

Міністерство освіти і науки України
Національний університет водного господарства та
природокористування

Л.Й.Дворкін

Ефективні золівмісні цементи, бетони та розчини

Монографія

За редакцією
Заслуженого діяча науки і техніки України
Доктора технічних наук, проф..Л.Й.Дворкіна

Рівне 2022

УДК 666.942

Рцензенти:

Вировий В.М., доктор технічних наук, професор Одеської державної академії будівництва та архітектури

Пушкарьова К.К., доктор технічних наук, професор Київського національного університету будівництва та архітектури

Дворкін Л.Й. Ефективні золівмісні цементи, бетони та розчини: *монографія*. – Рівне.: НУВГП, 2022. – 419 с.

ISBN

У монографії розглядаються технологічні рішення, що направлені на суттєве покращення властивостей цементів, бетонів і розчинів, які містять кам'яновугільну золу-виносу. Показані можливості активації золи-виносу при введенні в цементи, бетони та сухі суміші для будівельних розчинів комплексних добавок-модифікаторів. Запропоновані експериментально-статистичні моделі для прогнозування властивостей золівмісних матеріалів залежно від основних технологічних факторів і на їх основі методи проектування складів сумішей з заданими властивостями.

УДК 666.942

ISBN

© Дворкін Л.Й., 2022
© НУВГП, 2022

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕДМОВА	6
1. ЗОЛА ТЕС – АКТИВНИЙ НАПОВНЮВАЧ ЦЕМЕНТНИХ СИСТЕМ	8
1.1. Механізм впливу наповнювачів в цементних системах.....	8
1.2. Активація наповнювачів.....	16
1.3. Загальна характеристика кам'яновугільних зол.....	27
Література.....	35
2. ЗОЛОВМІСНІ МОДИФІКОВАНІ ЦЕМЕНТИ	36
2.1. Зола-виносу як компонент композиційних модифікованих цементів.....	36
2.2. Реологічні властивості золовмісних композиційних цементів (ЗКЦ).....	42
2.3. Структуроутворення золовмісних композиційних цементів (КЦ).....	46
2.4. Фазовий склад та пористість цементного каменю на основі золовмісних КЦ.....	52
2.5. Будівельно-технічні властивості модифікованих золовмісних композиційних цементів.....	56
2.5.1. Водопотреба, водовідділення та повітровтягування КЦ.....	60
2.5.2. Міцнісні показники золовмісних композиційних цементів (ЗКЦ).....	71
Література.....	77
3. ВИСОКОМІЦНІ БЕТОНИ НА ОСНОВІ ЦЕМЕНТІВ З ЗОЛЬНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ ...	80
Література.....	96
4. САМОУЩІЛЬНЮВАЛЬНІ ЗОЛОВМІСНІ БЕТОНИ	98
4.1. Загальні відомості.....	98
4.2. Властивості цементно-зольного тіста і само ущільнювальних і бетонних сумішей з добавками полікарбоксилатних суперпластифікаторів.....	104
4.3. Властивості самоущільнювальних цементно-зольних бетонів.....	111

	Література.....	123
5.	МАЛОЦЕМЕНТНІ БЕТОНИ ІЗ ЗОЛОМІКРОКРЕМНЕЗЕМИСТИМ НАПОВНЮВАЧЕМ.....	126
5.1	Активність золомікркремнеземистих наповнювачів	126
5.2	Особливості гідратації, реології та структурутворення цементно-водних паст, наповнених ЗМКН.....	137
5.3	Властивості бетонних сумішей із ЗМКН.....	154
5.4	Міцність та проектування складів бетону із ЗМКН...	162
5.5.	Пористість, водопоглинання, морозостійкість та деформативні властивості бетону з ЗМКН.....	166
5.6.	Корозійна стійкість бетону із ЗМКН. Стійкість арматури.....	179
5.7.	Технологія малоцементних бетонів із ЗМКН.....	185
	Література.....	193
6.	МОДИФІКОВАНІ ЖАРОСТІЙКІ ЗОЛОШЛАКОБЕТОНИ.....	196
6.1.	Властивості активізованих цементно-зольних в'язучих з добавками фторидів (АЦЗВ).....	196
6.2.	Зв'язування СаО і властивості цементно-зольного каменюна основі АЦЗВ після нагрівання.....	205
6.3.	Основні експлуатаційні властивості модифікованих золошлакобетонів при нагріванні.....	210
6.4.	Технологія жаростійких модифікованих золо шлакобетонів.....	234
6.5.	Дослідно-промислове впровадження виробництва сухої золошлакобетонної суміші для дрібнозернистого жаростійкого бетону.....	242
	Література.....	244
7.	ЦЕМЕНТНО-ЗОЛЬНІ БЕТОНИ З ДОБАВКОЮ КАРБОНАТНОГО ВАПНА.....	246
7.1.	Теоретичні передумови введення карбонатного вапна в цементно-зольні системи.....	246
7.2.	Властивості паст в системі цемент – зола – ВКП, особливості їх гідратації та структурутворення.....	251

7.3.	Технологічні властивості бетонних сумішей та міцність бетону з добавкою ВКП.....	266
7.4.	Проектування складів цементно-зольних бетонів з добавкою ВКП.....	277
7.5.	Особливості структури, деформативність та корозійна стійкість.....	281
7.6.	Особливості технології цементно-зольних бетонів з добавкою ВКП.....	294
	Література.....	299
8.	РЕАКЦІЙНО-ПОРОШКОВІ БЕТОНИ	301
8.1.	Загальна відомості.....	301
8.2.	Аналіз впливу комплексу технологічних факторів на міцність РПБ.....	305
8.3.	Вплив температурних режимів твердіння на міцність реакційно-порошкових бетонів.....	317
	Література.....	323
9.	МОДИФІКОВАНІ ЗОЛОВМІСНІ СУХІ БУДІВЕЛЬНІ СУМІШІ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ	326
9.1.	Загальні відомості. Вихідні матеріали.....	326
9.2.	Технологічні властивості цементно-зольних модифікованих розчинових сумішей.....	327
9.3.	Адгезійні властивості модифікованих цементно-зольних розчинів.....	350
9.5.	Корозійна стійкість модифікованих розчинів.....	367
9.4.	Міцнісні та деформативні властивості цементно-зольних розчинів.....	390
9.6.	Оптимізація технологічних параметрів одержання модифікованих цементно-зольних розчинів.....	402
	Література.....	417

ПЕРЕДМОВА

Проблема раціонального безвідходного споживання природної сировини є одна з гострих проблем сучасної цивілізації. За даними ЮНЕСКО щорічно у світі внаслідок господарської діяльності людини видобувається з надр землі більше 120 млрд. т. руди, паливних ресурсів та сировини для отримання будівельних матеріалів. На кожного мешканця планети припадає в середньому 20 т. природної сировини, що видобувається. Загальна площа зруйнованих земель більше сукупної площі, яка використовується для потреб сільського господарства. Інтенсивне видобування природної сировини призводить до порушення рівноваги екосистеми необхідності спеціальних заходів щодо її стабілізації та відновлення.

Одним з найбільш раціональних напрямків утилізації промислових відходів є їх використання як техногенної сировини для отримання різних видів продукції будівельного призначення. Відомо, що будівництво споживає біля третини всієї маси продукції матеріального виробництва, а матеріальні ресурси складають більше половини всіх затрат на виробництво будівельно-монтажних робіт.

Використання промислових відходів у виробництві будівельних матеріалів дозволяє значною мірою задовольнити потребу в сировині цієї галузі, суттєво знизити витрати на виробництво будівельних матеріалів у порівнянні з виробництвом їх із природної сировини, при цьому економія капітальних вкладень складає 35...50%.

Широке впровадження ефективних добавок в технологію бетонів і розчинів відкрило нові радикальні шляхи ресурсозбереження при їх виробництві, в тому числі за рахунок впровадження техногенної сировини на базі різноманітних промислових відходів.

Традиційними мінеральними добавками, що вводяться в портландцемент при його виробництві є доменний гранульований шлак і зола-виносу. Ці добавки з успіхом вводяться також і безпосередньо у бетонні і розчинові суміші. Ефективність цих мінеральних добавок в цементних системах доведена багаторічним

практичним досвідом і численними науковими дослідженнями. Разом з тим введення доменних шлаків і золи в цемент, бетонні та розчинові суміші в композиціях із суперпластифікаторами (СП) відкрило можливості суттєвого збільшення їх потенціалу, отримання матеріалів з високими фізико-механічними властивостями. Сучасні добавки СП дозволили значною мірою переглянути уявлення щодо властивостей цементів з підвищеним вмістом шлаків та золи.

В монографії приводяться результати багаторічних досліджень, виконаних автором і під його науковим керівництвом ефективних золівмісних цементів, бетонів і розчинів. Приводяться методики проектування складів бетонів та розчинів із заданими властивостями на основі золівмісних цементів із добавками поліфункціональних модифікаторів.

Особливістю досліджень, результати яких наведені в монографії, є широке застосування математичного моделювання на основі експериментально-статистичних методів. Комплекс математичних моделей, отриманих в роботі, дозволяє установити кількісні взаємозв'язки між властивостями досліджених матеріалів та основними технологічними факторами, прогнозувати властивості бетонів та розчинів, приймати оптимальні технологічні рішення.

Дослідження, результати яких приведені в монографії виконані на кафедрі технології будівельних виробів і матеріалознавства Національного університету водного господарства та природокористування.

Автори вдячні рецензентам книги за корисні зауваження, а також інженерам Ніхаєвій Л.І., Мацько Л.А. та Киц Г.В. за технічну допомогу при підготовці монографії до видання.

1. ЗОЛА ТЕС – АКТИВНИЙ НАПОВНЮВАЧ ЦЕМЕНТНИХ СИСТЕМ

1.1. Механізм впливу наповнювачів в цементних системах

До наповнювачів* належать порошкоподібні або волокнисті матеріали, що застосовуються для економії в'язучих та регулювання фізико-технічних властивостей композиційних матеріалів, у т.ч. будівельних[1].

Наповнювачі в цементних системах діляться на активні, здатні вступати в хімічну взаємодію з продуктами гідратації цементу, та інертні.

При отриманні портландцементу, розчинів та бетону як наповнювачі застосовують:

- тонкомелені кварцові піски, крейду, вапняки, доломіти;
- тонкомелені добавки магнезиту, хроміту, тальку, шамоту, з'єднань барію (для виробництва жаростійких бетонів);
- активні силікатні та алюмосилікатні матеріали: золу-виносу, доменні, електротермофосфорні та паливні шлаки, відходи виробництва феросплавів, опоку, білітовий шлам, трепел та ін.

Формування структури цементних композиційних матеріалів – процес досить складний. Це результат процесів гідратації та структуроутворення у цементному тісті, послідовного переходу від коагуляційної структури до утворення просторового кристалічного каркасу

Для підвищення міцності структури наповнених цементних бетонів на кінцевій стадії її формування необхідне досягнення оптимальної концентрації дисперсної фази, а за умови оптимальної дисперсності часток – також високого ступеня ущільнення системи.

При замішуванні наповнених сумішей водою зерна наповнювача та цементу в просторовій структурній сітці фіксуються за допомогою коагуляційних контактів. Для структур глобулярного типу міцність контактів R залежить від низки факторів:

*Термін наповнювачі є синонімом терміну “мінеральні добавки”.

$$R = \nu f(F_p; \varphi; S_{\text{уд}}^2), \quad (1.1)$$

де ν – постійна хімічної взаємодії; F_p – результуюча сила взаємодії між частинками; φ – ступінь наповнення; $S_{\text{пит}}$ – питома поверхня частинок, що взаємодіють.

Міцність наповненої цементної системи – результат синтезу процесів хімічної, фізико-хімічної, фізико-механічної взаємодії, в яких наповнювач бере активну участь.

Традиційно у цементних композиційних матеріалах виділяють три рівні: мікро-, мезо- та макрорівень.

Мікрорівень характеризується молекулярною взаємодією продуктів гідратації цементу з наповнювачем. Важливою особливістю цього процесу є активна участь наповнювача у хімічних реакціях. Хімічно активні наповнювачі зміщують спрямованість реакції у бік інтенсивного виділення продуктів гідратації, зв'язуючи останні у нерозчинні сполуки. Так, кремнеземисті наповнювачі, вступаючи у взаємодію з гідроксидом кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$, утворюють низькоосновні гідросилікати. Карбонати кальцію і магнію взаємодіють з алюмінатними клінкерними мінералами, утворюючи комплексні сполуки типу $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Виявлена також можливість обмінних реакцій між карбонатними наповнювачами та гідросилікатами кальцію.

Досягнення максимально можливої дисперсності наповнювачів зазвичай позитивно впливає на його властивості. Відома унікальна хімічна активність мікрокремнеземистих продуктів газоочищення феросиліцію (ВВФ), яка пояснюється надзвичайно високою дисперсністю – понад 20 тис. $\text{см}^2/\text{г}$.

Маючи високу питому поверхню, наповнювачі, поруч із прямою хімічною взаємодією, впливають на фізико-хімічні процеси біля поверхні розділу фаз. Так, у міру утворення конденсаційно-кристалізаційної структури відбувається формування епітаксимальних контактів між клеючою масою та зернами наповнювача. На мікрорівні ростуть епітаксимальні контакти близької хімічної природи при безпосередній добудові кристалічних ґраток мінералів наповнювача.

Відповідно до теорії Гіббса-Фольмера, енергія утворення зародків кристалів значно зменшується за наявності центрів кристалізації, якими можуть служити частки наповнювача. Ймовірність утворення зародків кристалів b_k може бути виражена рівнянням [2]

$$b_k = e^{\frac{-\Delta W}{kT}}, \quad (1.2)$$

в якому
$$\Delta W = -\frac{4}{3}\pi r^3 \left(\frac{Q\Delta T}{T} \right) + 4\pi r^2 \sigma_{Т.Ж}, \quad (1.3)$$

де ΔW – зміна вільної поверхневої енергії між твердою та рідкою фазами; r – радіус часток, що беруть участь у формуванні кристалів; k – стала Больцмана; T – температура; Q – прихована теплота кристалізації; ΔT – різниця температур при переохолодженні; $\sigma_{Т.Ж}$ – поверхневий натяг на границі «кристал-рідка фаза», t – час.

Зменшуючи ΔW за рахунок енергії поверхневого розділу, наповнювач суттєво прискорює кристалізацію новоутворень. З рівняння (1.2) випливає, що в умовах тепловологісної обробки наповнені цементні системи дають більший ефект, ніж при твердінні у нормальних умовах.

Крім того, зменшуючи диспергуванням радіус зерен наповнювача та поверхневий натяг на межі «кристал-рідка фаза» за рахунок електролітів та інших прискорювачів твердіння, можна значно підвищити ймовірність зародження нової фази. У міру зростання кристалів новоутворень відбувається заповнення мікропор цементного гелю. Це описано у роботі [3], а механізм – у [4]. В результаті за оптимальної концентрації та дисперсності наповнювача утворюється дрібнозерниста структура в'язучого, що сприятливо відбивається на технічних властивостях штучного каменю. У дослідженнях П.П. Буднікова, В.П. Колбасова встановлено, що при введенні наповнювача у систему «портландцемент-вода» швидкість твердіння і міцність зростають до того часу, поки всі зерна наповнювача залишаються оточеними продуктами гідратації. Для кремнеземистих часток ступінь наповнення можна визначити за кількістю СаО, яку може зв'язати 1 г

наповнювача. Ступінь наповнення, розрахований таким чином, коливається від 5% до 10% маси цементу.

Поряд із конструктивним, можливий і деструктивний вплив наповнювача. У разі, якщо параметри наповнення виходять за оптимальні межі, в усьому об'ємі цементного каменю або на окремих його ділянках, що також ймовірно, виникають за А.Ф. Полаком напруження розтягу

$$\Delta R_m = 0.5a\Delta h R_m / (\Delta \varepsilon_m L), \quad (1.4)$$

де a – ступінь гідратації тверднучої ділянки в'язучого; Δh – товщина шару з декількох молекул, що вклинюються в проміжок між кристалами і беруть участь у добудові кристалу; R_m – міцність вільного кристалу; ε_m – відносна деформація; L – розмір кристалу.

Таким чином, при надлишку наповнювача з високою дисперсністю зерен виникають ділянки самонапруження, що в міру росту кристалів може призвести до утворення тріщин та інших порушень мікроструктури однорідності. Для зняття таких деструктивних напружень необхідне включення до складу наповнювача часток великих розмірів, при якому можливе утворення епітаксиальних контактів нового типу, заснованих на силах електростатичного та механічного походження.

Мезорівень характеризується насамперед фізичною взаємодією зерен наповнювача як між собою, так і з зернами цементу, що гідратується. У гідратаційних системах на фізичній взаємодії часток істотно позначаються стиснені умови [5], які відрізняються різким збільшенням об'ємної концентрації твердої фази та переведенням частини об'ємної води в плівкову. Створення відповідних умов дозволяє технологічно обґрунтовано зменшити вміст бетонної суміші. Застосування наповнювачів за сталості інших параметрів суміші сприяє створенню таких умов на коагуляційній стадії структуроутворення.

Маючи розмір на один-три порядки більше, ніж нижня межа колоїдної дисперсності, частинки наповнювача фіксуються в просторовій сітці силами коагуляційних контактів. При достатньо тонкому прошарку дисперсійного середовища вони взаємодіють одна з одною.

Сили зчеплення частинок

$$F_z = \frac{2}{3} \pi B r / H^3, \quad (1.5)$$

де B – постійна молекулярної взаємодії; H – відстань між частинками.

Їх зближенню перешкоджає поверхневий натяг цементного тіста $F_{ц.т.}$, пропорційний градієнту поверхневого натягу та радіусу цементних зерен $r_{ц.}$;

$$F_{ц.т.} = \pi r_{ц.} (2\sigma_{т.ж.} - \sigma_{т.в.}), \quad (1.6)$$

де $\sigma_{т.ж.}$, $\sigma_{т.в.}$ – поверхневий натяг на границі твердого тіла з дисперсійним середовищем та вакуумом відповідно.

Особливістю колоїдних розчинів є те, що вони мають порівняно малу кінетичну і агрегативну стійкість. Агрегативна стійкість пов'язана з хімічними перетвореннями в цементному середовищі при переході до конденсаційно-кристалізаційної структури та втрати пластичності.

Під кінетичною стійкістю [4] розуміють властивість частинок утримуватись поверхневими силами у зваженому стані, не осідаючи під дією сили тяжіння. Така стійкість забезпечується, якщо виконується умова

$$mg \leq \sum_{i=1}^n F_{z,i}, \quad (1.7)$$

де m – маса зерен наповнювача; n – кількість контактів; $F_{z,i}$ – i -а сила зчеплення.

На рис.1.1 показано зміну сил при взаємодії двох частинок наповнювача в цементному тісті. Для того, щоб частинки потрапили в поле дії сил $F_{z,i}$, необхідне виконання умови $F_{z,i} > F_{ц.т.}$ або щоб була прикладена зовнішня сила, яка в сумі з силою зчеплення виявилась би більшою за граничну в'язкість тіста. З іншого боку, F_z за (1.5) – параметр, що залежить головним чином, від відстані H . Середня відстань між частинками наповнювача визначається відношенням середнього об'єму матриці v_M до сумарної площі поверхні часток:

$$H_{сер} = v_M / (V_H S_{шт}), \quad (1.8)$$

де V_H – об’єм наповнювача; $S_{\text{пит}}$ – питома поверхня наповнювача.

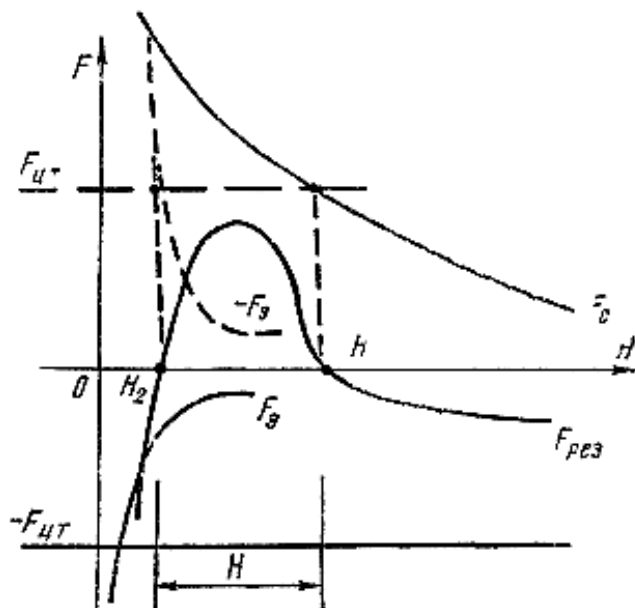


Рис.1.1. Залежність сил коагуляційної взаємодії від відстані H між частками наповнювача в цементній матриці

Якщо прийняти для оцінки ступеня наповнення цементно-водної матриці величину $\varphi = v_H/v_M$ та врахувати, що для кулястих частинок $S_{\text{пит}} = 3/r$, то

$$H_{\text{ср}} = r / (3\varphi). \quad (1.9)$$

Підставляючи $H_{\text{ср}}$ в (1.5), отримуємо значення середньої сили зчеплення для такого ідеального наповнювача.

$$F_{\text{з,ср}} = \frac{2}{3} Br / (r / (3\varphi))^3 = 18B\varphi^3 / r^2. \quad (1.10)$$

Середня сила зчеплення визначається головним чином двома параметрами: радіусом часток (або їх дисперсністю) та ступенем наповнення системи.

Крім поверхневих сил, у наповненій цементно-водній системі діють кулонівські сили. На поверхні зерен наповнювача є некомпенсований електричний заряд. За однакової природи походження заряду він буде одного знаку, і починаючи з деякої відстані, виникає додаткова сила електростатичного відштовхування F_e . За різної природи в'язучого та наповнювача заряди не збігаються, викликаючи додаткову силу електростатичного тяжіння ($-F_e$), значення якої може бути обчислено за формулою

$$F_e = q^2 / (12rH), \quad (1.11)$$

де q – заряд; r – радіус частинок наповнювача; H – проміжок між ними. У разі застосування модельного наповнювача

$$F_{e.cep} = q\varphi(4r^2) \quad (1.12)$$

Без зовнішнього впливу максимальна міцність контакту не забезпечується. Таким зовнішнім впливом можуть бути інтенсивні методи ущільнення наповнених систем. Однак вони дуже трудомісткі та енергоємні, тому найбільш перспективним слід вважати зміну параметрів в'язкості цементного тіста за рахунок застосування пластифікуючих поверхнево-активних добавок, в т.ч. особливо вискоефективних – суперпластифікаторів. Крім зменшення $\sigma_{т.ж.}$ молекули поверхнево-активних добавок, адсорбуючись на поверхні частинок наповнювача, екранують їх, змінюючи або усуваючи електростатичну взаємодію. Реалізація цих процесів обумовлює агрегування частинок наповнювача при переведенні в'язучого в стан тонкої півки.

Переходячи до розгляду n -ї кількості зерен наповнювача, слід враховувати, що сили зчеплення, адитивно збільшуючись відповідно до зростання кількості елементарних контактів при зменшенні до певних границь товщини прошарку в'язучого, викликають їх агрегування у всьому мезооб'ємі. Цей теоретичний висновок підтверджується експериментально встановленим фактом утворення асоціатів наповнювачів чи кластерів [6].

Не можна не погодитися з висновками робіт [7], що утворення кластерів призводить, разом із поліпшенням

організації структури, до прояву внутрішніх неоднорідностей поверхонь розділу за рахунок концентрації нормальних і тангенціальних напружень. Тому зі збільшенням ступеня наповнення підвищується ймовірність переважання деструктивних процесів структуроутворення. При переході через деяку критичну (граничну) ступінь наповнення відбувається різка зміна балансу процесів формування міцності цементного каменю і, як наслідок, остання різко зменшується. Для запобігання деструктивних процесів при витісненні цементної матриці з одиниці об'єму слід замінити кластери на мінеральні частинки з розмірами, що рівні або перевищують їх на порядок. Такими частинками і є зерна дрібного і крупного заповнювача.

Важливо знати критичний розмір частинок заповнювача $r_{кр}$, який у разі коагуляційного контакту (при $10^{-9} м < H < 10^{-7} м$) утворює кінетичні системи. За розрахунками Н.Б. Ур'єва, зробленим для колоїдно-цементних розчинів, з урахуванням електромагнітного запізнення дисперсійних сил, він може визначатися за формулою

$$r_{кр} = (4Br_{ц} / (g\rho H_{cp}^3))^{1/3}, \quad (1.13)$$

де ρ – густина заповнювача.

При зміні зазору між частинками від 10^{-4} до 10^{-7} м і радіусі частинок, з якими здійснюється контакт, від 10^{-7} до 10^{-4} м, $r_{кр}$ коливається від $2,05 \cdot 10^{-4}$ до $0,98 \cdot 10^{-6}$ м.

Макрорівень характеризується формуванням цементних бетонів на двох підрівнях: 1) наповнене цементне тісто-заповнювач; 2) заповнювач-цементне тісто.

На макрорівні заповнювач повинен забезпечити максимальну адгезійну міцність між в'язучим і заповнювачем, максимальну когезійну міцність в'язучого, мінімальну пустотність за рахунок витіснення цементного тіста в контактну зону і загальну пустотність бетону в цілому. При цьому ступінь наповнення має бути таким, щоб на початковій стадії формування структури були забезпечені задані реологічні параметри суміші.

Міцність контактної зони R_k за інших рівних умов є основним структурним показником, який визначає міцність

бетону в цілому. Основним параметром, що характеризує R_k , прийнято вважати товщину прошарку цементного каменю $\sigma_{ц.к}$, формування якого під впливом енергетичних полів поверхні та хіміко-мінералогічного складу заповнювача відбувається інакше, ніж в об'ємі. Оптимальна товщина $\sigma_{ц.к}$ визначається з умови забезпечення максимальної об'ємної концентрації каркасу з частинок заповнювача при одночасному задоволенні вимог до реологічних та міцнісних властивостей. Відстань між суміжними елементами жорсткого каркасу регулюється, в основному, питомим вмістом цементу в бетоні та водоцементним відношенням. У відомих дослідах Е.Р. Пінуса [9] було показано, що зменшення міжзернових відстаней у розчинах на кварцовому піску з 210 до 30 км дозволяє в 1,5...2 рази збільшити твердість цементного каменю, що зв'язує зерна заповнювача. Без наповнювача досягти настільки тонкого прошарку цементного каменю, близького до подвоєної ширини контактного шару, дуже важко, оскільки потрібен високий ступінь опіснення сумішей, при якому значно погіршуються умови їх приготування та формування.

За даними [3] умовно необхідна для склеювання зерен наповнювача мінімальна товщина цементного тіста становить приблизно $13 \cdot 10^{-6}$ м.

1.2. Активація наповнювачів

Аналіз механізмів контактних взаємодій у наповнених цементних системах дозволяє намітити шляхи активації наповнювачів з метою посилення їхньої адгезії до в'язучого та підвищення структуроутворюючої ролі.

Всі контактні системи діляться на рівноважні та нерівноважні. У *рівноважних системах* хімічні потенціали компонентів контактуючих фаз однакові, адгезійні зв'язки локалізуються на атомах на поверхні кожної фази, відбувається взаємонасичення вільних валентностей граничних атомів тіл (при подібності природи та властивостей останніх), що не супроводжується розривом міжатомних зв'язків в об'ємі кожної фази. У *нерівноважних системах* на границі розділу

відбувається хімічна реакція з частковим розривом міжатомних зв'язків в об'ємі кожної фази, утворюються проміжні сполуки різних типів, відбувається дифузія, розчинення однієї фази в іншій. При цьому початкова границя між фазами розмивається і часто формується нова, наприклад, між однією з фаз і шаром проміжного хімічного з'єднання. При виборі наповнювачів та визначенні шляхів їх активації бажано прагнути утворення хімічно нерівноважних систем з високою адгезійною міцністю.

Створення досить міцних адгезійних контактів у системі «цемент-наповнювач» можливе лише в тому випадку, коли поверхнева енергія наповнювача значно вища, ніж цементу. Цей висновок базується на термодинамічній концепції адгезії [10], відповідно до якої основна роль у формуванні адгезійної міцності відводиться співвідношенню значень поверхневої енергії адгезиву $W_{ад}$ та субстрату $W_{суб}$. При цьому обов'язковою є умова

$$W_{ад} < W_{суб}. \quad (1.14)$$

Визначити поверхневу енергію твердих тіл важко. Для рідин еквівалентом поняття поверхневої енергії служить поверхневий натяг, що визначається добре розробленими експериментальними методами. Про значення її для твердих тіл можна судити побічно – за допомогою низки розрахункових методів чи виміру деяких механічних характеристик. Наприклад, з метою оцінки поверхневої енергії мінералів поширені методи шліфування, свердління, дряпання, загасаючих коливань. Застосовують також методи, що ґрунтуються на визначенні енергії руйнування, в основу яких покладено теорію Гріффітса.

Для оцінки зміни поверхневої енергії при активації порошкоподібних наповнювачів інтерес представляють методи, засновані на вивченні змочування в системі «тверде тіло-рідина», зокрема, метод визначення критичного поверхневого натягу σ_k (метод Зісмана), який передбачає експериментальне визначення косинуса кута змочування твердого тіла θ залежно від поверхневого натягу рідини σ_k . Визначають кілька значень σ_k з використанням різних змочуючих рідин і будують графічну, зазвичай лінійну, залежність $\cos\theta=f(\sigma_k)$. При її екстраполяції

при $\cos\theta=1$ можна знайти умовний еквівалент поверхневої енергії твердого тіла, спираючись на рівність Юнга,

$$W_T = \sigma_{T,P} + \sigma_p \cos\theta. \quad (1.15)$$

При $\theta \rightarrow 0$

$$W_T = \lim_{\theta \rightarrow 0} \sigma_p \cos\theta + \lim_{\theta \rightarrow 0} \sigma_{T,P}, \quad (1.16)$$

де W_T – поверхнева енергія твердого тіла; σ_p – поверхневий натяг змочуючої рідини; $\sigma_{T,P}$ – міжфазний поверхневий натяг на границі «тверде тіло-рідина».

Приймаючи $\lim_{\theta \rightarrow 0} \sigma_{T,P} \rightarrow 0$, можна припустити, що

$$W_T = \sigma_K = \lim_{\theta \rightarrow 0} \sigma_p \cos\theta. \quad (1.17)$$

Припущення про рівність міжфазової поверхневої енергії нулю при $\theta \rightarrow 0$ не завжди, однак, є достатньо строгим, що може призвести до отримання неточної поверхневої характеристики W_T .

Розглянутий вище метод Зісмана успішно застосовується для оцінки поверхневої енергії полімерів, використання його можливе і при дослідженні твердих неорганічних тіл. Неорганічні матеріали характеризуються значно вищою поверхневою енергією, ніж органічні.

Інтервал значень поверхневої енергії у різних матеріалів дуже широкий: від $0,072 \text{ Дж/м}^2$ у води за нормальної температури до $1...2 \text{ Дж/м}^2$ у таких матеріалів, як алмаз або карбід кремнію.

