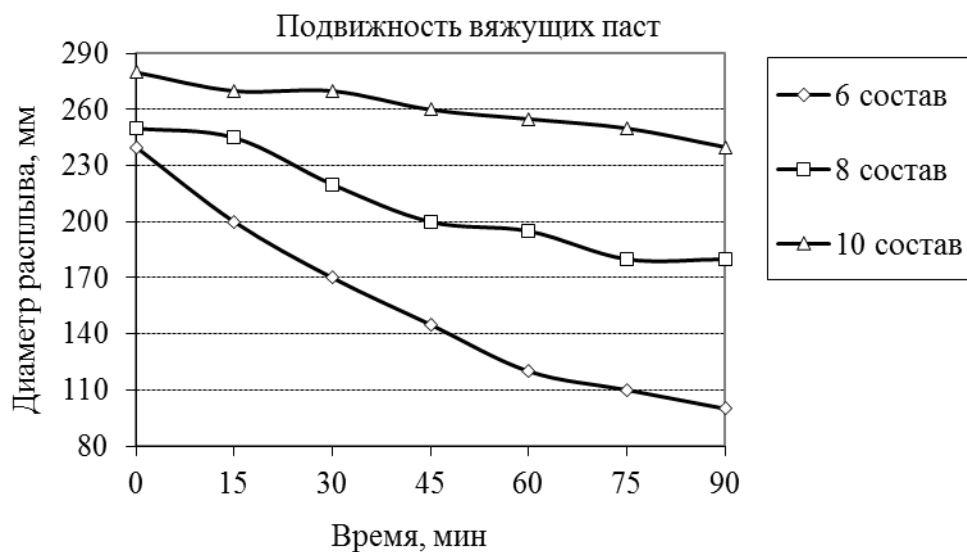


Рисунок 3.16 – Изменение подвижности вяжущих паст в процессе выдержки после приготовления (составы №№ 6, 8, 10)

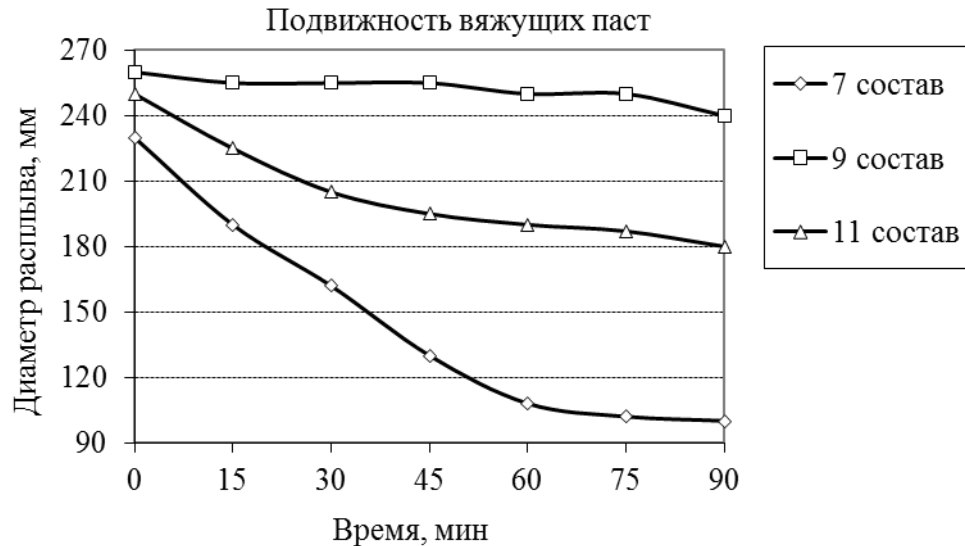


Рисунок 3.17 – Изменение подвижности вяжущих паст в процессе выдержки после приготовления (составы №№ 7, 9, 11)

Отмечено, что наилучшей сохранностью подвижности во времени обладают цементные пасты, в которых в качестве щелочного активатора твердения доменного гранулированного шлака использован гидроксид натрия (состав 10), золошлаковой смеси ТЭС – сульфат натрия (состав 9).

3.4. Влияние органоминерального модификатора на твердение цементных паст с минеральными добавками

Кинетика структурообразования цементных паст с органоминеральным модификатором и минеральными добавками (таблица 3.4) исследована с помощью конического пластометра МГУ (рисунки 3.18, 3.19). Для цементной пасты с частичной заменой портландцемента доменным граншлаком отмечено сильное влияние щелочного активатора в виде гидроксида натрия на рост пластической прочности (состав № 2). По истечении 130 минут твердения цементных паст пластическая прочность цементной пасты со щелочным активатором превышает значение для контрольного состава № 1 на 70% (рисунок 3.18).

Для цементной пасты с частичной заменой портландцемента молотой золошлаковой смесью интенсифицирующее влияние щелочного активатора в виде

сульфата натрия начинает проявляться лишь по истечении 90 минут твердения (рисунок 3.19). До этого времени цементная паста без щелочного активатора твердения (состав № 3) имеет более высокие показатели пластической прочности. Эти данные согласуются с результатами исследования сохраняемости подвижности цементной пасты (рисунок 3.13), где показано положительное влияние сульфата натрия на поддержание начального уровня подвижности в течение 90 минут после приготовления пасты.

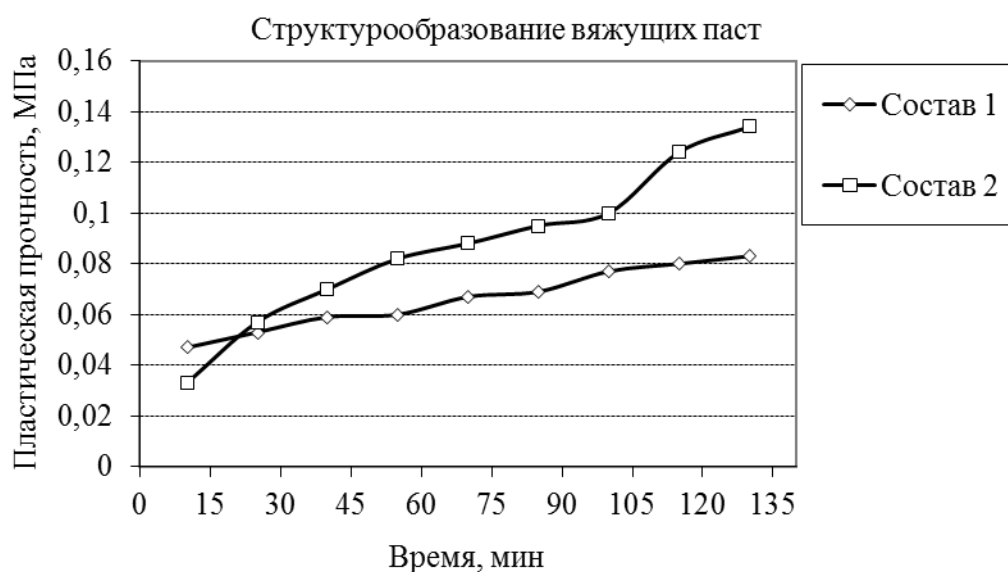


Рисунок 3.18 – Пластическая прочность цементной пасты с органоминеральным модификатором и добавкой доменного гранулированного шлака

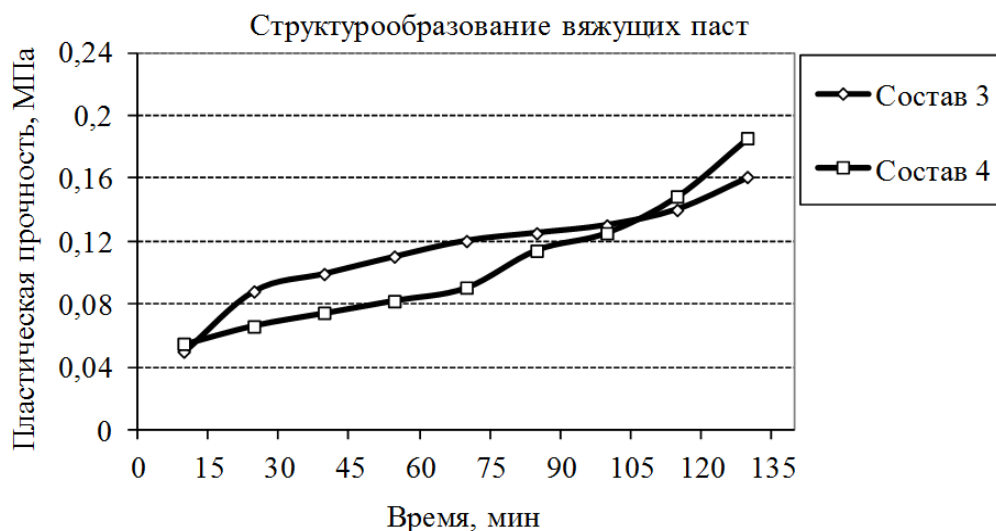


Рисунок 3.19 – Пластическая прочность цементной пасты с органоминеральным модификатором и добавкой золошлаковой смеси

Результаты исследования кинетики твердения цементных паст составов №№ 1-4 в возрасте 3-7-14-28 суток нормального твердения свидетельствует о положительном влиянии полифункционального модификатора на показатель предела прочности при сжатии цементного камня как в ранние, так и поздние сроки твердения (рисунок 3.20, таблица 3.6).

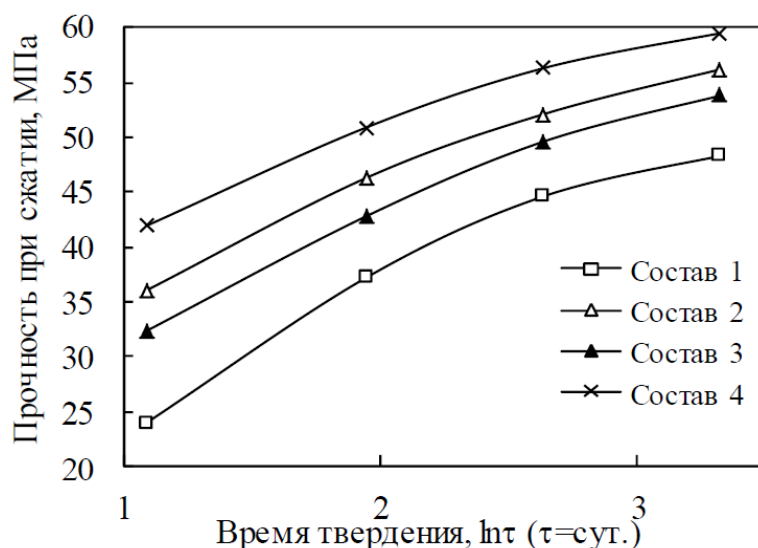


Рисунок 3.20 – Кинетика роста прочности цементных паст

Таблица 3.6 – Физико-механические свойства цементных паст

№ п/п	Название показателя	Ед. изм	Значения показателя для состава, №№			
			1	2	3	4
1	Средняя плотность	кг/м ³	2224	2245	2236	2255
2	Водопоглощение по массе	%	7,75	6,8	7,12	6,05
3	Прочность при сжатии в возрасте – 3 суток	МПа	23,9	36,0	32,3	41,9
4	Прочность при сжатии в возрасте – 7 суток	МПа	37,2	46,2	42,8	50,9
5	Прочность при сжатии в возрасте – 14 суток	МПа	44,6	52,1	49,6	56,3
6	Прочность при сжатии в возрасте – 28 суток	МПа	48,3	56,2	53,8	59,5

Для цементных паст с частичной заменой портландцемента доменным гранулированным шлаком, активированных гидроксидом натрия (состав 2), относи-

тельный прирост прочности в сравнении с контрольным составом 1 составляет: 3 сут. – 50%; 7 сут. – 22%; 14 сут. – 18%; 28 сут. – 15%. Для цементных паст с частичной заменой портландцемента золошлаковой смесью, активированных сульфатом натрия (состав 4), относительный прирост прочности в сравнении с контрольным составом 3 составляет: 3 сут. – 31%; 7 сут. – 16%; 14 сут. – 17%; 28 сут. – 11%. Более высокие значения прочности цементного камня с ЗШС в сравнении с ДГШ связаны с высокой пуццолановой активностью молотого шлака ТЭС, представленного алюмосиликатным стеклом.

Состав продуктов гидратации цементных паст по данным рентгенографического анализа представлен на рисунке 3.21 и в таблице 3.7.

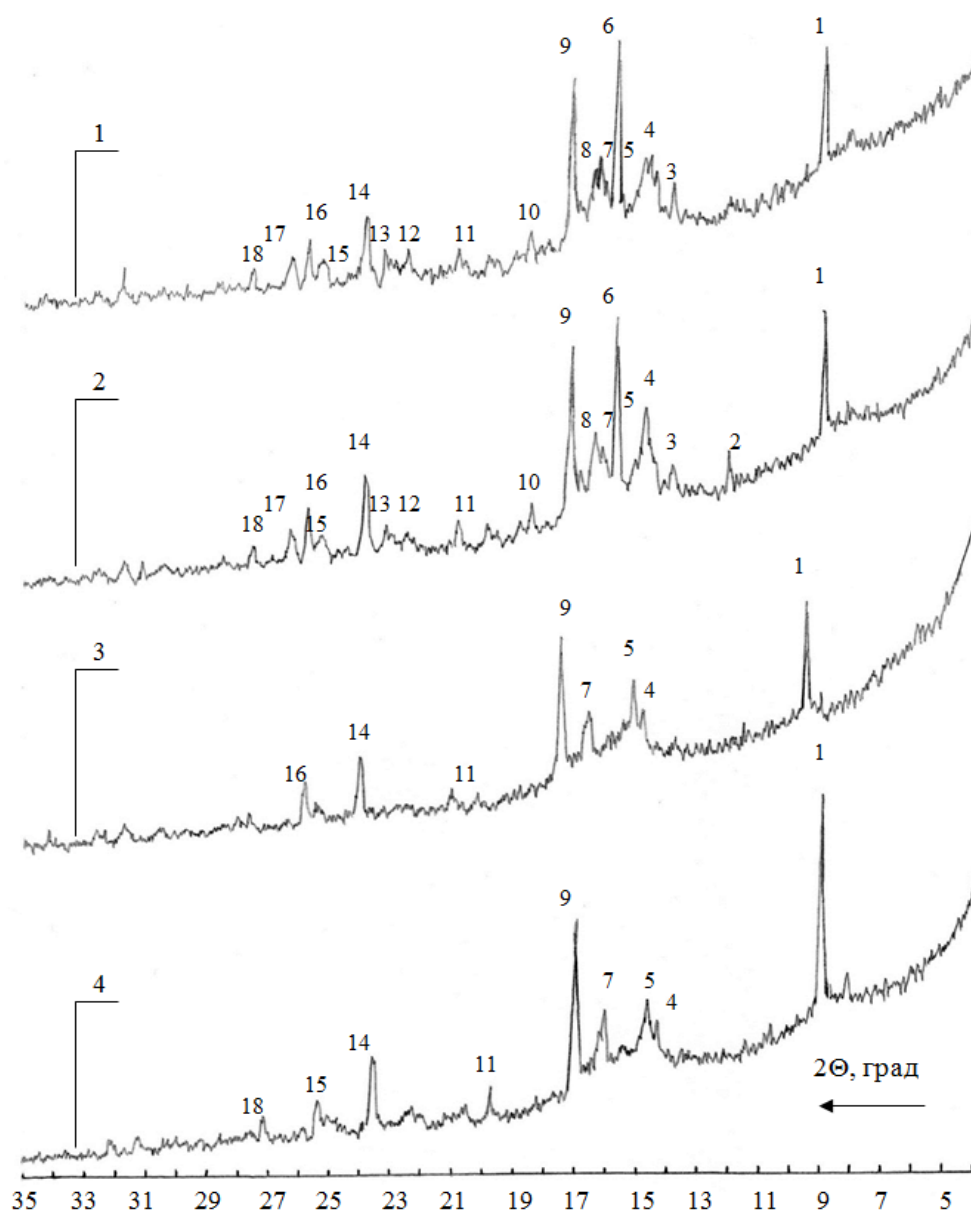


Рисунок 3.21 – Рентгенограммы образцов цементного камня

Таблица 3.7 – Характеристика рентгенограмм проб цементного камня

№ репли пли- ки	Θ, град	d, нм	Минерал	Интенсивность реплик, %, для об- разцов цементного камня, состав №			
				1	2	3	4
1	9,0	0,492	Ca(OH) ₂ (портландит)	82	87	71	145
2	11,95	0,370	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·30-32H ₂ O (эттрингит)	–	29	–	–
3	19,8	0,323		25	18	–	–
4	14,5	0,307	CSH (II) (гидросиликат кальция)	13	15	19	15
5	14,68	0,303	54CaO·16SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·MgO (алит)	17	27	32	30
6	15,6	0,285	CSH (II)	110	109	–	–
7	16,1	0,277	54CaO·16SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·MgO	25	25	30	30
8	16,3	0,274		15	30	–	–
9	17,0	0,263	Ca(OH) ₂	107	106	90	110
10	18,3	0,245	54CaO·16SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·MgO	20	17	–	–
11	20,65	0,218		15	20	13	17
12	22,25	0,203	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·30-32H ₂ O	14	10	40	–
13	23,0	0,197	54CaO·16SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·MgO	18	12	–	–
14	23,55	0,192	Ca(OH) ₂	35	50	28	45
15	24,9	0,183	CSH (II)	13	15	–	25
16	25,4	0,179	Ca(OH) ₂	27	35	–	–
17	25,9	0,176	54CaO·16SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·MgO	23	24	–	–
18	27,15	0,168	Ca(OH) ₂	14	15	–	18

Все образцы содержат в основном четыре фазы: алит – минерал портланд-цементного клинкера Ca₃SiO₅ (d=0,303; 0,277; 0,274; 0,245; 0,218; 0,197; 0,176 нм), гидросиликат кальция – результат связывания аморфным диоксидом кремния гидрата окиси кальция (d=0,307; 0,285; 0,183 нм), портландит – наиболее закристаллизованный продукт гидратации (d=0,492; 0,263; 0,192; 0,179; 0,168 нм), а также эттрингит 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·30-32H₂O (d=0,370; 0,323; 0,203 нм) – высокосульфатная форма гидросульфоалюмината кальция.

Несмотря на то, что срок твердения образцов составляет 28 суток, а также высокую пуццолановую активность микрокремнезема, в структуре цементного камня присутствует значительное количество минерала портландита. Интенсивность наиболее характерных дифракционных отражений данного минерала в структуре камня вяжущего образцов, не содержащего в своем составе щелочного активатора твердения, немного снижается в сравнении с составом № 2, и особенно у цементной пасты с золошлаковой смесью Углегорской ТЭС, содержащей сульфат натрия (состав № 4).

Наличие этtringита $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30-32\text{H}_2\text{O}$ наблюдается в цементной пасте, содержащей доменный гранулированный шлак (состав №2), а также в цементной пасте, содержащей золошлаковую смесь ТЭС. В цементной пасте (состав №4) не наблюдается интенсивных дифракционных отражений, указывающих на присутствие минерала этtringита.

Интенсивность линий минерала алита ($54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ или C_3S) незначительно отличается для всех составов.

Выводы по разделу 3

1. Установлено, что при диспергировании микрокремнезема в растворе гидроксида натрия скорость седиментации снижается, что связано с растворением аморфного кремнезема с образованием частиц коллоидного размера. В среде растворов гидроксида натрия и ПНС-суперпластификатора N-200 образуется стабилизированная поверхностно-активным веществом коллоидная система, которая сохраняет седиментационную устойчивость более 10 сут. – объем осадка через 7 суток составляет 15-20 см³.

2. Установлено, что максимальное значение структурной вязкости при минимальном градиенте скорости сдвига 30 с⁻¹ имеет контрольный состав цементной пасты с водовязующим отношением В/В=0,26, соответствующим значению нормальной густоты. При добавлении ПНС-суперпластификатора водопотребность цементного теста уменьшается до В/В=0,21.

3. Показано, что гидроксид натрия в составе цементной пасты, в которой часть цемента заменена шлаком (35 %), обеспечивает повышение ранней прочности цементного камня, в то время как полифункциональный модификатор повышает как раннюю, так и марочную прочность.

4. Результаты рентгенофазового анализа образцов цементного камня (возраст 90 суток), свидетельствуют о достаточно высокой степени гидратации портландцемента, на что указывает сравнительно низкая интенсивность дифракционных отражений минерала алита. Несмотря на относительно большой срок твердения образцов и высокую пуццолановую активность минеральной добавки, в структуре цементного камня присутствует значительное количество минерала портландита.

5. Установлено, что наличие в составе модификатора сульфата натрия обеспечивает меньшее снижение подвижности во времени цементной пасты, содержащей молотую ЗШС, по сравнению с составом без сульфата натрия. В цементной пасте с добавкой доменного граншлака эффект гидроксида натрия на сохранность подвижности выражен в значительно меньшей мере.

6. Результаты исследования кинетики твердения цементных паст в возрасте 3-7-14-28 суток нормального твердения свидетельствует о положительном влиянии на прочность при сжатии цементного камня как в ранние, так и поздние сроки твердения. Более высокие значения прочности цементного камня с ЗШС в сравнении с ДГШ связаны с высокой пуццолановой активностью молотого шлака ТЭС, представленного алюмосиликатным стеклом.

РАЗДЕЛ 4

**СВОЙСТВА САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ
И БЕТОНОВ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫМ
МОДИФИКАТОРОМ****4.1. Оптимизация состава органоминеральных модификаторов по критерию прочности бетона и подвижности бетонных смесей**

С целью оптимизации состава бетона (модификатора) по расходу минеральных и химических добавок проведены исследования с применением метода планирования эксперимента (ПФЭ 3^k) [170], позволяющие при определенных оптимальных параметрах достичь максимальной прочности бетона в возрасте трех (R_3) и 28 (R_{28}) суток при обеспечении требуемой подвижности (текучести) бетонных смесей. Таким образом, показатели R_3 , R_{28} и $d_{расп.}$ – служили параметрами оптимизации.