Шляхи фізико-хімічної активації наповнювачів значною мірою впливають із рівняння Дюпре-Юнга, що враховує додатково вплив адсорбції парів та структуруючого ефекту твердої поверхні,

$$W_{ад} = W_T - W_T^*(m + \cos\theta), \quad (1.18)$$

де $W_{ад}$ – робота адгезії; W_T^* – вільна поверхнева енергія твердого тіла в атмосфері парів або газів;

$m = \sigma'_p / \sigma'_p > 1$, (σ'_p – поверхневий натяг рідини, орієнтованої під впливом силового поля твердої поверхні).

Поверхнева енергія є складовою повної енергії твердого тіла, яка визначається сумарним ефектом енергії коливання

атомів, кінетичної енергії хаотичного поступального та обертального руху мікрочастинок (молекул, атомів, іонів, вільних електронів та ін.), потенційної енергії взаємодії цих частинок, енергії електронних оболонок атомів та іонів, внутрішньоядерної енергії, енергії електромагнітного випромінювання.

Відповідно до рівняння Гіббса-Гельмгольца [2], вільна питома поверхнева енергія визначається з рівняння

$$U = \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T}, \quad (1.19)$$

де U – повна поверхнева енергія; $T \frac{\partial \sigma}{\partial T}$ – теплота утворення одиниці поверхні.

Для кристалічних твердих тіл питома поверхнева енергія залежить від міцності ґратки, а також від властивостей середовища, що оточує тіло. Ефективним способом активації наповнювачів за рахунок збільшення поверхневої енергії є механо-хімічна обробка. Збільшення поверхневої енергії при механо-хімічній обробці викликається насамперед розривом міжатомних зв'язків структури. Це має місце при дробленні, помелі, стиранні твердих тіл. Нові свіжоутворені поверхні мають значно вищі значення поверхневої енергії, що зумовлює їхню вищу адгезійну активність. Особливий енергетичний стан нових поверхонь подрібнених мінеральних матеріалів – кварцу, вапняку, магнезиту, гіпсу та ін. можна пояснити утворенням великої кількості ненасичених валентних зв'язків. Так, при подрібненні кристалів кварцу внаслідок розриву значної кількості зв'язків Si-O на поверхні зерен утворюються іони Si^{4+} , O^{2-} [11].

Певний внесок у підвищення активності кварцового наповнювача при подрібненні дає його поверхнева аморфізація. Товщина аморфізованого поверхневого шару подрібненого кварцу досягає 150...400Å. При подрібненні карбонатних матеріалів відбувається глибоке порушення їхньої кристалічної структури аж до часткової дисоціації з виділенням CO_2 .

Механічні процеси при подрібненні мінеральних матеріалів викликають, поряд зі збільшенням їхньої поверхневої енергії, зростання ізобарного потенціалу порошків і, відповідно, їх хімічну активність, що також сприяє високій адгезійній

міцності при контакті їх із в'язучими. Проте слід враховувати схильність мелених порошоків до швидкого дезактивування на повітрі внаслідок високої адсорбційної здатності та взаємної компенсації утворених зарядів. Час існування у повітряному середовищі радикалів, що виникають при механо-хімічній обробці, становить лише $10^{-3} \dots 10^{-6}$ с [10]. Адсорбція свіжомеленими порошками парів вологи та вуглекислого газу з повітря, насичення некомпенсованих молекулярних сил призводить не тільки до «старіння» поверхні наповнювачів, але й служить додатковою перешкодою утворенню надійних адгезійних контактів. У зв'язку з цим механо-хімічна активація наповнювачів ефективна при створенні на їх зернах первинного контактного шару структурованого в'язучого безпосередньо у процесі подрібнення. Позитивний досвід такої активації мінеральних порошоків накопичено у технології асфальтових бетонів. Відомо, що зростання міцності полімерних композитів також досягається при механічній обробці поверхні полімерного наповнювача в присутності адгезиву або мономеру.

Активації адгезійної здатності наповнювачів за рахунок збільшення їх вільної поверхневої енергії можна досягти впливом електричного та магнітного полів, ультразвуковою обробкою за допомогою іонізуючих випромінювань.

Під дією зовнішнього електричного поля молекули та іони, що складають тверде тіло, поляризуються. Розрізняють три механізми поляризації: електронний, іонний, орієнтаційний. Сумарна поляризованість може бути знайдена з умов адитивності:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_{op}. \quad (1.20)$$

Для іонних кристалічних тіл характерна електронна та іонна поляризація, неполярних речовин – лише електронна.

Електронна (атомна) поляризованість a_e є сумою поляризованості всіх електронів атома:

$$a_e = e^2/m \sum_{i=1}^n \omega_i^{-2}; \quad (1.21)$$

де e – заряд електрона; m – маса частинки; ω_i – власна частота коливання i -го електрона.

Іонна поляризованість a_i є функцією міжатомної відстані r_0 та потенціалу відштовхування n :

$$a_i = r_0^3 / (n - 1). \quad (1.22)$$

Орієнтаційна поляризованість a_{op} є функцією диполя p_0 та температури T :

$$a_{op} = p_0^2 / (3KT). \quad (1.23)$$

Загальна поляризованість a може бути представлена у вигляді

$$a = e^2 / m \sum_{i=1}^n \omega_i^{-2} + r_0^3 / (n - 1) + p_0^2 / (3KT). \quad (1.24)$$

Внаслідок певного зміщення частинок під впливом електричного поля утворюються диполі. Дипольний момент

$$\mu = aE, \quad (1.25)$$

де E – напруга електричного поля.

Енергія взаємодії двох індукованих дипольних молекул

$$U_{in} = -(a_1 \mu_2^2 + a_2 \mu_1^2) / r^6. \quad (1.26)$$

Отримання частинками заряду в електричному полі може бути здійснено трьома шляхами: контактною зарядкою на електроді; об'ємною зарядкою у зваженому стані з допомогою коронного розряду, трибозарядки частинок, тобто отримання ними заряду за рахунок тертя чи руйнування агломерату.

Трибозарядка частинок відбувається, наприклад, у процесі подрібнення і виникає як результат флуктуації іонів при дробленні. Поряд із механо-хімічними процесами, вона грає певну роль у процесах активації мінеральних речовин.

При *контактній* передачі від зарядженого тіла частинки, що не проводять електричний струм, набувають заряду

$$q = N_e / \pi \sqrt{S_e / \pi \varphi}, \quad (1.27)$$

де N_e – число контактів частинки із зарядженим тілом; S_e – площа контактної поверхні; φ – потенціал заряджаючого тіла.

Основним джерелом *об'ємної зарядки*, коли відбувається іонізація частинок між електродами за рахунок осідання електронів, є коронний розряд. Коронний розряд відбувається за певної критичної напруги поля $E_{кр}$. Її можна розрахувати,

наприклад, для системи електродів типу коаксіальних циліндрів за формулою

$$E_{кр} = U_{0\max} / r_{вн} \ln r_{зовн} / r_{вн}, \quad (1.28)$$

де $U_{0\max}$ – напруга початку запалювання корони на електроді з малим радіусом закруглення $r_{вн}$; $r_{зовн}/r_{вн}$ – відношення радіусів зовнішнього та внутрішнього циліндрів.

Для сферичних часток із радіусом більше 1 мкм заряд часток у полі коронного розряду

$$q = \left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \bar{E}_{кр} r^2 \frac{\pi n e b_i t}{1 + \pi n e b_i t}, \quad (1.29)$$

де ε – абсолютна діелектрична постійна середовища; $\bar{E}_{кр}$ – вектор напруженості електричного поля; n – концентрація іонів поблизу частинки ($1,7 \cdot 10^8$ іонів в 1 см^3); e – елементарний заряд ($2,77 \cdot 10^{-10}$ Кл/см); b_i – рухомість іонів; t – час перебування часток у зоні коронного розряду, с.

Сила, що впливає на частинку в електричному полі, пропорційна добутку її заряду та напруги поля.

При активації наповнювачів в електричному полі у присутності в'язучого сила адгезії

$$F = q^2 / (12rH), \quad (1.30)$$

де r – радіус частки; H – проміжок між частинками та підложкою.

Позитивному впливу електричного поля на адгезійну міцність сприяє зменшення кута змочування під впливом електричного заряду, видалення слідів вологи та повітря з поверхні підложки, суттєве прискорення швидкості просочення при використанні пористих матеріалів [10].

З рівняння (1.14) очевидно, що для досягнення високої адгезійної міцності важливо забезпечити необхідну змочуваність наповнювача в'язучим.

Змочування термодинамічно можливе за умови

$$\sigma_T > \sigma_{T.P.} \quad (1.31)$$

Ефективним шляхом зменшення міжфазної поверхневої енергії є обробка наповнювачів поверхнево-активною речовиною (ПАР).

Зменшення міжфазної поверхневої енергії при створенні адсорбційно-активного середовища визначається рівнянням [13]

$$\Delta W_{T,P} = KT \int_0^c n_s(c) d \ln c, \quad (1.32)$$

де $\Delta W_{T,P}$ – різниця міжфазної поверхневої енергії без ПАР та у присутності ПАР з концентрацією c ; n_s – адсорбція, що визначена числом молекул ПАР, що адсорбувалися на 1см^2 поверхні розділу фаз; K – стала Больцмана; T – абсолютна температура, $^{\circ}\text{K}$.

При виборі ПАР має враховуватися хімічна природа як наповнювача, так і в'язучого. Зокрема, якщо наповнювачами служать солі лужноземельних металів (карбонати, силікати та алюмосилікати кальцію та магнію) для цементних та інших систем з гідрофільним в'язучим доцільно застосування аніоноактивних ПАР.

Необхідною умовою ефективності ПАР є їхня здатність до хемосорбційної взаємодії з поверхнею частинок наповнювача. Для мінеральних наповнювачів кислотного характеру найбільш ефективними є ПАР катіоноактивного типу. Вплив адсорбційно-активного середовища на значення ΔW зростає із підвищенням дисперсності наповнювача та його концентрації, що пов'язано зі збільшенням міжфазної поверхні та, відповідно, із надлишковою поверхневою енергією.

Мінімальне значення поверхневої енергії на міжфазній поверхні розділу досягається за умови близькості молекулярної природи в'язучого та наповнювача. Відповідно до правила Ребіндера $\sigma_{T,P}$ тим нижче, чим менша різниця в полярності твердого тіла та рідини. Підвищення хімічної спорідненості наповнювача до в'язучого може бути досягнуто модифікацією його поверхні щепленням активних функціональних груп. Цей спосіб знайшов застосування для активації адгезійної взаємодії полімерів, що є перспективним і для неорганічних наповнювачів. Наприклад, поверхня кварцового піску, силікагелю в полімерних композитах часто модифікують, використовуючи їхню здатність до реакції з різними силанами та силосанами [11]. В результаті цієї реакції відбувається

щеплення до поверхні кремнеземистих наповнювачів органосилоксанових груп, стає можливою хімічна взаємодія кремнезему з полімерним в'язучим. Застосування таких модифікованих кремнеземом наповнювачів для каучуків призводить до різкого покращення фізико-механічних властивостей полімерних композитів.

Поліпшення змочуваності наповнювачів і, як наслідок, зниження міжфазної поверхневої енергії можливе у ряді випадків й іншими способами модифікації їхньої поверхні: оксидуванням, галогенуванням, фосфатуванням та ін.

Для мінеральних матеріалів з метою хімічної активації поверхні запропонована термічна обробка в вогневій установці при температурі 800°C і більше, що супроводжується розкладанням шкідливих домішок та утворенням активної алюмосилікатної склофази. В результаті такої обробки у ряді випадків створюються умови для утворення міцних хімічних зв'язків між наповнювачем та в'язучим, посилюється структуруюча роль наповнювача.

Одним із шляхів активації наповнювачів є створення оптимального рельєфу його поверхні. Збільшення шорсткості наповнювача не тільки сприяє механічному заклиненню в'язучого, але й таким чином підвищує площу поверхні контакту. Збільшення адгезійної міцності в цьому випадку іде за рахунок поліпшення умов змочування. Відповідно до співвідношення Вентцеля-Дерягіна кут змочування на реальній твердій поверхні θ' залежить від коефіцієнта шорсткості k :

$$\cos \theta' = k \cos \theta. \quad (1.33)$$

Рідина, що змочує, розтікається по твердій поверхні за умови

$$k \cos \theta > 1. \quad (1.34)$$

Сприятливий вплив розвиненого рельєфу поверхні наповнювача на змочування проявляється для ліофільних поверхонь, тобто коли $\theta < 90^{\circ}$; для ліофобних поверхонь при $\theta > 90^{\circ}$ ефект шорсткості буде, очевидно, протилежним.

Форма частинок та рельєф їхньої поверхні залежить від типу помольних агрегатів та природи матеріалів. Так, при грубому подрібненні піску у вібротоліні крупні зерна виходять

закругленими, а дрібні – більш кутастими. При подрібненні в кульовому млині до розміру частинок 0,15...0,6 мм переважають круглі зерна. Дезінтеграторний помел переважно дає кутасті зерна піску.

Створення розвиненого мікрорельєфу та одночасно очищення поверхні наповнювачів досягається при травленні його поверхні хімічними реагентами та, зокрема, кислотними чи лужними розчинами. Перспективною в цьому плані є ультразвукова обробка, коли на матеріали впливає інтенсивна кавітаційна ерозія.

Разом із шляхами активації адгезійної взаємодії наповнювачів з в'язучим, безсумнівний інтерес становлять і способи активації наповнювачів з метою інтенсифікації епітаксильної кристалізації в'язучого. Відзначено, наприклад, стосовно цементних систем [13], що наповнювачі є кращими підкладками для утворення зародків гідратних новоутворень, ніж частки вихідного цементу. Двовимірні зародки гідратів міцно фіксуються на поверхні наповнювача та інтенсифікують організований ріст структури цементного каменю у напрямку, перпендикулярному поверхні часток наповнювача [3]. Зародки кристалів новоутворень, що утворюються на частинках вихідного цементу, в результаті їх розчинення змиваються водою і опиняються в ній у зваженому стані, що сприяє організації випадкової неорганізованої структури цементного каменю.

Ефективність наповнювачів як підкладок спрямованого кристалоутворення збільшується в міру підвищення їх дисперсності [3], кристалохімічної близькості до в'язучого, запровадження активуючих хімічних присадок. Такими активаторами, зокрема, можуть бути переважно солі – сульфати, фосфати, фториди кальцію та речовини, що містять елементи високих ступенів окиснення [14].

З найбільш ранніх робіт з активації наповнювачів для цементів органічними ПАР можна віднести роботи М.І.Хігеровича та Н.В.Нікітіна з активації карбонатного наповнювача милонафтом [15].

Для активації наповнювачів застосовували мікродози органічних речовин, достатні лише покриття окремих ділянок поверхні часток твердої фази.

Найбільш значимі роботи з модифікації поверхні зерен органічними речовинами виконані В. І. Соломатовим та його науковою школою [16]. Розроблено склади та технологію введення в бетонні суміші полімермінеральних наповнювачів, для активації піску рекомендовані полізоціаніт, епоксидна смола, поліетиленполіамін, фурфуролакарбамідні та поліефірні смоли.

У роботі Е.Н.Хохріної [16] як активатори меленого піску досліджена значна кількість мінеральних та органічних добавок, у тому числі анілін, фурфурол, кубові залишки синтетичних жирних кислот та ін. Як основний активатор використаний анілін. При механо-хімічній активації кварцового та зольного наповнювачів показано ефективність добавки суперпластифікатора С-3 [17].

При виборі способу активації наповнювачів необхідно враховувати поряд з ефектом підвищення їх активності технологічність і енергоємність процесу обробки порошкоподібного компоненту, можливу продуктивність агрегатів, керованість і стабільність параметрів активованого матеріалу. Найбільш розроблені механічний та механо-хімічний способи активації наповнювачів, засновані на доподрібненні порошкоподібних компонентів, мають ряд недоліків. Основні з них – висока енергоємність, необхідність монтажу досить складної технологічної лінії, що включає помольний агрегат, пиловловлююче та інше обладнання. Зазначені недоліки не дозволяють широко реалізувати активацію дисперсних зол шляхом їх доподрібнення, хоча техніко-економічний ефект, що досягається при цьому, не викликає сумнівів.

Більш доступний спосіб підвищення активності наповнювачів у змішувачах-активаторах, що створюють високі градієнти швидкостей та турбулентні потоки, завдяки яким змінюється енергетичний стан поверхні порошоків та підвищується їх активність. Цей спосіб знаходить застосування, хоча і обмежене, для активації цементів і наповненого

цементного тіста, де особливо важливий ефект дефлокуляції. Стримують поширення зазначеного способу насамперед конструктивні недоліки і недостатня надійність змішувачів-активаторів, нестабільність результатів, що досягаються.

Роль найактивніших наповнювачів можуть виконувати ультрадисперсні порошки т.зв. мікрокремнезему (МК), що уловлюються при газоочищенні на ряді металургійних виробництв, наприклад, при виробництві феросплавів. Ефективність МК як активних наповнювачів бетонів показана у багатьох роботах як зарубіжних, так і вітчизняних дослідників [19]. Ці роботи виконані, як правило, для бетонів із відносно високою витратою цементу. Унікальна питома поверхня у поєднанні з аморфізованою структурою часток кремнезему, наявністю таких домішок, як карбід кремнію, які мають високу поверхневу енергію, зумовлюють найбільшу структуруючу і реакційну здатність цих ультрадисперсних матеріалів порівняно з іншими наповнювачами цементних систем.

Вміст МК у бетонах рекомендується у кількості 20...50 кг/м³. Більший вміст МК призводить до різкого зростання водопотреби бетонних сумішей, необхідності підвищеної кількості суперпластифікаторів, зниження тріщиностійкості бетонів.

1.3. Загальна характеристика кам'яновугільних зол

Кам'яновугільні золи-виносу належать до найбільш поширених активних мінеральних наповнювачів цементних бетонів [19, 20].

Зола-виносу – тонкодисперсний продукт високотемпературної обробки мінеральної частини кам'яного вугілля та інших видів твердого палива. Вона утворюється при їх спалюванні в пилоподібному стані в топках котлів і осаджується вловлюючи ми пристроями з димових труб. Найбільш ефективними золоуловлювачами є електрофільтри, коефіцієнт корисної дії яких 95...97%.

У зв'язку з інтенсифікацією процесів спалювання твердого палива та переходом до використання в тепловій енергетиці

багатозольних видів вугілля та сланців ефективним є застосування топок з рідким шлаковидаленням. Продуктами рідкого шлаковидалення з енергетичних топок є гранульовані паливні шлаки, що утворюються в результаті швидкого охолодження водою мінерального розплаву. На відміну від зол, шлаки, що утворюються при вищих температурах, практично не містять незгоріле паливо і характеризуються більшою однорідністю. Шлак видаляють гідравлічним або сухим способом. При гідравлічному способі, що має більше поширення, золи та шлаки змішуються.

Зола-виносу складається в основному з частинок розміром 5...100 мкм. Її хіміко-мінералогічний склад відповідає складу мінеральної частини палива. Наприклад, при згорянні кам'яного вугілля зола є випаленою глинистою речовиною з включенням дисперсних часток кварцового піску, при згорянні сланців – мергель з домішками гіпсу та піску. При випаленні мінеральної частини палива дегідратується глиниста речовина та утворюються низькоосновні алюмінати та силікати кальцію.

Основним компонентом золи-виносу є склоподібна алюмосилікатна фаза, що становить 40...65% усієї маси і має вигляд частинок кулястої форми розміром до 100 мкм. З кристалічних фаз у золах можуть бути α -кварц і муліт, а при підвищеному вмісті Fe_2O_3 також гематит. Кількісне співвідношення між α -кварцем та мулітом визначається співвідношенням $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Зі збільшенням останнього вміст α -кварцу в кристалічній фазі зростає, а муліту зменшується. Відповідно дещо зростає *активність зол* за поглинанням вапна. Золи, збагачені оксидами заліза, більш легкоплавкі, в них утворюється більше скла.

Скло в золах можна розглядати як матеріал, що містить аморфіти – утворення, близькі за складом та структурою до відповідних кристалічних фаз, але з високою питомою поверхнею – і неупорядковані глиноземисто-кремнеземисті прошарки між ними. Здатність склоподібної фази до гідратації та гідролізу пояснюється їх субмікроструктурою та відносно високою проникністю аморфітів, зумовленою порожнечами між іонними групуваннями. Активність проміжної аморфної речовини

склоподібної фази визначається співвідношенням глинозему та кремнезему. Чим воно більше, тим легше йде процес гідратації зольного скла у лужному та в сульфатно-лужному середовищі. У нейтральному середовищі зольне скло стійке. На гідравлічну активність кальцієво-алюмосилікатного скла, що міститься в золі, позитивно впливають домішки оксидів магнію, заліза та деяких інших елементів.

Певну гідравлічну активність в золах, разом зі склоподібною фазою, має дегідратована та аморфізована глиниста речовина. Активність цієї фази залежить від мінералогічного складу глин, що входять до мінеральної частини палива, і підвищується при тепловій обробці у поєднанні з двоводним гіпсом. З підвищенням у золі вмісту аморфізованої глинистої речовини збільшується її водопотреба.

Якщо мінеральна частина палива містить значну кількість карбонатів, то у золі утворюються низькоосновні силікати та ферити кальцію, здатні взаємодіяти з водою.

У невеликій кількості в золі входять домішки: вільні оксиди кальцію та магнію, сульфати, сульфіді та ін.

У золах зазвичай міститься вуглець у вигляді різних модифікацій коксових залишків. Вміст їх залежить від виду палива, що спалюється: для бурого вугілля і горючих сланців воно становить менше 4%, кам'яного вугілля – 3...12, антрациту – 15...25%. Вміст незгорілих часток у тонкодисперсних фракціях золи менший, ніж у грубодисперсних.

Хімічний склад зол коливається залежно від родовищ вугілля (рис. 1.2). Приблизний вміст основних оксидів у золах різних ТЕС, %: SiO_2 – 37...63; Al_2O_3 – 9...37; Fe_2O_3 – 4...17; CaO – 1...32; MgO – 0,1... 5; SO_3 – 0,05... 2,5; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 0,5...5. Втрати при прожарюванні, що характеризують вміст у золі незгорілих вуглецевих частинок, становлять 0,5...20%.

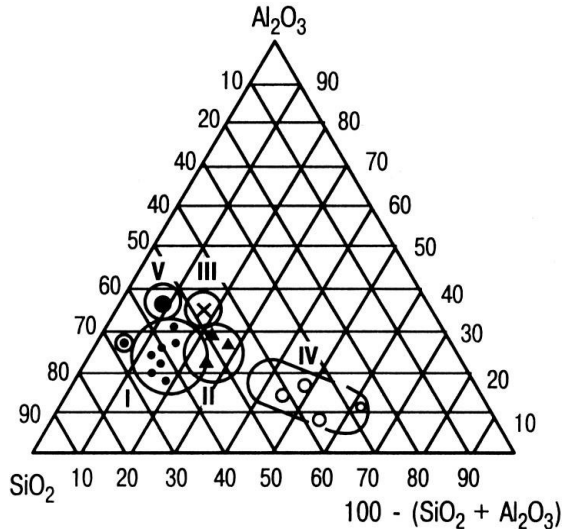


Рис. 1.2. Хімічний склад зол електростанцій у %, що працюють на вугіллі різних басейнів:
 I...V – відповідно Кузнецького, Донецького, Підмосковного, Кансько-Ачинського, Екібастузського

Важливими показниками якості золи є її *дисперсність та гранулометричний склад*. Дисперсність золи-виносу виражається зазвичай питомою поверхнею, яка визначається методом повітропроникності, а також значеннями залишків на ситах при просіюванні. Прямої залежності між цими двома показниками немає. Питома поверхня золи-виносу становить 100...400 м²/г. У багатьох випадках вона наближається до питомої поверхні цементу. Золи, що містять більшу кількість залишків незгорілого палива, мають вищі значення питомої поверхні.

Розміри зерен золи коливаються в межах 1...200 мкм. У золах-виносу вміст фракції понад 85 мкм зазвичай не перевищує 20%. Близько 50% часток золи зазвичай мають розміри 30...40 мкм. Більші за розміром золи утворюються при підвищеному вмісті в мінеральній частині палива оксидів-плавнів CaO та Fe₂O₃.

Дисперсність золи залежить від тонкості подрібнення палива, зі зменшенням тонкості подрібнення збільшується кількість незгорілих часток.

Для золи характерний значний вміст частинок, що мають дрібні замкнені пори. Вони є результатом спучування розплавленої мінеральної маси газами, що виділяються при дегідратації глинистих мінералів, дисоціації вапняку, гіпсу та органічних речовин. Пори можуть сягати 60% об'єму частинок золи. Високий вміст мікропор у золі зумовлює і високе значення її дійсної питомої поверхні, вимірювання якої, виконані за адсорбцією азоту, показали, що вона на порядок вища за питому поверхню цементу. З високою дійсною питомою поверхнею золи пов'язані такі властивості, як адсорбційна здатність, гіроскопічність, гідравлічна активність.

Інтегральною характеристикою хімічного складу зол служить *модуль основності* – відношення масових долей основних оксидів до кислих:

$$m = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}. \quad (1.35)$$

Для основних зол $m > 0,9$, кислих – $0,6 \dots 0,9$, надкислих $m < 0,6$. В основних золах сумарний вміст CaO сягає 50, а в надкислих – 12%. Останні є найпоширенішими.

За значенням питомої поверхні золи ділять на тонко- ($S_3 > 4000 \text{ см}_2/\text{г}$), середньо – ($S_3 = 2000 \dots 4000 \text{ см}_2/\text{г}$) та грубодисперсні ($S_3 < 2000 \text{ см}_2/\text{г}$). При насипній густині менше $800 \text{ кг}/\text{м}^3$ золи вважаються легкими; $800 \dots 1000 \text{ кг}/\text{м}^3$ – середньої густини та понад $1000 \text{ кг}/\text{м}^3$ – важкими.

Залежно від галузі застосування золу-виносу поділяють на види (I – для залізобетонних конструкцій та виробів, II – для бетонних конструкцій та виробів, III – для виробів та конструкцій з ніздрюватого бетону; IV – для бетонних та залізобетонних виробів та конструкцій, що працюють в особливо важких умовах (гідротехнічні споруди, дороги та ін.).

Залежно від втрат при прожарюванні, % мас, золи поділяють на категорії:

- А – не більше 2,0;
- Б – не більше 5,0;
- В – не більше 9,0;
- Г – більше 9,0.

Максимальні значення втрати маси під час прожарювання можуть змінюватися в інтервалі 3...20%.

Залежно від показника дисперсності – залишку на ситі 45 мкм, золи поділяють на класи: 1 – залишок на ситі менше 15%, 2 – понад 15%, але не більше 40%, 3 – понад 40%.

Золи за видом вугілля, що спалюється, поділяють на антрацитові, кам'яновугільні та буровугільні. Залежно від хімічного складу золи поділяють на кислі з вмістом оксиду кальцію до 10% та основні, що містять оксид кальцію понад 10% за масою.

Основні вимоги до різних видів золи наведені у табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Якісні показники зол різних видів

Показник	Вид вугілля, що спалюється	Значення показника для золи, вид			
		I	II	III	IV
Вміст CaO, % за масою: – для кислої золи не більше	Різне	10	10	10	10
– для основної, вище в т. ч. вільного оксиду кальцію CaO _v , не більше	Буре	10	10	10	10
– для кислої золи	Різне	Не нормується			
– для основної золи	Буре	5	5	Не нор му ється	2
Вміст MgO, % за масою, не більше:	Різне	5	5	Не нор му ється	5
Вміст сірчаних і сірчаноокислих сполук у перерахунку на SO ₃ , % за масою, не більше:					
– для кислої золи	Різне	3	5	3	3
– для основної золи	Буре	3	5	6	3

Продовження табл. 1.2

Показник	Вид вугілля, що спалюється	Значення показника для золи, вид			
		I	II	III	IV
Вміст лужних оксидів у перерахунку на Na ₂ O, % за масою, не більше: – для кислої золи – для основної золи	Різне	3	3	3	3
	Буре	1,5	1,5	3,5	1,5
Вміст хлорид-іонів, % за масою, не більше:	Різне	0,1	0,1	0,1	0,1
Втрати маси при прожарюванні, % за масою, не більше: – для кислої золи	Антрацитове	20	25	10	10
	Кам'яне	10	15	7	5
Питома поверхня, м ² /кг, не менше: – для кислої золи – для основної золи	Різне	250	150	250	300
	Буре	250	200	150	300
Залишок на ситі №, % за масою, не більше: – для кислої золи – для основної золи	Різне	20	30	20	15
	Буре	20	20	20	15

Вологість золи-виносу повинна бути не більше 1% за масою. Золи залежно від значення сумарної питомої ефективної активності природних радіонуклідів застосовують:

– для виробництва матеріалів, виробів і конструкцій, що застосовуються при виробництві житлових та цивільних будинків при $A_{\text{эф}}$ до 370 Бк/кг;

– для виробництва матеріалів, виробів і конструкцій, що застосовуються при будівництві промислових будинків і споруд, а також для будівництва доріг в межах населених пунктів і зон перспективного будівництва при $A_{\text{эф}}$ вище 370 до 740 Бк/кг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дворкин Л.И., Соломатов В.И., Выровой В.Н., Чудновский С.М. Цементные бетоны с минеральными наполнителями. Киев: «Будивэльнік», 1991. 136 с.
2. Гиббс Д. Термодинамические работы М.: Гостехиздат, 1950. 492 с.
3. Физико-химическая механика дисперсных структур / Под ред. П.А. Ребиндера. М.: Наука, 1966. 400 с.
4. Урьев Н.В. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 320 с.
5. Сычев М.М. Перспективы повышения прочности цементного камня. Цемент. 1987. №9. С.17–19.
6. Соломатов В.И., Борбышев А.П., Прошин Н.П. Кластеры в структуре и технологи композиционных строительных материалов. Изв. вузов. Стр-во и архитектура. 1983. №4. С.56–61.
7. Виноградов Б.Н. Влияние заполнителей на свойства бетона. М.:Стройиздат, 1979. 224 с.
8. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Кластерообразование композиционных строительных материалов/ /Технол. механика бетона. РПИ. Рига, 1985. С.5–21.
9. Пинус Э.Р. Контактные слои цементного камня в бетоне и их значение. Структура, прочность и деформации бетона. М.: Стройиздат, 1966. С. 290–294.
10. Басин В.Е. Адгезионная прочность. М.: Химия, 1981. 208 с.
11. Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1987. 500с.
12. Кокубу И.М. Зола и зольные цементы. Пятый Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1973. С.405–416.
13. Любимова Т.Ю., Михайлов Н.В., Ребиндер Я.Л. Влияние кварцевого заполнителя на кинетику твердения минеральных вяжущих веществ. Докл. АН СССР. Т. 162. №1. 1968. С.144–147.
14. Сватовская Л. Б., Сычев М. М. Активированное твердение цементов. Л.: Стройиздат. Ленингр. отд-ние , 1983. 160 с.

15. Хигерович М.И., Никитин Н.В. Замена извести в строительных растворах гидрофобизирующим карбонатным пластификатором. Цемент. 1958. №5. С. 25-34.
16. Соломатов В.И., Тахиров М.К., Тахер Шах. Интенсивная технология бетонов. М.: Стройиздат, 1989. 264 с.
17. Цементные бетоны с минеральными наполнителями/ Дворкин Л.И., Соломатов В.И., Выровой В.Н., Чудновский С.М., Под ред. Л.И. Дворкина. К.: Будівельник, 1991. 136 с.
18. Батраков В.Г., Каприелов С.С., Шейнфельд А.В. Эффективность применения ультрадисперсных отходов ферросплавного производства. Бетон и железобетон. 1989. №8. С. 24-25.
19. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л., Корнейчук Ю.А. Эффективные цементно-зольные бетоны. Ровно. 1998. 196 с.
20. Дворкин Л.И. Бетонведение. Т.1. Цементный бетон. М.: Инфра-Инженерия, 2021. 692 с.

2. ЗОЛОВІСНІ МОДИФІКОВАНІ ЦЕМЕНТИ

2.1. Зола-виносу як компонент композиційних модифікованих цементів

Розроблені композиційні модифіковані цементи можна поділити на дві групи: тонкомелені багатокomпонентні цементи (ТБЦ) і цементи (в'язучі) низької водопотреби (ЦНВ).

ТБЦ отримують помелом портландцементного клінкеру або товарних портландцементів з різними мінеральними добавками природного і штучного походження (кварцовими пісками, вапняками, перлітом, вулканічними породами, золами ТЕС, доменними шлаками), які вводяться в цемент замість частини клінкеру в кількості до 50% і більше. За даними [1; 2] оптимальна дисперсність ТБЦ становить $450 \text{ м}^2/\text{кг}$. Подальше збільшення тонкості помелу практично не підвищує активності, але значно збільшує витрату енергії на помел. ТБЦ застосовують в бетонних та розчинових сумішах при введенні з водою суперпластифікуючих добавок [3].

Іншим типом тонкодисперсних композиційних в'язучих для сучасних бетонів є ЦНВ [4,5]. Спосіб отримання ЦНВ полягає у спільному помелі цементного клінкеру або бездобавочного портландцементу, мінеральних добавок в присутності суперпластифікатора. В процесі помелу відбувається механохімічна взаємодія молекул суперпластифікатора з поверхнею цементних частинок. ТБЦ застосовують в бетонних та розчинових сумішах при введенні з водою суперпластифікуючих добавок. Виникають нові вільні валентності на новостворених поверхнях клінкерних мінералів. Підсумком фізико-хімічних процесів, що при цьому відбуваються, є утворення «мікрокапсул» або «адсорбційних комплексів», що представляють собою цементні частинки з щільною оболонкою з молекул суперпластифікатора. Стверджується, що в момент замішування молекули води не можуть проникнути в «мікрокапсулу» і тому залишаються в міжзерновому просторі, забезпечуючи підвищену рухомість бетонних сумішей на ЦНВ.

Оскільки гідратаційні процеси ТБЦ та ЦНВ відбуваються у стисненому середовищі внаслідок відносно високого вмісту дисперсного наповнювача, продуктом пуцоланової реакції в основному є гідросилікати кальцію CSH(I), які виступають в ролі основного носія міцності в цементному камені. Гідратація ЦНВ сприяє формуванню такої структури цементного каменя, яка характеризується великою кількістю переплетених між собою довгих волокон тоберморитоподібних утворень, характерних для низькоосновних гідросилікатів кальцію. При цьому надійне зчеплення і переплетення волокнистих гідросилікатів кальцію досягається за рахунок максимального зближення частинок твердої фази при високому вмісті дисперсного наповнювача.

Найбільш ґрунтовні дослідження цементів низької водопотреби були проведені для систем з використанням в якості наповнювача кварцового піску. В окремих роботах розглядають введення до складу ЦНВ карбонатного компонента [4], цементного пилу [6], відходів збагачення залізних руд. В той же час найвищу активність мають ТБЦ та ЦНВ з використанням золи-виносу та доменного гранульованого шлаку [7], з їх використанням досягається найвища міцність бетону.

В якості пластифікуючого компонента при використанні ТБЦ та ЦНВ розглядались в основному суперпластифікатори (СП) нафталін-формальдегідного типу, що пояснюється їх доступністю [8,9]. Іншою позитивною особливістю використання таких СП є те, що вони частково виконують роль інтенсифікатора помелу. В той же час системних досліджень композиційних тонкодисперсних цементів та бетонів і розчинів на їх основі з використанням суперпластифікаторів нового покоління, зокрема полікарбоксилатних та поліакрилатних з високою водоредукуючою здатністю проведено недостатньо.

Зола-виносу активно впливає на усіх стадіях гідратації і структуроутворення цементних систем, формування структури композиційних будівельних матеріалів і послідовного переходу від коагуляційної структури до просторового кристалічного каркасу [10,11,12,13].

Пуцоланова активність золи-виносу в значній мірі залежить від її дисперсності, хімічного та фазового складу і особливо від вмісту скловидної фази [10]. Найвищі результати були отримані при використанні тонкодисперсної золи з низьким вмістом неспаленого вугілля. При заповненні водних прошарків тверднучої в'язучої системи продуктами пуцоланової реакції – міцність бетону зростає, завдяки утворенню міцних зв'язків між частинками золи-виносу та продуктами гідратації цементу. Однак протягом всього часу, доки ці прошарки не заповнені, пуцоланова реакція не дає суттєвого впливу на приріст міцності.

Ми вивчали пуцоланову активність золи-виносу з добавками поліфункціональних модифікаторів (ПФМ), що містили суперпластифікатор, інтенсифікатор помолу – пропіленгліколь і інтенсифікатор твердіння – сульфат натрію при різних значеннях питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$). Для цього попередньо нагріті та термостатовані при температурі 80°C насичений розчин вапна і досліджувані порошки золи змішували і після певного часу витримання вимірювали титруванням концентрацію $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В дослідях застосовували золу-виносу Бурштинської ТЕС з хімічним складом: $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) - 85,8\%$; $\text{SO}_3 - 2,3\%$; $\text{CaO}_v - 2,8\%$; $\text{MgO} - 2,0\%$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - 1,2\%$; в.п.п. – $5,1\%$.

В суміші з золю застосовували також доменний гранульований шлак з наступним хімічним складом %: $\text{SiO}_2 - 39,1...39,9$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 6,33...6,65$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,11...0,18$; $\text{CaO} - 46,8...47,4$; $\text{MgO} - 3,08...3,22$; $\text{MnO} - 1,14...1,21$; $\text{SO}_3 - 1,69...1,76$.

Отримані результати досліджень пуцоланової активності золи-виносу та композицій її зі шлаком при різній дисперсності в присутності ПФМ наведені в табл. 2.1.

Кінетику поглинання CaO золю-виносу і її композицій з доменним шлаком можна умовно розділити на два періоди: перший, який відповідає різкій початковій зміні концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$, і другий, що характеризується більш повільною швидкістю процесу. Такий поділ процесу поглинання вапна колоїдним кремнеземом раніше був відзначений в роботі [14].

Згідно даної роботи перший період цього процесу – адсорбція $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на частинках SiO_2 . Кількість адсорбованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приблизно відповідає шару іонів Ca^{2+} на поверхні часток SiO_2 . Подальше довготривале зниження концентрації гідроксиду кальцію відбувається внаслідок осадження з розчину гідросилікату кальцію, який утворився в результаті хімічної реакції.

Таблиця 2.1

Пуцоланова активність золи-виносу і композицій зола-шлак

№ з/п	Найменування	Поглинання CaO , мг/г		
		7 діб	28 діб	60 діб
1	Зола-виносу ($S_{\text{пшт}}=350\text{м}^2/\text{кг}$)	15	52	78
2	Зола-виносу ($S_{\text{пшт}}=450\text{м}^2/\text{кг}$)	18	65	97,5
3	Зола-виносу ($S_{\text{пшт}}=550\text{м}^2/\text{кг}$)	25	90	135
4	Зола-виносу+ПФМ ₁ * ($S_{\text{пшт}}=450\text{м}^2/\text{кг}$)	19	67	100,5
5	Зола-виносу+ПФМ ₂ ** ($S_{\text{пшт}}=450\text{м}^2/\text{кг}$)	18	63	94,5
6	Зола-виносу+ПФМ ₃ *** ($S_{\text{пшт}}=450\text{м}^2/\text{кг}$)	18	67	100,5
7	Зола-виносу+шлак (3:Ш – 3:1, $S_{\text{пшт}}=450\text{м}^2/\text{кг}$)	18	66	99
8	Зола-виносу+шлак (3:Ш – 1:1, $S_{\text{пшт}}=450\text{м}^2/\text{кг}$)	19	68	102
9	Зола-виносу+шлак+ПФМ ₁ (3:Ш – 3:1, $S_{\text{пшт}}=450\text{м}^2/\text{кг}$)	25	71	106,5
10	Зола-виносу+шлак+ПФМ ₁ (3:Ш – 1:1, $S_{\text{пшт}}=450\text{м}^2/\text{кг}$)	27	73	109,5
11	Зола-виносу+шлак+ПФМ ₂ (3:Ш – 3:1, $S_{\text{пшт}}=450\text{м}^2/\text{кг}$)	21	68	102
12	Зола-виносу+шлак+ПФМ ₂ (3:Ш – 1:1, $S_{\text{пшт}}=450\text{м}^2/\text{кг}$)	23	70	105
13	Зола-виносу+шлак+ПФМ ₃ (3:Ш – 3:1, $S_{\text{пшт}}=450\text{м}^2/\text{кг}$)	26	72	108
14	Зола-виносу+шлак+ПФМ ₃ (3:Ш – 1:1, $S_{\text{пшт}}=450\text{м}^2/\text{кг}$)	27	74	111

*– суперпластифікатор полікарбоксилатного типу SikaVC 225 + пропіленгліколь (ПГ), (ПФМ₁=0,7%);

**– СП нафталінформальдегідного типу СП-1 + ПГ, (ПФМ₂=1,5%);

*** – SikaVC225 + ПГ + сульфат натрію, (ПФМ₃=1,7%).

Пуцоланова реакція золи за даними ряду дослідників [11; 15] також починається з адсорбції на її поверхні гідроксиду кальцію. Тонкі граничні шари, що виникають при цьому, служать провідниками іонів кальцію, під дією яких розвивається поступова ерозія поверхні часток золи. У ній утворюються заглиблення, де осідають продукти пуцоланової реакції.

Введення ПФМ, як видно з табл. 2.1, не впливає суттєво на абсолютну величину пуцоланової активності, але разом з тим змінює кінетику поглинання вапна золою-виносу. При використанні ПФМ₁ та ПФМ₃ характерна більш висока швидкість поглинання СаО у порівнянні з ПФМ₂. Збільшення дисперсності також збільшує кількість поглинутого СаО золою-виносу та композиціями зола-виносу + доменний шлак.

Ступінь гідратації цементу з добавками золи і ПФМ шлаку визначали за формулою:

$$\alpha = h/W, \quad (2.1)$$

де h – кількість гідратної води, тобто такої, що не випаровується при 105° С, приєднаної до 1 г цементу через певний час; W – кількість води, що не випаровується, приєднаної до 1г цементу при його практично повній гідратації.

З цією метою виготовляли зразки з золівмісних композиційних цементів з вмістом доменного гранульованого шлаку 20% і золи в межах 30...50% водов'язучим відношенням 0,3, котрі до заданого строку тверділи в нормальних умовах, потім їх подрібнювали, обробляли ацетоном для видалення вільної води і піддавали прожарюванню для визначення кількості хімічно зв'язаної води. Значення ступеня гідратації паст на основі досліджених цементів із добавками ПФМ наведені в табл. 2.2.

З табл. 2.1 та 2.2 випливає, що добавки ПФМ по різному впливають на процес гідратації КЦ. Якщо добавка ПФМ₂, що містить суперпластифікатор нафталін-формальдегідного типу, знижує в 3 та 7 добовому віці ступінь гідратації цементів, то інші модифікатори підвищують його на 15...20%. У 28-добовому віці добавки практично не впливають на ступінь гідратації цементу.

Таблиця 2.2

Ступінь гідратації золівмісних композиційних цементів
(КЦ) з добавками ПФМ

Вид ПФМ	Вміст золи-виносу у КЦ, %	Вміст ПФМ, %	Ступінь гідратації		
			3 доби	7 діб	28 діб
ПФМ ₁	30	1,0	0,22	0,39	0,52
		0,7	0,22	0,39	0,50
		0,4	0,21	0,37	0,49
	40	1,0	0,21	0,37	0,50
		0,7	0,20	0,37	0,48
		0,4	0,20	0,35	0,47
	50	1,0	0,18	0,35	0,47
		0,7	0,17	0,35	0,45
		0,4	0,17	0,34	0,44
ПФМ ₂	30	2,0	0,16	0,32	0,47
		1,5	0,17	0,32	0,48
		1,0	0,17	0,34	0,48
	40	2,0	0,14	0,30	0,45
		1,5	0,15	0,30	0,45
		1,0	0,16	0,32	0,47
	50	2,0	0,14	0,29	0,41
		1,5	0,14	0,30	0,42
		1,0	0,15	0,31	0,43
ПФМ ₃	30	2,0	0,24	0,38	0,54
		1,7	0,22	0,36	0,52
		1,4	0,22	0,34	0,51
	40	2,0	0,23	0,38	0,62
		1,7	0,21	0,37	0,60
		1,4	0,21	0,36	0,60
	50	2,0	0,20	0,36	0,48
		1,7	0,19	0,35	0,47
		1,4	0,17	0,34	0,46

Примітка. $S_{\text{птг.}}=450\text{м}^2/\text{кг}$; ПФМ₁–SikaVC 225 + пропіленгліколь; ПФМ₂ – СП-1 + пропіленгліколь; ПФМ₃ – SikaVC 225 + сульфат натрію + пропіленгліколь.

Вплив модифікаторів ПФМ₁ і ПФМ₃ на гідратацію золівмісних цементів принципово не відрізняється. Деяке пришвидшення цих процесів у присутності модифікатора ПФМ₃ на початковій стадії гідратації практично нівелюється зі збільшенням тривалості твердіння.

2.2. Реологічні властивості золівмісних композиційних цементів (ЗКЦ)

Комплекс будівельно-технічних властивостей золівмісних цементів з добавками ПФМ визначається значною мірою їх реологічними властивостями, зокрема – ефективною в'язкістю цементно-зольних паст. При проведенні експериментів в ході даних досліджень було застосовано математичне планування. Для цього був реалізований трирівневий трьохфакторний план В₃ [16]. Умови планування експериментів наведені в табл. 2.3.

При дослідженні в'язкості цементно-зольних паст на основі ЗКЦ використовували віскозиметр РВ-8М. Даний прилад належить до ротаційних віскозиметрів. Важливою перевагою ротаційної реометрії є можливість реалізації з її допомогою практично необмежених деформацій зсуву з заданою швидкістю [17].

Таблиця 2.3

Умови планування експериментів

Фактори		Рівні варіювання факторів			Інтервал варіювання
Натуральний вид	Кодований	-1	0	+1	
Вміст золи-виносу в ЗКЦ, z , %	x_1	30	40	50	10
Питома поверхня ЗКЦ, $S_{\text{пит}}$, м ² /кг	x_2	330	460	590	130
Вміст ПФМ ₁ /ПФМ ₂ /ПФМ ₃ в ЗКЦ, %	$x_{3(1)}$	0,4	0,7	1	0,3
	$x_{3(2)}$	1,0	1,5	2	0,5
	$x_{3(3)}$	1,4	1,7	2	0,3

Примітка: Вміст доменного гранульованого шлаку в цементі складає 20%.

Досліджували пасти з $V/C=0,3$ через 5 хв. після замішування. В'язкість паст (η) розраховували за формулою:

$$\eta = k \frac{P - P_o}{N} \tau, \quad (2.2)$$

де k – константа приладу; P – вага вантажів; N – число обертів; τ – час оберту; P_o – навантаження холостого ходу ($P_o=12,4$ г).

Частота обертання циліндра змінювалася від 27 с^{-1} до 430 с^{-1} . Результати експериментів з визначення ефективної в'язкості цементно-зольних паст з добавками ПФМ наведені в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Результати експериментів з визначення ефективної в'язкості цементно-зольних паст з добавками ПФМ

№ з/п	Склад цементно-зольних паст			В'язкість, 10^{-1} , Па·с		
	з, %	$S_{\text{пит}}$, м ² /кг	ПФМ ₁ /ПФМ ₂ /ПФМ ₃ , %	ПФМ ₁	ПФМ ₂	ПФМ ₃
1	50	590	1,0/2,0/2,0	41,9	43,4	47,2
2	50	590	0,4/1,0/1,4	100,3	114,7	126,5
3	50	330	1,0/2,0/2,0	12,8	15,3	16,5
4	50	330	0,4/1,0/1,4	82,6	95,5	104,5
5	30	590	1,0/2,0/2,0	46,1	48,5	52,3
6	30	590	0,4/1,0/1,4	103,3	118,7	132
7	30	330	1,0/2,0/2,0	16,8	19,3	21,5
8	30	330	0,4/1,0/1,4	84,2	98,4	110
9	50	460	0,7/1,5/1,7	59,8	78	85,8
10	30	460	0,7/1,5/1,7	56,1	70,8	77
11	40	590	0,7/1,5/1,7	63,5	86,9	96,8
12	40	330	0,7/1,5/1,7	48,2	53,1	58,3
13	40	460	1,0/2,0/2,0	39,1	42,8	46,2
14	40	460	0,4/1,0/1,4	99,2	113,3	123,2
15	40	460	0,7/1,5/1,7	57,2	74,6	81,4
16	40	460	0,7/1,5/1,7	58,2	76	83,6
17	40	460	0,7/1,5/1,7	57,6	74,9	81,4

Аналіз отриманих даних наведених в табл. 2.4 показав, що в тонкомелених цементно-зольних пастах найбільше

зниження ефективної в'язкості досягається при збільшенні в складі ЗМЦ вмісту ПФМ і відповідно вмісту суперпластифікатора (рис. 2.1). Питома поверхня в'язучого менше впливає на в'язкість при дисперсності 590 м²/кг у порівнянні з дисперсністю 330 м²/кг. З-поміж досліджуваних модифікаторів за інших рівних умов (дисперсності та вмісту золи-виносу) найбільш зменшують в'язкість цементно-зольних паст ПФМ, що містить суперпластифікатор полікарбоксилатного типу. Зола-виносу при постійному В/Ц, збільшуючи загальну концентрацію в пастах дисперсної фази і зменшуючи водов'язуче відношення при В/Ц=const, закономірно викликає підвищення в'язкості. Проте з введенням добавок ПФМ цей ефект значною мірою згладжується, і особливо при наявності в них суперпластифікатора SikaVC 225.

Статистична обробка експериментальних даних дозволила отримати математичні моделі ефективної в'язкості цементно-зольних паст з добавками ПФМ у вигляді поліноміальних рівнянь регресії з кодованими значеннями факторів:

- при використанні ПФМ₁:

$$\eta_1 = 59,3 - 0,91x_1 + 11,1x_2 - 31,3x_3 - 0,2x_1x_2 + 1,13x_1x_3 + 2,7x_2x_3 - 2,38x_1^2 - 4,48x_2^2 - 0,45x_3^2; \quad (2.3)$$

- при використанні ПФМ₂:

$$\eta_2 = 76 - 0,88x_1 + 13,6x_2 - 37,13x_3 - 0,28x_1x_2 - 0,285x_1x_3 + 2,23x_2x_3 - 1,96x_1^2 - 6,36x_2^2 + 1,96x_3^2; \quad (2.4)$$

- при використанні ПФМ₃:

$$\eta_3 = 83 - 1,23x_1 + 14,4x_2 - 41,25x_3 - 0,012x_1x_2 + 1,13x_1x_3 + 2,19x_2x_3 - 2,01x_1^2 - 5,86x_2^2 + 1,29x_3^2. \quad (2.5)$$

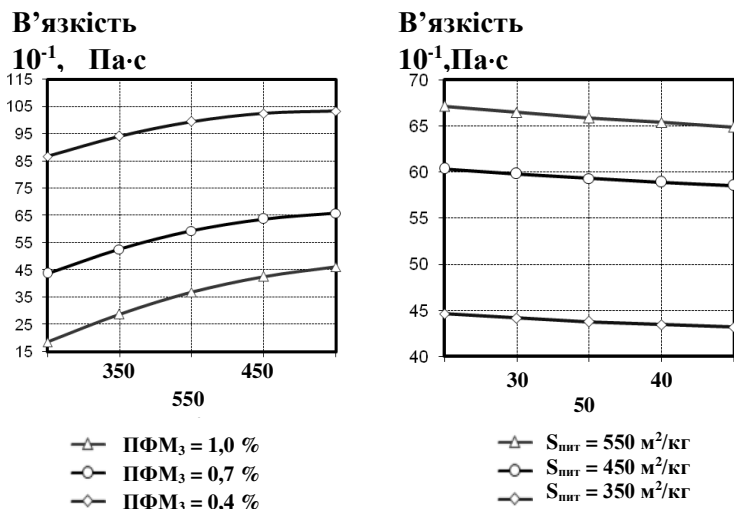


Рис. 2.1. Залежність ефективної в'язкості паст на основі ЗКЦ від питомої поверхні цементу і ПФМ

Аналіз отриманих моделей показує, що домінуючий вплив на в'язкість цементних паст на основі золівмісних КЦ чинить добавка ПФМ. Вплив полікарбоксилатних суперпластифікаторів при постійному вмісті золи і $S_{\text{шт}}$ на 15...25% вищий ніж при використанні нафталін-формальдегідних СП. Підвищення тонкості помелу цементу з $330 \text{ м}^2/\text{кг}$ до $590 \text{ м}^2/\text{кг}$ збільшує в'язкість паст при постійному вмісті добавки СП в 1,1...1,2 рази. Зростання у складі ЗКЦ добавки золи-виносу суттєво не відображається при наявності ПФМ на в'язкості цементно-зольних паст.

Для забезпечення достатньої "життєздатності" розчинових сумішей вирішальне значення має характер зміни в'язкості цементно-водної матриці в часі. Вивчення зміни в'язкості у часі проводили на характерних цементних і цементно-зольних пастах із добавками ПФМ різного складу при температурі $20 \pm 2^\circ \text{C}$. Результати дослідів наведені на рис. 2.2.

**В'язкість,
 10^{-1} Па·с**

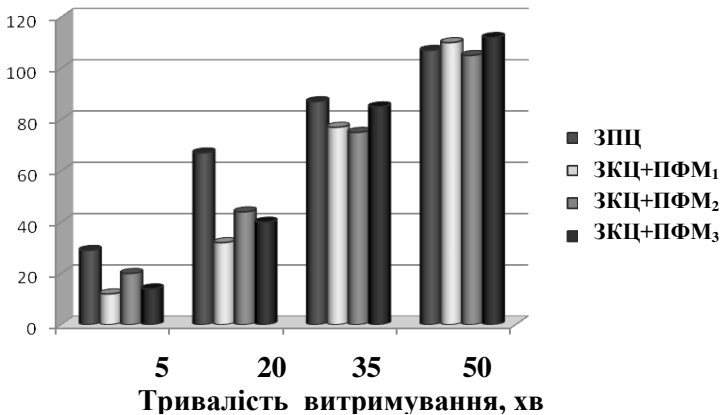


Рис. 2.2. Вплив тривалості витримування, виду та кількості ПФМ на в'язкість паст на основі КЦ (З=40%, ПФМ₁ – 0,7%, ПФМ₂ – 1,5%; ПФМ₃ – 1,7%, $S_{\text{пит}}=450$ м²/кг)

З рис. 2.2 випливає, що вищу ефективну в'язкість при витримуванні мають пасты, які містять ПФМ₂. Пасты з добавками ПФМ₁ і ПФМ₃ мають нижчу в'язкість, в ранні терміни. Наявність прискорювача твердіння у складі ПФМ₃ при низькій початковій в'язкості призводить до помітного підвищення в'язкості через 35 хв. Введення добавок ПФМ при оптимальному вмісті компенсує збільшення в'язкості цементно-зольних паст з підвищенням вмісту золи-виносу та питомої поверхні. Найбільша життєздатність паст забезпечується при введенні ПФМ, що містить СП полікарбоксилатного типу.

2.3. Структурутворення золовмісних композиційних цементів (КЦ)

В цементних системах процес структурутворення поділяють на 3 основні періоди [18]:

1. Індукційний період, який проходить безпосередньо у процесі замішування в'язучого водою;

2. Період початкового або коагуляційного структуроутворення, що співпадає практично з процесом тужавлення;

3. Заключний період – період кристалізаційного структуроутворення.

Згідно з [19] межі цих етапів відзначаються характерним часом τ_1 , τ_2 , τ_3 – точками якісної зміни структури цементної системи. Час τ_1 характеризує умовний кінець індукційного періоду і початок процесу тужавлення, який закінчується в час τ_2 . Тоді ж починає утворюватись первинна, переважно алюмінатна, структурна сітка. Кристалізаційне зростання новоутворень основних носіїв міцності – силікатних мінералів – починається пізніше і може бути охарактеризоване часом τ_3 .

Важливою структурно-механічною характеристикою твердіння дисперсних систем є пластична міцність. Величину пластичної міцності в початковий період твердіння цементних і цементно-зольних паст на основі КЦ визначали за допомогою кінчного пластоміру конструкції МДУ з ціною поділки 0,01 мм, при цьому фіксували глибину занурення конуса індикатором. Величину пластичної міцності визначали за формулою:

$$P_m = 0,096 P / h^2, \quad (2.6)$$

де P – вага конуса з привантаженням, Н; h – глибина занурення конуса, мм.

На основі отриманих пластограм можна зробити висновок, що вони мають дві характерні ділянки. Даний висновок знаходить своє підтвердження у роботах багатьох дослідників, які вважають, що перша ділянка пластограми приблизно відповідає часу тужавлення паст, а точка перегину – кінцю тужавлення [20]. О. Е. Колмикова і М. В. Михайлов у своїх роботах показали, що пластична міцність характеризує граничне напруження зсуву дисперсної системи у певний момент твердіння. Зміна пластичної міцності цементних паст є інтегральною характеристикою протікання процесів коагуляційного і кристалізаційного структуроутворення. При цьому, якщо перша ділянка пластограм характеризує переважно

формування тиксотропної коагуляційної структури, то друга – період зміцнення коагуляційної і початок формування кристалізаційної структури. Аналіз пластограм показує, що для зололовмісних КЦ з добавками ПФМ, характерний дещо збільшений період коагуляційного структуроутворення. В цементно-зольних пастах з суперпластифікатором та прискорювачем твердіння в складі ПФМ відзначається більш інтенсивний ріст пластичної міцності на другій ділянці пластограм.

Частинки золи-виносу утворюють з гідратованими зернами цементу коагуляційні контакти. За таких умов для сформованих структур міцність контактів (R_k) залежить від ряду факторів [21]:

$$R_k = \gamma \cdot f(F_p, \varphi, S_{num}), \quad (2.7)$$

де γ – постійна хімічної взаємодії; F_p – результуюча сила взаємодії між частками; φ – ступінь наповнення; S_{num} – питома поверхня часток, які беруть участь у взаємодії.

Введення золи-виносу до складу ЗКЦ у поєднанні з ПФМ на даній ділянці призводить до збільшення пластичної міцності, що відповідає відомим даним. Після проходження 10...12 год. твердіння пластична міцність модифікованих паст суттєво збільшується і досягає 3,5 Па при використанні ПФМ₃, 2,9 Па та 2,5 Па відповідно ПФМ₁ і ПФМ₂. Щоб досягти такої ж величини пластичної міцності для немодифікованих паст потрібний значно більший проміжок часу.

Кінетику набору пластичної міцності (рис. 2.3) співставляли з кінетикою швидкості проходження ультразвукових хвиль через твердіючі пасти. Паралельно з визначенням швидкості проходження поздовжніх ультразвукових хвиль за допомогою приладу УК10 П проводили визначення зміни електричного опору методом наскрізного прозвучування з інтервалом 30 хв.

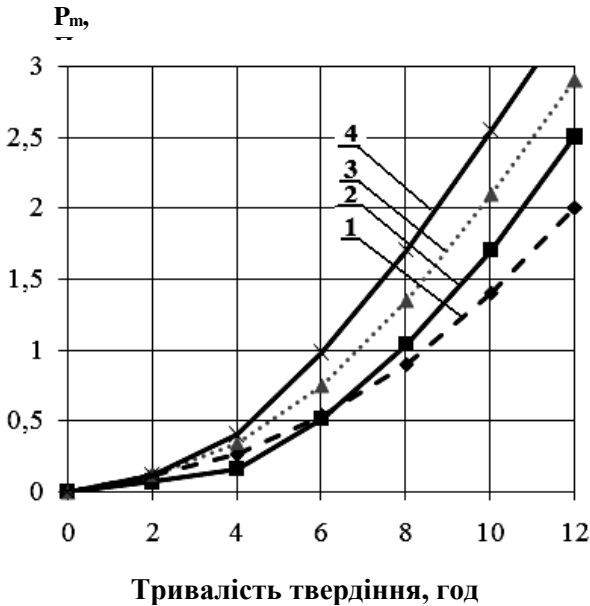


Рис. 2.3. Кінетика зміни пластичної міцності цементно-зольних паст з добавками ПФМ, ($Z = 40\%$ від маси КЦ):
 1 – цементно-зольна паста з SikaVC 225 = 0,7%, ($S_{\text{пшт}}=330 \text{ м}^2/\text{кг}$);
 2 – з добавкою ПФМ₂ (ПФМ₂ = 1,5%, $S_{\text{пшт}} = 460 \text{ м}^2/\text{кг}$);
 3 – з добавкою ПФМ₁ (ПФМ₁ = 0,7%, $S_{\text{пшт}} = 460 \text{ м}^2/\text{кг}$);
 4 – з добавкою ПФМ₃ (ПФМ₃= 1,7%, $S_{\text{пшт}}=460 \text{ м}^2/\text{кг}$)

Результати експериментальних досліджень особливостей структуроутворення цементно-зольних паст на основі ЗКЦ з добавками ПФМ за швидкістю проходження поздовжніх ультразвукових хвиль ($V_{\text{узх}}$, м/с), наведені на рис. 2.4.

Як видно з рисунків, криві залежності швидкості проходження ультразвукових хвиль крізь цементні пасти від часу містять ділянки, що також характеризують етапи формування структури: на початковій стадії (індукційний період) $V_{\text{узх}}$ зростає незначною мірою; далі, в силу утворення кристалізаційного каркасу алюмінатних складових цементу $dV_{\text{узх}}/dt$, стає максимальною; з початком кристалізації

новоутворень гідросилікатів, які є основними носіями міцності, темп наростання $V_{узх}$ збільшується.

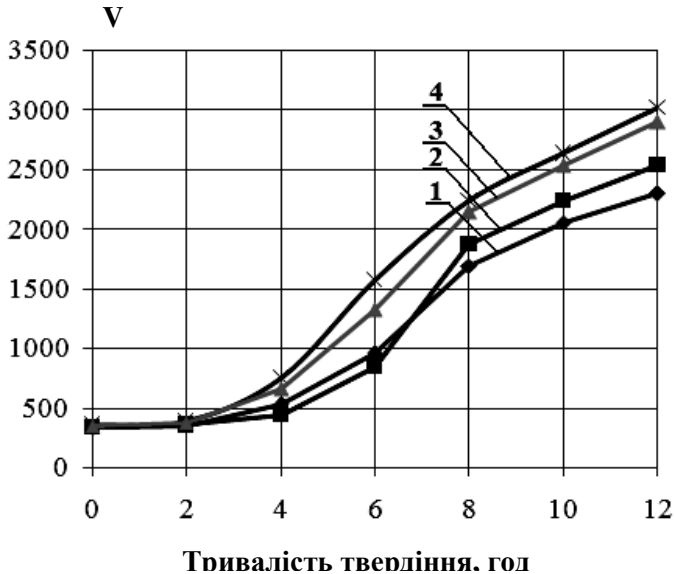


Рис. 2.4. Зміна швидкості проходження ультразвуку в модифікованих цементно-зольних пастах ($Z = 40\%$).