При определении показателей подвижности смесей использовали мини-конус с размерами – диаметр нижнего основания 140 мм, верхнего – 70 мм, высота – 200 мм, объем – 2 л, при этом показатель текучести выражен временем расплыва мини-конуса бетонной смеси до диаметра 350 мм (T_{350}).

Для проведения испытаний был принят базовый состав бетона, определенный по методике тайваньских ученых [71], кг/м³: портландцемент М500 – 442 кг; щебень гранитный фракции 5-10 мм – 796 кг; песок кварцевый – 885 кг; микрокремнезем – 24,5 кг; вода – 287 л; суперпластификатор С-3 – 6,63 кг.

Значения факторов варьирования, их физический смысл и уровни варьирования приведены в таблице 4.1, матрица планирования – в таблице 4.2. Прочность при сжатии бетона определяли на образцах-кубах с ребром 7,07 см в возрасте 3 и 28 суток нормального твердения. Результаты экспериментов приведены в таблице 4.3.

На основании результатов эксперимента получены следующие уравнения регрессии:

$$Y_1(X_1, X_2, X_3) = 17,14 + 5X_3 + 2,84X_1X_2 - 0,31X_2X_3 \quad (4.1)$$

$$Y_2(X_1, X_2) = 37,3 - 5,13X_2 + 3,2X_1X_2 \quad (4.2)$$

$$Y_3(X_1, X_2, X_3) = 340 - 47,5X_1 - 12,5X_2 + 27,5X_3 + 12,5X_1X_2 - 27,5X_1X_3 - 2,5X_2X_3 \quad (4.3)$$

Таблица 4.1 – Кодирование факторов ПФЭ-3^k

№ п/п	Код фак- тора	Физический смысл фактора	Ед. изм.	Интервал варьи- рования	Уровни фактора		
					-1	0	+1
1	X ₁	Концентрация NaOH от массы цемента	%	0,5	0,5	1	1,5
2	X ₂	Содержание доменного гранулированного шлака (взамен части цемента)	%	10	15	25	35
3	X ₃	Содержание С-3 от массы цемента	%	0,25	1,25	1,5	1,75

Таблица 4.2 – Матрица планирования эксперимента

№ п/п	Кодирование переменных			Натуральные значения переменных, кг/м ³			Взаимодействие факторов		
	X ₁	X ₂	X ₃	NaOH	ДГШ	С-3	X ₁ ·X ₂	X ₁ ·X ₃	X ₂ ·X ₃
1	+	+	+	6,63	154,7	7,74	+	+	+
2	-	+	+	2,21	154,7	7,74	-	-	+
3	+	-	+	6,63	66,3	7,74	-	+	-
4	-	-	+	2,21	66,3	7,74	+	-	-
5	+	+	-	6,63	154,7	5,53	+	-	-
6	-	+	-	2,21	154,7	5,53	-	+	-
7	+	-	-	6,63	66,3	5,53	-	-	+
8	-	-	-	2,21	66,3	5,53	+	+	+
9	0	0	0	4,42	110,5	6,63	0	0	0
Контр	нет	нет	0	—	—	6,63			

Графическая интерпретация полученных математических зависимостей представлена на рисунках 4.1-4.3.

Таблица 4.3 – Свойства бетонной смеси и бетонов

№ опыта	Текучесть T_{350} , с	Распływ, мм	ρ_0 , кг/м ³	$R_{сж3}$, МПа	$R_{сж28}$, МПа
1	4	350	2310	23,44	41,25
2	2	470	2280	18,1	33,25
3	3	350	2200	17,5	35,75
4	2	530	2290	29,5	48,75
5	3	350	2270	11,5	25,0
6	1	370	2310	11,3	29,25
7	3	350	2240	10,3	38,25
8	1	410	2240	15,5	47,0
9	2	340	2210	8,75	37,0
Контроль- ный	2	500	2290	31,0	65,0

Анализ уравнений регрессии показывает, что увеличение содержания в составе бетонной смеси доменного гранулированного шлака совместно с NaOH (факторы X_1X_2) при постоянном расходе воды ведет к повышению прочности бетона как в ранние, так и в поздние сроки твердения, а также повышению подвижности бетонной смеси, хотя в отдельности эти факторы снижают подвижность. Существенное влияние на снижение подвижности оказывает совместное влияние факторов X_1X_3 – ранее для цементных паст было отмечено снижение эффективности суперпластификатора в высокощелочной среде едкого натра.

Следует отметить, что состав № 8, у которого все факторы имеют минимальное значение, и состав № 6, в котором только содержание доменного граншлака находится на максимальном уровне, показали низкие значения текучности смеси. Такая же закономерность наблюдается и для значений предела прочности при сжатии. Составы СУБ №№ 3, 5 и 7, содержащие максимальное количество NaOH, имеют минимальное значение расплыва смеси при одинаковой текучности. Видимо происходит быстрая гидратация шлака, что приводит к потере подвижности смеси. В то же время составы №№ 3 и 7, содержащие минимальное количе-

ство шлака, показали примерно одинаковые значения прочности при сжатии в 28-суточном возрасте, для состава № 5 показатель прочности намного ниже.

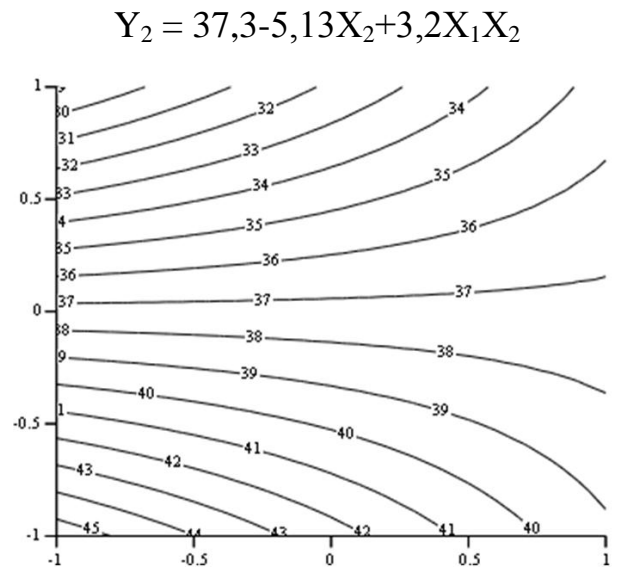
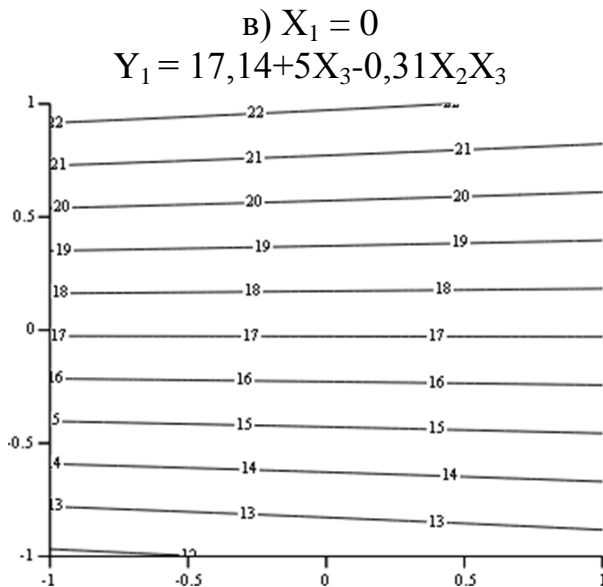
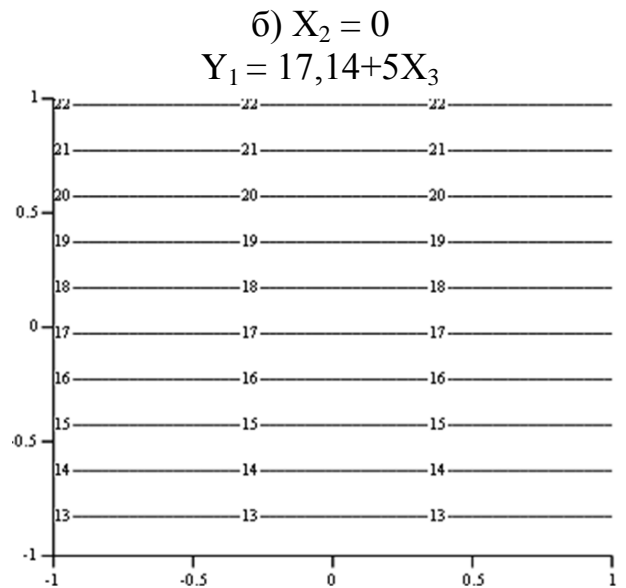
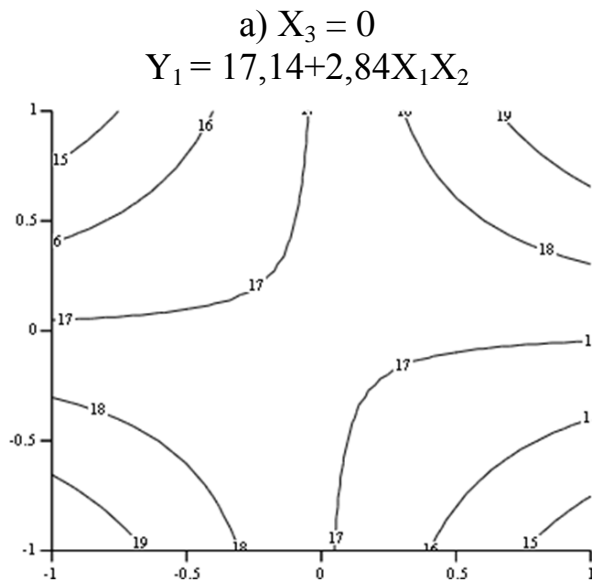


Рисунок 4.1 (а-в) – Зависимость предела прочности при сжатии бетона в возрасте трех суток нормального твердения (R_3) от факторов варьирования

Рисунок 4.2 – Зависимость предела прочности при сжатии бетона в возрасте 28 суток нормального твердения (R_{28}) от факторов варьирования

Составы № 2 и № 4, в которых содержание щелочного агента находится на минимальном уровне, показали максимальные значения диаметра расплыва. В то же время это значение для состава № 4 больше за счет того, что содержание в нем

шлака меньше. Эта же закономерность наблюдается и для значений предела прочности при сжатии.

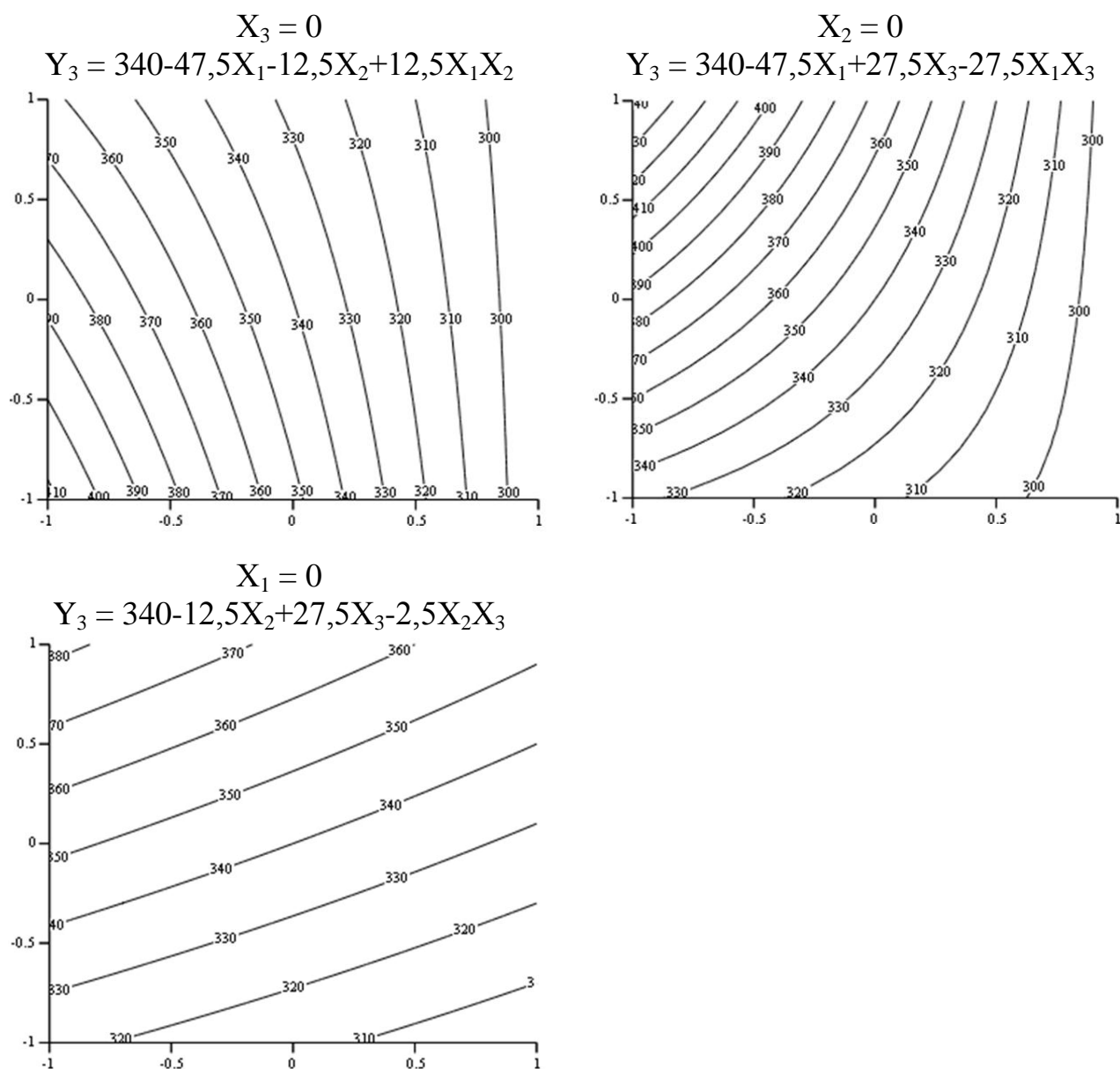


Рисунок 4.3 – Зависимость удобоукладываемости бетонной смеси ($d_{расп.}$) от факторов варьирования

В контрольном опыте наблюдается максимальные значения текучести и прочности. Это объясняется тем, что для приготовления остальных образцов использовался шлак с высокой удельной поверхностью ($520 \text{ м}^2/\text{кг}$), что вызывает более высокую водопотребность и приводит к уменьшению показателей подвижности и прочности.

4.2. Реологические свойства самоуплотняющихся бетонных смесей

Сравнительные испытания бетонных смесей контрольного состава (СУБ-1) и с полифункциональным модификатором (СУБ-2) (таблица 4.4) показывают, что текучесть смеси СУБ-2 на 11 % выше, чем СУБ-1 (таблица 4.5).

Таблица 4.4 – Состав самоуплотняющихся бетонных смесей

Смесь	Содержание компонентов, кг·м ⁻³							
	ПЦ	Заполнитель		МК	ДГШ	СП	NaOH	В/В
		П	Щ					
СУБ-1	442	885	796	33,5	0	6,64	0	0,48
СУБ-2	287		746		155		6,65	

В соответствии с Европейским руководством по самоуплотняющимся бетонам исследуемый состав СУБ с полифункциональным модификатором относится к следующим классам: SF1 (подвижность, мм), VS1/VF1 (T_{500} , с), PA2 (проникающая способность), SR2 (стойкость к сегрегации, %).

Таблица 4.5 – Свойства самоуплотняющихся бетонных смесей

Смесь	Свойства			
	D_p , мм	T_{500} , с	$PA=H_2/H_1$	SR, %
СУБ-1	538	2,0	0,86	13,7
СУБ-2	565	2,0	0,82	9,5

Как уже отмечалось ранее, органоминеральные добавки, введенные в цементную систему в виде композиций (смесей), предпочтительнее в сравнении с каждой из них в отдельности. Их сочетание с суперпластификаторами при оптимизации гранулометрического состава заполнителей позволяет получить высокопрочные самоуплотняющиеся бетоны (более 70 МПа), при этом характеризующихся достаточной вязкостью для предотвращения расслоения смеси и седиментации крупного заполнителя [17].

Проведено исследование влияния состава органоминеральной добавки полифункционального действия на подвижность самоуплотняющихся бетонных смесей. Перед применением агрегированный микрокремнезем Стахановского завода ферросплавов измельчался в бисерной мельнице в растворах (С-3+NaOH), (С-3+Na₂SO₄), (С-3+Na₂CO₃). Для проведения испытаний были приняты составы бетонов, приведенные в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Составы самоуплотняющихся бетонных смесей

№ сост.	Расход компонентов, кг/м ³										
	ПЦ	П	Щ	МК	ЗШС	ДГШ	С-3	В	NaOH	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃
1	287	885	796	24,5	–	155	5,53	287	6,65	–	–
2					155	–			–	6,65	–
3						–			–	–	6,65
4	442				–	–	6,64		–	–	–

Анализ результатов (таблица 4.7) показывает, что при введении в состав бетонной смеси, добавки сульфата натрия (состав № 2) отмечено большее значение диаметра расплыва по сравнению с составом без сульфата натрия (составы №№ 1, 3).

Таблица 4.7 – Свойства бетонных смесей

№ состава	Текущность Т ₃₅₀ , с	Д _р , мм
1	3	350
2	2	445
3	2	200
4	2	500

В то же время, когда в бетонную смесь вводится карбонат натрия, наблюдается минимальное значение диаметра расплыва (состав № 3). Вероятно, в результате щелочной активации золошлаковой смеси происходит интенсификация гидратации вяжущего с образованием большого количества новообразований с высо-

кой удельной поверхностью и адсорбционной способностью по отношению к суперпластификатору.

Для состава № 4 наблюдается максимальное значение текучести. Это объясняется тем, что для приготовления остальных образцов использовались взамен части портландцемента молотые золошлаковая смесь и доменный граншлак с высокой удельной поверхностью ($520 \text{ м}^2/\text{кг}$), что вызывает более высокую водопотребность и приводит к уменьшению показателей подвижности смесей.

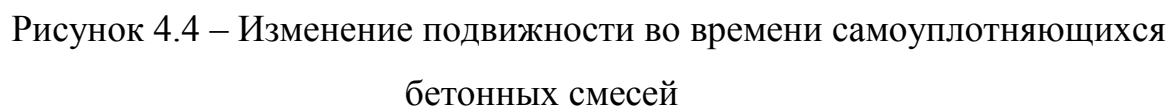
Таким образом, нецелесообразно в составе полифункционального модификатора в качестве щелочного активатора использовать карбонат натрия. Его наличие отрицательно сказывается на реологических свойствах самоуплотняющихся бетонных смесей. Испытания, оценивающие влияние вида щелочного активатора на реологические свойства бетонных смесей, были проведены для составов, представленных в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Составы самоуплотняющихся бетонных смесей

№	Расход компонентов, кг/м ³									В/Ц	В/В
	ПЦ	П	Щ	Минеральная добавка			С-3	СН	ГН		
				МК	ДГШ	ЗШС					
1	400	785	845	67,5	67,5	—	6,9	—	4,0	0,6	0,45
2	400	785	845	67,5	—	67,5		4,0	—		
3	400	785	845	135	—	—		4,0	—		

Максимальная подвижность по расплыву мини-конуса отмечена для бетонной смеси, в которой 50% конденсированного микрокремнезема заменено на золошлаковую смесь ТЭС (состав 2). Потери подвижности через 90 минут с момента приготовления для этой смеси составляют 20,5%.

Для бетонной смеси, в составе которой в качестве минеральной добавки использован только конденсированный микрокремнезем (состав 3), потери подвижности происходят более быстро и через 90 минут составляют 28% от исходной величины (рисунок 4.4). Наиболее быстрая потеря подвижности характерна для бе-



Влияние способа перемешивания бетонной смеси на изменение ее подвижности во времени (рисунок 4.5), было изучено на двух составах смесей (таблица 4.9), содержащих органоминеральный модификатор (ОММ), состоящий из микрокремнезема Стахановского завода ферросплавов (70%), золошлаковой смеси Углегорской ТЭС (30%), суперпластификатора С-3 на основе полиметиленафталинсульфоната и щелочного активатора Na_2SO_4 . Смеси отличаются порядком перемешивания. В первом случае разбавленную суспензию органоминерального модификатора смешивали с остальными компонентами бетонной смеси. Второй состав был приготовлен при перемешивании одновременно всех компонентов бетонной смеси.