- 1 – цементно-зольна паста з SikaVC225 = 0,7%, ($S_{пит} = 330 \text{ м}^2/\text{кг}$);
- 2 – з добавкою ПФМ₂ (ПФМ₂ = 1,5%, $S_{пит} = 460 \text{ м}^2/\text{кг}$);
- 3 – з добавкою ПФМ₁ (ПФМ₁ = 0,7%, $S_{пит} = 460 \text{ м}^2/\text{кг}$);
- 4 – з добавкою ПФМ₃ (ПФМ₃ = 1,7%, $S_{пит} = 460 \text{ м}^2/\text{кг}$)

Початковий період формування коагуляційної структури на кривій швидкості ультразвуку характеризується горизонтальною ділянкою, довжина якої збігається з початком тужавлення. Визначення початку тужавлення за величиною пластичної міцності ускладнене внаслідок її меншої чутливості до початкових контактів між частинками. Швидкість формування структури можна пов'язати з кутом нахилу кривої швидкості ультразвуку, так як і пластичної міцності, до осі абсцис.

З кінетикою росту пластичної міцності та швидкості проходження ультразвуку пропорційно змінюється і кінетика питомої електропровідності паст – величини, оберненої до

питомого опору (рис. 2.5). Зміну питомого електричного опору зразків (σ , $\text{Om}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) вимірювали з використанням реохордного мосту Р38 при частоті змінного струму 50 Гц та комірки для зразків з плексигласу з інтервалом 30 хв.

Частинки цементу при взаємодії з водою утворюють іонне середовище, здатне проводити електричний струм. Електропровідність такого середовища зростає пропорційно ступеню дисоціації електролітів (мінералів цементу у воді) [22]. Через певний проміжок часу (зазвичай 0,5-1 год.) вона досягає свого максимуму, після цього величина електропровідності несуттєво змінюється протягом певного проміжку часу, а далі відбувається її зменшення (рис.2.5).

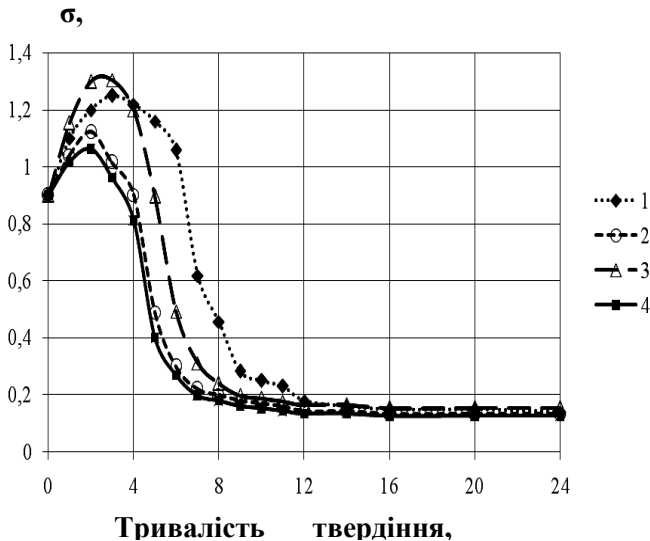


Рис. 2.5. Зміна питомої електропровідності цементно-зольних паст з добавками ПФМ, ($\beta = 40\%$ від маси КЦ)

- 1 – цементно-зольна паста з SikaVC225 = 0,7%, ($S_{\text{пшт}}=330 \text{ м}^2/\text{кг}$);
- 2 – з добавкою ПФМ₂ (ПФМ₂ = 1,5%, $S_{\text{пшт}} = 460 \text{ м}^2/\text{кг}$);
- 3 – з добавкою ПФМ₁ (ПФМ₁ = 0,7%, $S_{\text{пшт}} = 460 \text{ м}^2/\text{кг}$);
- 4 – з добавкою ПФМ₃ (ПФМ₃ = 1,7%, $S_{\text{пшт}} = 460 \text{ м}^2/\text{кг}$)

Як відзначено в роботах [19; 23], протягом перших 40 хв. інтенсивно відбуваються процеси гідролізу мінералів

портландцементного клінкеру (в основному C_3A та C_4AF) і утворення насиченого розчину гідроксиду кальцію, зростання концентрації струмопровідних іонів за одиницю часу. Максимум електропровідності відображає початок індукційного періоду, під час якого відбувається інтенсивна адсорбція води мінералами, формування коагуляційної структури цементних паст і утворення зародків кристалів. Таким чином, аналіз проведених досліджень і характер зміни пластичної міцності, швидкості проходження ультразвуку та електропровідності паст на досліджених композиційних цементах свідчить про те, що підвищення тонкості помелу і введення ПФМ прискорює процеси структуроутворення в усьому діапазоні вмісту у КЦ золи-виносу.

2.4. Фазовий склад та пористість цементного каменю на основі золівмісних КЦ

Особливості фазового складу та мікроструктури цементного каменю на основі золівмісних композиційних цементів з добавками ПФМ досліджували за допомогою рентгеноструктурного аналізу та електронної мікроскопії.

Рентгенівські дослідження проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-3.

Аналіз дифрактограм гідратованих золівмісних композиційних цементів з добавками ПФМ різного складу (рис. 2.6) свідчить про те, що процеси їх гідратації проходять активно з утворенням основних гідратних фаз.

Негідратований портландцемент характеризується інтенсивними лініями алітової та белітової фаз з міжплощинними відстанями ($d/n=0,277; 0,260; 0,218$ нм). При гідратації бездобавочного портландцементу (ПЦ І) на дифрактограмі І з'являються лінії портландиту ($d/n=0,263; 0,491$ нм) та незначної інтенсивності лінії еtringіту ($d/n=0,973; 0,561$ нм). Введення до складу КЦ 50% (за масою) активних мінеральних добавок (доменного гранульованого шлаку та золи-виносу) супроводжується закономірним зменшенням інтенсивності ліній основних клінкерних мінералів (C_3A , C_3S і

β -C₂S), а також гідроксиду кальцію Ca(OH)₂. Присутність у в'язучому доменного гранульованого шлаку спричиняє появу досить великої кількості активної аморфної склоподібної фази.

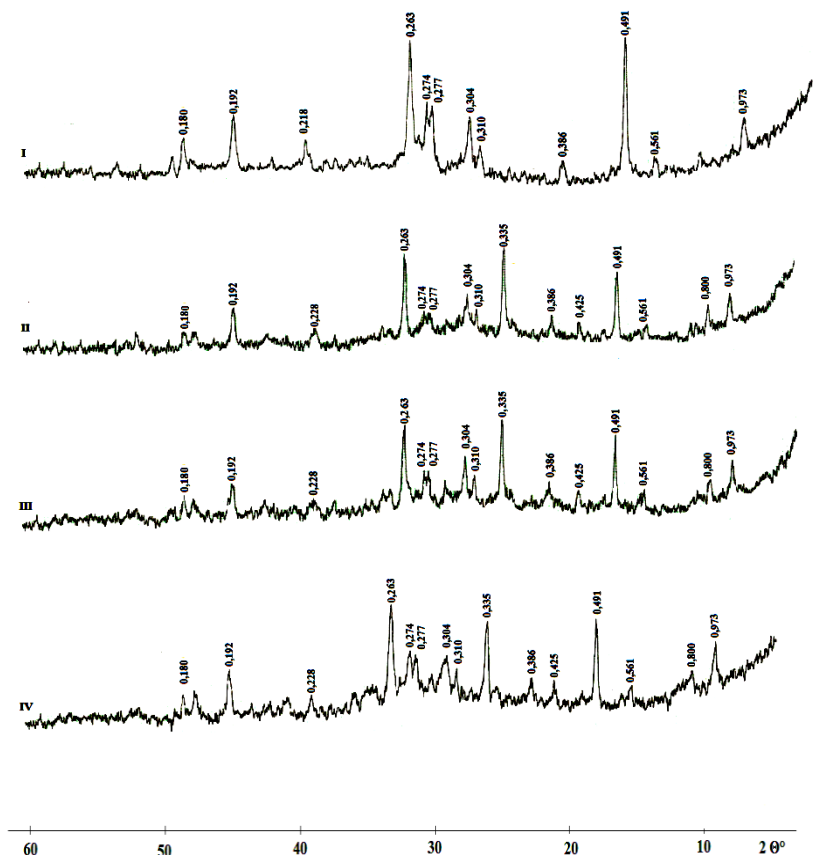


Рис. 2.6. Дифрактограми зразків цементів різного складу

- I – ПЦ-I-500, гідратований у віці 28 діб;
 II – КЦ (ПЦ – 50%, З – 50%, $S_{\text{пшт}}=460 \text{ м}^2/\text{кг}$); III – КЦ (ПЦ – 50%,
 З – 50%, SikaVC225 – 0,7%, $S_{\text{пшт}}=460 \text{ м}^2/\text{кг}$); IV – КЦ (ПЦ – 50%,
 З – 37,5%, Ш – 12,5%, Sika – 0,7%, $S_{\text{пшт}}=460 \text{ м}^2/\text{кг}$)

Порівняння дифрактограм зразків II...IV показує, що загальна картина мінералогічного складу з введенням

поліфункціональних модифікаторів практично не змінюється. У порівнянні зі зразком, який містить лише золу-виносу (дифрактограма III), при заміні 12,5% її на доменний гранульований шлак (дифрактограма IV) спостерігається незначне зменшення інтенсивності ліній гідроксиду кальцію та зростання кількості гідросульфоалюмінату кальцію (етрингіту) через 28 діб тверднення.

Оскільки при введенні золи-виносу внаслідок розсуву цементних зерен та збільшенню їх реакційної поверхні швидкість утворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зростає, підвищена концентрація гідроксиду кальцію, який виступає активатором мінеральних добавок, призводить до часткового гідролізу їх склоподібної складової. Взаємодія активного оксиду алюмінію з гідроксидом кальцію сприяє формуванню етрингіту. Його голчасті кристали, які формуються на ранній стадії структуроутворення, утворюють кристалічний скелет, який армує цементний камінь, що в свою чергу забезпечує прискорену кінетику набору ранньої міцності ЗКЦ.

Гідратні утворення у вигляді тонких кристалів гідросилікату кальцію, а також видовжених кристалів етрингіту проростають у порах, сприяючи їх кольматації та зростанню міцності цементного каменю (рис. 2.7). Фазовий склад цементного каменю на основі композиційних цементів з добавками ПФМ характеризується збільшеним вмістом низькоосновних гідросилікатів, а також кристалів гідросульфоалюмінату кальцію, які формують однорідну структуру з підвищеною щільністю.

Характер модифікування цементного каменю добавками ПФМ значною мірою визначається зміною параметрів його порової структури. Універсальним методом визначення порової структури цементного каменю є метод водопоглинання, який базується на явищі капілярності і дозволяє визначити як інтегральні (уявна пористість), так і диференціальні (показники середнього розміру і однорідності розмірів пор) параметри.

Для визначення параметрів пористості цементного каменю за кінетикою водопоглинання виготовляли зразки-куби з розміром ребра 70,7 мм. Зразки після 28 діб твердіння

висушували при 105...110° С до постійної маси. Зважування зразків виконували через 0,25, 1, 6 і 24 год.

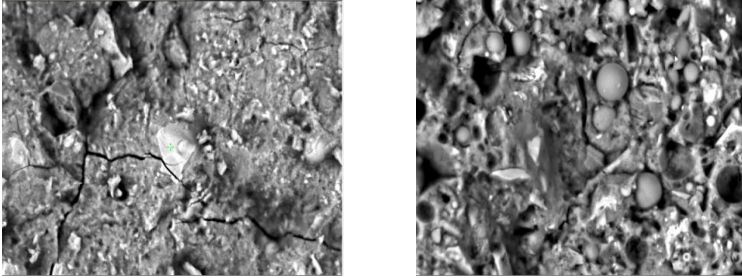


Рис. 2.7. Мікроструктура каменю на основі ПЦ І (а) та КЦ (б), у віці 28 днів (збільшення 1000 разів)

Результати визначення водопоглинання цементного каменю наведені на рис. 2.8, а параметри порової структури в табл.2.5.

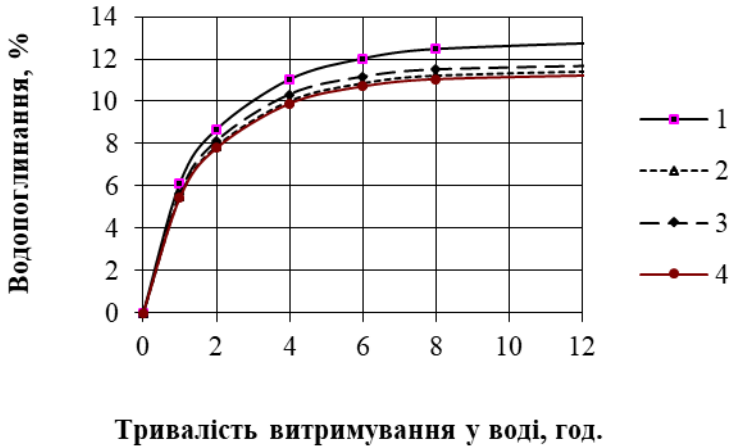


Рис.2.8. Кінетика водопоглинання цементно-зольного каменю з добавками ПФМ, (З=40% від маси КЦ):
 1 – цементно-зольна паста з SikaVC 225 = 0,7%, ($S_{\text{пит}}=330 \text{ м}^2/\text{кг}$);
 2 – з добавкою ПФМ₁ (ПФМ₁=0,7%, $S_{\text{пит}}=460 \text{ м}^2/\text{кг}$);
 3 – з добавкою ПФМ₂ (ПФМ₂=1,5%, $S_{\text{пит}}=460 \text{ м}^2/\text{кг}$);
 4 – з добавками ПФМ₃ (ПФМ₃=1,7%, $S_{\text{пит}}=460 \text{ м}^2/\text{кг}$)

Аналіз даних табл. 2.5 показує, що введення добавок ПФМ змінює параметри порової структури цементно-золяного каменю. В усіх випадках при введенні добавок ПФМ має місце перерозподіл пор в бік збільшення кількості закритих і зменшення відкритих пор, доступних для насичення водою. При цьому простежується чітка тенденція до збільшення середнього розміру пор і їх однорідності.

Таблиця 2.5

Основні параметри порової структури цементно-золяного каменю з добавками ПФМ

Модифікатор	Кількість від маси КЦ, %	Пористість, %		Показник середнього розміру пор $\bar{\lambda}$	Показник однорідності пор за розмірами a
		інтегрована P_i	відкрита W_o^{max}		
ПФМ ₁	0,4	13,5	9,9	1,21	0,79
	0,7	14,8	11,1	1,33	0,79
	1,0	15,9	11,1	1,33	0,82
ПФМ ₂	1,0	15,0	10,5	1,23	0,82
	1,5	16,3	10,8	1,26	0,84
	2,0	17,2	11,1	1,25	0,86
ПФМ ₃	1,4	13,9	10,5	1,21	0,79
	1,7	15,0	10,8	1,33	0,81
	2	16,1	11,1	1,33	0,79

2.5. Будівельно-технічні властивості модифікованих золюмісних композиційних цементів

Для визначення речовинного складу тонкомелених золюмісних в'язучих та можливих меж його варіювання на першому етапі виконали пробні досліді. В'язучі виготовляли сумісним помелом портландцементу ПЦ I, золи-виносу, доменного гранульованого шлаку та модифікуючих добавок. Вміст клінкеру в композиційному цементі змінювався в інтервалі 50...70%, золи-виносу – від 15% до 50%, доменного шлаку – від 10% до 25%. Домел виконували до питомої поверхні 550...600 м²/кг. Для отриманих цементів визначали нормальну

густоту, строки тужавлення, міцність на стиск і згин у віці 2, 7 та 28 діб. Отримані результати наведені в табл. 2.6 та на рис. 2.9. У якості суперпластифікаторів (СП) використовували добавки полікарбоксилатного (SikaVC 225, точки 1...10 у кількості 0,7%) та нафталінформальдегідного (СП-1 точки 11...19 у кількості 1,5%) типів.

Таблиця 2.6

Властивості модифікованих золувмісних КЦ

№ з/п	Склад в'язучого,%			Міцність на згин, МПа, у віці, діб			Міцність на стиск, МПа, у віці, діб		
	ПЦ	Зола (З)	Шлак (Ш)	2	7	28	2	7	28
1	100	-	-	4,4	6,1	7,9	31,6	44,2	63,2
2	50	50	-	4	5,2	6,2	24,5	34,2	48,9
3	50	25	25	4,3	5,9	6,5	26,7	38,4	55,3
4	50	37,5	12,5	4,2	5,7	6,3	26,1	36,5	52,1
5	60	40	-	4,3	5,9	7,5	27,1	37,9	54,1
6	60	20	20	4,5	6,1	7,8	29,2	42,0	58,4
7	60	30	10	4,3	5,9	7,6	28,6	40,0	57,1
8	70	30	-	4,7	6,2	7,5	31,6	44,2	63,2
9	70	15	15	4,8	6,3	8,3	34,7	49,9	69,3
10	70	22,5	7,5	4,8	6,3	7,9	33,6	47,0	67,1
11	50	50	-	3,5	4,6	6,6	22,2	31,1	44,5
12	50	25	25	3,8	4,9	6,7	24,3	34,4	48,5
13	50	37,5	12,5	3,7	4,8	6,6	23,7	33,2	47,4
14	60	40	-	3,9	5	6,8	24,1	33,7	48,1
15	60	20	20	4	5,2	7	26,0	36,4	52,0
16	60	30	10	4	5,1	6,9	25,4	36,6	50,8
17	70	30	-	4,1	5,1	6,8	28,4	39,8	56,9
18	70	15	15	4,3	5,4	6,9	31,2	44,9	62,4
19	70	22,5	7,5	4,2	5,3	7,2	27,2	42,3	60,4

Аналіз отриманих даних дозволив встановити, що в'язуче, яке містить доменний шлак у кількості 10...25% в усіх випадках має вищу активність та міцність на згин у порівнянні з в'язучим, до складу якого входили тільки цемент та золавиносу. Оптимальний вміст шлаку, що забезпечує найвищу

міцність становить 10...20%. У подальших дослідженнях розглядали трьохкомпонентне в'язуче, яке готували сумісним помелом товарного портландцементу ПЦ-І, що містить до 20% шлаку, золу-виносу та інтенсифікатор помелу. При проведенні дослідів найвищу міцність на стиск та згин було отримано при використанні суперпластифікатора полікарбоксилатного типу SikaVC 225. Введення добавки даного суперпластифікатора внаслідок його високої водоредукуючої здатності призводить до відповідного зменшення нормальної густоти цементу і В/Ц. Для порівняння ефективності суперпластифікаторів в золівмісних цементах різних типів ряд дослідів було проведено з СП-1.

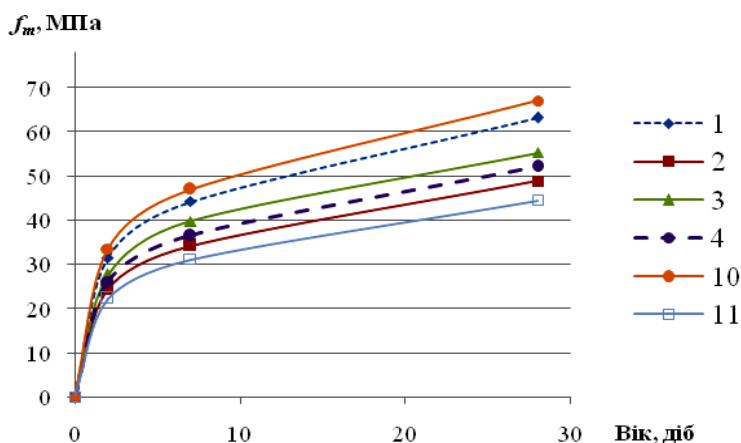


Рис. 2.9. Міцність на стиск цементно-золевих в'язучих від вмісту компонентів (позначення згідно табл. 2.6)

Оптимальним можна вважати вміст полікарбоксилатного суперпластифікатора у в'язучому до 0,7%. Так, при збільшенні його вмісту від 0,4 до 0,7% активність в'язучого збільшується на 25...30% в усі терміни твердіння. Подальше збільшення кількості добавки недоцільне, тому що міцність практично не зростає. Міцність на згин також суттєво залежить від витрати суперпластифікатора і зростає до 35% при збільшенні витрати СП від 0,4% до 0,7%. Активність та міцність на згин при

використанні СП-1 у кількості 1,5% знаходиться в таких межах, як і в'язуче модифіковане 0,4% SikaVC 225.

Були проведені дослідження впливу добавок пропіленгліколей (ПГ) на кінетику помелу КЦ. Для порівняння вивчали також вплив СП при їх введенні в ході помелу цементу. Помел здійснювали в лабораторному кульовому млині з цильпесним завантаженням. Аналіз отриманих результатів показав, що найбільш суттєвий вплив на питому поверхню $S_{\text{пит}}$ при його домелі чинять добавки інтенсифікатори помелу (рис. 2.10). Деякий, значно менший вплив спостерігається при введенні добавок суперпластифікаторів, при чому СП нафталінформальдегідного типу СП-1 чинить більш суттєвий ефект на кінетику помелу, ніж СП SikaVC225. Це пояснюється їх принципом дії. Як відомо, в основі механізму інтенсифікації помелу лежить адсорбційна дія добавок ПАР (ефект П.О. Ребіндера), яка залежить від природи ПАР і здатності їх взаємодіяти з цементним порошком під час тонкого помелу.

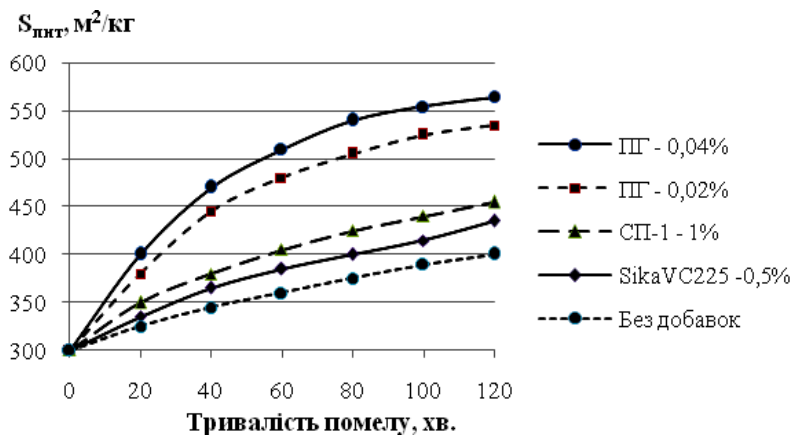


Рис. 2.10. Вплив добавок на кінетику помелу ЗКЦ. Склад ЗКЦ: ПЦ – 50%, зола – 37,5 %, шлак – 12,5 %, гіпс – 3,5 % (по SO_3)

В результаті інтенсифікації помелу добавки пропіленгліколі суттєво змінюють зерновий склад цементу. Відбувається його збагачення найбільш тонкими фракціями (до 10 мкм), що показано в табл. 2.7.

Таблиця 2.7

Зерновий склад золовмісних композиційних цементів

Добавка		Вміст фракції, %				
Вид	К-ть від ЗКЦ, %	<10 мкм	10...20 мкм	20...40 мкм	40...60 мкм	>60 мкм
-	-	25,3	35,5	21,7	13,4	4,1
Sika VC225	0,5	27,3	37,1	19,6	12,8	3,2
СП-1	1,0	38,7	34,6	14,4	10,6	1,7
ПГ	0,04	47,4	32,6	12,2	6,7	1,1

2.5.1. Водопотреба, водовідділення та повітровтягування КЦ

Відповідно до даних [24] здатність цементного гелю утримувати певний об'єм води визначається інтенсивністю сил взаємодії між частинками: чим щільніше вони упаковані, тонші оболонки, тим менші структурні комірки між сольватованими частинками цементу і міцніше утримується в них вода. Водоутримуюча здатність цементного гелю зростає із збільшенням водопотреби цементу, яка може бути побічно оцінена по нормальній густоті (НГ).

На нормальну густоту композиційних цементів при постійному вмісті доменного шлаку впливають вміст золи-виносу та суперпластифікатора. Певний вплив на НГ цементів має також їх питома поверхня [12].

Для вивчення впливу вказаних факторів на НГ композиційних цементів і відповідних кількісних оцінок був реалізований тривірневий трьохфакторний план В₃ [16], умови планування якого наведені в табл. 2.8, а результати експериментів – в табл. 2.9.

Таблиця 2.8

Умови планування експериментів

Фактори		Рівні варіювання			Інтервал
Натуральний вид	Кодований вид	-1	0	+1	
Вміст золи в КЦ, З, %	x_1	30	40	50	10
$S_{штг}$, м ² /кг	x_2	350	450	550	100
Вміст ПФМ ₁ / ПФМ ₂ , %	x_3	0,4/1,0	0,7/1,5	1/2,0	0,3/0,5

В'яжуче виготовляли спільним помелом товарного ПЩ разом із золою-виносу при введенні одного з компонентів поліфункціонального модифікатора – пропіленгліколю. У в'яжучих забезпечувався вміст доменного шлаку у кількості 10...15%. Досліджували вплив двох поліфункціональних модифікаторів ПФМ₁ та ПФМ₂, які відрізнялись типом суперпластифікатора (СП). Модифікатор ПФМ₁ містив СП полікарбоксилатного типу SikaVC 225, модифікатор ПФМ₂ – СП нафталінформальдегідного типу СП-1. Вміст інтенсифікатора помелу у складі ПФМ був однаковий і становив 0,04% від кількості в'яжучого. Цементне тісто виготовляли в лабораторному змішувачі і визначали НГ за ДСТУ Б.В.2.7-185.

Таблиця 2.9

Водопотреба ЗКЦ залежно від вмісту золи, ПФМ та питомої поверхні

№	Значення факторів			НГ цементу, %	
	З, %	S _{пит.} , м ² /кг	ПФМ*, %	ПФМ ₁	ПФМ ₂
1	50	550	1,0/2,0	19,00	22,00
2	50	550	0,4/1,0	22,5	24,5
3	50	350	1,0/2,0	17,5	20,25
4	50	350	0,4/1,0	22,0	23,75
5	30	550	1,0/2,0	18,75	21,75
6	30	550	0,4/1,0	22,5	24,25
7	30	350	1,0/2,0	17,25	20,00
8	30	350	0,4/1,0	21,50	23,5
9	50	450	0,7/1,5	20,0	22,0
10	30	450	0,7/1,5	20,0	23,25
11	40	550	0,7/1,5	20,5	23,50
12	40	350	0,7/1,5	20,0	22,50
13	40	450	1,0/2,0	18,0	21,00
14	40	450	0,4/1,0	22,0	24,25
15	40	450	0,7/1,5	20,25	22,50
16	40	450	0,7/1,5	20,0	22,50
17	40	450	0,7/1,5	20,25	22,75

Примітка. НГ вихідного ПЩ – 27%;* – в чисельнику при використанні ПФМ₁, в знаменнику – ПФМ₂.

Статистична обробка експериментальних даних (табл. 2.9) дозволила отримати математичні моделі водопотреби досліджуваних тонкомелених золівмісних композиційних цементів у вигляді поліноміальних рівнянь регресії:

- при використанні ПФМ₁:

$$НГ_1 = 20,18 + 0,15x_1 + 0,5 \cdot x_2 - 2,05 \cdot x_3 - 0,063x_1x_2 + 0,063x_1x_3 + 0,188x_2x_3 + 0,125x_1^2 - 0,125x_2^2 - 0,125x_3^2; \quad (2.8)$$

- при використанні ПФМ₂:

$$НГ_2 = 22,77 - 0,025 \cdot x_1 + 0,6 \cdot x_2 - 1,525x_3 + 0,25x_2x_3 + 0,206x_1^2 + 0,169x_2^2 - 0,206x_3^2. \quad (2.9)$$

Аналіз отриманих моделей свідчить про те, що, як і слід було очікувати, найбільш суттєве зниження НГ спостерігається при введенні суперпластифікатора полікарбоксилатного типу SikaVC 225 у кількості 1% від маси в'язучого (рис. 2.11). Нормальна густина такого цементу знижується до 17...18%, тобто зменшення його водопотреби складає 40...42%. У випадку введення суперпластифікатора нафталінформальдегідного типу СП-1 у кількості 2,0% НГ – зменшується на 18...20% (рис. 2.12). Зменшення витрати СП полікарбоксилатного типу до 0,7% та нафталінформальдегідного типу до 1,5% не призводить до суттєвого зменшення водоредуруючої здатності добавок суперпластифікаторів.

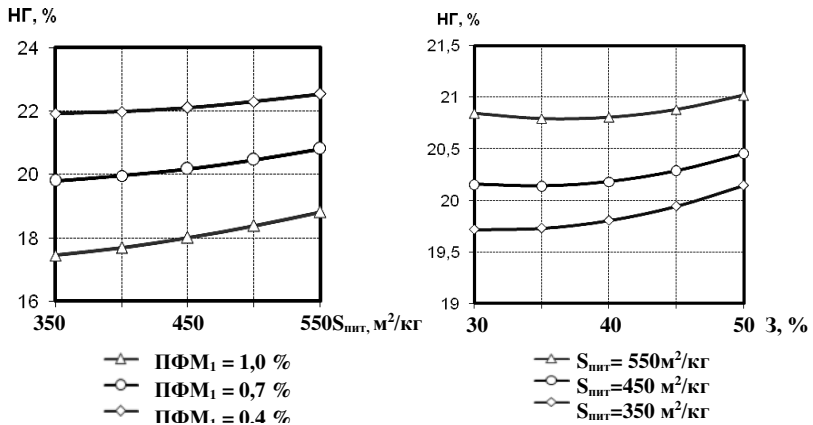


Рис. 2.11. Залежність нормальної густоти КЦ від вмісту золи-виносу, ПФМ₁ та питомої поверхні

Як і слід було очікувати суттєвий вплив на НГ цементного тіста чинить збільшення питомої поверхні композиційних цементів при вмісті СП у дослідженому інтервалі і збільшенні $S_{\text{пнт}}$ від 350 до 550 м²/кг.

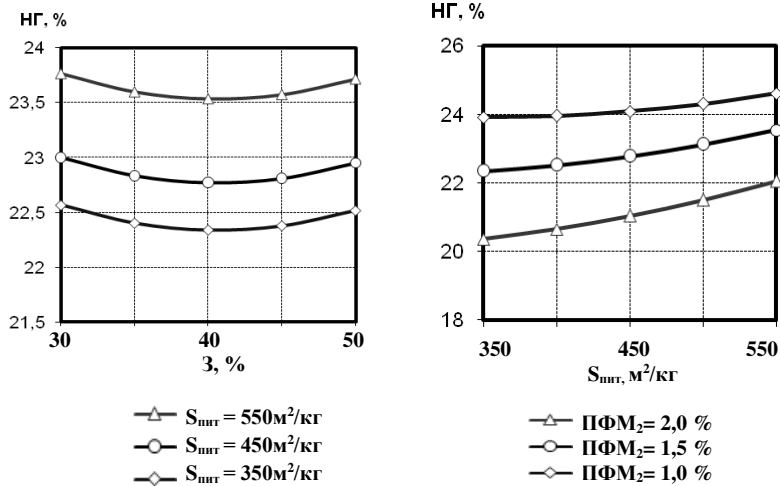


Рис. 2.12. Залежність нормальної густоти КЦ від вмісту золи, ПФМ₂ та питомої поверхні

Відомо, що введення тонкодисперсної золи-виносу сприяє зменшенню водопотреби розчинів і бетонів. Це можна пояснити зменшенням кількості капілярної води, яка утримується агрегованими частинками, що характеризується більш значним ефектом у порівнянні зі збільшенням адсорбованої плівкової вологи по мірі збільшення питомої поверхні [12].