Таблица 4.9 – Состав и порядок приготовления бетонных смесей

[illegible]

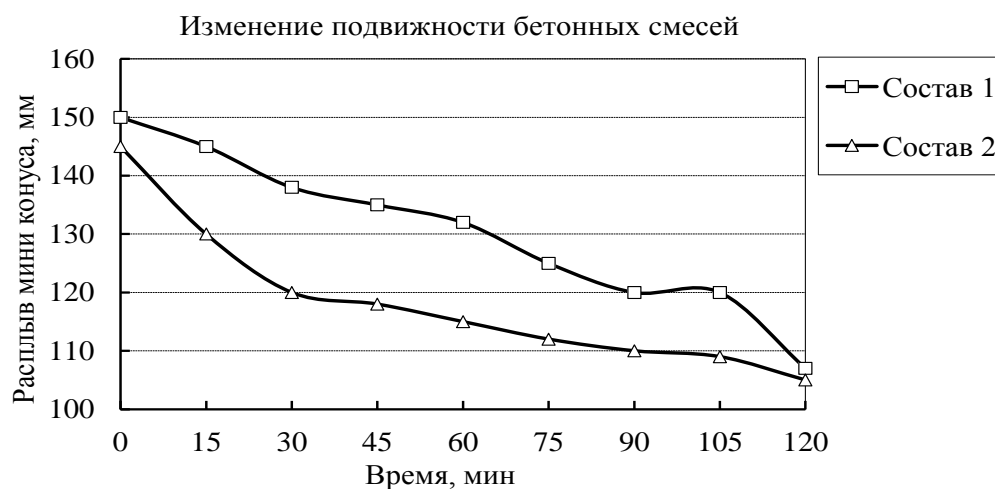


Рисунок 4.5 – Изменение подвижности во времени бетонных смесей

Установлено, что бетонная смесь, приготовленная по отдельной технологии (состав 1), характеризуется на 3,3% более высокой начальной подвижностью (текучестью по расплаву мини-конуса) в сравнении с бетонной смесью, приготовленной по совместной технологии (состав 2). После выдержки бетонных смесей в течение 15 минут показатели их подвижности относительно исходных значений снизились на 3,3% и 10,3%, через 90 минут – на 20% и 24%, а через 120 минут – на 27,5% и 28%, соответственно для составов 1 и 2.

В таблице 4.10 приведены значения показателей подвижности бетонных смесей при использовании стандартного мини-конуса и «L-box».

Полученные значения подтверждают данные, полученные с помощью мини-конуса – бетонная смесь, приготовленная отдельным смешением всех компонентов (состав №1) показывает более высокие значения подвижности (на 17%), чем смесь состава № 2. Меньшее значение начальной подвижности у состава № 2 вероятно связано с тем, что происходит конкурентная адсорбция ионов SO_4^{2-} из суперпластификатора и раствора электролита (т.е. меньше величина исходной адсорбции С-3) на частицах цемента. Соответственно, поверхность приобретает меньший электростатический заряд и, следовательно, меньшее значение электростатического барьера отталкивания цементных частиц.

Таблица 4.10 – Показатели подвижности бетонных смесей

Состав №	Подвижность по мини-конусу, мм	Время расплыва T_{350} , с	Время растекания смеси (L-box), с
1	420	3	12
2	470	2	12

4.3. Физико-механические свойства самоуплотняющихся бетонов с полифункциональным модификатором

Сравнительные испытания бетонов контрольного состава (СУБ-1) и с полифункциональным модификатором (СУБ-2) (таблица 4.4) показывают, что щелочной активатор в составе полифункционального модификатора позволяет осуществить частичную замену (35%) портландцемента молотым доменным гранулированным шлаком, повышая при этом прочность бетона при сжатии как в ранние, так и поздние сроки твердения (таблица 4.11). При этом отмечено также повышение модуля упругости и усадки бетона при высушивании.

Таблица 4.11 – Свойства самоуплотняющихся бетонов

Смесь	Свойства				
	Прочность при сжатии, МПа, сут.			E_b (90 сут.), ГПа	ε_{cd} , мм/м
	3	28	90		
СУБ-1	12,2	25,7	36,4	40,2	0,58
СУБ-2	21,4	32,4	45,8	42,3	0,64

Предел прочности при сжатии составов бетона со щелочными активаторами разного вещественного состава (таблица 4.6) определяли на образцах-кубах с ребром 7,07 см в возрасте 3, 28 и 56 суток нормального твердения (таблица 4.12).

Следует отметить, что замена NaOH на Na_2SO_4 или Na_2CO_3 существенно увеличивает показатели предела прочности при сжатии бетонов как на начальных этапах твердения, так и в проектном возрасте (состав 2: $R_3=21,5$ МПа, $R_{28}=69$ МПа; состав 3: $R_3=17$ МПа, $R_{28}=66,5$ МПа). Бетон с органоминеральным

модификатором, содержащим NaOH, характеризуются медленными темпами набора прочности в ранние сроки ($R_3=11,5$ МПа, $R_{28}=25$ МПа). Такая же зависимость наблюдается и при испытании бетона в более поздние сроки твердения (56 суток).

Таблица 4.12 – Физико-механические свойства бетонов

№ состава	ρ_0 , кг/м ³	Водопоглощение, %	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте		
			3 суток	28 суток	56 суток
1	2270	1,95	11,5	25,0	45,7
2	2280	1,86	21,5	69,0	70,2
3	2320	1,9	17,0	66,5	68,0
4	2290	2,0	31,0	65,0	67,5

Деформации усадки бетона в возрасте 90 суток твердения для образцов состава № 2 ((C-3+Na₂SO₄)+3ШС) составили $57,6 \cdot 10^{-5}$, что на 10% меньше по сравнению с составами № 1 ((C-3+NaOH)+ДГШ). При этом стабилизация показателей усадки наступила достаточно рано – в пределах 50 суток твердения бетона (рисунок 4.6).

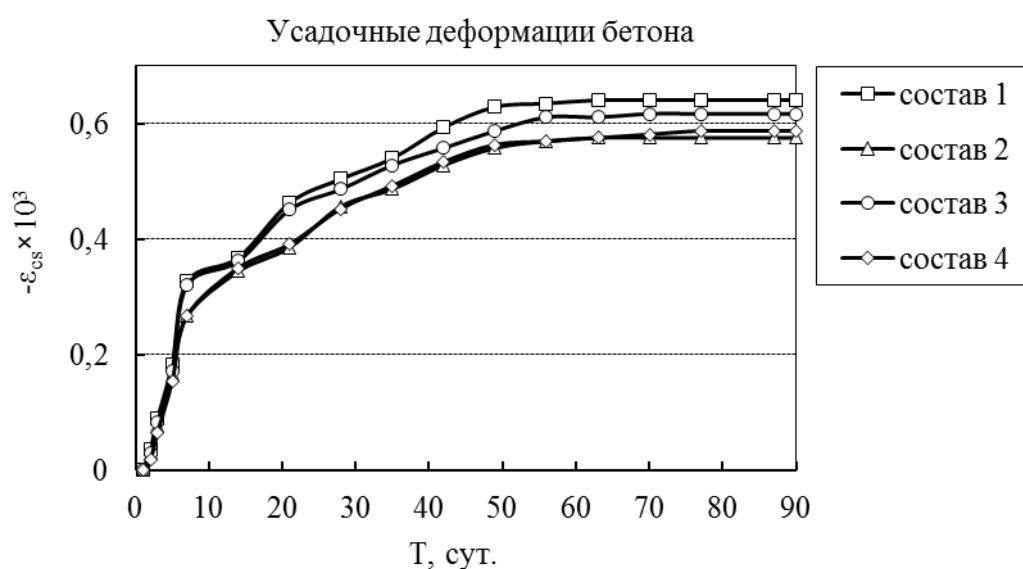


Рисунок 4.6 – Относительные деформации усадки образцов самоуплотняющегося бетона

Механические свойства бетонов, составы которых представлены в таблице 4.8, показывают, что замена микрокремнезема молотым шлаком ТЭС практически не снижает показатели предела прочности при сжатии бетонов как на начальных этапах твердения, так и в проектном возрасте (состав 2: $R_3=28$ МПа, $R_{28}=51$ МПа; состав 3: $R_3=34$ МПа, $R_{28}=53$ МПа). Бетоны с добавкой граншлака характеризуются медленными темпами набора прочности в ранние сроки ($R_3=12$ МПа, $R_{28}=40$ МПа).

Для бетонов, полученных по различной технологии перемешивания компонентов (таблица 4.9), показатели физико-механических свойств приведены в таблице 4.13 и на рисунке 4.7.

Таблица 4.13 – Физико-механические свойства бетонов

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Значения показателя для состава №	
			1	2
1	Средняя плотность	кг/м ³	2330	2320
2	Водопоглощение	%	3,15	4,44
3	Прочность при сжатии в возрасте – 1 суток	МПа	21,41	27,28
4	Прочность при сжатии в возрасте – 3 суток	МПа	52,02	64,18
5	Прочность при сжатии в возрасте – 7 суток	МПа	73,57	64,8
6	Прочность при сжатии в возрасте – 28 суток	МПа	90,73	81,77

Как видно из таблицы 4.13, бетонные образцы состава № 2 характеризуются более высокой прочностью в ранние сроки твердения (на 1 сутки – на 21,5% и 3 сутки – на 19%), по сравнению с образцами состава № 1. В дальнейшем (на 7 и 28 сутки) существенно увеличивается прочность образцов, изготовленных раздельным смешением всех компонентов (состав № 1). Прирост прочности в сравнении с составом № 2 составляет 12% - на 7 сутки и 10% - на 28 сутки.

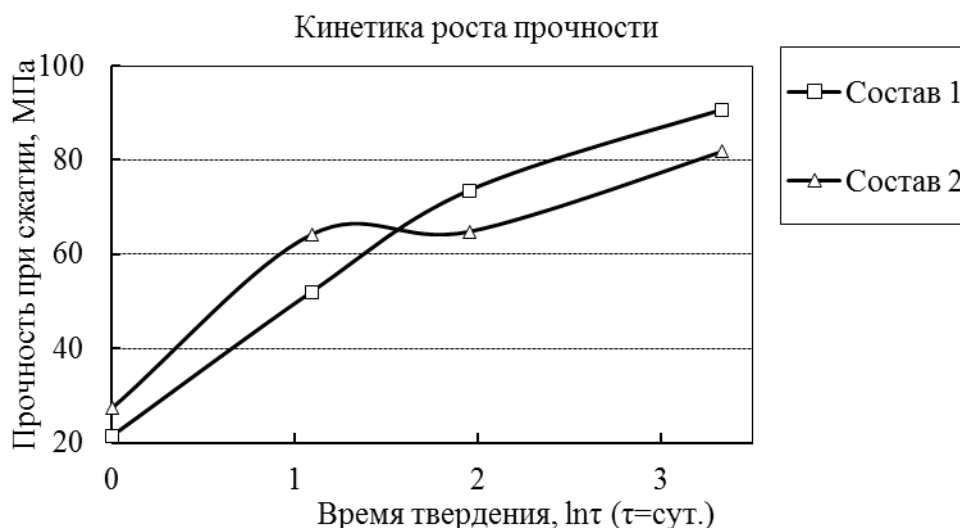


Рисунок 4.7 – Кинетика роста прочности бетона

Более высокие показатели ранней прочности состава № 2, вероятно связаны с тем, что начинают более интенсивно образовываться первичные алюминатные фазы, обеспечивающие показатели прочности бетона в раннем возрасте твердения. В более поздние сроки твердения происходит перекристаллизация гидратации, что вызывает внутренние напряжения в цементном камне с возможным появлением микродефектов в структуре, что приводит к снижению прочности в более поздние сроки твердения.

Деформации усадки бетона в возрасте 90 суток твердения для образцов состава № 1 составляют $65,3 \cdot 10^{-5}$, что на 9% меньше в сравнении с составом № 1 (рисунок 4.8). При этом стабилизация показателей усадки наступает достаточно рано – в пределах 60 суток твердения бетона. Следует отметить, что в начальные сроки деформации усадки бетона имеют примерно одинаковые значения для обоих составов.

4.4. Эксплуатационные свойства самоуплотняющихся бетонов

4.4.1. Морозостойкость бетона

Способность самоуплотняющихся бетонов противостоять воздействию попеременного замораживания-оттаивания определяли для составов бетона, приве-

денных в таблице 4.9, согласно ДСТУ Б В.2.7-49-96. Результаты изменения массы образцов и показателей предела прочности при сжатии образцов бетона после определенного количества циклов замораживания-оттаивания представлены в таблице 4.14.

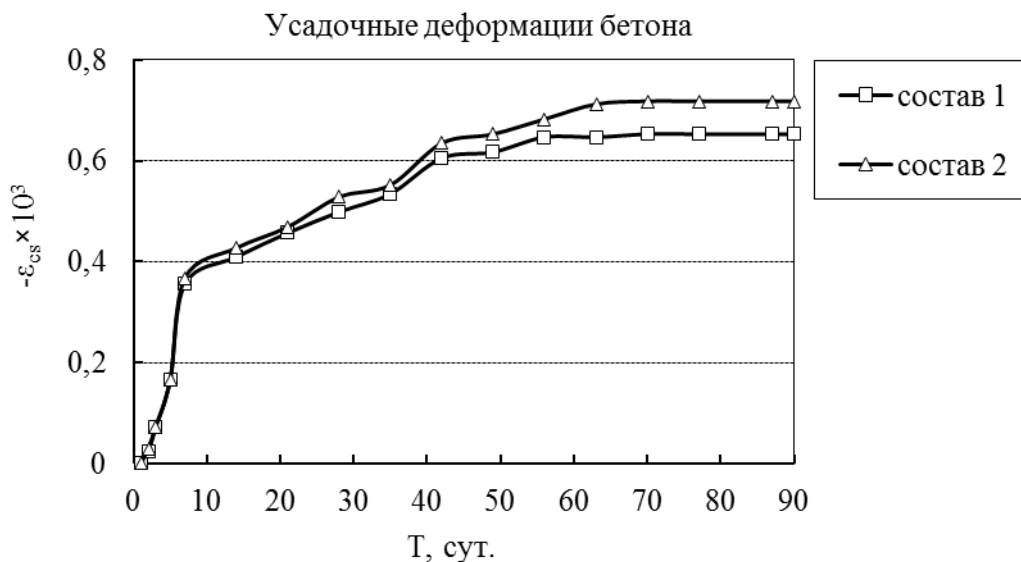


Рисунок 4.8 – Относительные деформации усадки образцов самоуплотняющегося бетона

Полученные результаты свидетельствуют о том, что применение в составах самоуплотняющихся бетонов эффективных органоминеральных модификаторов на основе минеральных добавок из отходов промышленности (микрокремнезем, доменный гранулированный шлак), позволяет получить бетоны с высокими эксплуатационными характеристиками – морозостойкость 300 циклов (при насыщении образцов в растворе хлористого натрия).

4.4.2. Коррозионная стойкость бетона

Коррозионная стойкость самоуплотняющихся бетонов, составы которых представлены в таблице 4.9, определялась на образцах-призмах размером $0,04 \times 0,04 \times 0,16$ м. Результаты исследований коррозионной стойкости образцов самоуплотняющегося бетона с органоминеральными модификаторами приведены на рисунках 4.9, 4.10. Их анализ позволяет установить следующее.

Таблица. 4.14 – Изменение массы и прочности образцов самоуплотняющегося бетона в процессе попеременного замораживания-оттаивания

№ со- ставов	Критерии морозостойкости бетона											
	прирост (+), снижение (-) предела проч- ности при сжатии при попеременном замораживании-оттаивании, %						снижение массы, %					
	Количество циклов											
	100	150	200	250	300	350	100	150	200	250	300	350
1	+4,0	+1,2	+0,5	-1,5	-2,7	-3,2	0	0	0	0	0	0,2
2	+4,1	+1,2	0,4	-1,7	-4,2	-5,0	0	0	0	0	0	0,3

№ составов	Критерии морозостойкости бетона											
	Визуальные признаки разрушения (трещины, шелушения, сколы)											
	100	150	200	250	300	350						
1	отсутствуют									шелушение поверхност- ного слоя		
2	отсутствуют									шелушение поверхност- ного слоя		

Модифицированные самоуплотняющиеся бетоны обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью к действию различных агрессивных сред, в том числе кислот. Образцы бетона состава № 1 (раздельная технология приготовления) при выдержке в течение шести месяцев в агрессивной среде – в растворе сульфата магния и сернокислого натрия 5-процентной концентрации, показали снижение коэффициента коррозионной стойкости, соответственно до значений 0,84 и 0,85, т.е. в пределах нормы. В то же время в растворе соляной кислоты разрушение образцов происходило более интенсивно – коэффициент K_c снизился до величины 0,77.

Бетоны, приготовленные по обычной технологии, оказались менее стойкими к развитию коррозии третьего вида. Отмечено также более быстрое снижение показателей прочности бетона на растяжение при изгибе при выдерживании образцов бетона в растворе соляной кислоты.

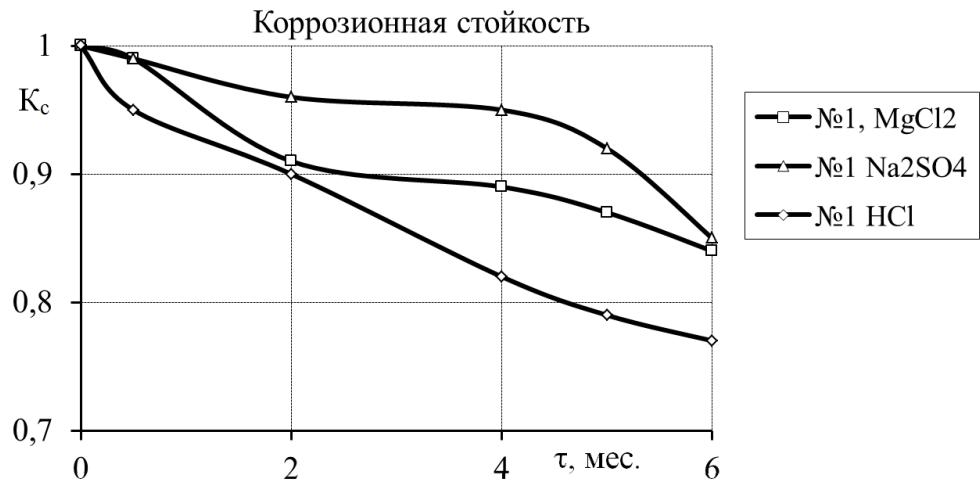


Рисунок 4.9 – Зависимость коэффициента коррозионной стойкости K_c бетона (состав 1) от длительности выдержки в агрессивной среде, τ

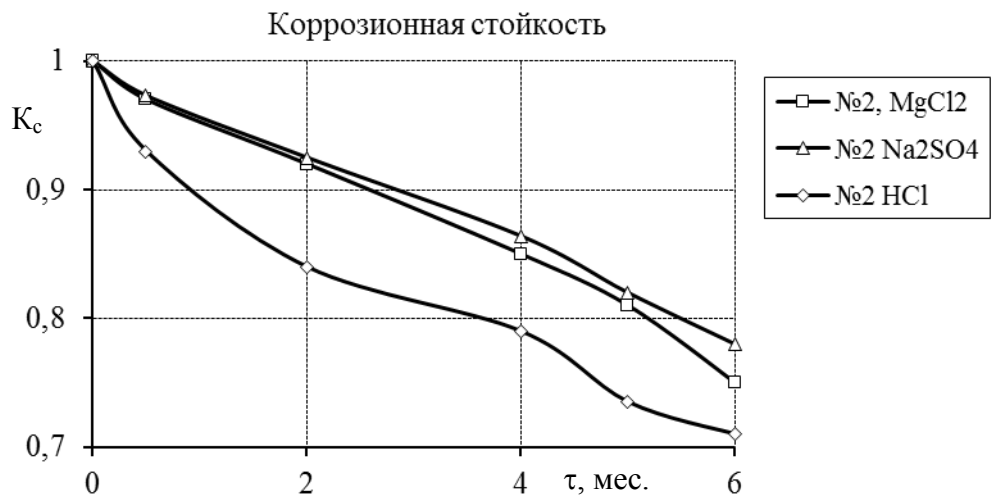


Рисунок 4.10. – Зависимость коэффициента коррозионной стойкости K_c бетона (состав 2) от длительности выдержки в агрессивной среде, τ

Выводы по разделу 4

1. Определены области оптимальных составов бетонных смесей по содержанию компонентов полифункционального модификатора, обеспечивающие получение бетонных смесей с показателем подвижности по диаметру расплыва конуса 565 мм (класс SF1), а также бетона с пределом прочности при сжатии в проектном возрасте 32 МПа.

2. Анализ уравнений регрессии показывает, что увеличение содержания в составе бетонной смеси доменного гранулированного шлака совместно с NaOH (факторы X_1X_2) при постоянном расходе воды ведет к повышению прочности бетона как в ранние, так и в поздние сроки твердения, а также повышению подвижности бетонной смеси, хотя в отдельности эти факторы снижают подвижность. Существенное влияние на снижение подвижности оказывает совместное влияние факторов X_1X_3 – ранее для цементных паст было отмечено снижение эффективности суперпластификатора в высокощелочной среде едкого натра.

3. Установлено, что в соответствии с Европейским руководством по самоуплотняющимся бетонам исследуемые составы СУБ с полифункциональным модификатором относятся к следующим классам: SF1 (подвижность, мм), VS1/VF1 (T_{500} , с), PA2 (проникающая способность), SR2 (стойкость к сегрегации, %).

4. Установлено, что бетонная смесь, приготовленная по отдельной технологии перемешивания компонентов, характеризуется на 3,3% более высокой начальной подвижностью (текучестью по расплыву мини-конуса) в сравнении с бетонной смесью, приготовленной по обычной технологии. После выдержки бетонных смесей в течение 15 минут показатели их подвижности относительно исходных значений снизились на 3,3% и 10,3%, через 90 минут – на 20% и 24%, а через 120 минут – на 27,5% и 28%, соответственно для составов 1 и 2.

5. Сравнительные испытания бетонов контрольного состава и с полифункциональным модификатором показывают, что щелочной активатор в составе полифункционального модификатора позволяет осуществить частичную замену (35%) портландцемента молотым доменным гранулированным шлаком, повышая

при этом прочность бетона при сжатии как в ранние, так и поздние сроки твердения. При этом отмечено также повышение модуля упругости и усадки бетона при высушивании.

6. Исследовано влияние вида щелочного активатора в составе органоминерального модификатора на подвижность самоуплотняющихся бетонных смесей и прочность бетона – (C-3+NaOH), (C-3+Na₂SO₄), (C-3+Na₂CO₃). Установлено, что замена NaOH на Na₂SO₄ или Na₂CO₃ увеличивает показатели предела прочности при сжатии бетонов как на начальных этапах твердения, так и в проектном возрасте. При использовании в качестве минеральной добавки молотой золошлаковой смеси ТЭС, частично замещающей портландцемент, наибольшие показатели прочности бетона при сжатии достигаются при использовании в качестве активатора твердения сульфата натрия.

7. Установлено, что деформации усадки бетона в возрасте 90 суток твердения для образцов бетона с добавкой (C-3+Na₂SO₄)+ЗШС составляют $57,6 \cdot 10^{-5}$, что на 10,7% меньше по сравнению с составом бетона с добавкой (C-3+NaOH)+ДГШ. При этом стабилизация показателей усадки наступила в пределах 50 суток твердения бетона.

8. Показано, что применение в составах самоуплотняющихся бетонов эффективных органоминеральных модификаторов на основе минеральных добавок из отходов промышленности (микрокремнезем, доменный гранулированный шлак / золошлаковая смесь) позволяет получить бетоны с высокими эксплуатационными характеристиками – морозостойкость 300 циклов (насыщение в растворе хлористого натрия), коэффициент коррозионной стойкости 0,84 и 0,85 (выдержка в течение шести месяцев в агрессивной среде – в растворе сульфата магния и сернокислого натрия 5-процентной концентрации).

РАЗДЕЛ 5. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

ГОУ ВПО «ДОНБАССКАЯ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ
СТРОИТЕЛЬСТВА И АРХИТЕКТУРЫ»

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе
Донбасской национальной академии
строительства и архитектуры
д. _____ профессор



Мушанов В.Ф.

« 8 » _____ 2016 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ПРОИЗВОДСТВА САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ БЕТОНОВ

РАЗРАБОТАНО:

Д.т.н., профессор, зав. каф. ТСКИ и М ДонНАСА
Зайченко Н.М.

« 8 » _____ 2016 г.

Ассистент каф. ТСКИ и М ДонНАСА

Егорова Е.В.

« 8 » _____ 2016 г.

Макеевка - 2016

**Технологический регламент производства самоуплотняющихся бетонов /
Разраб. Зайченко Н.М., Егорова Е.В. – Макеевка: ДонНАСА. – 2015. – с.**

Сведения о регламенте

1. РАЗРАБОТАН: Донбасская национальная академия строительства и архитектуры (д.т.н., проф. Зайченко Н.М., ассистент Егорова Е.В.)
2. ВНЕСЕН: Донбасская национальная академия строительства и архитектуры.
3. УТВЕРЖДЕН: проректор по научной работе ДонНАСА, д.т.н., проф. Мущанов В.Ф.
4. Регламент разработан на основе нормативных документов в области самоуплотняющихся бетонов (The European Guidelines for Self-Compacting Concrete: Specification, Production and Use; ACI 237R-07 Self-Consolidating Concrete).

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	104
5.1. Область применения	105
5.2. Ссылки на нормативную документацию	105
5.3. Термины и определения	106
5.4. Основные требования к самоуплотняющимся бетонным смесям и методы испытаний	108
5.4.1. Технологические свойства	108
5.4.2. Требования к свежеприготовленной бетонной смеси	108
5.4.3. Методы испытаний	113
5.5. Состав самоуплотняющихся бетонных смесей и требования к исходным материалам	118
5.5.1. Принципы проектирования	118
5.5.2. Требования к исходным материалам	119
5.5.2.1. Цемент	119
5.5.2.2. Минеральные добавки	119
5.5.2.3. Заполнители	121
5.5.2.4. Химические добавки	122
5.5.2.5. Вода затворения	124
5.6. Проектирование состава бетона	124
5.7. Приготовление бетонной смеси	126
5.7.1. Общие сведения	126
5.7.2. Хранение составляющих материалов	127
5.7.3. Оборудование для перемешивания и пробные замесы	128
5.7.4. Процедура приготовления бетонной смеси в заводских условиях	128
5.7.4.1. Установки принудительного действия и автобетоносмесители	129
5.7.4.2. Смесители непрерывного действия	130
5.7.5. Контроль производства	130
5.7.5.1. Компоненты бетонной смеси	130
5.7.5.2. Производство	131
5.8. Доставка бетонной смеси	131
5.8.1. Транспортировка и доставка	132
5.8.2. Прием бетона на строительной площадке	132

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень развития монолитного строительства требует применения высокотехнологичных бетонных смесей, характеризующихся такими показателями качества как высокая начальная удобоукладываемость и ее сохранность во времени, необходимого для доставки бетонной смеси на строительный объект и формирование конструкций, устойчивость к расслоению, быстрые темпы набора прочности бетона. Таким требованиям отвечает новое поколение так называемых самоуплотняющихся бетонов (СУБ) – Self Compacting Concrete (SCC).

Самоуплотняющийся бетон (СУБ) – это многокомпонентный композиционный материал, который в свежеприготовленном состоянии имеет такой уровень удобоукладываемости, что бетонная смесь способна заполнять опалубку (в т.ч. армированную) в процессе укладки и освобождаться от вовлеченного воздуха только за счет собственного веса и достигать необходимой степени уплотнения без применения какого-либо внешнего механического воздействия. При этом бетонные смеси должны обладать достаточной вязкостью для предотвращения седиментации крупного заполнителя и расслоения смеси.

Самоуплотняющийся бетон обеспечивает высокую скорость укладки в опалубку, в том числе при формировании тонкостенных и густоармированных конструкций, что значительно ускоряет темпы строительства. Высокая текучесть и устойчивость к сегрегации (расслоению) СУБ обуславливают надлежащий уровень однородности бетона по вертикальным сечениям строительных конструкций с минимальной пористостью, что обеспечивает высокие показатели их прочности и долговечности. Как правило, СУБ изготавливаются из смесей с низким значением водоцементного отношения, что является одним из факторов достижения высокой прочности в раннем возрасте, ускорения процесса распалубки и повышения оборачиваемости формовочной оснастки.

В процессе вибрационного уплотнения обычных бетонных смесей имеет место вовлечение воздуха в пристенный слой формируемых конструкции. В дальнейшем это негативно отражается на образовании различного рода дефектов поверхности, в частности, каверн и мелких пор, что требует дополнительных техно-

логических операций по доведению лицевых поверхностей железобетонных конструкций. В свою очередь, конструкции, изготовленные из бетонных самоуплотняющихся смесей, характеризуются более высокой категорией поверхности по ДСТУ Б В.2.6-2-95.

Отсутствие вибрационного оборудования улучшает состояние окружающей среды на строительных площадках и заводах сборного железобетона, что сказывается в существенном уменьшении негативного влияния на работников шума и вибрации и отвечает основным принципам устойчивого строительства (sustainable construction).

5.1. Область применения

Технологический регламент разработан для использования на заводах товарного бетона (бетоносмесительные отделения, строительные площадки), заводах по производству сборных бетонных и железобетонных изделий и конструкций из самоуплотняющихся бетонов.

Технологический регламент распространяется на самоуплотняющиеся бетоны, в том числе содержащие в своем составе органоминеральный модификатор на основе отходов промышленности.

Технологический регламент является основным нормативным документом, который дает возможность обеспечить выпуск продукции заданного качества.

5.2. Ссылки на нормативную документацию

В настоящем технологическом регламенте использованы ссылки на следующие нормативные документы:

- ДСТУ Б В.2.6-2-95 "Конструкции зданий и сооружений. Изделия бетонные и железобетонные. Общие технические условия";
- ДСТУ Б В.2.7-32-95 "Песок плотный природный для строительных материалов, изделий, конструкций и работ. Часть 1";
- ДСТУ Б В.2.7-43-96 "Бетоны тяжелые. Технические условия";

- ДСТУ Б В.2.7-46:2010 "Цементы общестроительного назначения. Технические условия";
- ДСТУ Б В.2.7-75-98 "Щебень и гравий плотные природные для строительных материалов, изделий, конструкций и работ. Технические условия";
- ДСТУ Б В.2.7-273:2011 "Вода для бетонов и растворов. Технические условия";
- ДБН А.3.1-7-96 "Производство бетонных и железобетонных изделий";
- ACI 237R-07 "Self-Consolidating Concrete";
- EN 206-1:2010 "Бетон - Часть 1: Спецификация, характеристика, производство и соответствие";
- EN1992-1 Eurocode 2: Design of concrete structures Part 1-1 – General rules and rules for buildings Part 1-2 – General rules – Structural fire design;
- EN 12350-1 Testing fresh concrete: Part 1: Sampling;
- EN 12350-2 Testing fresh concrete: Part 2: Slump test;
- EN ISO 9001 "Система управления качеством – Требования";
- The European Guidelines for Self-Compacting Concrete: Specification, Production and Use.

5.3. Термины и определения

В технологическом регламенте применяются следующие термины:

- ***вяжущее вещество*** – вещество, которое при смешивании с водой под влиянием внутренних физико-химических процессов способно схватываться (переходить из жидкого или тестообразного состояния в камневидное) и твердеть (постепенно увеличивать свою прочность);
- ***вязкость*** – мера скорости потока самоуплотняющегося бетона;
- ***добавка химическая*** – вещество, которое добавляют в состав бетонной смеси в небольших количествах от массы вяжущего, чтобы изменить свойства свежеприготовленной бетонной смеси и/или бетона;
- ***заполняющая способность*** – способность свежеприготовленной бетонной смеси растекаться под собственным весом и заполнять все пространство в форме (опалубке);

- **мельница бисерная** – разновидность мельниц, применяемых для получения ультрадисперсных продуктов в жидкой среде путем перетирания суспензии материала твердыми шариками – бисером;

- **минеральный наполнитель** – тонкодисперсный материал природного или техногенного происхождения, добавляемый в бетонную смесь для придания специальных свойств или улучшения некоторых характеристик;

- **модификатор вязкости (VMA)** – химическая добавка, добавляемая в свежеприготовленную бетонную смесь для улучшения однородности и стойкости к сегрегации (расслоению);

- **органоминеральный модификатор** – комплексная добавка, получаемая объединением органических и минеральных компонентов, которые обладают модифицирующим эффектом;

- **обеспечение качества** – процесс или результат формирования требуемых свойств и характеристик продукции по мере её создания, а также поддержание этих характеристик при хранении, транспортировании и эксплуатации продукции;

- **подвижность (расплыв конуса)** – характеризует текучесть бетонной смеси в неограниченных условиях;

- **порошок** – минеральный материал с размером частиц менее 0,125 мм (включает частицы цемента, минеральных добавок и заполнителей);

- **проникающая способность (способность к преодолению препятствий)** – способность свежеприготовленного бетона проникать сквозь элементы формочной оснастки и армирования без сегрегации или блокировки заполнителя;

- **растворная часть** – составляющая часть бетонной смеси, содержащая пасту вяжущего и заполнитель с размером зерен менее 5 мм;

- **стойкость к сегрегации (расслоению)** – способность бетонной смеси сохранять однородность в процессе транспортирования и формирования;

- **тиксотропия** – способность структурированных систем изменять свои реологические свойства под влиянием механических воздействий и восстанавливать их после прекращения воздействия.

5.4. Основные требования к самоуплотняющимся бетонным смесям и методы испытаний

5.4.1. Технологические свойства

Удобоукладываемость самоуплотняющихся бетонных смесей характеризуется основными тремя параметрами:

- способность к заполнению (filling ability) – способность свежеприготовленной бетонной смеси растекаться под влиянием силы тяжести или под давлением (например, прокачивание насосом) и полностью заполнять армированную опалубку (форму);

- проникающая способность (passing ability) – способность свежеприготовленной бетонной смеси проникать сквозь элементы формообразования и густое армирование без блокировки заполнителя;

- стойкость к сегрегации (расслоению) (resistance to segregation) – способность свежеприготовленной бетонной смеси сохранять однородность в процессе укладки и размещения в опалубке (форме).

Каждое из этих трех свойств оценивается независимо. Степень, при которой СУБ должны обладать способностью к заполнению, проникающей способностью и устойчивостью к сегрегации, может широко варьироваться в зависимости от области применения (таблица 5.1).

5.4.2. Требования к свежеприготовленной бетонной смеси

Основные требования к СУБ в свежеприготовленном состоянии зависят от области применения, в частности:

- условий формирования, связанных с конфигурацией конструкции, расположением и густотой армирования, наличием элементов внутренней оснастки (пустотообразователи и т.п.);

- размещение оборудования, подающего бетонную смесь (например, насос, автобетоносмеситель, загрузочный бункер, распределительная воронка для подводного бетонирования и т.п.);

- способа формования (например, количество и положение точек питания);

– способа доводки поверхности конструкции.

Таблица 5.1 – Параметры удобоукладываемости СУБ

Параметр	Требования к применению
Способность к заполнению (filling ability)	Более высокие показатели требуются для элементов с труднодоступными местами: узкие поперечные сечения, густое армирование, а также в случаях, когда бетонная смесь должна длительное время преодолевать длинные горизонтальные расстояния. При высокой энергии укладки бетонных смесей, которая генерируется, например, нагнетанием насоса или силой тяжести при формировании массивных элементов, требуется меньшее значение показателя.
Проникающая способность (passing ability)	Области применения могут варьироваться от неармированных или слабоармированных элементов, не зависящих от показателя, до тонкостенных, густоармированных элементов, что обуславливает повышенное значение показателя.
Стойкость к сегрегации (resistance to segregation)	Все смеси должны быть устойчивыми к сегрегации. Требования к динамической устойчивости могут быть более высокими для элементов с густым армированием, в которых бетон поддается вибрации, или в случаях, когда бетонная смесь должна длительное время преодолевать длинные горизонтальные расстояния или укладываться в опалубку с большой высоты.

Требования к СУБ классифицируют по следующим показателям:

- подвижность – расплыв конуса (SF) – три класса (таблица 5.2);
- вязкость (мера скорости потока) (VS / VF) – два класса (таблица 5.3);
- проникающая способность (растекание без блокировки заполнителя) (PA) – два класса (таблица 5.4);
- стойкость к сегрегации (SR) – два класса (таблица 5.5).

Таблица 5.2 – Классы СУБ по подвижности

Класс	Подвижность (диаметр расплыва конуса, мм)
SF1	от 550 до 650
SF2	от 660 до 750
SF3	от 760 до 850

Таблица 5.3 – Классы СУБ по вязкости

Класс	T_{500} , с	V-funnel, с
VS1 / VF1	≤ 2	≤ 8
VS2 / VF2	> 2	От 9 до 25

Таблица 5.4 – Классы СУБ по проникающей способности

Класс	L-box PA (H_2 / H_1)
PA1	$\geq 0,80$ с двумя стержнями
PA2	$\geq 0,80$ с тремя стержнями

Таблица 5.5 – Классы СУБ по устойчивости к сегрегации

Класс	Устойчивость к сегрегации, %
SR1	≤ 20
SR2	≤ 15

Соответствие свойств СУБ подтверждается, если указанные критерии (таблицы 5.2-5.5) удовлетворяют пределам значений, указанных в таблице 5.6.

Подвижность (расплыв конуса) характеризует текучесть бетонной смеси в неограниченных условиях. Этот тест обычно нормируется для всех СУБ как основной параметр соответствия консистенции техническим требованиям. Визуальные наблюдения в ходе испытаний и/или измерение времени растекания T_{500} могут дать дополнительную информацию относительно стойкости к сегрегации и однородности бетонной смеси.

Таблица 5.6 – Критерии соответствия свойств СУБ

Свойство / класс	Критерий
SF1	$\geq 520, \leq 720$ мм
SF2	$\geq 640, \leq 800$ мм
SF3	$\geq 740, \leq 900$ мм
VS1 / VF1	≤ 10 с
VS2 / VF2	$\geq 7, \leq 27$ с
PA1	$\geq 0,75$
PA2	$\geq 0,75$
SR1	≤ 23
SR2	≤ 18

Ниже приведены типичные классы по подвижности для ряда конструкций:

SF1 (550-650 мм) рекомендуется для:

- неармированных или слабоармированных железобетонных конструкций, которые формуруются в вертикальной опалубке (например, стеновые панели);
- конструкций, которые формуруются литьем под давлением бетононасоса (например, элементы тоннелей);
- малогабаритных конструкций;

SF2 (660-750 мм) может использоваться для широкой номенклатуры обычных железобетонных конструкций (колонны, сваи, фундаменты, перекрытия);

SF3 (760-850 мм) обычно получают с применением крупного заполнителя с максимальной крупностью зерен менее 20 мм; используются для вертикальных элементов густоармированных конструкций, элементов сложной геометрической формы или для заполнения под опалубку (подливки под металлоконструкции, опорные плиты технологических оборудования и т.п.).

Смеси с подвижностью больше, чем 850 мм могут использоваться в некоторых особых случаях, но при этом большое внимание должно уделяться обеспечению стойкости к сегрегации (в частности, максимальная крупность заполнителей не должна превышать 10 мм).

Вязкость можно оценить по времени T_{500} в ходе испытания осадки (расплыва) конуса или по времени вытекания бетонной смеси из V-воронки. Полученное значение времени не характеризует непосредственно вязкость СУБ, но косвенно связано с ней, описывая скорость потока. Бетонная смесь с низкой вязкостью имеет очень быструю начальную скорость потока, которая затем ускоренно уменьшается. В свою очередь, смесь с высокой вязкостью может продолжать ползти (растекаться) в течение длительного времени.

Вязкость (низкая или высокая) должна нормироваться только в особых случаях; она имеет такое значение:

- смесь класса VS1 / VF1 имеет хорошую способность к заполнению даже в густоармированных конструкциях. Она самонивелируется и обеспечивает высокое качество поверхности, однако склонна к водоотделению и сегрегации;

- смесь класса VS2 / VF2 с повышенным показателем времени растекания, как правило, обнаруживает тиксотропный эффект, который может быть полезным в ограничении давления на опалубку или для повышения стойкости к сегрегации. Негативные последствия могут возникнуть относительно качества поверхности (поверхностные поры) и чувствительности к остановкам или задержками между последовательными формовками.

Примеры спецификаций по показателю **проникающей способности** приведены ниже:

- смесь класса PA1 – для конструкций с минимальной шириной сечения от 80 до 100 мм (например, конструкции для гражданского строительства);

- смесь класса PA2 – для конструкций с минимальной шириной сечения от 60 до 80 мм (например, конструкции инженерных сооружений).

Для конструкций с шириной сечения более 100 мм показатель проникающей способности не нормируется, а для тонкостенных конструкций (ширина зазора менее 60 мм) необходимы специальные испытания.

Основные требования к бетону регламентируются ДСТУ Б В.2.7-43-96 (EN 206-1:2000).

5.4.3. Методы испытаний

Четыре метода испытаний самоуплотняющихся бетонных смесей, рекомендуются европейскими стандартами в качестве основных (таблица 5.7):

- определение подвижности с использованием стандартного конуса (общий диаметр расплыва и время расплыва в круге диаметром 500 мм, T_{500} , с): в первую очередь для оценки способности к заполнению (filling ability) может использоваться как в лабораторных, так и полевых условиях;

- заполнение и выравнивание бетонной смеси в устройстве "L-box": в первую очередь, для оценки проникающей способности (passing ability) подходит для использования в лабораториях;

- определение подвижности с использованием стандартного конуса и блокировочного кольца "J-ring": для оценки проникающей способности (passing ability) может использоваться как в лабораторных, так и полевых условиях;

- ситовой анализ: для оценки стойкости бетонной смеси к сегрегации; может использоваться как в лабораторных, так и полевых условиях.

Как альтернативные методы рекомендуются:

- определение времени вытекания бетонной смеси с V-образной воронки (V-funnel): частично для оценки способности к заполнению и блокировки заполнителя; может использоваться как в лабораторных, так и полевых условиях;

- определение времени истечения бетонной смеси из устройства "Orimet" (Orimet test): частично для оценки способности к заполнению и блокировки заполнителя; может использоваться как для лабораторных, так и полевых условий;

- метод пенетрации (Penetration test): для оценки устойчивости к сегрегации, возможно использовать в комбинации с ситовым методом.

В некоторых случаях определение показателей диаметра и времени расплыва конуса, в т.ч. с использованием блокировочного кольца J-ring, осуществляется таким образом, когда стандартный конус Абрамса перед заполнением бетонной смесью устанавливается в повернутом на 180 градусов исходном положении относительно стандартного (меньшим диаметром вниз) (рисунок 5.1).

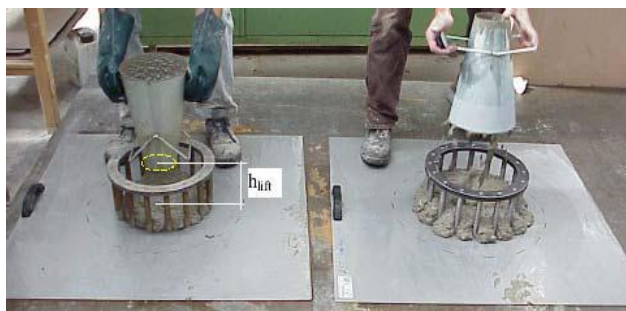

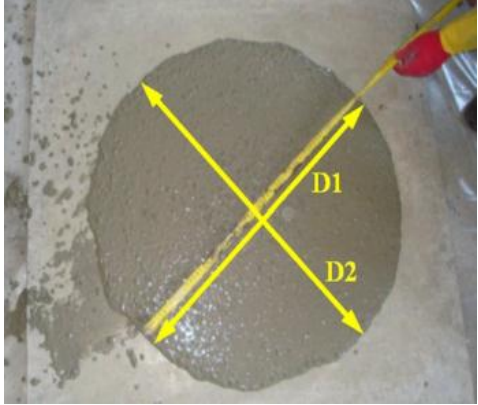

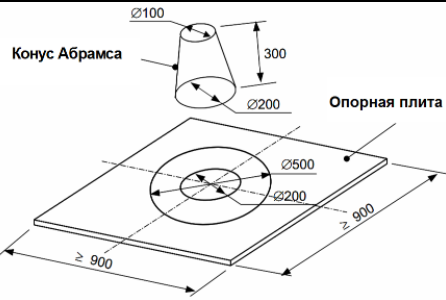


Рисунок 5.1 – Определение показателя T_{500} с перевернутым и нормальным положением конуса

Преимуществом метода с перевернутым конусом является более легкая процедура его заполнения бетонной смесью – в этом случае бетонная смесь оказывает меньшее давление на дно конуса, что препятствует его вытеснению вверх.