На рис. 2.13 наведені отримані експериментальні дані щодо водопотреби розчинових сумішей при співвідношенні пісок:в'яжуче=3:1 з добавками модифікаторами та без них. Вміст води доводили до розпливу конуса розчинової суміші 135 мм. При даному розпливі конуса на струшуючому столику, рухомість суміші по зануренню стандартного конуса, як показали попередні досліді, складає 8...10 см.

Вплив кількості золи у в'язучому на водопотребу розчинових сумішей має екстремальний характер, який зберігається як при введенні одних модифікаторів, так і інших. При оптимальній кількості золи для зменшення водопотреби сумішей необхідний менший вміст модифікатора 0,7% і 1,5% на основі СП полікарбоксилатного і нафталінформальдегідного типів відповідно.

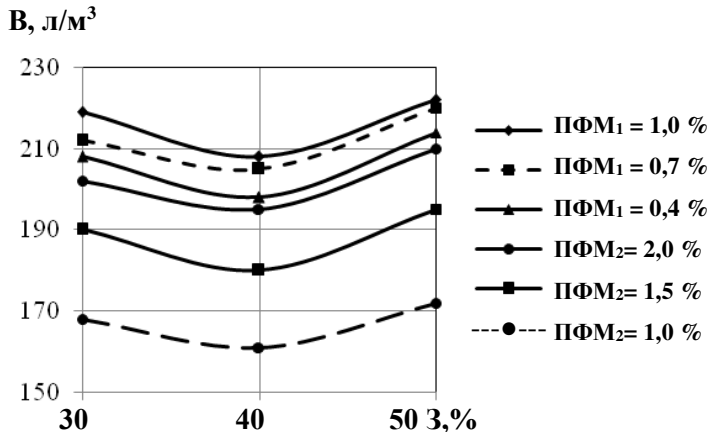


Рис. 2.13. Залежність водопотреби розчинів на основі КЦ від факторів складу ($S_{\text{пнт}}=550\pm 15 \text{ м}^2/\text{кг}$)

Аналізуючи рис. 2.13 відзначаємо, що при вмісті золи-виносу у в'язучому до 40% спостерігається деяка характерна тенденція зниження водопотреби розчинових сумішей, а при подальшому збільшенні витрати золи-виносу водопотреба підвищується.

На водопотребі розчинів помітно позначаються вміст та водопотреба піску. Це відоме у технології бетонів та розчинів положення [25] підтверджується і для модифікованих розчинів на основі золівмісних КЦ.

З рис. 2.14 випливає, що із зростанням n (масового співвідношення піску і цементу) зростає водопотреба сумішей.

З отриманих даних можна також зробити висновок, що пластифікуюча дія суперпластифікаторів більш сильно

позначається у “жирних” сумішах з більшою кількістю цементно-зольного в’язучого.

Водовідділення розчинових сумішей – результат седиментаційного ущільнення та осадження твердих частинок. Вона обумовлена водоутримуючою здатністю в’язучого та окремих його компонентів, а також залежить від водоутримуючої здатності заповнювачів та їх вмісту у суміші. Враховуючи високу дисперсність в’язучого можна очікувати, що наповнені пасти і розчинові суміші повинні мати підвищену водоутримуючу здатність.

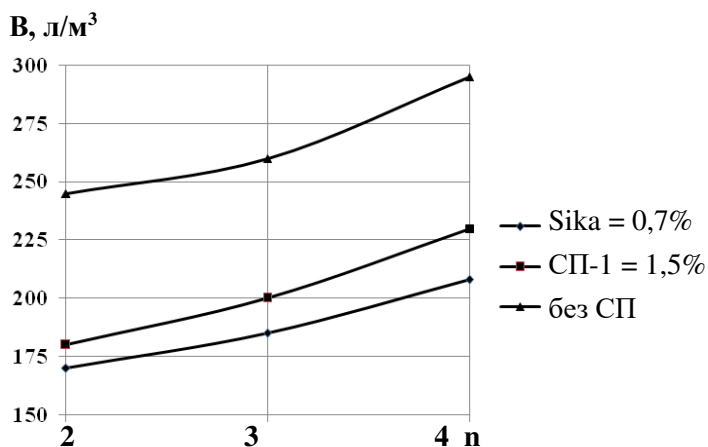


Рис.2.14. Вплив піщано-цементного відношення (n) розчинової суміші на її водопотребу (З=40%)

За методикою згідно ДСТУ Б.В.2.7-186 визначали об’ємний коефіцієнт водовідділення (K_v , %) в’язучого, який фактично дорівнює об’єму води, що відділилась:

$$K_v = \frac{a - v}{a} \cdot 100\%, \quad (2.10)$$

де a – початковий об’єм цементної суспензії, см^3 ; v – об’єм цементної суспензії, яка осіла, см^3 .

Водоутримуюча здатність суспензії

$$B_{утр}^c = 100 - K_v \quad (2.11)$$

Залежності водовідділення модифікованих тонкомелених цементно-зольних в'язучих від технологічних факторів наведені на рис. 2.15 та 2.16.

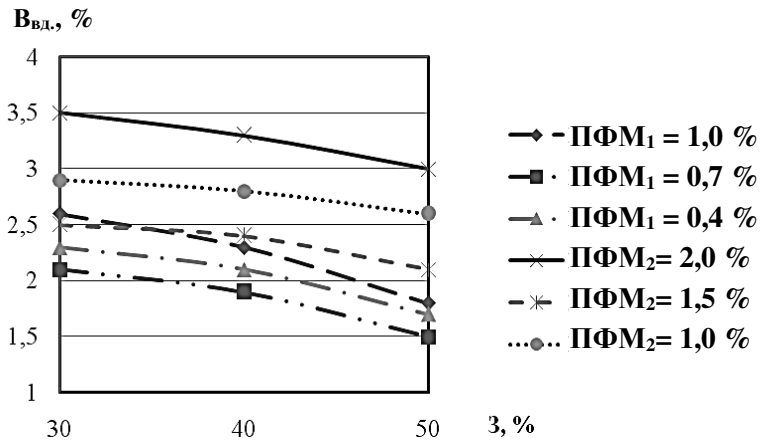


Рис. 2.15. Залежність водовідділення ($V_{вд}$) ЗКЦ від вмісту модифікатора та золи-виносу ($S_{пит}=465...535 \text{ м}^2/\text{кг}$)

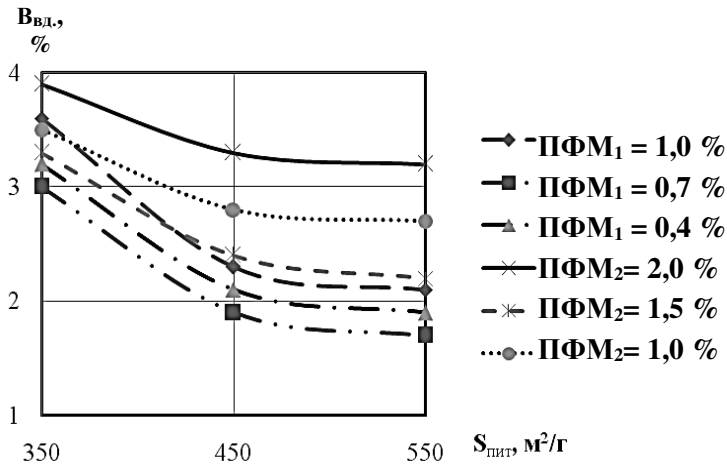


Рис. 2.16. Залежність водовідділення ($V_{вд}$) ЗКЦ від питомої поверхні та типу і вмісту модифікатора ($Z=40\%$)

Аналіз отриманих даних дозволяє зробити висновок, що при введенні золи-виносу водоутримуюча здатність в'язучого

зростає зі збільшенням її вмісту та при збільшенні питомої поверхні. В свою чергу суттєве зменшення водовідділення спостерігається при збільшенні питомої поверхні до 550 м²/кг. При цьому дисперсність є основним фактором, який визначає водовідділення.

При збільшенні питомої поверхні позитивний вплив вмісту золи-виносу у складі КЦ на водовідділення зростає зі збільшенням питомої поверхні цементу до 450 м²/кг і збільшеному вмісті ПФМ на основі полікарбоксилатного суперпластифікатора SikaVC225.

Вивчення цементно-зольних суспензій показало [12], що при їхньому утворенні гідроксид кальцію адсорбується на поверхні часток золи, у результаті чого утворюються плівки Са(ОН)₂, розділені тонкими граничними шарами води. Гідроксильні іони, утворені в основному при дисоціації Са(ОН)₂ проникають в склоподібну фазу золи, викликаючи поляризацію зв'язків Si - O - Si і Al - O - Si. Катіони Ca²⁺, що відокремилися при дисоціації від твердої фази утворюють зовнішню обкладку подвійного шару, звернену до рідкої фази. Відповідно до теорії подвійного електричного шару частина іонів знаходиться в безпосередньому зіткненні з іонами твердої фази, утворюючи щільний шар, інша частина складає дифузійний шар. Електрокінетичні явища, обумовлені іонами дифузійного шару, характеризуються об'ємним зарядом рідкої фази або ξ-потенціалом. Зі збільшенням надлишку іонів у дифузійній частині ξ-потенціал збільшується, перехід іонів дифузійного шару в щільний супроводжується його зменшенням.

Відповідно до сучасних уявлень седиментаційна стійкість дисперсних систем підвищується зі збільшенням ξ-потенціалу. Насичення паст золою приводить до збільшення їх ξ-потенціалу і підвищення седиментаційної стійкості.

Введення суперпластифікатора і розрідження паст супроводжується істотним падінням ξ-потенціалу паст, який стає малочутливим до зміни в досліджуваному діапазоні параметрів складу.

Повітровтягування належить до одного з основних факторів, що впливають на міцність, однорідність і довговічність бетонів і розчинів. Відомо, що кожен відсоток втягнутого повітря зумовлює зниження міцності на 5...10%. Втягування повітря відбувається в процесі перемішування, вивантаження та укладання суміші і залежить від складу суміші, характеристик матеріалів, добавок модифікаторів. Введення до складу сумішей добавок суперпластифікаторів дозволяє збільшити повітровтягування до 3% [25]. Однак такі суміші швидко втрачають втягнуте повітря, що обумовлено їх низькою в'язкістю. Використання золи-виносу, яка піддається додатковому помелу, підвищує в'язкість цементних систем [26], що в свою чергу сприяє утриманню втягнутого повітря. Відомо, що суперпластифікатори полікарбоксилатного типу характеризуються підвищеним повітровтягуванням порівняно з суперпластифікатором нафталінформальдегідного типу, що зумовлює зменшення в бетонах і розчинах "фактору відстані" [27]. При цьому вплив добавок полікарбоксилатного типу на повітровтягування досліджений недостатньо і потребує більш глибокого подальшого дослідження.

Повітровтягування в розчинах на основі композиційних цементів з добавками ПФМ визначали волюмометричним способом. Результати експериментів по визначенню повітровтягування приведені в табл. 2.10.

Експериментально-статистичні моделі повітровтягування (ПВ) розчинів з добавками ПФМ:

$$\begin{aligned}
 ПВ_1 = & 4,77 + 0,29x_1 + 1,35x_2 + 0,75x_3 - 0,1x_1x_2 - \\
 & - 0,125x_1x_3 + 0,075x_2x_3 + 0,120x_1^2 - 0,27x_2^2 + 0,17x_3^2;
 \end{aligned}
 \tag{2.12}$$

$$\begin{aligned}
 ПВ_2 = & 2,65 + 0,19x_1 + 0,63x_2 + 0,38x_3 - 0,038x_1x_2 - \\
 & - 0,063x_1x_3 - 0,038x_2x_3 + 0,021x_1^2 - 0,179x_2^2 + 0,029x_3^2.
 \end{aligned}
 \tag{2.13}$$

На інтегральний ефект повітровтягування золівмісних КЦ поряд з вмістом добавок модифікаторів суттєво впливає тонкість помелу цементу. При збільшенні $S_{\text{пит}}$ послаблюється негативний вплив вмісту золи-виносу на інтенсивність

повітровтягування в розчинових сумішах. Про це свідчать значні ефекти взаємодії факторів в моделях (2.12, 2.13).

Таблиця 2.10

Результати експериментів по визначенню повітровтягування

№ з/п	Натуральні значення факторів			Повітровтягування розчинів з ПФМ, %	
	З, %	S _{питт} , М ² /КГ	ПФМ, %	ПФМ ₁	ПФМ ₂
1	50	550	1,0/2,0	7,4	3,9
2	50	550	0,4/1,0	5,8	3,3
3	50	350	1,0/2,0	4,7	2,8
4	50	350	0,4/1,0	3,8	2,1
5	30	550	1,0/2,0	7,0	3,7
6	30	550	0,4/1,0	5,3	2,9
7	30	350	1,0/2,0	4,3	2,5
8	30	350	0,4/1,0	2,5	1,5
9	50	450	0,7/1,5	4,7	2,8
10	30	450	0,7/1,5	4,4	2,4
11	40	550	0,7/1,5	6,6	3,5
12	40	350	0,7/1,5	3,3	2,1
13	40	450	1,0/2,0	5,6	3,0
14	40	450	0,4/1,0	4,1	2,3
15	40	450	0,7/1,5	4,9	2,6
16	40	450	0,7/1,5	4,9	2,7
17	40	450	0,7/1,5	4,8	2,7

Аналізуючи отримані дані (рис 2.17, 2.18), приходимо до висновку, що збільшення витрат золи в досліджуваних інтервалах призводить до зменшення величини повітровтягування в розчинах на основі тонкомелених золівмісних в'язучих. Збільшення дисперсності в'язучого, навпаки, сприяє збільшенню кількості втягнутого повітря.

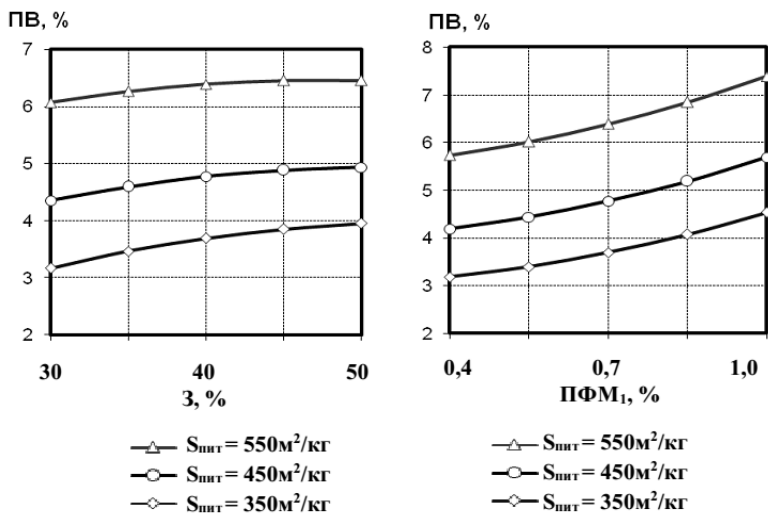


Рис. 2.17. Залежність повітровтягування (ПВ) ЗКЦ від вмісту золи, ПФМ₁ та питомої поверхні

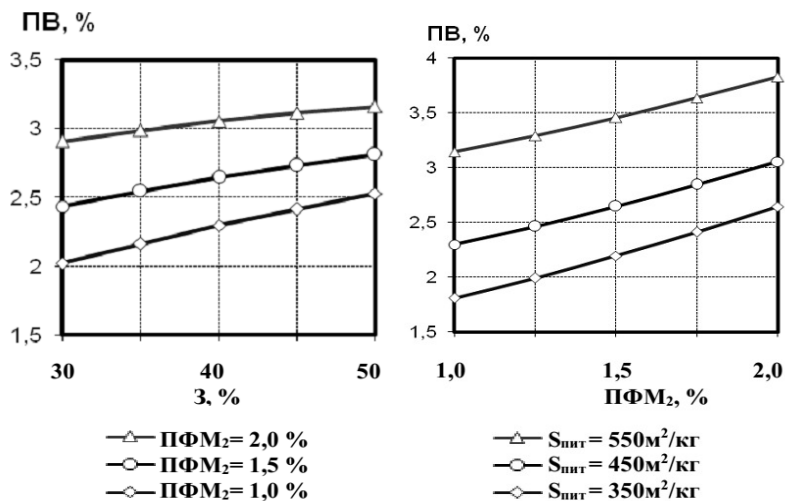


Рис. 2.18. Залежність повітровтягування (ПВ) ЗКЦ від вмісту золи, ПФМ₂ та питомої поверхні

2.5.2. Міцнісні показники золовмісних композиційних цементів (ЗКЦ)

Основні дослідження міцнісних характеристик ЗКЦ з метою зменшення кількості дослідів були виконані із застосуванням математичного планування експерименту. Відповідно для цього був використаний тривірневий трьохфакторний план B_3 [16], умови планування якого наведені в табл. 2.11.

Поряд з міцністю на стиск і згин важливою характеристикою є критерій тріщиностійкості розчинів так, як і для бетонів він може бути виражений відношенням міцності на згин до міцності на стиск ($f_{m,tf}/f_m$).

У ході досліджень в кожній точці плану виготовляли цементно-піщаний розчин складу модифіковане цементно-зольне в'язуче : пісок (стандартний) - 1:3, визначали В/Ц для досягнення розпливу конуса розчину на струшуючому столику не менше 135 мм, міцність зразків-балочок на стиск і згин у віці 2, 7 і 28 діб. Матриця планування та отримані експериментальні результати при застосуванні ПФМ₁ та ПФМ₂ представлені в табл. 2.11.

Після проведення обробки і статистичного аналізу експериментальних даних отримані математичні моделі міцності розчинів, на основі досліджуваних модифікованих в'язучих, при стиску (f_m) та згині ($f_{m,tf}$) у вигляді поліноміальних рівнянь регресії.

Коефіцієнти експериментально-статистичних моделей міцності золовмісних КЦ наведені в табл. 2.12, 2.13.

Графічні залежності, які ілюструють вплив технологічних факторів на міцність золовмісних КЦ на стиск та згин наведені на рис.2.19...2.22.

Як випливає з табл. 2.11, введення до складу розчинів ПФМ та золи-виносу позитивно позначається на критерій тріщиностійкості. Збільшення його значень характерне для модифікованих розчинів в усі строки твердіння.

Таблиця 2.11

Матриця планування та експериментальні значення міцнісних характеристик КЦ з добавками ПФМ

Значення факторів			В/Ц	Міцність у віці діб, МПа,						$\frac{f_{m,ef}}{f_m}$
З, %	S _{пит.} , М ² /КГ	ПФМ, %		на згин			на стиск			
				2	7	28	2	7	28	
50	550	<u>1.0</u>	<u>0,28</u>	<u>5,9</u>	<u>8,0</u>	<u>9,5</u>	<u>22,1</u>	<u>42,2</u>	<u>51,8</u>	<u>0,18</u>
		2,0	0,31	4,7	6,8	8,1	17,7	38,0	46,6	0,17
50	550	<u>0,4</u>	<u>0,33</u>	<u>4,8</u>	<u>5,7</u>	<u>8,3</u>	<u>19,2</u>	<u>32,8</u>	<u>39,7</u>	<u>0,21</u>
		1,0	0,36	4,3	4,8	7,1	17,3	29,5	35,7	0,20
50	350	<u>1.0</u>	<u>0,24</u>	<u>4,5</u>	<u>6,0</u>	<u>7,9</u>	<u>16,2</u>	<u>36,2</u>	<u>49,8</u>	<u>0,16</u>
		2,0	0,26	3,6	5,1	6,7	13,0	32,6	44,8	0,15
50	350	<u>0,4</u>	<u>0,24</u>	<u>4,5</u>	<u>6,0</u>	<u>7,9</u>	<u>16,2</u>	<u>36,2</u>	<u>49,8</u>	<u>0,16</u>
		1,0	0,26	4,1	5,1	6,7	14,6	32,5	44,7	0,15
30	550	<u>1.0</u>	<u>0,29</u>	<u>6,7</u>	<u>8,8</u>	<u>10,3</u>	<u>29,8</u>	<u>44,2</u>	<u>55,1</u>	<u>0,19</u>
		2,0	0,32	5,4	7,5	8,8	23,8	39,8	49,6	0,18
30	550	<u>0,4</u>	<u>0,34</u>	<u>5,4</u>	<u>5,9</u>	<u>8,6</u>	<u>22,4</u>	<u>33,8</u>	<u>41,2</u>	<u>0,21</u>
		1,0	0,37	4,9	5,0	7,3	20,2	30,4	37,1	0,20
30	350	<u>1.0</u>	<u>0,26</u>	<u>4,8</u>	<u>6,8</u>	<u>8,2</u>	<u>18,9</u>	<u>40,5</u>	<u>53,1</u>	<u>0,15</u>
		2,0	0,29	3,8	5,8	7,0	15,1	36,5	47,8	0,15
30	350	<u>0,4</u>	<u>0,31</u>	<u>4,4</u>	<u>6,6</u>	<u>7,6</u>	<u>16,5</u>	<u>30,1</u>	<u>39,9</u>	<u>0,19</u>
		1,0	0,34	4,0	5,6	6,5	14,9	27,1	35,9	0,18
50	450	<u>0,7</u>	<u>0,26</u>	<u>6,0</u>	<u>7,4</u>	<u>8,8</u>	<u>17,3</u>	<u>37,8</u>	<u>50,3</u>	<u>0,17</u>
		1,5	0,29	5,4	6,3	7,5	15,6	34,0	45,3	0,17
30	450	<u>0,7</u>	<u>0,28</u>	<u>6,4</u>	<u>8,3</u>	<u>9,5</u>	<u>20,8</u>	<u>42,0</u>	<u>60,2</u>	<u>0,16</u>
		1,5	0,31	5,8	7,1	8,1	18,7	37,8	54,2	0,15
40	550	<u>0,7</u>	<u>0,30</u>	<u>6,4</u>	<u>8,1</u>	<u>10,0</u>	<u>21,7</u>	<u>38,2</u>	<u>51,0</u>	<u>0,20</u>
		1,5	0,33	5,8	6,9	8,5	19,5	34,4	45,9	0,19
40	350	<u>0,7</u>	<u>0,27</u>	<u>4,2</u>	<u>6,7</u>	<u>8,1</u>	<u>19,4</u>	<u>38,0</u>	<u>50,4</u>	<u>0,16</u>
		1,5	0,30	3,8	5,7	6,9	17,5	34,2	45,4	0,15
40	450	<u>1.0</u>	<u>0,23</u>	<u>6,0</u>	<u>7,6</u>	<u>8,7</u>	<u>19,5</u>	<u>38,7</u>	<u>52,6</u>	<u>0,17</u>
		2,0	0,25	4,8	6,5	7,4	15,6	34,8	47,3	0,16
40	450	<u>0,7</u>	<u>0,27</u>	<u>6,3</u>	<u>7,7</u>	<u>9,3</u>	<u>20,1</u>	<u>34,9</u>	<u>58,4</u>	<u>0,16</u>
		1,5	0,30	5,7	6,5	7,9	18,1	31,4	52,6	0,15
40	450	<u>0,7</u>	<u>0,28</u>	<u>6,2</u>	<u>7,5</u>	<u>9,1</u>	18,9	<u>34,5</u>	<u>57,8</u>	<u>0,16</u>
		1,5	0,30	5,6	6,4	7,7	17,0	31,1	52,0	0,15
40	450	<u>0,7</u>	<u>0,27</u>	<u>6,3</u>	<u>7,8</u>	<u>9,4</u>	<u>19,8</u>	<u>35,4</u>	<u>59,0</u>	<u>0,16</u>
		1,5	0,30	5,7	6,6	8,0	17,8	31,9	53,1	0,15

Примітка. В чисельнику використання ПФМ₁, в знаменнику ПФМ₂.

Таблиця 2.12

Коефіцієнти експериментально-статистичних моделей міцності розчинів на основі золівмісних КЦ з добавками ПФМ₁

Показник	Вік, діб	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁ ²	b ₂ ²	b ₃ ²
<i>f_m</i>	2	19,1	-1,74	2,8	1,7	-0,99	-0,86	0,99	0,39	1,89	-1,32
	7	36,31	-0,54	1,02	3,84	-0,6	-1,43	1,18	2,68	0,88	-2,62
	28	56,14	-0,81	-0,42	4,87	-1,43	-1,88	1,6	0,97	-3,58	-6,47
<i>f_{m,tf}</i>	2	6,22	-0,2	0,68	0,3	-0,15	-0,08	0,25	0,03	-0,69	-0,27
	7	7,79	-0,33	0,44	0,6	0,5	-0,1	0,63	-0,02	-0,47	-0,57
	28	9,19	-0,18	0,7	0,4	-0,14	-0,14	0,29	0,04	-0,06	-0,66

Таблиця 2.13

Коефіцієнти експериментально-статистичних моделей міцності розчинів на основі золівмісних КЦ з добавками ПФМ₂

Показник	Вік, діб	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁ ²	b ₂ ²	b ₃ ²
<i>f_m</i>	2	17,22	-1,46	2,35	0,47	-0,83	-0,65	0,68	0,3	1,65	-2,63
	7	32,68	-0,49	0,92	3,46	-0,54	-1,28	1,06	2,41	0,79	-2,36
	28	50,53	-0,73	-0,38	4,38	-1,28	-1,69	1,44	0,88	-3,22	-5,77
<i>f_{m,tf}</i>	2	5,59	-0,17	0,58	-0,01	-0,13	-0,05	0,18	0,04	-0,77	-0,53
	7	6,63	-0,28	0,37	0,51	0,04	-0,09	0,53	-0,01	-0,4	0,48
	28	7,81	-0,15	0,6	0,34	-0,12	-0,12	0,24	0,04	-0,05	-0,56

Аналізуючи графіки, наведені на рис. 2.19, приходимо до висновку, що на ранню міцність тонкомелених цементно-зольних в'язучих суттєвий вплив має його питома поверхня. При збільшенні $S_{\text{пит}}$ міцність зростає на 30...45%. Підвищена дисперсність КЦ краще проявляє себе при витраті золи-виносу 30% у порівнянні з 50%. Оптимальна витрата суперпластифікатора SikaVC 225 у модифікаторі становить 0,7...1%, а СП-1 – 1,5%, що призводить до збільшення ранньої міцності на 25...35%. Подальше збільшення кількості добавки полікарбоксилатного типу недоцільне, тому що міцність практично не зростає, а суперпластифікатор СП-1, як відомо, при підвищеному дозуванні гальмує твердіння. Підвищення

вмісту портландцементу у КЦ з 50% до 70% призводить до зростання міцності на 20...30%.

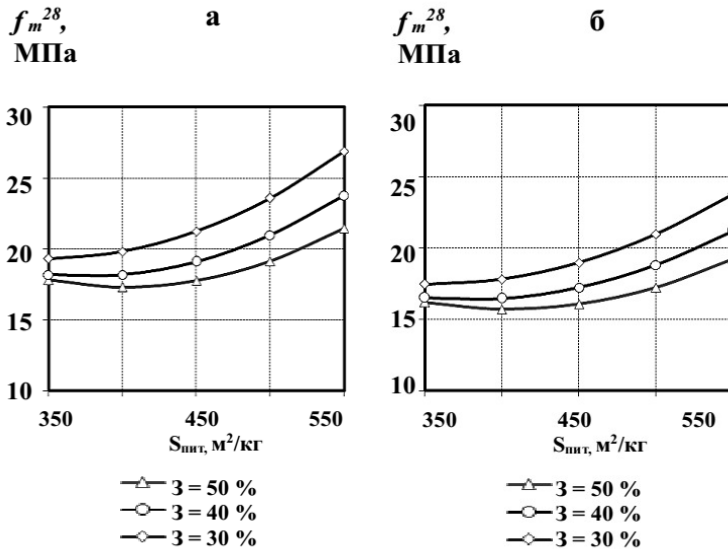


Рис. 2.19. Вплив технологічних факторів на міцність розчинів на основі КЦ при стиску у віці 2 діб з добавками ПФМ₁ (а), ПФМ₂ (б)

З рис. 2.20 випливає, що найбільший вплив на міцність КЦ має вміст золи-виносу у в'язучому, при збільшенні якого міцність КЦ зменшується. За таких умов для підвищення активності КЦ доцільне введення суперпластифікатора, що дозволяє зменшити його водопотребу. При збільшенні витрати суперпластифікатора зменшується В/Ц, а міцність відповідно зростає.

Оптимальна витрата суперпластифікатора у в'язучому при використанні ПФМ₁ становить 0,7%, що призводить до збільшення міцності на 20...25% у порівнянні з витратою ПФМ 0,4%. У випадку дозування ПФМ₂ оптимальним є використання добавки у кількості 1,5%, що призводить до зростання активності на 15...20% у порівнянні з витратою 1%. Однак

подальше збільшення кількості добавки недоцільне, тому що при зниженні В/Ц міцність розчинів практично не зростає. Збільшення питомої поверхні до 450 м²/кг призводить до збільшення активності на 25-35% у порівнянні з 350 м²/кг, але при питомій поверхні близько 550 м²/кг суттєве підвищення активності не спостерігається.

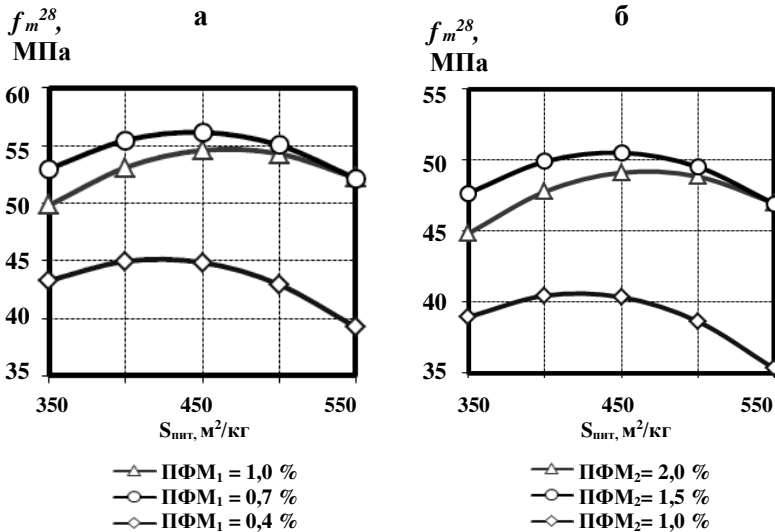
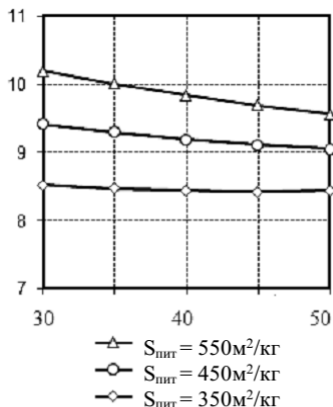


Рис. 2.20. Вплив технологічних факторів на міцність розчинів на основі КЦ при стиску у віці 28 діб з добавками ПФМ₁(а) та ПФМ₂(б)

Основний фактор, що впливає суттєво на міцність КЦ при згині – питома поверхня, при збільшенні якої від 350 м²/кг до 550 м²/кг міцність зростає на 15...25%. Підвищення вмісту золи-виносу у ЗКЦ з 30% до 50% призводить до незначного зменшення міцності до 10% (рис. 2.21, 2.22).

$f_{m, f}$
МПа



$f_{m, f}$
МПа

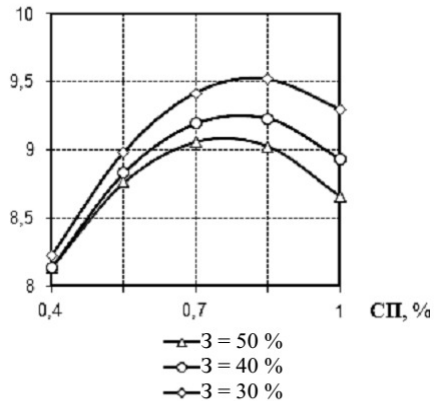
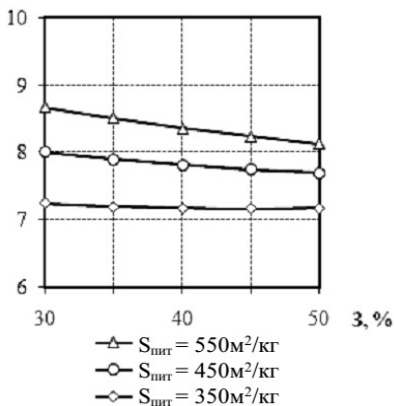


Рис. 2.21. Вплив технологічних факторів на міцність розчинів при згині у віці 28 діб при використанні ПФМ₁

$f_{m, f}$
МПа



$f_{m, f}$
МПа

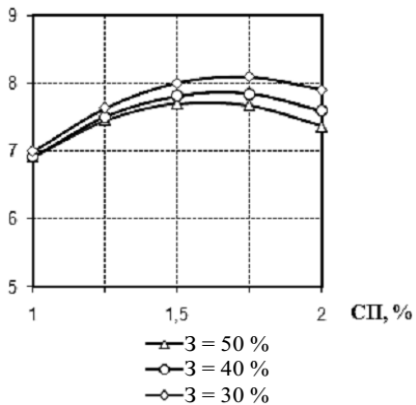


Рис. 2.22. Вплив технологічних факторів на міцність розчинів при згині у віці 28 діб при використанні ПФМ₂

ЛІТЕРАТУРА

1. Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., Пушкарьова К. К. та ін. Використання техногенних продуктів у будівництві. Нав. посіб. Рівне: НУВГП, 2009. 339 с. ISBN 978-966-327-112-5.
2. Малинина Л. А. Проблемы производства и применения тонкомолотых многокомпонентных цементов. Бетон и железобетон. 1990. № 2. С. 3–5.
3. Энтин З. Б. Химия и технология тонкомолотых многокомпонентных цементов. Автореф. д-ра техн. наук. М., 1993. 48 с.
4. Хозин В. Г., Хохряков О. В., Сибгатулин И. Р. Карбонатные цементы низкой водопотребности. Технологии бетонов. 2009. N 11/12. С. 25.
5. Гаркави М. С., Кашеева С. А., Синкевич И. С Производство ВНВ в центробежно-ударной мельнице. Цемент и его применение. 2011. № 1. С. 90–91.
6. Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., Гарніцький Ю. В., Чорна І. В., Марчук В. В. Високоміцні бетони на цементах низької водопотреби з використанням пиловидних відходів промисловості. Науково-технічний збірник "Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка", Вип.43, Київ, 2012. С. 73–81.
7. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. 2-е изд., перераб. и доп. М., 1998. 768 с.
8. Алфимова Н. И., Вишневская Я. Ю., Шейченко М. С. Влияние суперпластификатора на свойства композиционных вяжущих. Проблемы инновационного биосферно-совместимого социально-экономического развития в строительстве, жилищно-коммунальном и дорожном комплексах: межд. научно-практ. конф. БГИТА, Брянск, 2010. С. 75–77.
9. Малинина Л. А. Проблемы производства и применения тонкомолотых многокомпонентных цементов. Бетон и железобетон. 1990. № 2. С. 3–5.

10. Кокубу И. М. Зола и зольные цементы. Пятый международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1973. С. 405–416.
11. Дворкин Л.И., Соломатов В.И., Выровой В.Н., Чудновский С.М. Цементные бетоны с минеральными наполнителями. Киев: «Будивэльник», 1991. 136 с.
12. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л., Корнейчук Ю.А. Эффективные цементно-зольные бетоны. Ровно. 1998. 196 с.
13. Саницький М. А., Марків Т. Є., Новицький Ю. Л. та ін. Золовмісні портландцементи та бетони на їх основі. Матеріали V-го семінару “Структура, склад та властивості бетону”. Рівне, 2006. с.
14. Холстед П. Е., Лоуренс С. Д. Кинетика реакций в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Труды 4-го конгресса по химии цемента. М.: Стройиздат, 1964. С. 261–264.
15. Массачца А. Химия пуццолановых добавок и смешанных цементов. 6-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т.3. С. 209–211.
16. Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., Житковський В. В. Розв'язування будівельно-технологічних задач методами математичного планування експерименту. Рівне: НУВГП, 2011. 174 с.
17. Урьев Н. В. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 320 с.
18. Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., Гарніцький Ю. В., Риженко І. М. Модифіковані золовмісні сухі будівельні суміші для мурувальних і клейових розчинів. Монографія. Рівне: НУВГП, 2013. 219 с.
19. Ли Ф. М. Химия цемента и бетона. М.: Стройиздат, 1961. 642 с.
20. Колмыкова Е. Е., Михайлов Н. В. Исследование процессов структуро-образования в цементном тесте. Бетон и железобетон, 1957, № 4, С. 118–126.
21. Дворкин Л. И., Соломатов В. И., Выровой В. Н. Цементные бетоны с минеральными наполнителями. К.: Будівельник, 1991. 136 с.

22. Ахвердов И. Н. Основы физики бетона. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.
23. Сычев М. М. Перспективы повышения прочности цементного камня. Цемент, 1987, № 9. С. 17–19.
24. Ямалтдинова Л. Ф., Комохов П. Г. Особенности структурообразования цементных бетонов. Прогрессивные ресурсосберегающие технологии в строительстве. Сб. науч. тр. С-Пб.: ПГУПС, 2002. С. 38–43.
25. Дворкин Л. И. Строительные материалы гидротехнических сооружений. Киев: Вища шк., 1977. 108 с.
26. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон. М: Стройиздат, 1989. 188 с.
27. Баженов Ю. М. Технология бетона. Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1987. 415 с.

3. ВИСОКОМІЦНІ БЕТОНИ НА ОСНОВІ ЦЕМЕНТІВ З ЗОЛЬНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ

В практиці отримання високоміцних бетонів є успішним досвід застосування в'язучих низької водопотреби, в які вводиться значна кількість мінеральних добавок [1-4]. Але необхідність введення при помелі таких цементів добавок суперпластифікаторів ускладнює їх технологію і приводить до певної нестабільності якісних параметрів в'язучого. Значний інтерес представляють в цьому плані композиційні цементы, що містять доменний гранульований шлак і золу-виносу (ЗКЦ). В монографії приведені результати експериментів, які мали за мету визначити технологічні параметри отримання високоміцних бетонів на цементах, що містять комбіновану мінеральну добавку – доменний шлак і золу-виносу. Застосовували портландцементний клінкер ПАТ “Волинь-цемент”, доменний шлак Криворізького металургійного комбінату і золу-виносу Бурштинської ТЕС. Характеристика вихідних матеріалів наведена в табл. 3.1-3.3 відповідно.

Склад ПЦ був прийнятий: клінкер – 50%, доменний шлак – 12%, зола-виносу – 38%. Для інтенсифікації помелу цементу в кульовому млині вводили добавку пропіленгликолю – 0,04% за масою.

Як крупний заповнювач в бетонну суміш вводили гранітний щебінь фракції 5...20 мм, дрібним заповнювачем був кварцовий пісок із $M_k=1,95$. В якості пластифікуючої добавки застосовували суперпластифікатор полікарбоксилатного типу – Sika VC225.

Таблиця 3.1

Хімічний та мінералогічний склад клінкеру
ПАТ “Волинь-Цемент”

Назва показника	Позначення показника	Кількісне значення, %
Оксид кальцію	CaO	64,49
Оксид кремнію	SiO ₂	20,32
Оксид алюмінію	Al ₂ O ₃	5,28
Оксид заліза (III)	Fe ₂ O ₃	4,05
Оксид заліза (II)	FeO	-
Оксид магнію	MgO	0,74
Вміст іону хлору	Cl	-
Нерозчинний залишок	НЗ	0,28
Втрати при прожарюванні	ВПП	0,33
Коефіцієнт насичення	КН	0,94
Силікатний модуль	n	2,26
Глиноземистий модуль	p	1,31
Трикальцієвий силікат	C ₃ S	66,95
Двохкальцієвий силікат	C ₂ S	13,15
Трикальцієвий алюмінат	C ₃ A	7,42
Чотирьохкальцієвий алюмоферит	C ₄ AF	12,48

Таблиця 3.2

Хімічний склад доменного шлаку Криворізького
металургійного комбінату

Назва показника	Позначення показника	Кількісне значення, %
Оксид кремнію	SiO ₂	39,1...39,9
Оксид алюмінію	Al ₂ O ₃	6,33...6,65
Оксид заліза (III)	Fe ₂ O ₃	0,11...0,18
Оксид кальцію	CaO	46,8...47,4
Оксид магнію	MgO	3,08...3,22
Оксид марганцю	MnO	1,14...1,21
Оксид сірки	SO ₃	1,69...1,76

Таблиця 3.3

Хімічний склад золи-виносу Бурштинської ТЕС

Проба	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ , %	SO ₃ , %	Вільний СаО, %	MgO, %	Na ₂ O+ K ₂ O, %	В.п.п. (НВЧ)*, %
I	82,5	2,5	2,8	2,1	1,2	5,1
II	84,5	2,1	2,5	2,0	1,1	4,9
III	81,3	2,4	3,0	2,0	1,3	5,4
Сер.	82,8	2,3	2,8	2,0	1,2	5,1

* – незгорілі вуглецеві частинки

Для дослідження водопотреби і легкоукладальності бетонних сумішей на основі композиційних золівмісних цементів з добавками ПФМ був реалізований трирівневий чотирьохфакторний план В₄ [5,6], умови реалізації якого наведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Умови планування експериментів

Фактори впливу		Рівні варіювання			Інтер- вал
Натуральний вид	Кодований	-1	0	+1	
Вміст добавки СП, %	X_1	0,4	0,7	1,0	0,3
Питома поверхня КЦ, $S_{\text{пит}}$, м ² /кг	X_2	350	450	550	100
Витрата цементу Ц, кг/м ³	X_3	300	400	500	2
Рухомість суміші, ОК, см	X_4	2	13	24	11

Після обробки і статистичного аналізу експериментальних даних отримали математичну модель водопотреби бетонної суміші при використанні золівмісних композиційних цементів:

$$\begin{aligned}
 B_{\text{в.с.}} = & 142 - 24,92X_1 + 4,14X_2 + 3,92X_3 + 5,49X_4 - \\
 & - 0,63X_1X_2 + 0,63X_1X_3 + 1,25X_2X_3 - 1,25X_2X_4 + \\
 & + 0,38X_3X_4 - 0,68X_1^2 + 1,82X_2^2 + 0,82X_3^2 - 1,18X_4^2.
 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Аналізуючи математичну модель (3.1) звернемо увагу на наявність суттєвої взаємодії ефектів впливу питомої поверхні цементу та витрати ЗКЦ, а також рухомості бетонної суміші. Зокрема, при збільшенні S_{num} ЗКЦ водопотреба бетонної суміші зменшується при збільшенні показника рухомості, а також при зменшенні витрати цементу. Суттєвий нелінійний ефект простежується при аналізі впливу питомої поверхні на рухомість сумішей. Ранжування кількісних ефектів впливу досліджуваних факторів на водопотребу дозволяє розташувати їх за спадаючою силою впливу $X_1 > X_2 > X_3 > X_4$.

Графічні залежності водопотреби бетонної суміші від досліджених технологічних факторів наведені на рис. 3.1, з якого слідує, що найбільший вплив на водопотребу бетонних сумішей має вміст добавки суперпластифікатора (СП), збільшення витрати якого з 0,4% до 1% (від маси КЦ) зумовлює практично лінійне зменшення водопотреби бетонної суміші з 170...180 л/м³ до 110...120 л/м³. Вплив інших факторів є менш значним. При збільшенні рухомості бетонної суміші від жорсткої до литої консистенції витрата води зростає на 10...15 л/м³. Підвищена дисперсність в'язучого (450...550 м²/кг) спричиняє збільшення витрати води на 7...10 л/м³ у порівнянні з питомою поверхнею 350...450 м²/кг. При збільшенні дисперсності з 350 до 450 м²/кг підвищення витрати води є меншою у порівнянні зі збільшенням S_{num} від 450 до 550 м²/кг. Вміст ЗКЦ є найменш значимим фактором щодо впливу на водопотребу в дослідженому діапазоні, при збільшенні долі якого з 300 кг/м³ до 500 кг/м³ водопотреба зростає на 3...6 л/м³, а при підвищеній дисперсності – до 10 л/м³.

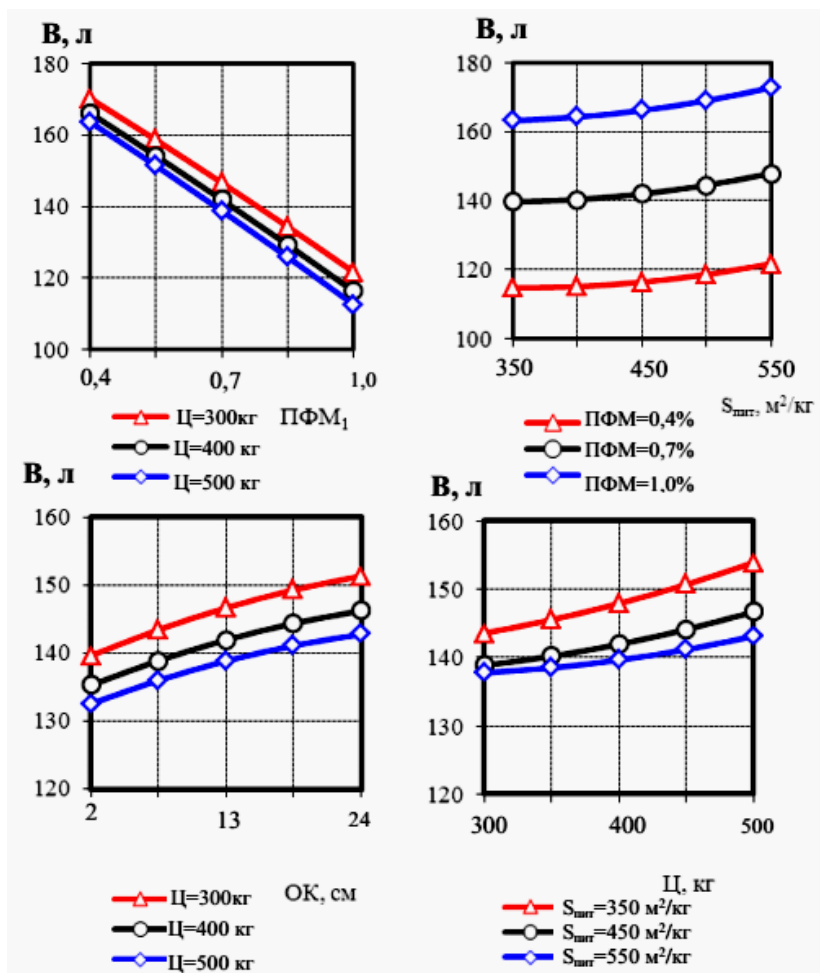


Рис. 3.1. Вплив факторів складу на водопотребу бетонних сумішей на основі золівмісних композиційних цементів:

- а – вплив витрати цементу, вмісту добавки СП та рухомість суміші;
- б – вплив питомої поверхні, витрати цементу та вмісту добавки СП

Таким чином, проведені дослідження свідчать про те, що для отримання литих та самоущільнювальних бетонних сумішей на основі КЦ в усьому діапазоні витрат цементу і його

дисперсності необхідною умовою є підвищена витрата (0,7...1,0%) суперпластифікатора полікарбоксилатного типу Sika VC 225, що узгоджується з даними інших дослідників [7-11].

Аналіз отриманих графіків свідчить про те, що рухомість бетонних сумішей яка відповідає $OK > 22$ см досягається при підвищеній витраті суперпластифікатора $СП = 0,7...1\%$, $S_{num} = 350...450$ м²/кг. Витрата цементу, в свою чергу, не чинить суттєвого впливу на рухомість.

Визначення водопотреби і її регулювання від зміни основних технологічних факторів може здійснюватися за допомогою номограми (рис. 3.2), що побудована на основі математичної моделі (3.1).

Як відомо [12-15], водопотреба бетонних сумішей кореляційно зв'язана з нормальною густиною цементу. Відповідні експериментальні дані щодо залежності водопотреби бетонних сумішей на основі композиційних цементів НГ з добавкою СП при різній легкоукладальності наведені у табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Залежності водопотреби бетонних сумішей від НГ цементу та максимальної крупності заповнювачів

НГ, %	$B_{\delta.c.}$, кг/м ³ при її консистенції			
	$OK = 1...4$ см		$OK > 22$ см	
	$D_{max} = 20$ мм	$D_{max} = 5$ мм	$D_{max} = 20$ мм	$D_{max} = 5$ мм
16	105	135	145	230
20	125	165	175	250
24	150	220	210	275

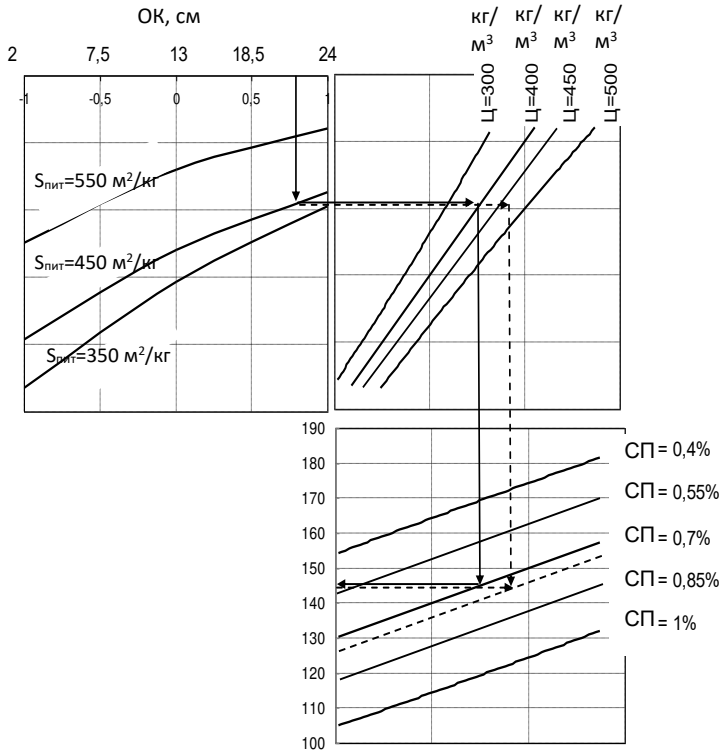


Рис. 3.2. Номограма визначення водопотреби бетонних сумішей на основі золівмісних КЦ

Основні дослідження впливу дисперсності КЦ, вмісту добавки СП та W/C на міцнісні показники бетонів на основі композиційних цементів були виконані із застосуванням тривірневого двохфакторного плану B_2 , умови планування якого наведені в табл. 3.6.

У ході досліджень у кожній точці плану для оцінки впливу факторів на міцність бетонів на основі ЗКЦ виготовляли стандартні зразки-куби (10×10 см), що тверділи у нормальних умовах. Визначали міцність зразків-кубів при стиску у віці 1 і 28

діб (f_{cm}) та міцності при розтягу при осьовому розколюванні у одно та 28 добовому віці ($f_{c,m}$).

Таблиця 3.6

Умови планування експериментів

Фактори		Рівні варіювання факторів			Інтервал варіювання
Натуральний вид	Кодований вид	-1	0	+1	
B/C	X_1	0,2 5	0,3	0,3 5	0,05
Вміст добавки СП, %	X_2	0,4	0,7	1	0,3
Питома поверхня, S_{num} , м ² /кг	X_3	350	450	550	100

Після проведення обробки і статистичного аналізу експериментальних даних отримані математичні моделі міцності у вигляді поліноміальних рівнянь регресії.

Статистичні моделі міцності бетонів на основі золівмісних КЦ:

$$f_{cm}^1 = 36,72 - 2,31X_1 + 1,68X_2 + 6,3X_3 + 0,36X_1X_2 + 0,72X_1X_3 - 0,21X_2X_3 + 0,21X_1^2 - 4,8X_2^2 - 0,91X_3^2 \quad (3.2)$$

$$f_{cm}^{28} = 80,1 - 6,09X_1 - 0,3X_2 + 9,57X_3 + 0,01X_1X_2 + 1,86X_1X_3 + 0,38X_2X_3 - 2,5X_1^2 - 4,28X_2^2 - 3,78X_3^2 \quad (3.3)$$

$$f_{c,m}^{28} = 5,08 - 0,262X_1 - 0,013X_2 + 0,415X_3 + 0,069X_1X_3 + 0,001X_2X_3 + 0,027X_1^2 - 0,185X_2^2 - 0,172X_3^2 \quad (3.4)$$

При аналізі математичних моделей (3.2...3.4), прослідковується суттєва взаємодія факторів B/C та S_{num} на міцність як ранню так і марочну, при цьому інші взаємодії

чинять незначний вплив. Суттєвий нелінійний ефект впливу всіх факторів простежується у більш пізньому віці. Ранжування кількісних ефектів впливу досліджуваних факторів на міцнісні показники дозволяє розташувати їх в такому порядку $X_3 > X_1 > X_2$. Вплив факторів на міцність на розтяг при розколювання має подібний характер.

Графічні залежності міцності бетону на стиск у віці 1 та 28 діб, побудовані на основі отриманих моделей, наведені на рис. 3.3, на розтяг при розколюванні у віці 28 діб – на рис. 3.4.

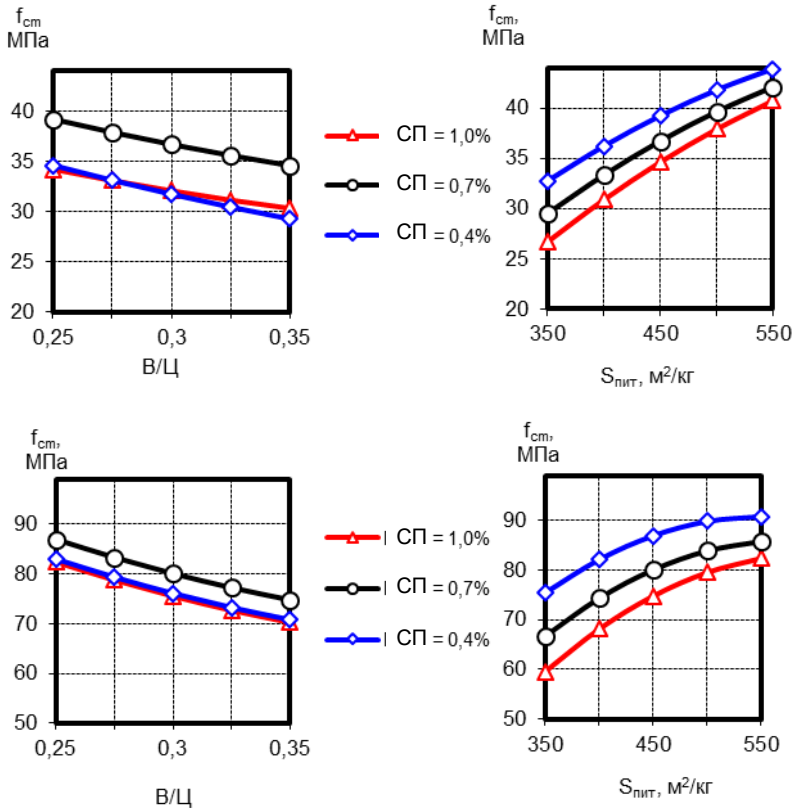


Рис. 3.3. Залежності міцності бетону на стиск у віці 1 (а) та 28 діб (б)

Аналізуючи отримані дані та графічні залежності (рис. 3.3), приходимо до висновку, що міцність при стиску

досліджуваних бетонів у віці 1 доби лежить в межах 20...43 МПа, у віці 28 діб – 59...92 МПа, при витраті в’язучого 500 кг/м³, (вміст цементного клінкеру – 250 кг/м³ бетонної суміші).

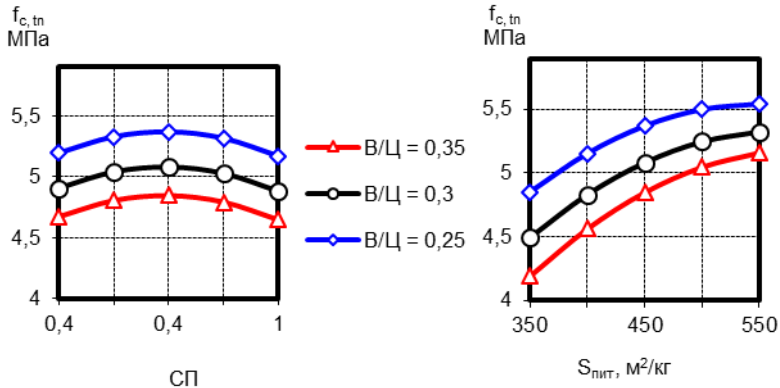


Рис. 3.4. Залежності міцності бетону на розтяг при розколюванні у віці 28 діб

Збільшення питомої поверхні ЗКЦ з 350 до 550 м²/кг призводить до закономірного [16-19] збільшення міцності на 35-50% в усі терміни твердіння. Однак у віці 1 доби бетони на більш тонкодисперсному цементі ($S_{num}=450...550$ м²/кг) мають вищу міцність на 40...50% у порівнянні з $S_{num}=350$ м²/кг, у більш пізньому віці вплив дисперсності згладжується. W/C має також суттєвий вплив на міцність як ранню, так і марочну. Збільшення його з 0,25 до 0,35 викликає спад міцності на 10...20 МПа.

Згідно графічних залежностей (рис. 3.4) міцність досліджуваних бетонів на розтяг при розколюванні у віці 28 діб становить 4,11...5,49 МПа, при цьому вплив факторів за їх значимістю є подібним до впливу на міцність при стиску.

Таким чином, аналізуючи графічні залежності (рис. 3.3, 3.4) можна виділити область, міцність в якій відповідає кількісним значенням, що висуваються до бетонів типу “High Performance Concrete” та встановити оптимальні параметри їх складу. Підвищена дисперсність цементів $S_{num}=450...550$ м²/кг дозволяє отримати бетони з міцністю при стиску у віці 28 діб понад 75 МПа.

На основі отриманих даних та математичної моделі (3.3) була побудована номограма (рис. 3.5).

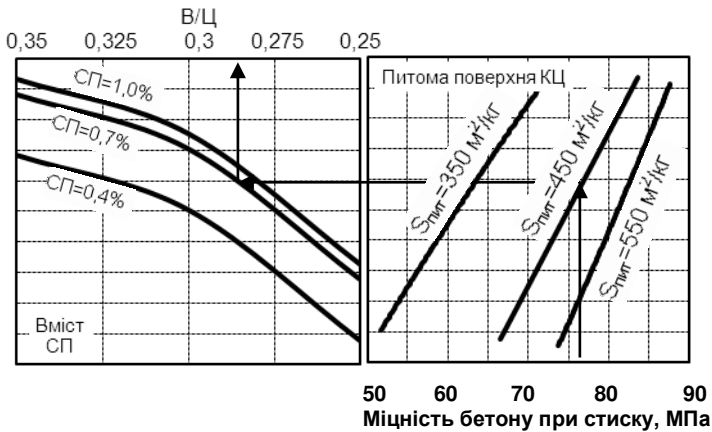


Рис. 3.5. Номограма визначення міцності бетонів на основі золівмісних КЦ у віці 28 діб

Важливим технологічним процесом, який впливає на структуру і експлуатаційні властивості бетонних та залізобетонних конструкцій є тепловолгісна обробка (ТВО), [20,21].

Метою дослідження було встановлення оптимальних параметрів режиму ТВО, а також його впливу на кінетику набору міцності й експлуатаційні властивості бетонів на основі ЗКЦ. Був реалізований тривірневий чотирьохфакторний план В₄ [2], умови планування якого наведені в табл. 3.7.

У ході досліджень в кожній точці плану для оцінки впливу факторів та ефективності ТВО на міцність бетонів виготовляли стандартні зразки-куби (10×10×10 см), які тверднули як при пропарюванні, так і у нормальних умовах.

Водопотреба бетонної суміші в усіх точках була однаковою. Теплова обробка проводилась у лабораторній пропарювальній камері за наступним режимом: попереднє витримання – 2 год; підйом температури зі швидкістю 25° С/год; ізотермічна витримка – згідно умов планування

(табл. 3.7); “термосне” охолодження. Після ТВО визначали міцність зразків при стиску через 4 год. після пропарювання та у віці 28 діб, а також зразків, які тверднули при нормальних умовах.

Таблиця 3.7

Умови планування експериментів при визначенні оптимальних параметрів режиму ТВО

Фактори впливу		Рівні варіювання факторів			Інтервал варіювання
Натуральний вид	Кодований вид	-1	0	+1	
Вміст добавки СП у КЦ, %	X_1	0,4	0,7	1,0	0,3
Водоцементне відношення, В/Ц	X_2	0,25	0,3	0,35	0,05
Час ізотермічної витримки, $\tau_{\text{ТВО}}$, ГОД	X_3	4	6	8	2
Максимальна температура, $T_{\text{із}}$, °С	X_4	60	75	90	15

Після обробки і статистичного аналізу експериментальних даних отримали рівняння регресії міцності пропареного бетону:

- через 4 год після ТВО:

$$f_{cm}^{\text{TBO}} = 58,3 - 0,46X_1 - 11,24X_2 + 1,36X_3 + 2,6X_4 + 0,8X_1X_2 + 0,14X_1X_3 + 0,2X_2X_3 - 1,7X_1^2 + 4,0X_2^2 + 0,8X_3^2 + 1,85X_4^2; \quad (3.5)$$

- у віці 28 діб:

$$f_{cm}^{\text{TBO 28}} = 65,04 + 0,46X_1 - 10,5X_2 + 0,5X_3 + 0,97X_4 - 0,49X_1X_2 + 0,24X_1X_4 - 0,3X_2X_3 - 0,16X_2X_4 - 0,5X_1^2 + 4,2X_2^2 + 0,6X_3^2 - 0,6X_4^2. \quad (3.6)$$

Графічні залежності міцності пропареного бетону на основі золівмісних КЦ від технологічних факторів через 4 год після ТВО наведені на рис. 3.6, а у віці 28 діб на рис. 3.7.