Обобщенные количественно-качественные критерии удобоукладываемости СУБ для различной номенклатуры железобетонных конструкций приведены в таблице 5.8.

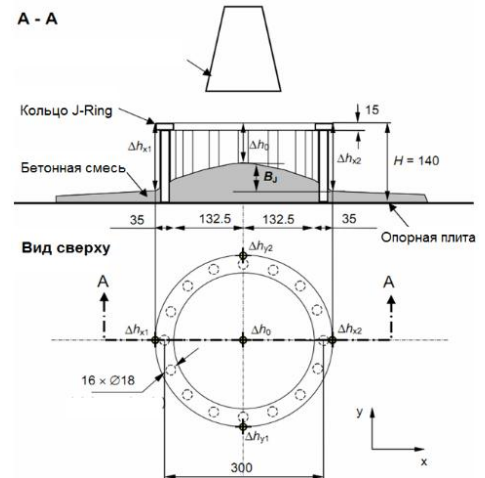
Таблица 5.7 – Методы испытаний СУБ

Метод испытания	Схема, показатель
а) расплыв конуса (Slump flow)	Диаметр расплыва, мм (Flow spread S)
	 $S = \frac{d_{\text{макс.}} + d_{\text{перп.}}}{2}$
б) Время расплыва (slump flow time T_{500})	Время расплыва в круге диаметром 500 мм, с
	

в) Распływ конуса через блокировочное кольцо (J-ring test), мм



Оседание конуса относительно блокировочного кольца B_j , мм



⊕ - точки измерения, мм

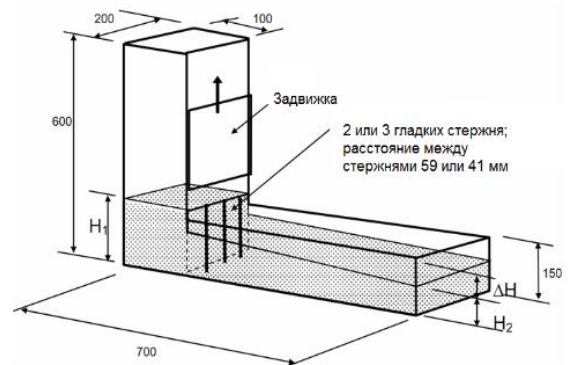
$$B_j = \frac{(\Delta h_{x1} + \Delta h_{x2} + \Delta h_{y1} + \Delta h_{y2})}{4} - \Delta h_0$$

$$S = \frac{d_{\text{макс.}} + d_{\text{непр.}}}{2}$$

г) Проникающая способность (L-box test)



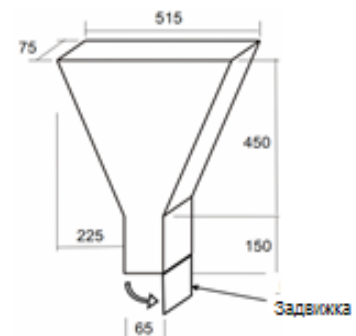
Соотношение уровня бетона в месте крайнего положения (H_2) до уровня бетона в месте заполнения (H_1), H_2/H_1



д) Вязкость бетонной смеси (V-funnel test)



Скорость (время) вытекания смеси через V-воронку, с



<p>ж) Ситовой анализ (стойкость к сегрегации) (Column – Sieve Segregation Test)</p>	<p>Равномерность распределения крупного заполнителя в трех секциях цилиндрической формы</p>
	 <p>Сравнение трех масс заполнителя крупностью 10-20 мм, полученного в трех секциях формы после промывания на сите 5 мм</p>
<p>з) Метод пенетрации (Penetration test)</p>	<p>Глубина проникновения цилиндра, мм, в свежеприготовленную СУБ (альтернативный метод определения стойкости к сегрегации)</p>
	 <p>1 – пенетрационная головка (цилиндр); 2 – стопорный винт; 3 – штанга; 4 – шкала; 5 – рама</p>
<p>к) Orimet test (альтернатива методу T₅₀₀), с</p>	<p>Скорость (время) вытекания смеси из устройства "Orimet", в т.ч. с использованием блокировочного кольца</p>
	 

Таблица 5.8 – Обобщенные количественно-качественные критерии удобоукладываемости СУБ

Свойство	Значение	Соответствие критерию области применения
Расплыв конуса, мм	550-610	Подходит для бетонных или железобетонных элементов с малой густотой армирования, при коротких расстояниях транспортировки (укладки) бетонных смесей в опалубку или при высокой энергии укладки
	610-700	Подходит для широкой номенклатуры обычных железобетонных изделий и конструкций
	700-780	Подходит для густоармированных, сложных по форме, тонкостенных конструкций, при больших расстояниях транспортирования бетонных смесей к опалубке (форме) или низкой энергии распределения смеси в опалубке (форме)
T ₅₀₀ , с (стойкость к сегрегации)	< 2	Низкая устойчивость
	2-7	Приемлемая, показатель не должен меняться, более чем на 3 с между партиями бетонных смесей
	> 7	Приемлемая, может иметь ухудшенную удобоукладываемость
Расплыв конуса через блокировочное кольцо (J-Ring) Δh, мм	< 13	Подходит для густоармированных, сложных по форме, тонкостенных конструкций
	13-25	Подходит для широкой номенклатуры обычных железобетонных изделий и конструкций
	> 25	Подходит для бетонных или железобетонных элементов с малой густотой армирования
Ситовой анализ (стойкость к сегрегации), %	< 5	Высокая устойчивость
	5-10	Приемлемая
	10-15	Предельно допустимая
	> 15	Недостаточно обеспечивается

5.5. Состав самоуплотняющихся бетонных смесей и требования к исходным материалам

5.5.1. Принципы проектирования

Одним из ключевых условий получения самоуплотняющихся бетонных смесей является применение эффективных водоредуцирующих добавок (суперпластификаторов) с относительно высоким содержанием дисперсных материалов в виде портландцемента, минеральных добавок, молотых наполнителей и / или очень мелкого песка. При этом эффективность суперпластификаторов проявляется в их способности сохранять технологические свойства бетонных смесей в течение времени, необходимого для формирования изделий, а также в минимизации замедляющего эффекта на процессы схватывания и твердения бетонных смесей и бетонов.

Для обеспечения комплекса технологических, физико-механических и эксплуатационных свойств СУБ необходимо соблюдение следующих условий.

– Текучесть и вязкость цементной пасты регулируются и корректируются тщательным подбором и дозировкой цемента и минеральных добавок (наполнителей) при ограничении водовяжущего соотношения, добавлением суперпластификатора и (при необходимости) модификатора вязкости. Правильное соотношение этих компонентов СУБ и их совместимость и взаимодействие является ключевым фактором достижения высокой способности к заполнению армированной опалубки и стойкости смеси к сегрегации.

– Для контроля тепловыделения при гидратации цемента и предотвращения термического трещинообразования, а также регулирования темпов роста прочности бетона рекомендуется достаточно высокое содержание пуццолановых добавок для обеспечения расхода цемента на приемлемом уровне.

– Цементная паста обеспечивает перемещение в объеме бетонной смеси зерен заполнителя, следовательно, объем раствора должен быть больше объема пустот в заполнителе, так чтобы все отдельные зерна были полностью покрыты

"смазочным" слоем раствора. Это уменьшает трение между зернами заполнителя и увеличивает текучесть бетонной смеси.

– Соотношение в смеси крупного заполнителя к мелкому уменьшается, чтобы отдельные зерна крупного заполнителя были полностью покрыты слоем раствора. Это снижает риск блокировки заполнителя в случаях, когда бетонная смесь преодолевает узкие отверстия в опалубке или промежутки между арматурой и увеличивает проникающую способность СУБ.

Такие принципы проектирования СУБ обуславливают их основные отличия от обычных бетонных смесей, которые укладываются и уплотняются методом вибрационного формирования:

- меньшее содержание крупного заполнителя;
- повышенное содержание вяжущей пасты;
- применение минеральных наполнителей или пуццолановых добавок;
- низкое значение водовяжущего соотношения;
- повышенный расход суперпластификатора;
- использование модификатора вязкости (при необходимости).

5.5.2. Требования к исходным материалам

5.5.2.1. Цемент

Все цементы, отвечающие требованиям ДСТУ Б В.2.7-46:2010 (EN 197-1), могут быть использованы для производства СУБ. Обоснование выбора типа цемента, как правило, диктуется конкретными требованиями по области применения и условий эксплуатации строительной конструкции, изготовленной из СУБ.

5.5.2.2. Минеральные добавки

Из-за специфических требований к свежеприготовленным СУБ в их составе используют инертные и пуццолановые / гидравлические минеральные добавки, которые повышают когезию бетонных смесей и их стойкость к сегрегации. Использование добавок можно регулировать содержание цемента с целью уменьшения теплоты гидратации и риска термического трещинообразования.

5.5.2.2.1. Наполнители

Гранулометрический состав, форма зерен и водопоглощение минеральных наполнителей могут влиять на водопотребность смесей, а, следовательно, их пригодность к использованию при изготовлении СУБ. Минеральные наполнители на основе карбоната кальция (например, известняк) широко используются для обеспечения необходимых реологических свойств и удобоукладываемости бетонных смесей.

Для СУБ целесообразно использовать фракции наполнителя с размером зерен меньше, чем 0,125 мм, а количество частиц, проходящих через сито 0,063 мм, должно составлять более 70%. По этой причине большинство наполнителей используют в размолотом состоянии.

5.5.2.2.2. Зола-унос (золошлаковая смесь ТЭС)

Зола-унос является эффективной добавкой для СУБ, что обеспечивает повышенную когезию и пониженную чувствительность к изменениям содержания воды. Однако, высокие расходы золы-уноса могут привести к образованию вяжущей пасты с очень высокой когезией, что снизит показатели удобоукладываемости. Целесообразно использование размолотой до удельной поверхности не менее 300 м²/кг золошлаковой смеси ТЭС (Углегорская ТЭС, Зуевская ТЭС).

5.5.2.2.3. Микрокремнезем

Очень высокий уровень дисперсности и практически сферическая форма зерен микрокремнезема (кремнеземистой пыли) обеспечивает надлежащую когезию и повышенную стойкость к сегрегации. Однако, микрокремнезем также существенно снижает водоотделение в бетонной смеси, что может привести к проблеме обеспечения качества поверхности в связи с быстрым образованием поверхностной корки, которая затрудняет выполнение операций по доводке изделий.

В настоящем технологическом регламенте в составе органоминерального модификатора предусмотрено использование агрегированного микрокремнезема из шламонакопителей Стахановского завода ферросплавов. Технология получения модификатора заключается в диспергировании в бисерной мельнице агрегированного микрокремнезема в среде растворов "полиметиленафталинсульфонат (С-3) + гидроксид (сульфат) натрия".

5.5.2.2.4. Молотый доменный гранулированный шлак

Молотый доменный гранулированный шлак (МДГШ) содержит тонкодисперсные реакционно способные фракции с низкой теплотой гидратации. МДГШ уже присутствует в некоторых типах цемента (ПЦ II или ШПЦ III), но также может использоваться как добавка к бетонным смесям. При этом следует учитывать, что высокое содержание МДГШ может влиять на удобоукладываемость СУБ, а его очень медленная гидратация увеличивает риск сегрегации и водоотделения.

5.5.2.2.5. Другие добавки

Метакаолин, природные пуццоланы, молотый шлак ТЭС и другие мелкие наполнители могут также использоваться как добавки для СУБ, но их эффективность должна быть тщательно и индивидуально оценена как для краткосрочных, так и долгосрочных воздействий на бетон.

5.5.2.3. Заполнители

Основными свойствами заполнителей, влияющими на характеристики СУБ, являются наибольший номинальный размер зерен, гранулометрический состав и форма зерен (в т.ч. содержание зерен лещадной и игольчатой формы). Все эти факторы должны рассматриваться вместе. Например, улучшение гранулометрического состава заполнителя (обогащения) добавлением определенных фракций угловатых шероховатых частиц может быть неблагоприятным с точки зрения обеспечения необходимого уровня удобоукладываемости СУБ.

Требования к максимальному размеру зерен заполнителя, которые приведены в нормативных документах для обычного бетона (например, Пособие к ДБН А.3.1-7-96), - менее трети минимальной толщины изделия и трех четвертей расстояния между стержнями арматуры (кроме случаев, оговоренных в проекте), как правило, применяются и к СУБ. Уменьшение наибольшей крупности зерен заполнителя может положительно влиять на показатели проникающей способности и стойкости к сегрегации. Однако эти преимущества должны оцениваться с учетом необходимости увеличения объема вяжущей пасты и связанным с этим прямым или косвенным влиянием на свойства затвердевшего бетона.

Гранулометрический состав (песчано-щебеночное соотношение, П/Щ) должен рассматриваться в совокупности для крупного и мелкого заполнителей. Значение П/Щ, как правило, колеблется между 0,40 и 0,50 для СУБ. Более высокое его значение обычно связано с повышением устойчивости к сегрегации.

Следует избегать явно выраженной прерывистой гранулометрии заполнителя, в то время как отсутствие некоторых фракций в смеси заполнителей допускается. Хотя зерновой (фракционный) состав заполнителей существенно не влияет на стойкость к сегрегации, реологические (технологические) свойства СУБ в значительной степени зависят от этого показателя.

Форма зерен и характер поверхности заполнителей существенно влияют на удобоукладываемость самоуплотняющейся бетонной смеси. Хорошо округлые зерна с незначительным количеством частиц лещадной или игольчатой формы имеют небольшую удельную поверхность и, соответственно, водопотребность, что позволяет использовать меньший объем пасты вяжущего. Это обеспечивает снижение вязкости СУБ и уменьшение дозировки суперпластификатора. В свою очередь, зерна неправильной формы с шероховатой рваной поверхностью значительно увеличивают удельную поверхность и водопотребность заполнителя.

Значение влажности, водопоглощения, зернового состава всех заполнителей должны постоянно контролироваться, их отклонения от нормативных значений (ДСТУ Б В.2.7-32-95, ДСТУ Б В.2.7-75-98) должны учитываться с целью получения СУБ постоянного качества. Использование промытых, классифицированных заполнителей, как правило, обеспечивает существенное повышение показателей качества бетонной смеси и затвердевшего бетона.

Влияние мелкого заполнителя на свойства свежеизготовленного СУБ значительно больше, чем крупного. Фракции размером менее 0,125 мм должны быть включены в общее содержание мелких частиц, а также учитываться при расчете соотношения вода / порошок и дозирования суперпластификатора.

5.5.2.4. Химические добавки

Выбор добавок для оптимальных показателей качества СУБ зависит от физических и химических свойств вяжущего / минеральной добавки. Такие факторы,

как тонкость помола, содержание щелочей и минерала C_3A в портландцементе, содержание несгоревшего углерода (потери при прокаливании) в минеральных добавках, могут иметь существенное влияние на совместимость с химическими добавками. Поэтому одним из основных условий правильного применения химических добавок является обязательное исследование их совместимости с минеральными компонентами. Это необходимо делать также в случаях изменения поставщика составляющих компонентов СУБ.

5.5.2.4.1. Суперпластификаторы / добавки с высоким водоредуцирующим действием

Добавка должна обеспечивать сокращение расхода воды затворения и запроктированные показатели удобоукладываемости. В то же время, добавка должна поддерживать свой диспергирующий эффект в течение времени, необходимого для транспортировки и укладки СУБ. Необходимый уровень сохранения подвижности зависит от области применения. Бетон для сборных изделий и конструкций требует меньшей продолжительности сохранения подвижности, чем для монолитного строительства.

Для получения полифункционального органоминерального модификатора на основе агрегированного микрокремнезема Стахановского завода ферросплавов рекомендуется применение суперпластификаторов на основе полиметиленафталинсульфонатов, например С-3, N-200 Мареi и т.п.

5.5.2.4.2. Модификаторы вязкости

Модификаторы вязкости (VMA) повышают когезию бетонных смесей без существенного влияния на их текучесть. Эти добавки используют в СУБ для минимизации влияния вариаций влажности, содержания пылевидных частиц и зернового состава в песках, что делает СУБ более стабильными и менее чувствительными к незначительным изменениям в пропорциях и свойствах других компонентов.

5.5.2.4.3. Воздухововлекающие добавки

Воздухововлекающие добавки могут быть использованы при производстве СУБ с целью повышения морозостойкости бетона. Вовлечение воздуха является

особенно полезным для стабилизации свойств смесей с низким содержанием дисперсных компонентов, однако снижает прочность бетона.

5.5.2.4.4. Щелочные компоненты

Щелочной активатор твердения вяжущего – гидроксид / сульфат натрия, входит в состав полифункционального органоминерального модификатора. Его наличие позволяет произвести частичную замену (до 35%) портландцемента первого типа активными минеральными добавками – молотым доменным гранулированным шлаком (активатор – едкий натр) или молотой золошлаковой смесью ТЭС (активатор – сульфат натрия).

5.5.2.5. Вода затворения

Вода, используемая для приготовления СУБ, должна соответствовать требованиям ДСТУ Б В.2.7-273:2011. Необходимо принимать во внимание любое изменение содержания взвешенных частиц, так как это может повлиять на однородность бетонной смеси.

5.6. Проектирование состава бетона

В соответствии с рекомендациями Европейской федерации специалистов по строительной химии и бетону (European Federation of Specialist Construction Chemicals and Concrete Systems) при проектировании состава бетона более целесообразно выражать соотношение исходных компонентов не по массе, а по объему. На первом этапе устанавливаются соотношения между компонентами на основе типовых диапазонов их содержания, обеспечивающих нормированные показатели самоуплотняющейся бетонной смеси:

- соотношение вода / порошок (цемент, минеральная добавка, фракции песка мельче 0,125 мм) по объему – от 0,80 до 1,10;
- общее содержание дисперсных материалов – от 160 до 240 литров (400-600 кг) на кубический метр;
- содержание цемента – 350-450 кг/м³ (расход цемента более 500 кг/м³ может увеличить усадку и ползучесть бетона; расход меньше 350 кг/м³ может быть

приемлемым только при использовании других мелкодисперсных минеральных наполнителей или пуццолановых добавок);

- содержание крупного заполнителя – от 28 до 35% по объему бетонной смеси;

- водоцементное соотношение назначается исходя из требований EN 206-1; обычно содержание воды не превышает 200 л/м³;

- содержание песка определяется как разница общего объема бетонной смеси и объемов крупного заполнителя и цементного пасты.

Дальнейшая корректировка состава будет необходима для обеспечения требований к затвердевшему бетону, в частности прочности.

Дополнительную информацию о проектировании состава бетонной смеси и методов оценки свойств СУБ можно найти в EFNARC Guidelines for SCC (находится в свободном доступе www.efnarc.org).

Рекомендации по подбору состава СУБ предложены также рядом ученых:

- Su N. A simple mix design method for self-compacting concrete / Nan Su, Kung-Chung Hsu, His-Wen Chai // Cem. Concr. Res. – Vol. 31. – 2001. – P. 1799-1807;

- Okamura H. Self-compactable high performance concrete / H. Okamura, K. Ozawa // International Workshop on High Performance Concrete. American Concrete Institute; Detroit. – 1994. – P. 31-44;

- A rational mix-design method for mortar in self-compacting concrete / [Ouchi M, Hibino M, Ozawa K, Okamura H.]. – Proceedings of Sixth South-East Asia Pacific Conference of Structural Engineering and Construction. – Taipei, Taiwan. – 1998. – P. 1307-1312;

- Nawa T. State of the art report on materials and design of self-compacting concrete. / Nawa T, Izumi T, Edamatsu Y. – Proceedings of International Workshop on Self-compacting Concrete. – Kochi University of Technology, Japan. – 1998. – P. 160-190;

- Domone P. Optimum mix proportioning of self-compacting concrete. / Domone P., Chai H., Jin J. / Proceedings of International Conference on Innovation in Concrete Structures: Design and Construction, Dundee. – Thomas Telford; London. – 1999. – P. 277-285;

– Billberg P. Self-compacting concrete for civil engineering structures - the Swedish Experience / P. Billberg. – Swedish Cement and Concrete Research Institute. Stockholm. – Report no 2:99. – 1999;

– Mixture proportioning of high strength, Self-Compacting Concrete: Performance and Quality of concrete structures / [Gomes P.C.C, Gettu R, Agullo L, Bernard C.]. – Third CANMET/ACI Int. Conf. (Recife, Brazil) Supplementary CD. – 2002.

В таблице 5.9 приведены примерные диапазоны составляющих СУБ по массе и объему. Эти пропорции не являются ограничением, и многие самоуплотняющиеся бетонные смеси имеют другое значение одного или нескольких компонентов.

Таблица 5.9 – Примерный диапазон расхода компонентов СУБ

Компонент	Количество материала по массе, кг/м ³	Количество материала по объему л/м ³
Вяжущее + наполнитель	380-600	
Паста вяжущего + наполнителя		300-380
Вода	150-210	150-210
Крупный заполнитель	750-1000	270-360
Мелкий заполнитель	Количество уравнивает объем других составляющих, как правило, 48-55% от общего объема	
Водо-вяжущее отношение		0,85-1,10

5.7. Приготовление бетонной смеси

Приготовление товарной бетонной смеси на строительной площадке

5.7.1. Общие сведения

Чем ниже удобоукладываемость самоуплотняющегося бетона, тем больше на его качество влияют свойства составляющих компонентов и их количество. Соответственно, важно тщательно контролировать все уровни производства и качество процессов.