Їх аналіз дозволяє розмістити фактори впливу на міцність бетону після ТВО у наступний ряд за значимістю: $X_2 > X_4 > X_3 > X_1$.

Як і очікувалось, найбільш впливовим є фактор V/C , однак простежується його деяка взаємодія з параметрами теплової обробки – тривалістю та максимальною температурою. Серед цих двох факторів температура є більш впливовим, збільшення тривалості ізотермічної витримки на 2 год дозволяє компенсувати зниження максимальної температури на 15°C з інших рівних умов для пропареного бетону на основі золівмісних КЦ.

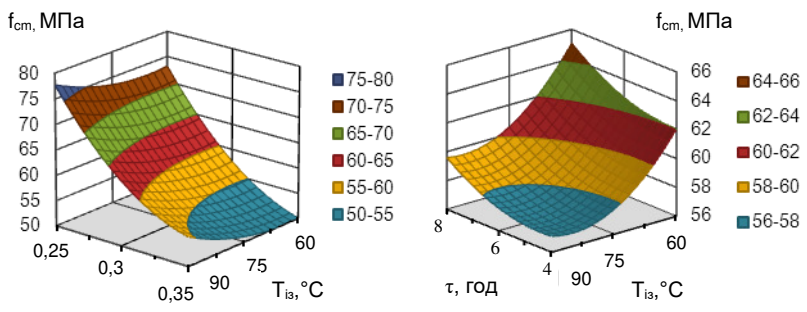


Рис. 3.6. Вплив технологічних факторів на міцність бетону після пропарювання

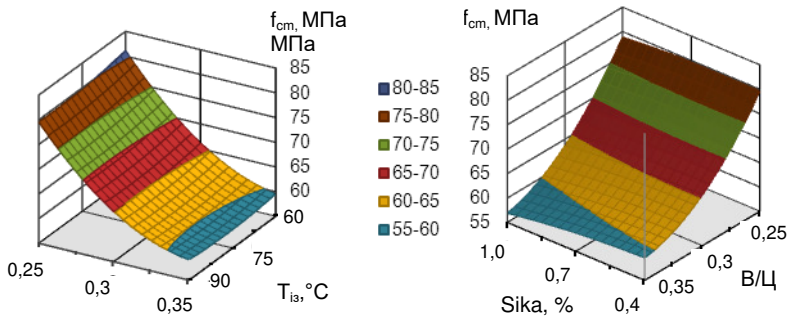


Рис. 3.7. Вплив технологічних факторів на міцність пропареного бетону у віці 28 діб на основі золівмісних КЦ

У випадку збільшення ізотермічної витримки з 4 до 8 год спостерігається ріст міцності в межах 10...15%, так само як і при

збільшенні температури ТВО на 25...30° С. Слід врахувати, що підвищення температури ТВО більш суттєво підвищує енергозатрати, ніж збільшення тривалості, до того ж “м’які” режими бажані з точки зору підвищення довговічності виробів. Підвищення кількості суперпластифікатора у в’язучому з 0,4% до 0,7...1,0% може супроводжуватись незначним зниженням міцності пропареного бетону, однак при цьому отримуються суміші литої консистенції з розпливом конуса до 60 см, що є позитивним моментом при виготовленні сучасних високотехнологічних бетонів, здатних до самоущільнення.

У віці 28 діб (рис. 3.7) міцність бетону з різними режимами ТВО практично вирівнюється за інших рівних умов. Міцність зразків нормального твердіння в усіх випадках нижча ніж пропарених навіть при низькотемпературних режимах ТВО. Це можна пояснити більш суттєвою інтенсифікацією процесів твердіння під час ТВО бетонів на основі золівмісних КЦ, ніж бетонів на звичайних портландцементях.

Проектування та оптимізація складу високотехнологічних бетонів так, як і рядових бетонів на основі ЗКЦ зводиться до визначення співвідношення компонентів, яке забезпечує комплекс проектних показників, зокрема міцність на стиск та розтяг у різному віці при необхідній рухомості бетонної суміші. Необхідну кількість води для досягнення заданої рухомості можна знайти з моделі (3.1) або за номограмою рис. 3.2. Орієнтовно витрату цементу можна прийняти 400 кг/ м³. Оскільки всі міцнісні характеристики можна однозначно пов’язати з V/C , то задача може бути вирішена за наступним алгоритмом.

1. З моделей міцності при твердінні в нормальних умовах (3.3) та після ТВО (3.5), (3.6) визначаємо V/C , яке забезпечує кожен із заданих міцнісних властивостей.

Для розв’язання цих моделей відносно V/C слід задатись значеннями інших факторів, зокрема вмістом СП та параметрами ТВО. В першому наближенні з умови мінімальної собівартості для бетонів з помірно рухомих сумішей можна приймати мінімальний вміст СП (0,4%). Для литих сумішей вміст СП слід збільшити до

0,7%, для бетонів, здатних до самоущільнення – до 1,0%. Параметри ТВО приймаються на мінімальному рівні.

2. З визначених значень B/C приймають мінімальне, яке забезпечує усі властивості. При суттєвих (більше 25%) відмінностях між отриманими з різних умов значеннями B/C змінюють вміст СП та золи у ЗКЦ, параметри ТВО для зменшення “ножиць” по B/C . Для попереднього вибору параметрів складу можна використати номограми (рис. 3.2, 3.5).

3. Визначають витрату композиційного цементу, $\text{кг}/\text{м}^3$:

$$KЦ = B/(B/C) \quad (3.7)$$

Якщо отримана витрата цементу перевищує $400 \text{ кг}/\text{м}^3$, слід збільшити витрату СП або води, перерахувавши їх за рівнянням або номограмою на рис 3.2. Поправку на збільшення витрати води можна також прийняти за табл. 3.8. Якщо прийнято рішення збільшити водопотребу, то слід перерахувати витрату цементу з урахуванням відкоригованої водопотреби.

Таблиця 3.8

Поправка на водопотребу бетонної суміші при витраті цементу, більшій $400 \text{ кг}/\text{м}^3$ (СП=0,4%)

Питома поверхня КЦ, $\text{м}^2/\text{кг}$	Витрата композиційного цементу, $\text{кг}/\text{м}^3$									
	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600
	Збільшення водопотреби бетонної суміші понад розрахункову, $\text{кг}/\text{м}^3$									
550	4	8	12	15	20	25	30	35	40	45
450	3	6	9	12	15	19	23	27	31	35
350	2	4	6	8	10	12	15	18	21	25

4. Визначають витрату заповнювачів за методом абсолютних об’ємів.

5. Приймають параметри складу (дисперсність цементу, вміст ПФМ, параметри ТВО) на інших рівнях і виконують техніко-економічну оптимізацію складу за собівартістю.

Приклад. Необхідно запроектувати склад бетону типу НРС класу С50/60, з рухомістю, за осадкою конуса, $OK=22 \text{ см}$, при використанні композиційного цементу (вміст золи-виносу 40%) з питомою поверхнею $S_{num}=450 \text{ м}^2/\text{кг}$. Щебінь гранітний

фракції 5...20 мм з $\rho_{ц} = 2700 \text{ кг/м}^3$ та $\rho_{н,ц} = 1450 \text{ кг/м}^3$, пісок середньої крупності з $\rho_n = 2650 \text{ кг/м}^3$ та $\rho_{н,n} = 1470 \text{ кг/м}^3$.

При вихідних параметрах рухомості $OK = 22 \text{ см}$ та дисперсності цементу $S_{num} = 450 \text{ м}^2/\text{кг}$ задаємось в першому наближенні орієнтовною витратою цементу $C = 400 \text{ кг/м}^3$ та добавки СП=0,7%. За допомогою номограми (рис. 3.2) визначимо витрату води, $B = 145 \text{ л/м}^3$.

Необхідна середня міцність бетону класу С50/60, визначена на зразках-кубах при коефіцієнті варіації 13,5% становить 77 МПа. Нормується тільки міцність при стиску, тому за номограмою (рис. 3.5) визначаємо необхідне $B/C = 0,315$.

Визначимо витрату цементу, кг/м^3 :

$$C = 145 / (0,315) = 460 \text{ кг}.$$

Згідно табл. 3.8 коригуємо витрату води, при $C = 460$ збільшуємо кількість води на 9 л. Таким чином $B = 154 \text{ л}$.

Визначимо витрату цементу, кг/м^3 :

$$C = 154 / (0,315) = 489 \text{ кг}.$$

Визначимо витрату заповнювачів за методом абсолютних об'ємів:

- витрата щебеню, кг/м^3 :

$$Щ = \frac{1000}{\alpha \frac{V_{щ}^n}{\rho_{н,щ}} + \frac{1}{\rho_{щ}}} = \frac{1000}{1,37 \frac{0,46}{1,45} + \frac{1}{2,7}} = 1238 \text{ (кг/м}^3\text{)},$$

де α – коефіцієнт розсуву зерен; $V_{щ}^n$ – пустотність крупного заповнювача:

$$V_{щ}^n = 1 - \frac{\rho_{н,щ}}{\rho_{щ}} = 1 - \frac{1,45}{2,7} = 0,46 \text{ (кг/л)};$$

- витрату піску:

$$П = \left(1000 - \left(\frac{C}{\rho_{ц}} + B + \frac{Щ}{\rho_{щ}} \right) \right) \cdot \rho_n = 609 \text{ кг/м}^3.$$

Розрахунковий номінальний склад бетону, кг/м^3 : КЦ=489 кг/м^3 ; при $B/C = 0,315$; $B = 154 \text{ кг/м}^3$; СП=0,007×489=3,42 кг/м^3 ; П=609 кг/м^3 ; Щ=1238 кг/м^3 .

ЛІТЕРАТУРА

1. Дворкин Л.И. Бетонovedение. Т.1. Цементный бетон. М.: Инфра-Инженерия, 2021. 692 с.
2. Дворкін Л.Й., Бабич Є.М., Житковський В.В., Бордюженко О.М., Філіпчук С.В., Кочкар'єв Д.В., Ковалик І.В., Ковальчук Т.В., Скрипник М.М. Високоміцні швидкотверднучі бетони та фібробетони. Рівне: НУВГП, 2017. 331 с.
3. Баженов Ю. М., Демьянова О. О, Калашников В. И. Модифицированные высокопрочные бетоны. М.: Издательство Ассоциация строительных вузов, 2006. 368 с.
4. Баженов Ю. М., Фаликман В. Р. Новый век: новые эффективные бетоны и технологии. Материалы I Всероссийской конференции по бетону и железобетону. М., 2001. С. 91–101.
5. Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., Житковський В. В. Розв'язування будівельно-технологічних задач методами математичного планування експерименту. Рівне: НУВГП, 2011. 174 с.
6. Вознесенский В. А., Ляшенко Т. В., Огарков Б. Л. Численные методы решения строительно-технологических задач на ЭВМ. К.: Высшая школа, 1989. 328 с.
7. Баженов Ю. М. Технология бетона. М.: Высш. школа, 1987. 449 с.
8. А. Е. Шейкин, Ю. В. Чеховский, М. И. Бруссер. Структура и свойства цементных бетонов. М.: Стройиздат, 1979. 344 с.
9. Kostuch J. A. Walters G. V., Jones T. K. High performance concrete incorporating metakaolin – a review. Concrete 2000 Conference, University of Dundee. September 1993.
10. Батраков В.Г. Суперпластификаторы – исследования и опыт применения. Применение химических добавок в технологию бетона. МДНТП. М.: Знание, 1980. С. 29–36.
11. Силина Е. С., Шейнфельд А. В., Жигулев Н. Ф., Бoryгин С. Т. Свойства бетонных смесей с модификатором бетона МБ-01. Бетон и железобетон. 2000. № 1. С. 3–6.

12. Дворкин Л. И. Оптимальное проектирование составов бетона. Львов: Вища шк., 1981. 160 с.
13. Дворкин Л. И. Оптимальное проектирование составов бетонов. Львов : Вища шк., 1989. 160 с.
14. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. М., 1998. 768 с.
15. Locher F. W. Cement principles of production and use. - Dusseldorf: Verlaq Bau+Technic YmbH, 2006. 535 p.
16. Кайсер Л.А., Чехова Р. С. Цементы и их рациональное использование при производстве сборных железобетонных изделий. М. : Стройиздат, 1972. 80 с.
17. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества. М. : Стройиздат, 1973. 479 с.
18. Кравченко И. В., Власова М. Т., Юдович Б. Э. Высокопрочные и особо быстротвердеющие портландцементы. М.:Стройиздат, 1971. 233с.
19. Урьев Н. В. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 320 с.
20. Ахвердов Н. И. Основы физики бетона. М.: Строииздат, 1981. 464 с.
21. Powers T. C., Brownyard T. L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. – J. Am. Concrete Inst. Proc., 43, 1947. 101–132 p.p.

4. САМОУЩІЛЬНЮВАЛЬНІ ЗОЛОВМІСНІ БЕТОНИ

4.1. Загальні відомості

В результаті проведених науково-дослідних робіт вченими Токійського університету [1; 2] в кінці 80-х років минулого століття був розроблений склад бетону, який був настільки рухомим, що не вимагав вібраційного ущільнення – самоущільнюваний бетон (SCC – selfcompacting concrete). На початку 90-х років минулого століття такі бетони виробляли під різними торговими марками, такими як NVC (non – vibrated concrete) – Kajima Co., SQC (super quality concrete) – Maeda Co., The Biocrete of Taisei Co [1].

Створення самоущільнюваного бетону (СУБ), перш за все, пов'язано з розробкою японськими вченими [3;4] і впровадженням в практику нового покоління суперпластифікаторів на основі поліакрилатів і полікарбоксилатів. Значний внесок у розвиток технології суперпластифікаторів нового покоління і бетонів на їх основі зробили італійські вчені наукової школи Маріо Коллепарді [5].

Під самоущільнюваними розуміють бетонні суміші, здатні укладатися в форму чи опалубку без вібрації під впливом власної ваги, рівномірно розподілятися по усьому об'ємі при збереженні однорідності навіть при наявності густо розташованої арматури, а також самостійно звільнятися від повітря, що в них міститься [5]. Висока легкоукладальність таких сумішей поєднує дві протилежні за своєю природою характеристики: низьке граничне напруження зсуву, що зумовлює високу текучість суміші, і підвищену в'язкість, яка забезпечує стабільність і зв'язність суміші. Згідно даним [6] максимальне напруження зсуву СУБ (менше 60 Па) є значно меншим, ніж у звичайного бетону (100-1000 Па), в той же час пластична в'язкість практично однакова (20-200 Па·с). Вирішення цієї компромісної задачі забезпечує:

- здатність СУБ при високій текучості повністю заповнювати всі порожнини в опалубці під дією власної ваги (filling ability);
- здатність долати перешкоди у вигляді вузьких перерізів

опалубки і формувальної оснастки, проміжки між стержнями арматури без розшарування або блокування крупного заповнювача (passing ability);

– опір сегрегації (resistance to segregation) – здатність СУБ залишатися однорідними за складом без розшарування при транспортуванні і формуванні.

Здатність до заповнення різних порожнин забезпечується підвищеною деформативністю цементної пасти, що досягається застосуванням ефективних суперпластифікаторів, оптимальним водов'язучим відношенням, використанням мінеральних добавок з безперервною гранулометриєю. При цьому дисперсні частинки розміром менше 90 мкм в кількості 500...600 кг/м³ забезпечують стійкість бетонної суміші до розшарування [7, 8].

Для підвищення здатності бетонної суміші долати перешкоди необхідно, перш за все, оптимізувати гранулометричний склад заповнювачів, зменшити витрату крупного і збільшити відповідно витрати дрібного заповнювача, обмежити максимальний розмір зерен крупного заповнювача і збільшити вміст цементної пасти, забезпечуючи тим самим обмазку зерен для зниження тертя.

Залежно від властивостей прийнята класифікація самоущільнюваних бетонних сумішей (табл. 4.1, 4.2) [9].

Таблиця 4.1

Класи СУБ за розпливом конуса

Клас	Діаметр розпливу конуса, мм	Область застосування
SF1	550-650	Неармовані або малоармовані бетонні конструкції – плити перекриттів, трубопроводи, облицювання тунелів, фундаментів.
SF2	660-750	Більшість звичайних споруд – колони, стіни.
SF3	760-850 (EN12350-8)	Вертикальні елементи, густоармовані конструкції складних форм, торкретування.

Таблиця 4.2

Класи СУБ по в'язкості, схильності до закупорювання і стабільності до седиментації

Класи	Визначальна властивість	Нормоване значення	Примітка
За в'язкістю VS 1 VS 2 VF 1 VF 2	Час розтікання бетонної суміші до діаметра 500 мм, с t_{500} (EN 12350-8) Тривалість витікання бетонної суміші з воронки, с t_v , (EN 12350-9)	До 2,0 від 2,0 До 9,0 від 9,0 до 25,0	Класифікація не дійсна для бетону з $D_{max} > 40$ мм Класифікація не дійсна для бетону з $D_{max} > 22,4$ мм
За схильністю до закупорювання PL 1 PL 2 PS ₁ PS ₂	Текучість бетонної суміші в L-подібному короби (EN 12350-10) Прохідність PS блокуючого кільця, мм (EN 12350-12)	Від 0,80 від 0,80 До 10 До 10	З 2-ма арматурними стержнями; з 3-ма арматурними стержнями З 12 арматурними стержнями З 16 арматурними стержнями (Класифікація не дійсна для бетону з $D_{max} > 40$ мм)
За стабільністю до седиментації SR1 SR2	Розшарування, % (EN 12350-11)	Від 20 Від 15	Класифікація не дійсна для бетону з $D_{max} > 40$ мм

Основні компоненти самоущільнюваного бетону ті ж, що й використовуються при виробництві звичайного бетону. Відмінність полягає лише в їх співвідношенні, а також у

використанні спеціальних добавок, які, власне, і надають бетону здатність до самоущільнення. У той же час, для досягнення високих технологічних і експлуатаційних характеристик самоущільнюваних бетонів висуваються більш жорсткі вимоги до сировинних матеріалів.

Відповідно до рекомендацій Європейської федерації фахівців з будівельної хімії та бетону (European Federation of Specialists Construction Chemicals and Concrete Systems) [9] при проектуванні складу бетону більш доцільно виражати співвідношення вихідних компонентів не за масою, а за об'ємом. На першому етапі встановлюються співвідношення між компонентами на основі типових діапазонів їх вмісту, що забезпечують нормовані показники самоущільнюваної бетонної суміші:

- об'ємне співвідношення вода/дисперсний матеріал (цемент, мінеральна добавка, фракції піску дрібніше 0,125 мм) – від 0,80 до 1,10;
- загальний вміст дисперсних матеріалів – від 160 до 240 літрів (400-600 кг на кубічний метр);
- вміст цементу – 350-450 кг/м³ (витрата цементу понад 500 кг/м³ може збільшити усадку і повзучість бетону; витрата менше 350 кг/м³ може бути допустимою тільки при використанні інших дрібнодисперсних мінеральних наповнювачів);
- вміст крупного заповнювача – від 28 до 35% по об'єму бетонної суміші;
- водоцементне відношення призначається виходячи з вимог EN 206-1 (зазвичай вміст води не перевищує 200 л/м³).

Професор Х. Окамура [1;2] запропонував метод проектування самоущільнюваного бетону, основна ідея якого полягає в тому, що на першому етапі випробовуються цементна паста і розчин з метою визначення сумісності суперпластифікатора, цементу, дрібного заповнювача і пуцоланової добавки, а на другому етапі випробовується пробний заміс СУБ. Перевагою цього методу є те, що він дозволяє уникнути повторення подібних трудомістких випробувань для всієї бетонної суміші. Однак, серед недоліків методу слід зазначити, перш за все, що далеко не всі заводи

товарного бетону оснащені необхідним обладнанням для дослідження реології цементних паст і розчинів, зокрема ротаційними віскозиметрами. Г.В. Несветаєвим [10] запропонована досить проста методика оцінки реологічних характеристик цементної пасті: залежності граничного напруження зсуву цементного тесту від виду і дозування добавки для цементу певного хіміко-мінералогічного складу. Наприклад, для отримання самоущільнюваних сумішей класу SF 1 значення граничного напруження зсуву орієнтовно має становити не більше 10, а сумішей класу SF 2 – не більше 8.

Тайванськими вченими [11] запропонована спрощена методика проектування складу СУБ, основою якої є умова досягнення максимального коефіцієнта упаковки крупного і дрібного заповнювача – (packing factor PF). Більш високе значення PF обумовлює більш високий вміст крупного та дрібного заповнювачів, зменшуючи кількість в'язучої речовини. Відповідно, легкоукладальність суміші, її здатність до самоущільнення, а також міцність бетону при стиску будуть зменшуватися. З іншого боку, низьке значення PF обумовлює підвищену усадку бетону. Підвищений вміст в'язкої пасті також впливає на довговічність СУБ і істотно збільшує його собівартість. У зв'язку з цим при проектуванні складу суміші важливо вибрати таке оптимальне значення PF, яке б забезпечувало як вимоги до властивостей СУБ, так і економічні чинники.

На підставі даних, викладених в [12], в табл. 4.3 наведено склади самоущільнюваних бетонів, що застосовуються в різних країнах світу.

В Японії близько 50% нових залізобетонних конструкцій виготовляється з СУБ, в Європі на їх частку припадає 7...10% обсягу виробленого бетону.

Таблиця 4.3

Усереднені склади самоущільнюваних бетонів

Компоненти бетонної суміші	Усереднена витрата на 1 м ³ бетонної суміші в різних країнах			
	Японія	США	Країни ЄС	Індія
Вода, л	175	180	190	163
Портландцемент, кг	530	357	280	330
Мінеральна добавка, кг	70 (низько-кальцієва зола)	119 (доменний граншлак)	245 (мелений вапняк)	150 (високо-кальцієва зола)
Дрібний заповнювач, кг	751	936	865	309
Крупний заповнювач, кг	789	684	750	455
Добавка суперпластифікатора, л	9	2,5	4,2	0,92

Відзначено позитивний досвід застосування самоущільнюваних бетонів в дорожньому будівництві, які забезпечують поліпшення якості дорожнього полотна, підвищення швидкості будівництва, зниження енергоспоживання і трудомісткості процесу [13].

У той же час, залишаються не в повному обсязі вирішеними проблеми, пов'язані з деформаційними характеристиками самоущільнюваних бетонів – підвищеною усадкою і повзучістю, зниженим модулем пружності. Значний вплив на властивості сумішей і бетонів може створювати проблема сумісності застосовуваних в складі СУБ модифікаторів між собою і з портландцементом. Крім того, вартість основних добавок-суперпластифікаторів на основі полікарбоксилатних ефірів, а також мікрокремнезему, залишається досить високою. Це обумовлює необхідність пошуку рішень по розробці ефективних дисперсних наповнювачів поліфункціональних модифікаторів, які забезпечують нормовані показники якості і задовільні економічні показники.

4.2. Властивості цементно-золяного тіста і само ущільнювальних бетонних сумішей з добавками полікарбоксилатних суперпластифікаторів

У досліджах застосовували портландцемент Здолбунівського «ВАТ Волинь-цемент» ПЦ 500 І, золу-виносу Ладиженської ТЕС, кварцовий пісок (0,16...2 мм) і гранітний щебінь крупністю 2-5 мм. В бетонні суміші вводили добавку суперпластифікатора (СП) полікарбоксилатного типу Melflux 2651f.

Властивості самоущільнюваних бетонних сумішей.

Умови планування експериментів при моделюванні властивостей самоущільнюваних цементно-золяних бетонних сумішей наведені в табл. 4.4. Використовувався план типу N_{a5} [14].

Таблиця 4.4

Умови планування експериментів при дослідженнях цементно-золяних бетонних сумішей

Фактор, вид		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
натуральний	кодований	-1	0	+1	
Водоцементне відношення, В/Ц	X_1	0,3	0,4	0,5	0,05
Витрата води, кг/м ³	X_2	170	180	190	10
Частка піску в об'ємі піску та щебеню, r_n	X_3	0,34	0,41	0,48	0,07
Витрата золи D_3 , кг/м ³	X_4	50	150	250	100
Питома поверхня золи S_3 , м ² /кг	X_5	2900	3900	4900	1000

В результаті статистичної обробки експериментальних даних отримано комплекс наведених нижче поліноміальних моделей, що характеризують діаметр розпливу стандартного

конуса, см (Y_1), витрату добавки суперпластифікатора Melflux 2651f (СП), кг/м³ необхідної для отримання високорохомої самоущільнюваної суміші класів SF1 та SF2 (Y_2), а також параметрів, що визначають однорідність і стійкість бетонних сумішей до розшарування: водовідділення, г/л (Y_3), розчиновідділення, % (Y_4) і tg η (Y_5). Крім цього отримана поліноміальна модель об'єму залученого повітря, % (Y_6).

$$Y_1 = 56,05 + 3,39X_1 + 1,39X_2 - 2,84X_3 - 0,5X_4 + 2,78X_5 - 3,07X_1^2 - 3,08X_2^2 + 1,9X_3^2 - 1,07X_4^2 + 0,43X_5^2 + 2,25X_1X_4 + 1,13X_2X_5 + 1,12X_3X_4 - 2,25X_3X_5; \quad (4.1)$$

$$Y_2 = 4,55 - 0,07X_1 - 0,94X_2 - 1,06X_3 + 0,37X_4 + 0,7X_5^2 + 0,25X_3^2 + 0,14X_4^2 - 0,23X_5^2 - 0,24X_1X_2 - 0,25X_1X_4 - 0,32X_1X_5 - 0,17X_3X_5; \quad (4.2)$$

$$Y_3 = 0,37 - 0,35X_1 + 0,51X_2 + 0,75X_3 - 0,56X_4 - 0,45X_5 - 0,15X_1^2 + 0,57X_3^2 - 0,15X_4^2 + 0,23X_5^2 - 0,09X_1X_2 - 0,09X_1X_3 - 0,22X_1X_5 + 0,41X_2X_3 - 0,33X_2X_4 - 0,28X_2X_5 - 0,32X_3X_4 - 0,32X_3X_5 + 0,2X_4X_5; \quad (4.3)$$

$$Y_4 = 5,65 + 0,94X_1 - 2,48X_3 - 0,63X_4 + 1,28X_5 - 0,43X_1^2 - 0,43X_2^2 + 1,37X_3^2 - 1,23X_4^2 - 1,56X_5^2 - 0,48X_1X_2 + 0,46X_1X_4 + 0,7X_1X_5 + 0,56X_2X_3 - 0,56X_2X_4 + 0,81X_3X_4 - 0,53X_3X_5; \quad (4.4)$$

$$Y_5 = 0,23 - 0,08X_1 - 0,04X_2 + 0,06X_3 - 0,07X_5 + 0,12X_1^2 + 0,05X_2^2 - 0,05X_3^2 + 0,02X_4^2 + 0,01X_5^2 - 0,07X_1X_4 - 0,02X_3X_4; \quad (4.5)$$

$$Y_6 = 0,86 - 0,24X_1 - X_2 + 1,03X_3 - 0,6X_4 + 1,4X_5 - 0,2X_1^2 + 0,91X_2^2 + 0,79X_4^2 + 0,05X_5^2 + 0,53X_1X_3 - 0,54X_1X_5 - 0,65X_2X_5 - 0,34X_3X_4 + 0,41X_3X_5 - 0,59X_4X_5. \quad (4.6)$$

Відомо, що гранулометричний склад золи-виносу, який дозволяє заповнити в бетонних сумішах нестачу зерен, що мають проміжну крупність між цементом і піском, а також гладка куляста поверхня частинок золи зумовлюють підвищення легкоукладальності бетонних сумішей [15]. Отримані результати дозволяють підтвердити це положення і для самоущільнюваних золівмісних бетонних сумішей. Причому, збільшення водовмісту при незмінних інших факторах призводить до підвищення оптимальної витрати золи.

Поряд з тим, як впливає з аналізу моделей (рис.4.1), вплив витрати золи на легкоукладальність не може розглядатися без урахування її дисперсності. Аналіз моделей (4.2 і 4.3) показує, що крім витрат золи (D_3) на вплив питомої поверхні золи позначається V/Π і частка піску в об'ємі піску та щебеню бетонних сумішей.

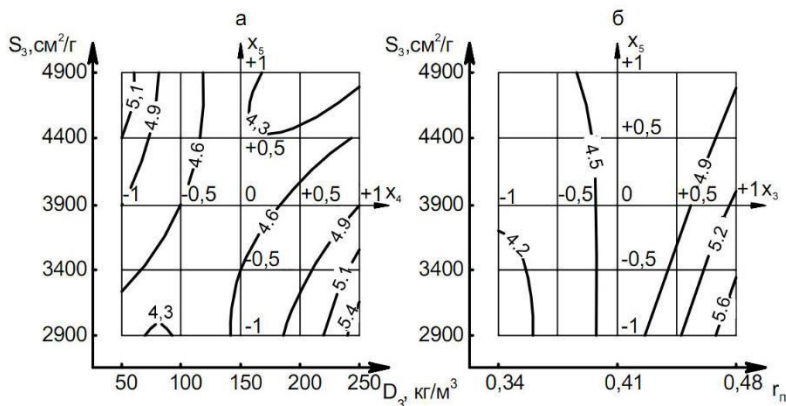


Рис. 4.1. Зміна витрати СП «Melflux 2651f» ($\text{кг}/\text{м}^3$) в самоущільнюваних золівмісних бетонних сумішах:
а – від S_3 і D_3 при $V/\Pi = 0,4$; $V = 180 \text{ кг}/\text{м}^3$; $r_{\Pi} = 0,41$;
б – від S_3 і r_{Π} при $V/\Pi = 0,4$; $V = 180 \text{ кг}/\text{м}^3$; $D_3 = 150 \text{ кг}/\text{м}^3$

Збільшення питомої поверхні золи-виносу при її оптимальних витратах і високих значеннях В/Ц сприяє підвищенню легкоукладальності. Зі зменшенням В/Ц позитивний ефект подрібнення золи згасає.

Позитивний ефект підвищення дисперсності золи на легкоукладальність краще проявляється з підвищенням частки піску в суміші заповнювачів.

Цей факт обумовлений зміною гранулометричного складу золи при її помелі. При помелі золи в першу чергу різко скорочується вміст крупних частинок, що при зниженій частці піску в суміші заповнювачів несприятливо позначається на загальній гранулометрії заповнювачів суміші [16;17], підвищена частка піску, навпаки, сприяє створенню найбільш сприятливої для досягнення максимальної легкоукладальності безперервної гранулометрії. Для самоущільнюваних бетонних сумішей важливими властивостями, що характеризують їх якість, є водовідділення і розшаровуваність.

Аналіз математичної моделі (4.3) показує, що ефективність добавки золи-виносу на водовідділення зростає зі збільшенням її кількості і зменшенням В/Ц. При цьому останнє є головним фактором, що визначає водовідділення. Так, при витраті золи 90 кг і В/Ц=0,3 величина водовідділення становить 0,25 г/л, а зі збільшенням В/Ц до 0,5 водовідділення зростає до 1,45 г/л (рис.4.2).