Производство самоуплотняющегося бетона следует проводить на предприятиях, где оборудование, его эксплуатация и материалы контролируются по схеме обеспечения качества (Quality Assurance, QA). Рекомендуется (это является обязательным требованием в некоторых странах-членах ЕС), чтобы производитель был аккредитован в системе качества ISO 9001.

Важно, чтобы персонал, который будет участвовать в производстве и поставке СУБ, получил надлежащую подготовку до начала производства от специалистов, имеющих опыт работы с самоуплотняющимся бетоном. Это обучение также может включать наблюдение за приготовлением пробных партий и их поставки на строительную площадку.

5.7.2. Хранение составляющих материалов

Хранение материалов, используемых для производства СУБ, должно осуществляться так же, как и для обычного бетона. Однако, т.к. самоуплотняющаяся бетонная смесь более чувствительна к изменениям влажности, необходимо уделить внимание следующим аспектам.

Заполнители должны храниться надлежащим образом, чтобы избежать перекрестного смешения между различными видами и фракциями, и быть защищенными от внешней среды, чтобы минимизировать колебания влажности. Наземный запас должен храниться в специально построенных секционированных складах.

Склады должны обладать достаточным запасом заполнителей, чтобы при любом, незначительном нарушении в поставках, это не отразилось на непрерывном производстве бетонных смесей. Рекомендуется заполнять склады заполнителей заранее, до начала производства СУБ.

Цементы, наполнители и добавки – нет особых требований к хранению (такие же, как и для обычного тяжелого бетона). Всегда необходимо следовать рекомендации производителя по хранению материалов. Рекомендуется заранее пополнять запасы мелкодисперсных компонентов, чтобы избежать изменения состава при последующих партиях.

5.7.3. Оборудование для перемешивания и приготовления пробных замесов бетонной смеси

Самоуплотняющийся бетон может быть приготовлен в любом бетоносмесителе, в том числе в лопастных смесителях периодического действия, но предпочтительнее использовать смесители непрерывного действия. Тем не менее, при производстве СУБ особенно важно, чтобы смеситель был в хорошем состоянии и мог обеспечить полное и равномерное смешивание твердых материалов с достаточным усилием сдвига для диспергирования и активации суперпластификатора.

Время, необходимое для достижения полного перемешивания СУБ может быть немного больше, чем для обычного бетона за счет снижения сил трения и достижения полной активации суперпластификатора. Важно проводить предварительные испытания, чтобы установить эффективность отдельных смесителей и оптимальную последовательность при добавлении компонентов. Объем бетона для предварительных испытаний должен быть не меньше, чем половина мощности смесителя.

Перед началом поставок бетонных смесей рекомендуется произвести испытание на заводе для того, чтобы в полном масштабе производства проверить, отвечает ли бетонная смесь и затвердевший бетон предъявляемым к ним требованиям.

5.7.4. Процедура приготовления бетонной смеси в заводских условиях

Высокое содержание наполнителей и текучесть СУБ может влиять на получение однородной смеси. Основная трудность заключается в формировании не перемешанных "агломератов" из составляющих компонентов, которые довольно проблематично диспергировать при перемешивании. Чаше "агломерирование" происходит в смесителях периодического действия.

Время перемешивания должно контролироваться, поскольку его изменение может менять свойства бетонной смеси. При использовании модификатора вязкости предпочтительнее добавлять его в конце перемешивания. Стандартная процедура перемешивания принимается после проведения пробных замесов на заводе-

изготовителе и ее необходимо придерживаться для уменьшения разницы в качестве бетонной смеси в различных партиях.

Добавки не должны добавляться непосредственно в сухие составляющие бетонной смеси. Их необходимо добавлять вместе с водой затворения. Также различные типы добавок не должны смешиваться вместе до дозирования, если это специально не оговорено производителем. Это также относится и к возможности смешивания различных добавок в дозаторе. Если используются воздухововлекающие добавки, то лучше всего их добавлять перед суперпластификатором и в то время, когда бетон еще имеет жидкую консистенцию.

Органоминеральный модификатор, предварительно приготовленный в бисерной мельнице, вводится в бетонную смесь в виде концентрированной суспензии (40-50%).

В связи с мощным эффектом современных суперпластификаторов важно, чтобы дозаторы проходили регулярную поверку, и оборудование имело высокую точность дозирования. Если, для изготовления партии СУБ требуется более одного дозирования компонентов, то необходимо контролировать сумму отдельных добавлений.

В процессе производства, может быть множество факторов, которые индивидуально или коллективно изменяют однородность смеси. Основными факторами являются изменение количества свободной влаги, распределение частиц в объеме бетона и изменение последовательности дозирования. Также, можно наблюдать изменение свойств, когда вводят в состав компоненты из других партий. Так как, как правило, сразу не представляется возможным определить причину изменения свойств СУБ, рекомендуется корректировку консистенции бетона производить путем изменения количества вводимого суперпластификатора.

5.7.4.1. Установки принудительного действия и автобетоносмесители

Загрузку составляющих материалов рекомендуется производить в следующей последовательности: примерно две трети воды затворения добавляют в смеситель, затем следуют заполнители, наполнители, цемент и органоминеральный модификатор. Однородную смесь получают, добавляя остаток воды и суперпла-

стификатор. Если используется VMA, то его добавляют после суперпластификатора и непосредственно перед окончательной корректировкой консистенции бетонной смеси водой.

Для автобетоносмесителей, скорее всего, потребуется дополнительное время перемешивания, так как они менее эффективны, чем заводские смесители. Разделение партии на две или более серий может улучшить эффективность смешивания. Особенно важно состояние барабана автобетоносмесителя и смесительных лопастей для СУБ, и они должны регулярно проверяться. Скорость вращения барабана во время цикла смешивания должна соответствовать рекомендациям завода-изготовителя, но скорость перемешивания для СУБ обычно находится в диапазоне 10-15 оборотов в минуту.

5.7.4.2. Смесители непрерывного действия

Заполнители обычно добавляют в смеситель первыми, вместе с цементом, минеральными наполнителями и органоминеральным модификатором. Затем сразу добавляют основное количество воды затворения. Если в составе СУБ используется VMA, то его добавляют с остатком воды. Интенсивное перемешивание смесителем непрерывного действия повышает текучесть смеси.

Из-за больших различий в видах смесителей, точная последовательность при загрузке смесителя определяется опытным путем до начала производства.

5.7.5. Контроль производства

5.7.5.1. Компоненты бетонной смеси

Самоуплотняющийся бетон более чувствителен, чем обычный бетон, к изменениям физических свойств его составляющих, и особенно к изменениям в совокупности влажности заполнителей и формы их зерен, так что необходимо производить более частые производственные проверки.

Рекомендуется производить проверку качества заполнителей каждый день производства до начала дозирования. Визуальную проверку необходимо производить для каждой партии заполнителя, чтобы, в случае заметного изменения, отклонить доставку материала. Следует постоянно контролировать содержание влаги в заполнителях и корректировать состав смеси с учетом полученных данных.

Когда поставляются новые партии цемента, заполнителей или добавки, проводятся дополнительные испытания, чтобы отследить любые существенные изменения и взаимодействие между составляющими.

5.7.5.2. Производство

Производство и доставка СУБ осуществляются под ответственность производителя, а в случае производства товарного бетона, его качество должно отвечать договорным соглашениям между заказчиком и производителем и требованиям EN 206-1:2000, пункт 9.

Область применения СУБ будет определять указанные характеристики и классы. Производственный контроль должен гарантировать тщательное соблюдение требований при производстве и любое отклонение от нормы должно быть немедленно доведено до сведения оператора бетоносмесительной установки и технического менеджера.

При отсутствии предыдущего опыта работы СУБ в конкретной конструкции могут быть необходимы дополнительные виды контроля всех этапов производства и испытания СУБ.

Для того, чтобы обеспечить соответствие свойств самоуплотняющегося бетона, производителю рекомендуется испытывать каждую партию по диаметру расплыва конуса. Также необходимо производить другие основные испытания для подтверждения соответствия качества бетонной смеси спецификации продукта. Впоследствии, каждая партия должна визуально проверяться перед транспортировкой на строительную площадку.

5.8. Доставка бетонной смеси

5.8.1. Транспортировка и доставка

Одним из главных преимуществ СУБ является увеличение скорости укладки. Тем не менее, важно, чтобы производственная мощность завода, время в пути и возможность размещения на строительной площадке было сбалансировано, чтобы персонал площадки мог залить бетон без перерыва в поставках и в течение сохранения удобоукладываемости. Остановка производства может привести к тик-

сотропному гелеобразованию в бетоне, что влияет на его способность к заполнению формы или может привести к увеличению напора бетонной смеси на вертикальной поверхности.

5.8.2. Прием бетона на строительной площадке

При производстве товарного бетона важно, чтобы была документально согласована стандартная процедура для приемки СУБ на строительной площадке. Производителю и заказчику необходимо согласовать эту процедуру в контракте. Она должна включать в себя визуальный осмотр каждой партии бетона и проведение испытаний для определения параметров соответствия.

Производитель проводит тестирование свойств бетона согласно EN 206-1 для определения консистенции, прочности и других свойств.

Кроме того, заказчик может производить дополнительное испытание, которое в этом случае называется "тестированием на идентичность". Критерии для приема / отказа СУБ приведены в таблице 5.6 данного регламента.

В документацию необходимо включать информацию об ответственности за проведение испытаний, а также порядок действий, которые необходимо провести:

- проверяющая сторона должна гарантировать, что все испытания на идентичность свойств осуществляются компетентным, обученным персоналом в условиях, отвечающих требованиям для проведения испытаний. Оборудование должно постоянно поверяться и отвечать всем требованиям, предъявляемым к нему;
- бетон должен быть перемешан в автобетоносмесителе не менее одной минуты на высокой скорости перед отбором пробы;
- отбор проб осуществляется в соответствии с EN 12350-1;
- при изготовлении образцов из СУБ для определения предела прочности при сжатии и других свойств, форма должна заполняться бетонной смесью в один слой без уплотнения.

Выводы по разделу 5

1. Разработан "Технологический регламент производства самоуплотняющихся бетонов" на основе нормативных документов в области самоуплотняющихся бетонов (The European Guidelines for Self-Compacting Concrete: Specification, Production and Use; ACI 237R-07 Self-Consolidating Concrete).

2. Определена технико-экономическая эффективность применения разработанных комбинированных органоминеральных модификаторов в составах тяжелого бетона среднего класса по прочности на сжатие – В25 (Приложение А).

3. Осуществлено внедрение результатов исследования: строительной компанией ООО "Миллениум-строй" при строительстве объекта "Многоэтажный двухсекционный жилой дом по ул. Куйбышева в Куйбышевском районе г. Донецк" (Приложение А); "ТВП ЛЮС", г. Донецк при производстве товарных бетонных смесей, которые содержат органоминеральный модификатор (Приложение Б).

4. Результаты исследования внедрены в учебный процесс Донбасской национальной академии строительства и архитектуры при подготовке бакалавров и магистров по направлению 08.03.01 (08.04.01) "Строительство", профиль: "Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций" в курсах дисциплин: "Бетоны и строительные растворы"; "Технология бетонных и железобетонных изделий и конструкций"; "Модифицированные цементные бетоны нового поколения со специальными свойствами" (Приложение В).

ВЫВОДЫ

1. Теоретически и экспериментально обосновано получение высококачественных самоуплотняющихся бетонов за счет использования полифункционального модификатора, представляющего собой суспензию с концентрацией 45%, полученную путем диспергирования активной минеральной добавки (агрегированный микрокремнезем из шламонакопителей Стахановского завода ферросплавов) в растворах суперпластификатора на основе полиметиленафталинсульфоната (С-3) и щелочного активатора твердения вяжущего (гидроксид / сульфат натрия) в бисерной мельнице.

2. Разработан способ получения полифункционального модификатора на основе агрегированного микрокремнезема. Установлено, что в среде растворов гидроксида натрия и ПНС-суперпластификатора N-200 (С-3) образуется стабилизированная поверхностно-активным веществом коллоидная система, которая сохраняет седиментационную устойчивость более 10 сут. По результатам седиментационного анализа дисперсность частиц полученного модификатора находится в диапазоне преимущественно от 6,0 до 0,5 мкм (положение максимума в пределах 3,0-4,5 мкм).

3. Результаты реологических свойств цементных паст свидетельствуют о том, что частичная замена портландцемента доменным гранулированным шлаком в количестве 35% незначительно увеличивает водопотребность и пластическую вязкость цементного теста. В то же время отмечен положительный эффект комплексной добавкой в виде СП+гидроксид натрия. Сравнительно небольшое содержание микрокремнезема повышает как водопотребность, так и пластическую вязкость цементного теста, что обеспечивает получение самоуплотняющейся бетонной смеси с показателем коэффициента сегрегации $SR=9,5\%$.

4. По результатам рентгенофазового анализа образцов цементного камня (возраст 90 суток) установлено, что интенсивность дифракционных отражений минерала портландита ($d=0,491; 0,311; 0,263; 0,193; 0,179$ нм) в структуре цементного камня с полифункциональным модификатором значительно снижается в

сравнении с контрольным составом. При этом повышается интенсивность линий тоберморитоподобных гидросиликатов кальция с отношением Ca/Si менее 1,5 ($d=0,304; 0,280; 0,182$ нм) и с отношением Ca/Si от 1,5 до 2 ($d=0,980; 0,285$ нм).

5. Показано, что сульфат натрия в составе модификатора обеспечивает меньшее снижение подвижности во времени цементной пасты, содержащей молотую ЗШС (12,7% в течение 90 минут выдержки), по сравнению с контрольным. Это связано с конкуренцией анионов SO_4^{2-} и молекул полиметиленнафталинсульфоната за центры адсорбции поверхности портландцемента и минеральных добавок, в результате чего в жидкой фазе остается большее количество неадсорбированного суперпластификатора. В цементной пасте с добавкой доменного граншлака эффект гидроксида натрия на сохраняемость подвижности выражен в значительно меньшей мере.

6. Определены области оптимальных составов бетонных смесей по содержанию компонентов полифункционального модификатора, обеспечивающие получение бетонных смесей с показателем подвижности по диаметру расплыва конуса 565 мм (класс SF1), а также бетона с пределом прочности при сжатии в проектном возрасте 32 МПа.

7. Разработан "Технологический регламент производства самоуплотняющихся бетонов". Результаты исследований апробированы и внедрены: строительной компанией ООО "Миллениум-строй" при строительстве объекта "Многоэтажный двухсекционный жилой дом по ул. Куйбышева в Куйбышевском районе г. Донецк"; "ТВП ЛЮС, г. Донецк" при производстве товарных бетонных смесей, которые содержат органоминеральный модификатор.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Okamura, H. Mix Design for Self-Compacting Concrete / H. Okamura, K. Ozawa // Concrete Library of JSCE". – 1995. – No. 25. – P. 107-120.
2. Okamura, H. Self-Compacting Concrete / H. Okamura, M. Ouchi // J. of Advanced Concrete Technology. – Vol. 1, No1. – 2003. – P. 5-15.
3. Okamura, H. Self-compacting high performance concrete / H. Okamura, M. Ouchi // Concrete International. – 1997. – Vol. 19, No 7. – P. 50-54.
4. Okamura, H. Self-compacting high performance concrete / H. Okamura, M. Ouchi // Progress in Structural Engineering and Materials. – 1998. – Vol. 1, Issue 4. – P. 378-383.
5. The European Guidelines for Self-Compacting Concrete: Specification, Production and Use // SCC European Project Group, May 2005. – 63 pp.
6. Баженов, Ю.М. Бетоны: технологии будущего / Ю.М. Баженов // Современные стройматериалы. – 2005. – июль-август. – С. 50-52.
7. Баженов, Ю.М. Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические платформы / Ю.М. Баженов, Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Строительные материалы. – 2014. – Т. 3(711). – С. 6-14.
8. Баженов, Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны: [науч. изд-е] / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников. – М.: Изд-во АСВ, 2006. – 368 с.
9. Баженов, Ю.М. Современная технология бетона / Ю.М. Баженов // Технологии бетонов. – 2005. – № 6. – С. 6-8.
10. Модификация литой бетонной смеси воздухововлекающей добавкой / Н.И. Ватин, Ю.Г. Барабанщиков, М.В. Комаринский, С.И. Смирнов // Magazine of Civil Engineering. – 2015. – No.4. – С. 3-10.
11. Barabanshchikov, Yu. G. On the influence on the efficiency of anti-shrinkage additives superplasticizer / Yu.G. Barabanshchikov, A.A. Arkharova, M.V. Ternovskii // Magazine of Civil Engineering. – 2014. – Issue 7. – P. 23-30.

12. Болотских, О.Н. Самоуплотняющийся бетон и его диагностика / О.Н. Болотских // Бетон и железобетон в Украине. – 2007. – №2. – С. 2-5.
13. Болотских, О.Н. Самоуплотняющийся бетон и его диагностика. Часть 1. Самоуплотняющийся бетон: история, состав, свойства, преимущества и перспективы / О.Н. Болотских // Бетон и железобетон в Украине. – 2006. – №6. – С. 2-6.
14. Дворкин, Л.И. Высокопрочные бетоны на основе литых бетонных смесей с использованием полифункционального модификатора, содержащего метакаолин / Л.И. Дворкин, Н.В. Лушникова // Бетон и железобетон. – 2007. – № 1. – С. 2-8.
15. Калашников, В.И. Расчет состава высокопрочных самоуплотняющихся бетонов / В.И. Калашников // Строительные материалы. – 2008. – № 10. – С. 4-6.
16. Калашников, В.И. Через рациональную реологию в будущее бетонов. Ч.1-Ч.3. От высокопрочных и особовысокопрочных бетонов будущего к суперпластифицированным бетонам общего назначения настоящего / В.И. Калашников // Технологии бетонов. – 2008. – № 1. – С. 22-25.
17. Батудаева, А.В. Высокопрочные модифицированные бетоны из самовыравнивающихся смесей / А.В. Батудаева, Г.С. Кардумян, С.С. Каприелов // Бетон и железобетон. – 2005. – № 4. – С. 14-18.
18. 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.
19. Kaprielov, S.S. Properties of Concrete with Complex Modifier Based on Silica Fume and Superplasticizer / S.S. Kaprielov, A.V. Sheinfeld, V.G. Batrakov // the Fifth CANMET/ACI International Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, 1997: Proc. – Rome (Italy), 1997. – P. 123–136.
20. Салих, Ф. Моделирование свойств самоуплотняющегося бетона при поэтапном введении добавок / Ф. Салих, С.В. Коваль // Вісник НТУ "ХПІ". – 2013. – № 57 (1030). – С. 38-44.
21. Коваль, С.В. Использование метода Монте-Карло для поиска составов са-

- моуплотняющихся бетонов / С.В Коваль, М. Циак, М. Ситарски // Вісник НТУ «ХП». – 2009. – № 45. – С. 184-191.
22. Коротких, Д.Н. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов / Д.Н. Коротких, О.В. Артамонова, Е.М. Чернышов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2009. – № 2. – С. 42-49.
23. Коротких, Д.Н. Повышение прочности и трещиностойкости структуры современных цементных бетонов: проблемы материаловедения и технологии: автореф. дис. на соиск. уч. степени докт. техн. наук.: спец. 05.23.05 "Строительные материалы и изделия" / Д.Н. Коротких. – Воронеж, 2014. – 41 с.
24. Чернышев, Е.М. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема (вопросы теории и приложений) / Е.М. Чернышев, Д.Н. Коротких // Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. – 2008. – № 5. – С. 30-32.
25. Несветаев, Г.В. Некоторые вопросы применения добавок для бетонов / Г.В. Несветаев // Бетон и железобетон. – 2011. – № 2. – С. 78-80.
26. Несветаев, Г.В. Проектирование макроструктуры самоуплотняющейся бетонной смеси и ее растворной составляющей / Г.В. Несветаев, Ю.Ю. Лопатина // Наукоедение. – 2015. – Т. 7, № 5(30). – Режим доступа к журн.: <http://naukovedenie.ru/PDF/48TVN515.pdf>.
27. Несветаев, Г.В. Самоуплотняющиеся бетоны: прочность и проектирование состава / Г.В. Несветаев, А.Н. Давидюк // Строительные материалы. – 2009. – № 5. – С. 54-57.
28. Несветаев, Г.В. Технология самоуплотняющихся бетонов / Г.В. Несветаев // Строительные материалы. – 2008. – № 639. – С. 24-28.
29. О влиянии суперпластификаторов и минеральных добавок на величину начального модуля упругости цементного камня и бетона / Г.В. Несветаев, Г.С. Кардумян, Та Ван Фан, Л. Хомич // Новые технологии. – Майкоп: ФГБОУ ВПО "МГТУ". – 2012. – Вып. 4. – С. 118-121.

30. Brouwers H.J.H. Self-Compacting Concrete: Theoretical and experimental study / H.J.H. Brouwers , H.J. Radix // Cement and Concrete Research. – 2005. – Vol. 35(11). – P. 2116-2136.
31. Collepardi, M. A Very Close Precursor of Self-Compacting Concrete (SCC) / M. Collepardi //ACI Intern. Symp. on Sustainable Development and Concrete Technology. – S. Francisco, 16-19 September 2001. – P. 23-28.
32. Collepardi, M. Innovative Concretes for Civil Engineering Structures: SCC, HPC and RPC // Proceedings of the Workshop on New Technologies and Materials in Civil Engineering. – Milan, Italy. – 2003. – P. 1-8.
33. Collepardi, M. Low-Slump-Loss Superplasticized Concrete / M. Collepardi, M. Corradi, M. Valente // Pubblicato su Superplasticizers in Concrete: Transportation Research Board and National Academy of Sciences, 1979: Proc. – Washington D.C. (USA), 1979. – P. 7-12.
34. Collepardi, M. Recent Developments in Superplasticizers / M. Collepardi, M. Valente // the 8-th Intern. Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, 2006: Proc. – Sorrento (Italy), 2006. – P. 1-14.
35. Collepardi, M. Self-Compacting concrete: what is new? / M. Collepardi // Proceedings of Seventh CANMET/ACI Intern. Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures In Concrete. – Berlin, Germany, 20-24 October 2003. – P. 1-16.
36. Collepardi, M. Self-Consolidating Concrete in the Presence of Fly-Ash for Massive Structures / M. Collepardi // Proceedings of Second Intern. Symp. on Concrete Technology for Sustainable February – Development with Emphasis on Infrastructure. – Hyderabad, India, 27 February – 3 March (2005). – P. 597-604.
37. Collepardi, M. The Best SCC: Stable, Durable, Colorable / M. Collepardi, A. Passuelo // Proceedings of IV International ACI/CANMET Conf. On Quality of Concrete Structures and Recent Advances in Concrete Materials and Testing – FURNAS Centrais Elétricas S.A. – Civil Engineering Technological Center – Caixa Postal 457 “Centro” Goiânia/GO-Brazil. – 2005.
38. Combination of Silica Fume, Fly Ash and Amorphous Nano-Silica in Superplas-

- ticized High-Performance Concretes / M. Collepardi, Olagot J.J. Ogoumah, R. Troli [at el] // the VII AIMAT Congress, 2004: Proc. – Ancona (Italy), 2004.
39. Influence of Amorphous Colloidal Silica on the Properties of Self-Compacting Concretes / M. Collepardi, J.J. Ogoumah Olagot, U. Sarp, R. Troli // Proceedings of the Intern. Conf. "Challenges in Concrete Construction – Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction". – Dundee, Scotland, UK. – 9-11 September 2002. – P 473-483.
 40. Recent developments of special self-compacting concretes / M. Collepardi, A. Borsoi, S. Collepardi, R. Troli // Sevenths CANMET/ACI Intern. Conf. on Recent Advances in Concrete Technology. – Sp 222-1. – P. 1-17.
 41. Self-compacting / Curing / Compressive concrete / R. Troli, A. Borsoi, S. Collepardi, G. Fazio, M. Collepardi, S. Monosi // 6th Intern. Cong., global Construction, Ultimate Concrete Opportunities, Dundee, U.K. – 5-7 July 2005.
 42. Strength, shrinkage and creep of SCC and flowing concrete / M. Collepardi, A. Borsoi, S. Collepardi, R. Troli // Second North American Conf. on the Design and Use of Self-Consolidating Concrete. Section 8. – 2005. – P. 911-919.
 43. Domone, P.L. A review of hardened mechanical properties of self-compacting concrete / P.L. Domone // Cement and Concrete Composites. – 2007. – Vol. 29. – P. 1-12.
 44. Domone, P. Optimum mix proportioning of self-compacting concrete / P. Domone, H. Chai, J. Jin / Proceedings of Intern. Conf. on Innovation in Concrete Structures: Design and Construction, Dundee. – Thomas Telford; London. – 1999. – P. 277-285.
 45. Domone, P.L. Self-compacting concrete: An analysis of 11 years of case studies / P.L. Domone // Cement and Concrete Composites. – 2006. – Vol. 28. – P. 197-208.
 46. Hanehara, S. Rheology and early age properties of cement systems / S. Hanehara, K. Yamada // Cement and Concrete Research. – 2008. – Vol. 38, No 1. – P. 175-195.
 47. Effects of admixtures on hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste / H. Uchikawa, S. Hanehara, T. Shirasaka, D. Sawaki // Cem. Concr. Res. – 1992. – Vol. 22, No 6. – P. 1115-1122.

48. A rational mix-design method for mortar in self-compacting concrete / Ouchi M., Hibino M., Ozawa K., Okamura, H. // Proceedings of the Sixth East Asia-Pacific Conf. on Structural Engineering & Construction, Taipei, ROC, Vol. 2, January 1998. – P. 1307-1312.
49. Nagamoto, N. Mixture properties of Self-Compacting, High-Performance Concrete / N. Nagamoto, K. Ozawa // Proceedings: Third CANMET/ACI Intern. Conf. on Design and Materials and Recent Advances in Concrete Technology, SP-172, V.M. Malhotra, American Concrete Institute, Farmington Hills, Mich. 1997. – P. 623-637.
50. Зайченко, Н.М. Органо-минеральные модификаторы высокопрочных бетонов на основе смеси суперпластификаторов / Н.М. Зайченко, Е.В. Сахошко // 36. наук. праць "Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди" – Рівне. – 2006. – Вип. 14. – С. 57-63.
51. Батраков, В.Г. Модификаторы бетона: новые возможности и перспективы / В.Г. Батраков // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 4-7.
52. Батраков, Модифицированные бетоны. Теория и практика / В.Г. Батраков. – М.: Технопроект, 1998. – 768 с.
53. Проектирование самоуплотняющихся бетонов / Д.М. Поляков, С.В. Коваль, М. Ситарски, М. Циак // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2008. – № 31. – С. 287-294.
54. Базанов, С.М. Самоуплотняющийся бетон – эффективный инструмент в решении задач строительства [Электронный ресурс] / С.М. Базанов, М.В. Торопова – Ивановская госуд. академия строит-ва и арх-ры – режим доступа: <http://subscribe.ru/archive/home.build.penobeton/200703/13103620.html>.
55. Ahmed, S.A.R. Review article on Self-Compacting Concrete / Sabry Abdel Raheem Ahmed // Civil Engineering Department, Faculty of Engineering Altahadi University. – 2003. – 52 pp.
56. A New Admixture for High Performance Concrete / M. Tanaka, S. Matsuo, A. Ohta, M. Veda // Concrete in the Service of Mankind: International Cong., 1996: Proc. – Dundee (Scotland), 1996. – P. 291-300.

57. Ohta, A. Fluidizing Mechanism and Applications of Polycarboxylate-Based Superplasticizers / A. Ohta, T. Sugiyama, Y. Tanaka // the Fifth CANMET/ACI International Conf., SP-173, 1997: Proc. – Rome (Italy), 1997. – P. 359-378.
58. Effects of admixtures on hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste / H. Uchikawa, S. Hanehara, T. Shirasaka, D. Sawaki // *Cem. Concr. Res.* – 1992. – Vol. 22, No 6. – P. 1115-1122.
59. Properties of self-compacting concrete with slag fine aggregates / Shoya M., Sugita S., Tsukinaga Y., Aba M., Tokuhasi K. // *Proceedings of the Intern. Conf. "Creating with Concrete"*. – Dundee, 1999. – P. 121-130.
60. Łazniewska-Piekarczyk, B. The influence of selected new generation admixtures on the workability, air-voids parameters and frost-resistance of self compacting concrete / B. Łazniewska-Piekarczyk // *Construction and Building Materials.* – Vol. 31. – 2012. – P. 310-319.
61. Wallevik O.H. Rheology – a scientific approach to develop Self compacting concrete. In: *The 3rd Intern. Symp.on Self-compacting Concrete* [Wallevik O.H., Nielsson I., ed.]: RILEM Publications S.A.R.L., Bagneux, France. – 2003, pp. 23-31.
62. A study on the Flow of Highly Superplasticized Concrete / S. Nishibayashi, S. Inoue, A. Yoshino [at el] // the Fourth CANMET/ACI Intern. Conf., SP-148-10, 1994: Proc. – Detroit, 1994. – P. 177-185.
63. Corinaldesi, V. Influence of inorganic pigments' addition on the performance of coloured SCC / V. Corinaldesi, S. Monosi, M.L. Ruello // *Construction and Building Materials.* – 2012. – Vol. 30. – P. 289-293.
64. Phan, T.H. Influence of organic admixtures on the rheological behavior of cement pastes / T.H. Phan, M. Chaouche, M.Moranville // *Cement and Concrete Research.* – 2006. – Vol. 36, No 10. – P. 1807-1813.
65. Siddique, R. Influence of water/powder ratio on strength properties of self-compacting concrete containing coal fly ash and bottom ash / R. Siddique., P. Aggarwal, Y. Aggarwal // *Construction and Building Materials.* – Vol. 29. – 2012. – P. 73-81.
66. Viacava, I.R. Self-compacting concrete of medium characteristic strength /

- I.R. Viacava, A.A. de Cea, G.R. de Sensale // *Construction and Building Materials*. – Vol. 30. – 2012. – P. 776-782.
67. Nepomuceno, M. Methodology for mix design of the mortar phase of self-compacting concrete using different mineral additions in binary blends of powders / M. Nepomuceno, L. Oliveira, S.M.R. Lopes // *Construction and Building Materials*. – 2012. – Vol. 26, pp. 317-326.
 68. Применение отсеков дробления щебня в самоуплотняющихся бетонах / Н.М. Морозов, В.И. Авксентьев, И.В. Боровских, В.Г. Хозин // *Инженерно-строительный журнал*. – 2013. – №7. – С. 26-31.
 69. New Generation Cement Concretes. Ideas, Design, Technology and Applications 2 / R. Hela, L. Bodnarova et al. // LLP-Erasmus: 8203-0519/IP/Kosice 03/REN: Brno University of Technology, 2009. – 174 pp.
 70. Liu, M. Wider Application of Additions in Self-compacting Concrete / Miao Liu // A thesis submitted to University College London for the degree of Doctor of Philosophy: Department of Civil, Environmental and Geomatic Engineering University College London. – 2009, 392 pp.
 71. Su, N. A simple mix design method for self-compacting concrete / Nan Su, Kung-Chung Hsu, His-Wen Chai // *Cem. Concr. Res.* – Vol. 31. – 2001. – P. 1799-1807.
 72. Комаринский, М.В. Литые и самоуплотняющиеся бетонные смеси / М.В. Комаринский, С.И. Смирнов, Д.Е. Бурцева // *Строительство уникальных зданий и сооружений*. – 2015. – Вып. 11(38). – С. 106-118.
 73. Mbele, J.-J. Optimization of Self-Consolidating Concrete for Slip-form pavement / Jean-Juste Mbele // A thesis submitted in partial fulfillment for the degree of Master of Science in Civil and Environmental Engineering: Northwestern University, April 2006. – 83 pp.
 74. Influence of superplasticizer type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures. / I. Papayianny, G. Tsohos, N. Oikonomou, P. Mavria // *Cement and Concrete Composites*. – 2005. – 27. – P. 217-222.
 75. A contribution to the explanation of the action principles of organic plasticizers /

- T. Sebök, J. Krejčí, A. Musil, J. Šimoník // *Cem. Concr. Res.* – 2005. – Vol. 35, No 8. – P. 1551-1554.
76. Rivera-Villarreal, R. Concrete superplasticizers admixtures / R. Rivera-Villarreal // *Creating with Concrete: International Conf., 1999: Proc.* – Dundee (Scotland), 1999. – P. 391-407.
 77. Sahmaran, M. The effect of chemical admixtures and mineral additives on the properties of self-compacting mortars / M. Sahmaran, H.A. Christianto, I.O. Yaman // *Cement and Concrete Composites.* – 2006. – Vol. 28. – P. 432-440.
 78. Бетоны с эффективными модифицирующими добавками. Сб. научных трудов. / Под. ред. Ф.М. Иванова, В.Г. Батракова. – М., НИИЖБ Госстроя СССР, 1985. – 157 с.
 79. Изотов, В.С. Химические добавки для модификации бетона: монография / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. – М.: Казанский Государственный архитектурно-строительный ун-т: Изд-во "Палеотип", 2006. – 244 с.
 80. Вовк, А.И. Адсорбция суперпластификаторов на продуктах гидратации минералов портландцементного клинкера. Закономерности процесса и строение адсорбционных слоев / А.И. Вовк // *Коллоид. ж.* – 2000. – Т. 62, № 2. – С. 161–169.
 81. Николаенко, Н.В. Специфическая адсорбция полярных органических соединений из водных растворов на межфазной границе дисперсных систем твердое тело-жидкость. – дис. докт. химич. наук: 02.00.11 – Днепропетровск, 2003. – 343 с.
 82. Ратинов, Б.В. Добавки в бетон / Б.В. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 186 с.
 83. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Шевченко, И.Г. Рода. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
 84. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
 85. Kong, H.J. Effects of a strong polyelectrolyte on the rheological properties of concentrated cementitious suspensions / H.J. Kong, S.G. Bike, V.C. Li // *Cem.*

Concr. Res. – 2006. – Vol. 36, No 5. – P. 851-857.

86. Uchikawa, H. Hydration of Cement and Structure Formation and Properties of Cement Paste in the Presence of Organic Admixtures / H. Uchikawa // Concrete in the Service of Mankind: Conf., 1995: Proc. – Dundee (Scotland), 1995. – P. 3-47.
87. Добавки в бетон: [справ. пособие] / [Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. и др.]. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
88. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals / K. Yoshioka, E. Tazawa, K. Kawai, T. Enohata // Cem. Concr. Res. – 2002. – Vol. 32, No 10. – P. 1507-1513.
89. Mechanism of Actions of Different Superplasticizers for High-Performance Concrete / S. Collepardi, L. Coppola, R. Troli, M. Collepardi // High-Performance Concrete. Performance and Quality of Concrete Structures: Atti del Second CANMET/ACI International Conf., 1999: Proc. – Gramado (Brazil), 1999. – P. 503-523.
90. Application of a New Superplasticizer for Ultra High-Strength Concrete / K. Mitsui, T. Yonezawa, M. Kinoshita, T. Shimono // the IV CANMET/ACI International Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete: ACI SP-148-2, 1994: Proc. – Detroit (USA), 1994. – P. 27-37.
91. Damtoft J.S. Concrete binders, mineral additions and chemical admixtures: state of the art and challenges for the 21st century / J.S. Damtoft, D. Herfort, E. Yde // Creating with Concrete: the International Conf., 1999: Proc. – Dundee (Scotland), 1999. – P. 1-15.
92. Мозгалева, К.М. Эффективность применения самоуплотняющихся бетонов при возведении монолитных зданий в зимних условиях / К.М. Мозгалева, С.Г. Головнев, Д.А. Мозгалева // Технология и организация строительного производства. – 2014. – № 1. – С. 33-37.
93. Батраков, В.Г. Адсорбция и пластифицирующий эффект суперпластификатора С-3 в зависимости от состава цемента / В.Г. Батраков, Т.Е. Тюрина, В.Р. Фаликман // Бетоны с эффективными модифицирующими добавками: сб. науч. трудов; под ред. Ф.М. Иванова, В.Г. Батракова. – М.: НИИЖБ,

1985. – С. 8-14.

94. Соломатов, В.И. Особенности формирования свойств цементных композиций при различной дисперсности цементов и наполнителей / В.И. Соломатов, О.В. Кононова // Изв. вузов "Строительство и архитектура". – 1991. – № 5. – С. 42-45.
95. Ушеров-Маршак, А.В. Украинский бетон по пути в Европу / А.В. Ушеров-Маршак // Дни современного бетона: VI междунар. науч.-практ. конф., 7-9 июня, 2004 г.: сб. докл. – Запорожье: ООО "Будиндустрия ЛТД", 2004. – С. 14-22.
96. Agarwal, S.K. Compatibility of superplasticizers with different cements / S.K. Agarwal, T. Masood, S.K. Malhotra // Construction and Building Materials. – 2000. – Vol. 14, No 5. – P. 253-259.
97. Aiad, I. Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes / I. Aiad // Cement and Concrete Research. – 2003. – Vol. 33, No 8. – P. 1229-1234.
98. Dispersing agents for cement based on modified polysaccharides / M.C. Vieira, D. Klemm, L. Einfeldt, G. Albrecht // Cement and Concrete Research. – 2005. – Vol. 35, No 5. – P. 883-890.
99. Erdoğan, S. Effect of retempering with superplasticizer admixtures on slump loss and compressive strength of concrete subjected to prolong mixing / S. Erdoğan // Cement and Concrete Research. – 2005. – Vol. 35, No 5. – P. 907-912.
100. Flatt, R.J. The rheology of cementitious materials / R.J. Flatt, N.S. Martys, L. Bergström // MRS Bulletin. – 2004. – Vol. 29, No 5. – P. 314-318.
101. Grabiec, A.M. Study on compatibility of cement-superplasticiser assisted by multicriteria statistical optimization / A.M. Grabiec, Z. Piasta // J. of Materials Processing Technology. – 2004. – Vol. 152. – P. 197-203.
102. Nakajima, Y. The effect of the kind calcium sulfate in cements on the dispersing ability of poly β -naphthalene sulfonate condensate superplasticizer / Y. Nakajima, K. Yamada // Cement and Concrete Research. – 2004. – Vol. 34, No 5. – P. 839-844.
103. Prince, W. Ettringite formation: A crucial step in cement superplasticizer com-

- patibility / W. Prince, M. Espagne, P.-C. Aïtcin // Cement and Concrete Research. – 2003. – Vol. 33, No 5. – P. 635-641.
104. Зайченко, Н.М. Высокопрочные тонкозернистые бетоны с комплексно модифицированной микроструктурой: дисс... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Н.М. Зайченко. – Макеевка: ДонНАСА, 2009. – 356 с.
 105. Uchikawa H. Influence of kind and added timing of organic admixtures on the composition, structure and property of fresh cement pastes / H. Uchikawa, D. Sawaki, S. Hanehara // Cem. Concr. Res. – 1995. – Vol. 25, No 2. – P. 353-364.
 106. The adsorption behaviour of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste / B. Kim, S. Jiang, C. Jolicoeur, P.-C. Aïtcin // Cem. Concr. Res. – 2000. – Vol. 30, No 6. – P. 887-893.
 107. Zaichenko, N.M. High-strength fine-grained concretes with modified mineral admixtures of fly ash and milled slag of power station / N.M. Zaichenko, A.K. Khalyushev, E.V. Sakhoshko // Alkali Activated Materials – Research, Production, Utilization: International Conf., June 2007: Proc. – Prague (Czech R.), 2007. – P. 745-756.
 108. Nawa T. Effect of Alkali Sulfate on the Rheological Behavior of Cement Paste Containing a Superplasticizer / T. Nawa, H. Eguchi, Y. Fukaya // the Third International Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, 1989: Proc. – Ottawa (Canada), 1989. – P. 405-424.
 109. Применение добавок на основе эфиров поликарбоксилатов производства концерна BASF при изготовлении вибрационных и самоуплотняющихся бетонов / СТО 70386662-306-2012. Издание 1. – М.: 000 "БАСФ Строительные системы", ОАО ЦНИИС, 2012. – 56 с.
 110. Метакаолін в будівельних розчинах і бетонах / [Дворкін Л.Й., Лушнікова Н.В., Рунова Р.Ф., Троян В.В.]. – [монографія]. – К.: КНУБіА, 2007. – 216 с.
 111. Мозгалеv, К.М. Самоуплотняющиеся бетоны: возможности применения и свойства / К.М. Мозгалеv, С.Г. Головнев // Академический вестник УралНИИпроект РААСН 4. – 2011. – С. 70-74.
 112. Комохов, П.Г. Наукоемкая технология конструкционного бетона как ком-

- позиционного материала (часть 1) / П.Г. Комохов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2002. – № 4. – С. 36-37.
113. Alonso, M.M. Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes / M.M. Alonso, M. Palacios, F. Puertas // Cement and Concrete Composites. – 2013. – Vol. 35. – P. 151-162.
 114. Зайченко, Н.М. Высокопрочные тонкозернистые бетоны с комплексно модифицированной микроструктурой [монография] / Макеевка: ДонНАСА, 2009. – 207 с.
 115. Електричні впливи на бетон (електрообробка та захист від електрокорозії бетонів, виробів і конструкцій із них): монографія; за ред. проф. А.А. Пługіна і проф. М.М. Зайченка. – Харків: Форт, 2013. – 300 с.
 116. Дегтев, Ю.В. Самоуплотняющиеся бетоны на композиционных вяжущих для малых архитектурных форм: дисс... канд. техн. наук: 05.23.05 / Ю.В. Дегтев. – Белгород: ФГБОУ ВПО "БГТУ им. В.Г. Шухова", 2015. – 218 с.
 117. Иванов, Ф.М. Эффективность использования суперпластификаторов / Ф.М. Иванов // Бетоны с эффективными модифицирующими добавками: сб. науч. тр.; под ред. Ф.М. Иванова, В.Г. Батракова. – М.: НИИЖБ, 1985. – С. 3-7.
 118. Батраков, В.Г. Адсорбция и пластифицирующий эффект суперпластификатора С-3 в зависимости от состава цемента / В.Г. Батраков, Т.Е. Тюрина, В.Р. Фаликман // Бетоны с эффективными модифицирующими добавками: сб. науч. трудов; под ред. Ф.М. Иванова, В.Г. Батракова. – М.: НИИЖБ, 1985. – С. 8-14.
 119. Шейнич, Л.А. Высокопрочные бетоны для монолитного домостроения / Л.А. Шейнич, П.В. Попруга // Будівельні конструкції: зб. наук. праць. – К.: НДІБК, 2007. – Вип. 32. – С. 311-314.
 120. Torresan, I. Interaction between Superplasticizers and Limestone Blended Cements – Rheological Study / I. Torresan, R. Magarotto, N. Zeminian // the Sixth CANMET/ACI International Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, SP-195, 2000: Proc. – Nice (France), 2000. – P. 229-247.
 121. Merlin, F. Adsorption and heterocoagulation of nonionic surfactants and latex

- particles on cement hydrates / F. Merlin, H. Guitouni et al. // J. of Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 281. – P.1-10.
122. Асирян, А.М. Основы повышения прочности бетонов: дис. в виде науч. доклада ... доктора техн. наук: 05.23.05 / А.М. Асирян. – Ереван, 2000. – 75 с.
 123. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, В.С. Дорофеев, А.В. Сиренко. – К.: Будивэльник, 1991. – 144 с.
 124. Практическое бетоноведение [Электронный ресурс] / Дворкин Л.И., Дворкин О.Л., Бордюженко О.М., Гарницкий Ю.В., Житковский В.В. – Режим доступа: <http://subscribe.ru/archive/home.build.penobeton/200808/25211157.html>.
 125. Ушеров-Маршак, А.В. Современный бетон и его технологии / А.В. Ушеров-Маршак // Бетон и железобетон. – 2009. – Вып. 2. – С. 20-25.
 126. Афанасьев, Н.Ф., Целуйко, М.К. Добавки в бетоны и растворы / Н.Ф. Афанасьев, М.К. Целуйко. – К.: Будивэльник, 1989. – 128 с.
 127. Дорофеев, В.С. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций / В.С. Дорофеев, В.Н. Выровой. – Одесса, 1998. – 168 с.
 128. Ушеров-Маршак, А.В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы / А.В. Ушеров-Маршак // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 8-12.
 129. Mehmet, G. Properties of self-compacting concretes made with binary, ternary, and quaternary cementitious blends of fly ash, blast furnace slag, and silica fume / G. Mehmet, G. Erhan, O. Erdogan // Construction and Building Materials. – 2009. – Vol. 23. – P. 1847-1854.
 130. Artelt, C. Impact of superplasticizer concentration and ultra-fine particles on the rheological behaviour of dense mortar suspensions / C. Artelt, E. Garcia // Cement and Concrete Research. – 2008. – Vol. 38, No 5. – P. 633-642.
 131. Quercia G. Application of nano-silica (nS) in concrete mixtures / G. Quercia, H.J.H. Brouwers // 8th fib PhD Symposium in Kgs. Lyngby, Denmark. – June 20-23, 2010.
 132. Композиционное вяжущее для мелкозернистых самоуплотняющихся бетонов / А.К. Дятлов, А.И. Харченко, М.И. Баженов, И.Я. Харченко // Техно-

логии бетонов. – 2013. – №3. – С. 40-43.

133. Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO₂ micro and nanoparticles / M. Jalal, E. Mansouri, M. Sharifipour, A.R. Pouladkhan // Materials and Design. – Vol. 34. – 2012. – P. 389-400.
134. Кузнецова, Е.Ф. Эффективные литые бетоны с использованием отходов камнеобработки: дисс... канд. техн. наук: 05.23.05 / Е.Ф. Кузнецова. – Кострома: ФГБОУ ВПО КГСА, 2014. – 149 с.
135. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справ. пособие; [пер. с англ.]; под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
136. Минаков, С.В. Влияние электроповерхностных свойств минеральных добавок на эффективность разжижителей цементных систем: дисс... канд. техн. наук: 05.23.05 / С.В. Минаков. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2011. – 131 с.
137. Ольгинский, А.Г. Процессы гидратации портландцемента с минеральной пылью различного состава / А.Г. Ольгинский // Изв. ВУЗов "Строительство". – 1991. – № 12. – С. 50-53.
138. Каприелов, С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов / С.С. Каприелов // Бетон железобетон. – 1995. – № 4. – С. 16-20.
139. Ольгинский, А.Г. Особенности контактообразования в цементных бетонах с минеральным микронаполнителем / А.Г. Ольгинский // Вісник Донбаської держ. академії буд-ва і арх-ри. – 2004. – Вип. 2004-1(43), Т. 1. – С. 134-140.
140. Та Ван Фан. Самоуплотняющиеся высокопрочные бетоны с золой рисовой шелухи и метаксаолином: дисс... канд. техн. наук: 05.23.05 / Та Ван Фан. – Ростов-на-Дону: ФБГОУ ВПО "РГСУ", 2013. – 184 с.
141. Барабанщиков, Ю.Г. Бетон с пониженной усадкой и ползучестью / Ю.Г. Барабанщиков, А.А. Архарова, М.В. Терновский // Строительство уникальных зданий и сооружений. – 2014. – №7(22). – С. 152-165.
142. Комохов, П.Г. Наукоемкая технология конструкционного бетона как композиционного материала (часть 2) / П.Г. Комохов // Строительные матери-

- алы, оборудование, технологии XXI века. – 2002. – № 5. – С. 26-27.
143. Паркер, Д.Дж. Бетон с содержанием микрокремнезема. Ч. 1: Материал / Д. Дж. Паркер // Concrete Society, Current Practice Sheet. – 1985. – № 104.
 144. Тейлор, Х. Химия цемента [пер. с англ.] / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
 145. Лотов, В.А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий / В.А. Лотов // Строительные материалы – Наука. – 2006. – № 8. – С. 5-7.
 146. Предтеченский, М.В. Влияние кремнеземной пыли на формирование свойств высокопрочных бетонов / М.В. Предтеченский // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2001. – № 11. – С. 8-9.
 147. Халюшев, А.К. Оптимизация состава композиционных цементов с минеральными добавками на основе отходов промышленности / А.К. Халюшев, Н.М. Зайченко, С.С. Поливцев // Зб. наук. праць "Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди". – Рівне: Вид-во НУВГП, 2008. – Вип. 16 (Ч. 1). – С. 103-110.
 148. Халюшев, О.К. Бетони на основі композиційних цементів, активованих у високовольтному електричному полі: дис... канд. техн. наук: 05.23.05 / О.К. Халюшев. – Макіївка: ДонНАБА, 2010. – 22 с.
 149. Self Consolidation Concrete / A White Paper by Researches at the Center of Advanced Cement Based Materials (ACBM) / D.A. Lange [Ed.]. – February, 2007. – 42 pp.
 150. Zhang, Min-Hong. Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag / M.-H. Zhang, J. Islam, S. Peethamparan // Cement and Concrete Composites. – 2012. – Vol. 34. – P. 650-662.
 151. Вагнер, Г.Р. Физико-химия процессов активации цементных дисперсий / Г.Р. Вагнер. – К.: Наук. думка, 1980. – 200 с.
 152. Каприелов, С.С. Влияние состава органоминеральных модификаторов серии "МБ" на их эффективность / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 2001. – № 5. – С. 11-15.

153. Шейнфельд, А.В. Научные основы модифицирования бетонов комплексными органоминеральными добавками на основе техногенных пуццоланов и поверхностно-активных веществ: дисс... докт. техн. наук: 05.23.05 / А.В. Шейнфельд. – М.: НИИЖБ им. А.А. Гвоздева, 2015. – 40 с.
154. Каприелов, С.С. Новый метод производства текучих концентрированных суспензий из микрокремнезема / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 1995. - № 6. – С. 2-6.
155. Holland, T.C. Silica Fume. User's Manual / Silica Fume Association T.C. Holland // Technical Report No FHWA-IF-05-016. – 2005, April. – 183 p.
156. Malhotra, V.M. Silica fume. A pozzolan of new interest for use in some concretes / V.M. Malhotra, G.G. Carrette // Concrete Construction. – May 1982. – P. 443-446.
157. Marchuk, V. Dispersibility of the silica fume slurry in cement paste and mortar / V. Marchuk // Betontechnische Berichte (Concrete Technology Reports) 2001-2003. – Düsseldorf: VBT, Verl. Bau und Technik, 2004. – Vol. 29. – P. 125-132.
158. Diamond, S. Reaction products of densified silica fume on agglomerates in concrete / S. Diamond, S. Sahu, N. Thaulow // Cement and Concrete Research. – 2004. – Vol. 34, No 9. – P. 1625-1632.
159. Maas, A.J. Alkali silica reactivity of agglomerated silica fume / A.J. Maas, J.H. Ideker, M.C.G. Juenger // Cement and Concrete Research. – 2007. – Vol. 37, No 2. – P. 166-174.
160. Танабе, К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе [пер. с англ. А.А. Кубасова, Б.В. Романовский]; под ред. К.В. Топчиевой. – М.: Мир, 1973. – 183 с.
161. Chatveera, B. Effect of sludge water from ready-mixed concrete plant on properties and durability of concrete / B. Chatveera, P. Lertwattanakul, N. Makul // Cement and Concrete Composites. – 2006. – Vol. 28. – P. 441-450.
162. Кошевар, В.Д. Энергетика диспергирования в неводных средах. Фактор специфического взаимодействия на межфазных границах // Коллоидный ж. – 2005. – Т. 67, № 6. – С. 808-814.

163. Айлер, Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов / Айлер Р.К. [пер. с англ.]. – М.: Госстройиздат, 1959. – 288 с.
164. Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash-cement mortar / P. Hou, S. Kawashima, K. Wang [at all] // Cement and Concrete Composites. – 2013. – Vol. 35. – P. 12-22.
165. Сычев, М.М. Некоторые вопросы активации адгезии вяжущих систем / М.М. Сычев // Журнал прикладной химии. – 1987. – № 5. – С. 982-993.
166. Živica, V. Effectiveness of new silica fume alkali activator / V. Živica // Cement and Concrete Composites. – 2006. – Vol. 28, No 1. – P. 21-25.
167. Palacios, M. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars / M. Palacios, F. Puertas // Cement and Concrete Research. – 2005. – Vol. 35. – P. 1358-1367.
168. Круглицкий, Н.Н. Основы физико-химической механики / Н.Н. Круглицкий. – К.: Вища шк., 1975. – 265 с.
169. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая шк., 1981. – 334 с.
170. Бондарь, А.Г. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии (алгоритмы и примеры): Учеб. пособие. / А.Г. Бондарь, Г.А. Статюха, И.А. Потяженко. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1980. – 264 с.
171. Пивинский, Ю.Е. Кварцевая керамика / Ю.Е. Пивинский, А.Г. Ромашин. – М.: "Металлургия", 1974. – 264 с.
172. Практикум по коллоидной химии: Учеб. пособие / Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. и др.; под ред. Лаврова И.С. – М.: Высш. шк., 1983. – 216 с.
173. INTRODUCING MELFLUX®2641F / BASF Construction Polymers. – Technology news 39, JULY 2003 // <http://www.basf-cop.com>.
174. Plank, J. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption // J. Plank, C. Hirsch // Cement and Concrete Research. – 2007. – Vol. 37, No 4. – P. 537-542.

Приложение А

«Затверджую»

Директор ТОВ «Міленіум-буд»

Кочер Б.

«15»

2013 р.



ДОВІДКА

про впровадження результатів наукового дослідження асистента кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Донбаської національної академії будівництва і архітектури Єгорова О.В. при використанні бетонних сумішей, модифікованих комплексним органо-мінеральним модифікатором, на будівництві об'єкту: "Багатоповерховий двосекційний житловий будинок по вул. Куйбишева у Куйбишевському районі м. Донецьк"

У період з 09.06.2013 до 26.07.2013 р. науковими співробітниками Донбаської національної академії будівництва і архітектури Зайченком М.М., д.т.н., професором, завідувачем кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів, і Єгорова О.В., асистентом кафедри, за участю представника ТОВ "Міленіум-буд" Костянко В.А., майстра будівельної ділянки, здійснено випуск та дослідно-промислові випробування бетонних сумішей, модифікованих комплексним органо-мінеральним модифікатором (ОММ) при будівництві житлового будинку. Найменування конструкцій і дата бетонування наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Відомості про конструкції

Дата бетонування	Назва конструкції	Об'єм бетону, м ³
9.06.13	Плита монолітна ПМ 1с +5,880	84
11.06.13	Колони 2с +2,880 ÷ 5,880	40
21.06.13	Плита монолітна ПМ 2с +5,880	90
24.06.13	Колони 1с +5,880 ÷ 8,700	40
3.07.13	Плита монолітна ПМ 1с +8,880	88
6.07.13	Колони 2с +5,880 ÷ 8,880	38
16.07.13	Плита монолітна ПМ 2с +8,880	89
18.07.13	Колони 1с +8,880 ÷ 11,880	38
26.07.13	Плита монолітна ПМ 1с +11,880	90
Всього		597

За результатами проведених випробувань ухвалено рішення щодо впровадження запропонованих складів бетонних сумішей, що містять органо-

мінеральний модифікатор. Показники якості бетонних сумішей та бетону подано в табл. 2.

Розрахунок собівартості бетонних сумішей (базового варіанту) та модифікованих комплексною добавкою ОММ* подано в табл. 3.

Таблиця 2

Властивості бетонних сумішей та бетону

№	Назва показника	Од. виміру	Значення показника для бетонних сумішей	
			базового варіанту	з добавкою ОММ
1	Рухливість бетонної суміші (осадка конусу)	см	Р 4 (18,5)	Р 4 (19,7)
2	Середнє значення міцності бетону при стиску (клас бетону)	МПа	32,8 (В 25)	34,5 (В 25)

*Органо-мінеральний модифікатор (ОММ) – представляє собою суспензію мікрокремнезему з концентрацією 45 %, одержану шляхом диспергування агрегованого мікрокремнезему зі шламонакопичувачів Стаханівського заводу феросплавів у розчині суперпластифікатору на основі поліметиленафталінсульфонату (С-3) та лужного компоненту (сульфат натрію).

Таблиця 3

Розрахунок собівартості бетонних сумішей

№	Назва показника	Од. вимір у	Значення показника для бетонних сумішей	
			базового варіанту	з добавкою ОММ
1	2	3	4	5
1	Вартість вихідних компонентів:			
	- портландцемент М 500	грн./т	1035	
	- щебінь гранітний (5-20 мм)		130	
	- пісок кварцовий		39	
	- вода водопровідна		5,51	
	- доменний гранульований шлак		60	
	- мікрокремнезем (суспензія 45 %)		75	
	- розріджувач С-3		13000	
	- сульфат натрію		3000	
2	Витрати вихідних компонентів:			
	- портландцемент М 500	т/м³	0,442	0,287
	- щебінь гранітний (5-20 мм)		0,796	0,796
	- пісок кварцовий		0,885	0,885
	- вода водопровідна		0,287	0,258
	- доменний гранульований шлак		-	0,155
	- мікрокремнезем (суспензія 45 %)		-	0,0544
	- розріджувач С-3		0,00664	0,00553
	- сульфат натрію		-	0,00665
3	Собівартість бетонної суміші:			
	- портландцемент М 500	грн/м³	0,442×1035=457,8	0,287×1035=297,1
	- щебінь гранітний (5-20 мм)		0,796×130=103,5	0,796×130=103,5
	- пісок кварцовий		0,885×39=34,5	0,885×39=34,5
	- вода водопровідна		0,287×5,51=1,6	0,258×5,51=1,4
	- доменний гранульований шлак		-	0,155×60=9,3
	- мікрокремнезем (суспензія 45 %)		-	0,0544×75=4,1
	- розріджувач С-3		0,00664×13000= =86,3	0,00553×13000= =71,9
	- сульфат натрію		-	0,00665×3000= =19,9
	РАЗОМ:	грн.	683,7	541,7

Фактичний економічний ефект при програмі використання бетонних сумішей 597 м³ становить:

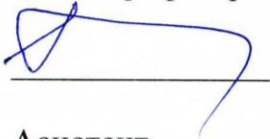
$$E_{\phi} = (683,7 - 541,7) \times 597 = 84774 \text{ грн.}$$

Розрахунковий економічний ефект при програмі використання бетонних сумішей на об'єкті: "Багатоповерховий двосекційний житловий будинок по вул. Куйбишева у Куйбишевському районі м. Донецьк" у кількості 4500 м³ за рахунок зменшення собівартості бетонних сумішей становить:

$$E_p = (683,7 - 541,7) \times 4500 = 639000 \text{ грн.}$$

Представники ДонНАБА:

Завідувач кафедри ТБКВіМ,
д.т.н., професор Зайченко М.М.



Асистент
Єгорова О.В.




Представники ТОВ

"Міленіум-буд":

Майстер будівельної ділянки
Костянко В.А.



Головний бухгалтер
Спірідонова Т.О.



Довідка надана для представлення до спеціалізованої вченої ради
Д 12.08501 Донбаської національної академії будівництва і архітектури.

Приложение Б



ДОВІДКА

про впровадження результатів наукового дослідження докторанта кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури, к.т.н., доцента Зайченка М.М. та аспіранта Сахошко О.В. при виробництві товарних бетонних сумішей, модифікованих комплексним органо-мінеральним модифікатором, "ТВП ЛІОС"

У період з 04.03.2008 по 11.03.2008 р. представниками Донбаської національної академії будівництва і архітектури к.т.н. Зайченком М.М., докторантом, доцентом кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг ДонНАБА, та Сахошко О.В., аспірантом кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг ДонНАБА за участю представника "ТВП ЛІОС" Яковенка О.В., начальника технічного відділу, проведено дослідно-промислові випробування товарних бетонних сумішей, модифікованих комплексним органо-мінеральним модифікатором (ОММ).

За результатами проведених випробувань ухвалено рішення щодо впровадження запропонованих складів товарних бетонних сумішей, що містять органо-мінеральний модифікатор. Показники якості бетонних сумішей та бетону подано в табл. 1.

Розрахунок собівартості бетонних сумішей (базового варіанту) та модифікованих комплексною добавкою ОММ подано в табл. 2.

Таблиця 1

Властивості бетонних сумішей та бетону

№	Назва показника	Од. виміру	Значення показника для бетонних сумішей	
			базового варіанту	з добавкою ОММ
1.	Рухливість бетонної суміші (осадка конусу)	см	П2 (5-9)	П2 (5-9)
2.	Середнє значення міцності бетону при стиску (клас бетону)	МПа	52,5 (В 40)	51,0 (В 40)

Розрахунок собівартості бетонних сумішей

№	Назва показника	Од. виміру	Значення показника для бетонних сумішей	
			базового варіанту	з добавкою ОММ
1.	<i>Вартість вихідних компонентів:</i> - портландцемент М 500; - щебінь гранітний; - пісок кварцовий; - вода водопровідна	грн./т	940 80 54 3,5	
2.	<i>Вартість компонентів ОММ:</i> - зола-винесення; - суперпластифікатор С-3; - суперпластифікатор FM-794	грн./т грн./л	9 12500 24	
3.	<i>Витрати вихідних компонентів:</i> - портландцемент М 500; - щебінь гранітний; - пісок кварцовий; - вода водопровідна; - зола-винесення; - суперпластифікатор С-3; - суперпластифікатор FM-794	т/м ³ кг/м ³ л/м ³	0,512 0,985 0,670 0,225 - - -	0,358 0,960 0,790 0,154 0,154 1,25 2,96
4	<i>Собівартість бетонної суміші:</i> - портландцемент М 500; - щебінь гранітний; - пісок кварцовий; - вода водопровідна; - зола-винесення; - суперпластифікатор С-3; - суперпластифікатор FM-794	грн./м ³	0,512×940=481 0,985×80=79 0,670×54=36 0,225×3,5=0,8 - - -	0,358×940=337 0,960×80=77 0,790×54=43 0,154×3,5=0,5 0,154×9=1,4 1,25×12,5=17 - 2,96×24=71
	<i>РАЗОМ:</i>	грн.	596,8	546,9

Розрахунковий річний економічний ефект при програмі випуску бетонних сумішей 1465 м³/рік в результаті зниження собівартості бетонних сумішей становить:

$$E = (596,8 - 546,9) \times 1465 = 73104 \text{ грн.}$$

Представники ДонНАБА:

Завідувач кафедри ТБМВіАД,
професор Братчун В.І.



к.т.н., доцент Зайченко М.М.



аспірант Сахошко О.В.



Представники "ТВП ЛЮС":

Начальник технічного відділу
Яковенко О.В.



заступник директора по
фінансам
Шабалтас Л.В.



Довідка надана для представлення до спеціалізованої вченої ради
Д 12.085.01 Донбаської національної академії будівництва і архітектури.

Приложение В



**Министерство образования и науки
Донецкой Народной Республики**
**Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Донбасская национальная академия
строительства и архитектуры»**

86123, г. Макеевка, ул. Державина, 2, тел.: (062) 340-15-80,
(0623) 22-24-67, факс (0623) 22-77-19, email: mailbox@donnasa.ru, идент. код 02070795

от 08.01.16 № 35/04
на № _____ от _____

Диссертационный совет Д 01.006.02 при
Донбасской национальной академии
строительства и архитектуры

СПРАВКА

о внедрении результатов исследований диссертационной работы
Егоровой Елены Владимировны на тему «Самоуплотняющиеся бетоны с
полифункциональным модификатором на основе
отходов промышленности», представленную
на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Комиссия в составе: проректора по научно-педагогической и воспитательной работе, к.т.н., профессора Левченко В.Н., директора строительного института, д.э.н., профессора Севки В.Г., начальника учебного отдела, к.э.н., доцента Сухины А.А. свидетельствует, что при подготовке бакалавров и магистров по направлению 08.03.01 (08.04.01) «Строительство», профиль «Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций» используются теоретические и экспериментальные данные по кандидатской диссертационной работе Егоровой Елены Владимировны «Самоуплотняющиеся бетоны с полифункциональным модификатором на основе отходов промышленности» в дисциплинах «Бетоны и строительные растворы», «Технология бетонных и железобетонных изделий и конструкций» и «Модифицированные цементные бетоны нового поколения со специальными свойствами».

Члены комиссии:

Проректор по научно-педагогической
и воспитательной работе,
к.т.н., профессор

Директор строительного института
д.э.н., профессор

Начальник учебного отдела,
к.э.н., доцент



В.Н. Левченко

В. Г. Севка

А. А. Сухина