При В/Ц=0,5 збільшення D_3 від 50 до 150 кг/м³ призводить до зменшення водовідділення від 1,85 г/л до 1,05 г/л. Подальше збільшення D_3 до 250 кг/м³ дозволяє зменшити величину водовідділення до 0,45 г/л.

Позитивний вплив на величину водовідділення самоущільнюваних золовмісних бетонів має також і підвищення її дисперсності (рис. 4.2). Наприклад, при витраті золи 250 кг з питомою поверхнею 2900 см²/г величина водовідділення становить 0,45 г/л, а при збільшенні питомої поверхні до 3900см²/г вона знижується до 0,15 г/л.

Чутливість водовідділення до витрати золи в міру збільшення її питомої поверхні обумовлює можливість при підвищеному В/Ц використовувати золу при раціональному

дозуванні 150...200 кг/м³ в якості водоутримуючої добавки в самоущільнюваних бетонних сумішах після її додаткового подрібнення.

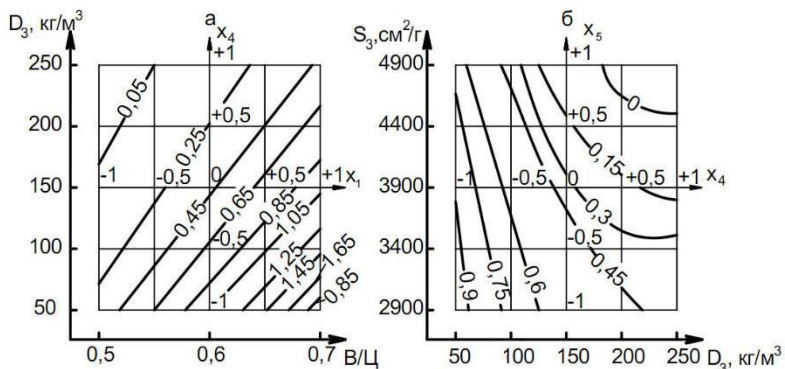


Рис. 4.2. Ізолінії водовідділення (г/л)т
самоущільнюваних золівмісних сумішей:
а – В = 180 кг/м³; $\Gamma_{П}$ = 0,41; S₃ = 4900 см²/г;
б – В/Ц = 0,4; В = 180 кг/м³; $\Gamma_{П}$ = 0,41

З аналізу моделі (4.3) можна також зробити висновок, що на величину водовідділення позитивний вплив від збільшення витрати золи позначається більшою мірою при одночасному збільшенні частки піску в суміші заповнювачів.

Особливістю самоущільнюваних сумішей є можливість внутрішнього і зовнішнього розшарування. Перше обумовлено дією сили тяжіння і зменшується в міру збільшення в'язкості розчинової частини і зменшення крупності зерен заповнювача [18; 19]. Друге виникає в результаті недостатнього зчеплення щебеню і розчинової складової, що може бути обумовлено надмірно високою в'язкістю останньої або підвищеним вмістом щебеню.

На підставі аналізу математичних моделей (4.4) і (4.5) можна зробити висновок, що добавка золи-виносу чинить позитивний вплив на зниження величини розшаровуваності самоущільнюваної золівмісної бетонної суміші. При цьому слід зазначити екстремальний характер цього впливу (рис. 4.3), який

можна пояснити тим, що оптимальній витраті золи відповідає деяка найкраща гранулометрія суміші [19].

Оптимальне значення витрати золи для забезпечення мінімального розчиновідділення перевищує аналогічну величину для досягнення максимального значення $\text{tg } \varphi$ (рис.4.3) – параметра, що характеризує стійкість суміші до розшарування (10): $\text{tg } \varphi = (30 - \text{OK}) / 0,5 D_p$, де ОК – осадка конуса; D_p – діаметр розпливу конуса.

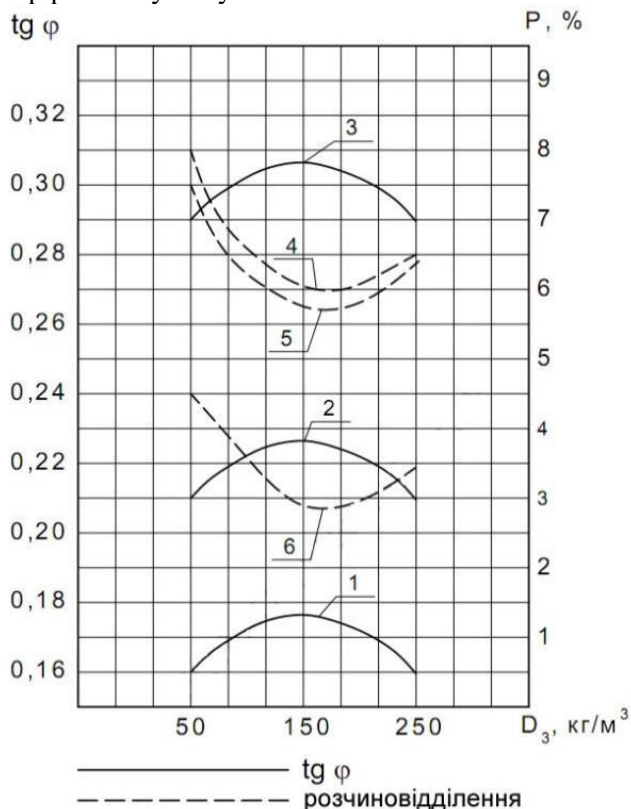


Рис. 4.3. Вплив витрати і дисперсності золи на розчиновідділення (Р) самоущільнюваних золомісних бетонних сумішей: (В/Ц=0,4; В=180 кг/м³; $\gamma_{пл}$ =0,41 і S_3 : 1, 4 – 4900; 2, 5 – 3900; 3, 6 – 2900 см²/г)

Якщо самоущільнювана суміш піддається короточасній вібрації, то для забезпечення нерозшаровуваності витрата золи повинна бути збільшена на 20...30 кг/м³. При скороченні витрати золи нерозшаровувані бетонні суміші можна отримати шляхом збільшення частки піску (рис.4.3).

Збільшення дисперсності золи (шляхом її домолу) призводить до значного підвищення в'язкості цементно-золного тіста з добавкою СП, що зумовлює зростання в'язкості розчинової складової бетону. Надмірно високою в'язкістю розчинової складової обумовлене підвищення розшаровуваності самоущільнюваного золівмісного бетону при збільшенні дисперсності золи. Однак, слід зауважити, що при підборі оптимальних складів такого бетону величина розшаровуваності не виходить за межі допустимої ($\text{tg } \varphi \geq 0,2$ і розчиновідділення 5%).

Як видно з аналізу математичних моделей (4.3), (4.4) і (4.5) оптимальні значення витрати золи і її дисперсності різні для параметрів водовідділення і розшарування самоущільнюваного золівмісного бетону. Так, наприклад, підвищення вмісту золи в бетонній суміші від 150 до 250 кг/м³ при В/Ц=0,4 зменшує величину $\text{tg } \varphi$ (рис.4.3), в той же час роблячи позитивний вплив на величину водовідділення (рис.4.2). Тому вибір оптимальних витрат золи і її дисперсності необхідно виконувати в деякій компромісній зоні таким чином, щоб він дозволяв отримувати бетонні суміші, що задовольняють всім заданим вимогам.

Повітровтягування в самоущільнюваних бетонних сумішах є одним з основних факторів, що визначають міцність, однорідність і довговічність бетону. Відомо, що кожен відсоток залученого повітря обумовлює зниження міцності бетону на 5...10%. Залучення повітря відбувається в процесі перемішування, вивантаження і укладання бетонної суміші і залежить від складу бетонної суміші, характеристик матеріалів для її приготування, дозування добавки пластифікатора. Введення до складу самоущільнюваних бетонних сумішей добавок суперпластифікаторів дозволяє збільшити повітровтягування до 3% [20]. Однак, такі суміші швидко

втрачають повітря, що зумовлено їх низькою в'язкістю.

Використання золи-виносу, що піддається додатковому помелу, підвищує в'язкість цементних систем [21], що в свою чергу має сприяти утримуванню в самоущільнюваних сумішах з СП залученого повітря. Аналіз математичної моделі (4.6) дозволяє підтвердити теоретичні передумови.

4.3. Властивості самоущільнювальних цементно-зольних бетонів

Міцність. Для вивчення залежностей, що визначають міцнісні властивості самоущільнюваних цементно-зольних бетонів, проведена серія експериментів у відповідності з умовами планування табл. 4.4. В результаті реалізації дослідів, виконаних за планом На₅, отримані експериментально-статистичні моделі міцності бетону (Y_9), та коефіцієнту ефективності використання цементу (Y_{10}) (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

Експериментально-статистичні моделі міцності бетону та коефіцієнту ефективності використання цементу

Показник	Модель
Міцність при стиску в 28 діб нормального твердіння (f_{cm}), МПа	$y_7 = 59,7 - 10,47X_1 - 5,69X_3 + 5,77X_4 - 4,97X_5 + 4,08X_1^2 + 8,43X_2^2 + 5,56X_3^3 - 14,22X_4^2 - 10,79X_5^2 - 3,98X_1X_3 + 2,93X_2X_5 - 1,44X_3X_5 \quad (4.7)$
Коефіцієнт ефективності використання цементу $K_e = f_{cm}/Ц$	$y_8 = 0,133 - 0,005X_2 + 0,013X_4 - 0,011X_5 + 0,019X_2^2 + 0,011X_3^2 - 0,031X_4^2 - 0,024X_5^2 - 0,003X_1^2 - 0,008X_1X_2 - 0,004X_1X_5 + 0,007X_2X_5 - 0,003X_3X_5 \quad (4.8)$

Для аналізу моделей міцності була побудована діаграма ізольної міцності (рис. 4.4). Відповідно до цієї діаграми інтервал можливих значень витрати золи при збільшенні як міцності бетону, так і водоцементного відношення при незмінній міцності звужується. Для досягнення однакової рухомості

бетонної суміші при зміні витрати золи потрібно коригувати витрату суперпластифікатора.

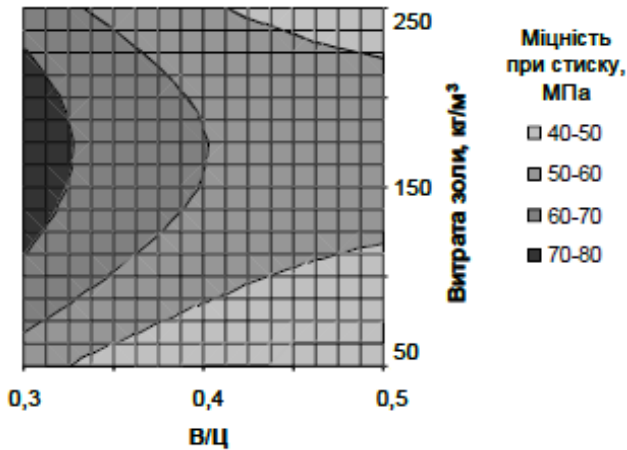


Рис.4.4. Діаграма міцності самоущільнюваних золовмісних бетонів при $V = 180 \text{ кг/м}^3$, $\gamma_{\text{ц}} = 0,41$

Аналіз діаграми (рис. 4.4) дозволяє стверджувати про можливість вибору оптимальних значень витрати золи та її дисперсності. Якщо за оптимальну приймати мінімально можливу витрату золи, то зі збільшенням В/Ц вона зростає, що відповідає даним [22] для малорухомих золовмісних бетонів. Для практичних цілей, проте, оптимальну витрату золи можна призначати однаковою у всьому діапазоні міцності бетону. Цю витрату можна знайти аналітично з моделі (4.7), визначивши часткову похідну по X_4 : dy_7/dx_4 . Для прийнятих умов $X_{4\text{опт}}=0,2$, тобто $D_{3\text{ опт.}}=170 \text{ кг/м}^3$.

У ряді робіт відзначається неухильне підвищення міцності бетону з підвищенням дисперсності золи [23;24]. Поряд з тим, в деяких дослідженнях при постійному водоцементному відношенні підвищення дисперсності золи не привело до збільшення міцності. Очевидно, що характер впливу дисперсності золи на міцність бетонів та розчинів залежить від сукупності факторів: вихідної рухомості, водов'язучого

відношення, пустотності заповнювачів, виду застосовуваної золи, умов твердіння бетону та ін.

З одного боку, збільшення дисперсності золи (шляхом її помелу) повинно приводити до збільшення її хімічної активності, що чинить позитивний вплив на зростання міцності бетону. З іншого боку, збільшення дисперсності золи викликає збільшення вмісту повітря в бетонній суміші і в'язкості розчинової складової [21]. Остання при досягненні значень вище допустимих призводить до зовнішнього розшарування [33]. Слід врахувати, що на міцність бетону впливає гранулометричний склад вихідних компонентів. Надмірне збільшення вмісту дрібних фракцій золи може привести до розшарування самоущільнюваного бетону [25].

Аналіз моделі міцності (4.8) показує, що при постійному В/Ц і витраті золи вплив її дисперсності на міцність самоущільнюваного бетону носить екстремальний характер (рис.4.5). На відміну від оптимального значення витрати золи її оптимальна дисперсність залежить від витрати води і частки піску в суміші заповнювачів.

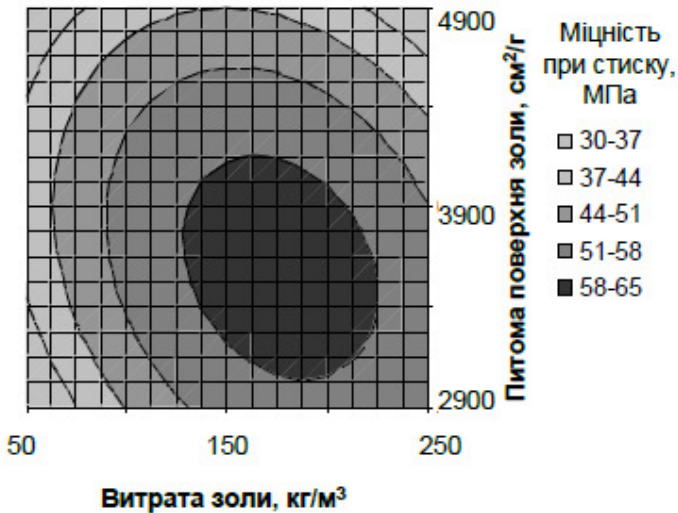


Рис.4.5. Діаграма міцності самоущільнюваних золовмісних бетонів при В/Ц = 0,4, В = 180 кг/м³, $r_{II} = 0,41$

Оптимальну дисперсність золи, аналогічно оптимальній витраті золи, можна призначити постійною для широкого діапазону міцності самоущільнюваного бетону. Інтервал значень $S_3 \text{ опт.}: 350 \dots 400 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Витрата цементу в самоущільнюваних золовмісних бетонах при оптимальних значеннях витрати золи та її дисперсності значно нижча, ніж в звичайних пластифікованих бетонах. Наприклад, для досягнення СУБ з добавкою СП без золи міцності у віці 28 діб $f_{cm}=56 \text{ МПа}$ при $V=170 \text{ кг/м}^3$; $V/\Omega=0,3$ і $r_{II}=0,43$, витрата цементу склала 565 кг. Цю ж міцність самоущільнюваний золовмісний бетон досяг при витраті цементу 430 кг і витраті золи 150 кг/м^3 з питомою поверхнею $290 \text{ м}^2/\text{кг}$. Отже, економія цементу склала 135 кг на 1 м^3 самоущільнюваного бетону.

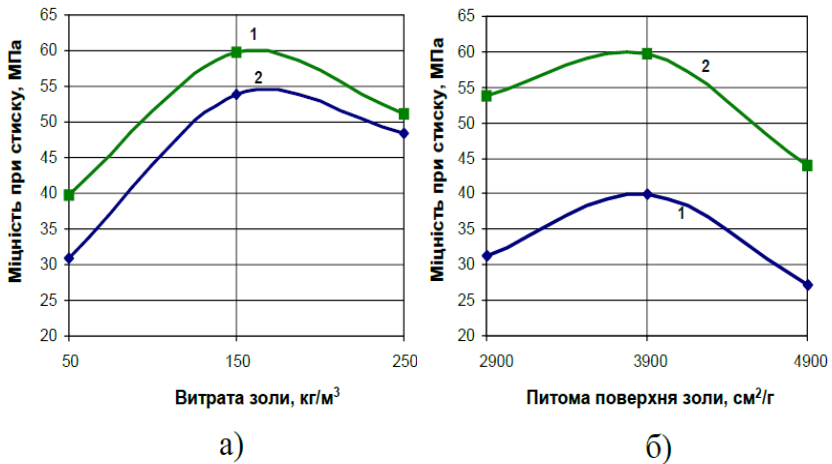


Рис.4.6. Залежності міцності при стиску самоущільнюваних золовмісних бетонів від:
 а – витрати золи при: 1 – $S_3 = 390 \text{ м}^2/\text{кг}$; 2 – $S_3 = 290 \text{ м}^2/\text{кг}$
 б – питомої поверхні золи при: 1 – $D_3 = 50 \text{ кг/м}^3$;
 2 – $D_3 = 150 \text{ кг/м}^3$; $V/\Omega = 0,35$; $V = 180 \text{ кг/м}^3$, $r_{II} = 0,41$

Отримані експериментальні і розрахункові дані свідчать про можливість за рахунок введення оптимальної кількості золи-виносу в склади самоущільнюваних бетонів скоротити витрату цементу на 20...23% при одночасному забезпеченні заданої міцності. Помел золи до оптимальної питомої поверхні дозволяє досягти додаткової економії цементу в кількості 8...10%.

Для оптимізації складів золовмісних самоущільнюваних бетонів запропонована методика [26], в основу якої покладено критерій, що характеризується коефіцієнтом ефективності (K_e) використання цементу (питома міцність на одиницю витрати цементу).

Аналіз математичної моделі (4.8) і побудованих графічних залежностей (рис. 4.7), які є графічним виразом математичної моделі в залежності від змінних D_3 і S_3 , дозволяє зробити висновок, що вплив як витрати, так і дисперсності золи на цей критерій носить екстремальний характер.

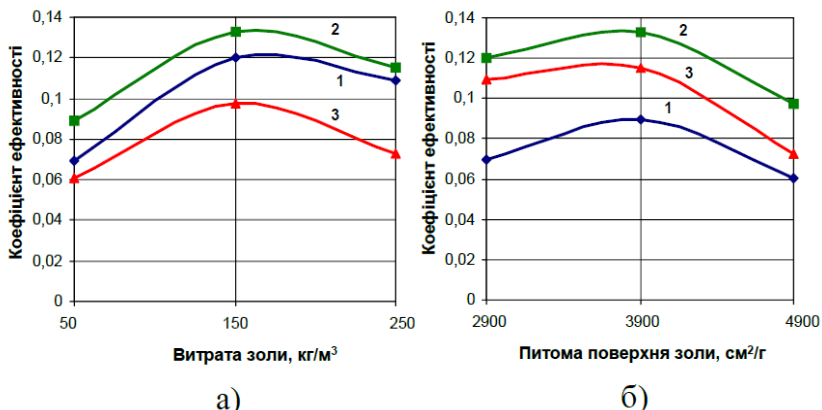


Рис.4.7. Залежності коефіцієнта ефективності використання цементу самоущільнюваних золовмісних бетонів від:

а – витрати золи при: 1 – $S_3=290 \text{ м}^2/\text{кг}$; 2 – $S_3=390 \text{ м}^2/\text{кг}$;

3 – $S_3=490 \text{ м}^2/\text{кг}$;

б – питомої поверхні золи при: 1 – $D_3=50 \text{ кг}/\text{м}^3$;

2 – $D_3=150 \text{ кг}/\text{м}^3$; 3 – $D_3=250 \text{ кг}/\text{м}^3$; $B/\Pi=0,35$; $B=180 \text{ кг}/\text{м}^3$;

$\Gamma_{\Pi}=0,41$

З аналітичного розрахунку математичних моделей випливає, що із збільшенням В/Ц, необхідна частка золи в сумарному об'ємі золи і піску зростає. При цьому приріст міцності незначний, що визначає можливість вибору постійної витрати золи для бетонів визначеного віку.

Зростання міцності в часі узгоджується з особливостями структуроутворення самоущільнюваних золівмісних бетонів. Завдяки здатності золи з часом зв'язувати вільне вапно, що утворюється при твердінні портландцементу, і приводити до утворення додаткових центрів кристалізації, спостерігається порівняно інтенсивне зростання міцності самоущільнюваних бетонів.

Водонепроникність. Водонепроникність бетону у значній мірі залежить від особливостей його пористої структури. Якщо на міцність бетону основний вплив чинить загальна пористість, то водонепроникність є функцією відкритої наскрізної пористості. У ряді досліджень [27; 28] зазначено, що основними шляхами проникнення води в бетон є пори седиментаційного походження, утворення яких є найбільш характерне для литих та самоущільнюваних бетонів [25]. Седиментація залежить головним чином від в'язкості цементного тіста, а основною седиментаційною характеристикою бетонної суміші слугує її водовідділення.

Як було показано раніше, добавка золи-виносу має суттєвий вплив на в'язкість пластифікованого цементного тіста і водовідділення самоущільнюваної бетонної суміші. За рахунок введення золи-виносу в самоущільнювану суміш зменшується кількість мікропор і відбувається кольматація відкритих пор.

Побудована на основі експериментальних даних (умови планування наведені в табл. 4.4) математична модель водонепроникності самоущільнюваного золівмісного бетону (Y_9 , МПа) підтверджує теоретичні передумови.

$$\begin{aligned}
 Y_9 = & 1,04 - 0,16X_1 - 0,09X_3 + 0,09X_4 - \\
 & - 0,08X_5 + 0,06X_1^2 + 0,13X_2^2 + \\
 & + 0,09X_3^2 - 0,22X_4^2 - 0,17X_5^2 - \\
 & - 0,06X_1X_3 - 0,07X_1X_4 + \\
 & + 0,05X_2X_5 - 0,02X_3X_5
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

Основним фактором, що визначає величину водонепроникності самоущільнюваного золовмісного бетону, як і для традиційних бетонів, є водо-цементне відношення. Різке збільшення водонепроникності самоущільнюваного золовмісного бетону при В/Ц менше 0,4...0,5 (рис. 4.8) може бути пояснено зменшенням внутрішнього водовідділення в бетонних сумішах. Підвищення водонепроникності самоущільнюваного бетону пов'язано також з вибором оптимальної витрати золи (рис. 4.8, 4.9).

Водонепроникність самоущільнюваного золовмісного бетону досліджених складів у віці 28 діб за рахунок вибору оптимальних значень та значень технологічних факторів може досягати значення 1,3 МПа.

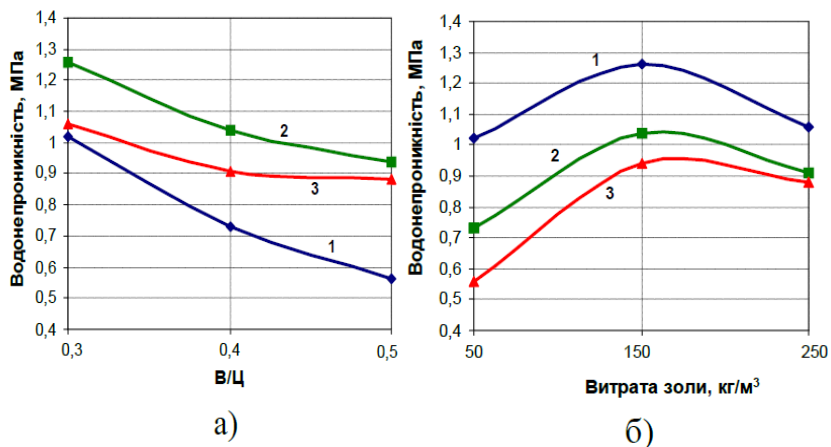


Рис.4.8. Залежності водонепроникності самоущільнюваних золовмісних бетонів від:
 а – В/Ц при: 1 – $D_3=50$ кг/м³; 2 – $D_3=150$ кг/м³; 3 – $D_3=250$ кг/м³;
 б – витрати золи при: 1 – В/Ц=0,3; 2 – В/Ц=0,4; 3 – В/Ц=0,5;
 $V=180$ кг / м³; $\rho_{II}=0,41$; $S_3=390$ м²/кг.

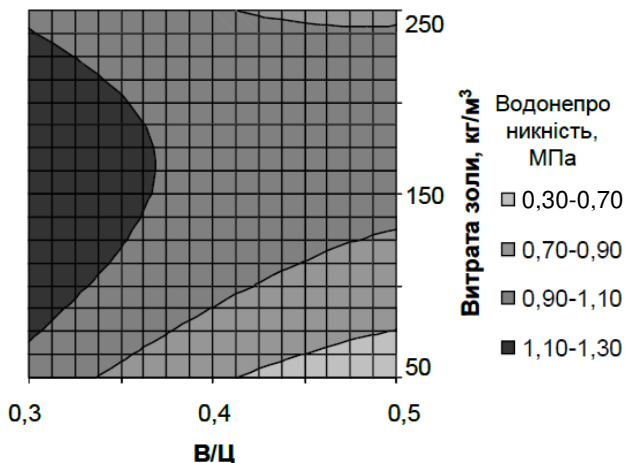


Рис.4.9. Діаграма водонепроникності самоущільнюваних золовмісних бетонів при $V = 180 \text{ кг/м}^3$, $\gamma_{II} = 0,41$, $S_3 = 390 \text{ м}^2/\text{кг}$

Зі збільшенням віку бетону водонепроникність підвищується (рис. 4.10) в результаті незворотної зміни структури порового простору і збільшення об'єму твердої фази в цементному камені.

За даними В.В. Стольнікова [27] при достатньому вологісному режимі твердіння підвищення водонепроникності бетону в пізні терміни твердіння є значно більшим, ніж відносний приріст міцності при стиску. При цьому найбільше збільшення водонепроникності відзначено при інших рівних умовах для бетонів з високими значеннями В/Ц і менше для бетонів з низькими значеннями В/Ц.

З метою визначення впливу ступеня подрібнення золи на водонепроникність був визначений характер пористості зразків самоущільнюваних бетонів з добавкою золи-виносу різної дисперсності, отриманої шляхом домелу.

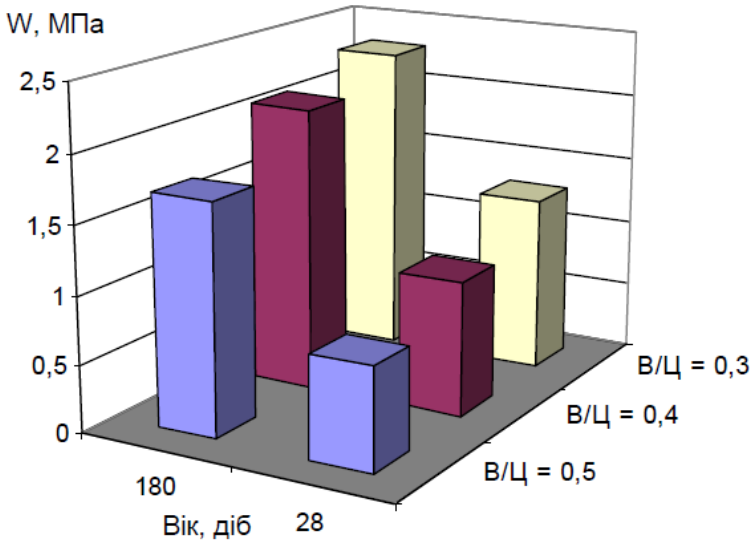


Рис.4.10. Зміна водонепроникності (W) самоущільнюваних золівмісних бетонів в часі

Параметри порової структури зразків самоущільнюваного бетону представлені в табл.4.6.

Таблиця 4.6

Параметри порової структури бетонів

№ з/п	S_z , м ² /кг	Відкрита капілярна пористість	Еквівалентний гідравлічний радіус, см	Питома поверхня капілярів, м ² /см ³	Коефіцієнт водонепроникності, см ⁴ /м·с
1	250	0,137	$2,67 \cdot 10^{-6}$	5,14	$1,57 \cdot 10^{-5}$
2	290	0,132	$2,23 \cdot 10^{-6}$	5,9	$1,05 \cdot 10^{-5}$
3	390	0,134	$1,05 \cdot 10^{-6}$	12,7	$0,24 \cdot 10^{-5}$
4	490	0,123	$1,15 \cdot 10^{-6}$	10,67	$0,26 \cdot 10^{-5}$

Примітка. Витрата цементу – 450 кг/м³; витрата води для всіх складів – 180 кг/м³, СП – 1,0% від маси цементу.

Введення немеленої золи незначно зменшує кількість відкритих капілярних пор в самоущільнюваному бетоні. Зі збільшенням дисперсності золи до $S_3=390 \text{ м}^2/\text{кг}$ загальна кількість капілярних пор також практично не змінюється. Однак введення золи, особливо меленої, призводить до значного зменшення еквівалентного радіуса пор і підвищення значення питомої поверхні пор, що зумовлює зниження проникності бетону. Збільшення дисперсності золи до $S_3=490 \text{ м}^2/\text{кг}$, не дивлячись на зменшення загальної кількості відкритих капілярних пор, не призводить до подальшого зменшення гідравлічного радіуса і підвищенню питомої поверхні відкритих капілярних пор, чим і пояснюється відсутність додаткового підвищення значення водонепроникності бетону в порівнянні з бетоном, що містить золу з $S_3=390 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Таким чином, для підвищення водонепроникності самоущільнюваного золомісного бетону з добавкою полікарбоксилатного СП є доцільним і достатнім домел золи до $S_3=390...400 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Морозостійкість. Морозостійкість бетону в значній мірі визначається характером його порової структури. Капілярні пори є основним дефектом будови щільно укладеного бетону, що знижує його морозостійкість [29, 30]. За даними Г.І. Горчакова [29] морозостійким вважається бетон з вмістом капілярних пор не більше 5...7%. Крім того, істотно впливають на морозостійкість розміри пор – негативно впливають пори з розміром понад 10^{-5} см.

Отримані нами експериментальні результати підтверджують вирішальне значення на морозостійкість СУБ як і інших видів бетону відкритої капілярної пористості і еквівалентного радіуса пор. Морозостійкість бетонів, основні параметри складів і структури яких наведені в табл.3.6 вказана нижче:

Склад	1	2	3	4
Морозостійкість, цикли	360	430	470	480

Введення подрібненої до $S_3=390$ м²/кг золи ще більшою мірою сприяє зменшенню розмірів відкритих капілярних пор і, як наслідок, підвищенню морозостійкості самоущільнюваного бетону з полікарбоксилатним СП. Подрібнення золи до $S_3=490$ м²/кг, не дивлячись на скорочення загальної кількості відкритих капілярних пор (табл. 4.6), не призводить до подальшого зменшення їх розмірів і незначно збільшує морозостійкість самоущільнюваного бетону.

Для підвищення морозостійкості самоущільнюваного золівмісного бетону є доцільним і достатнім домел золи до $S_3=3900\dots4000$ см²/г.

Експериментально-статистична модель морозостійкості самоущільнюваного золівмісного бетону в циклах отримана відповідно до умов планування табл.4.4:

$$\begin{aligned}
 Y_{10} = & 462 - 160X_1 - 84X_2 + 120X_4 - 65X_5 + 42X_1^2 + \\
 & + 43X_2^2 - 26X_3^2 - 68X_4^2 - 89X_5^2 - 35X_1X_2 - 23X_1X_4 + \\
 & + 8X_2X_5 - 10X_3X_5
 \end{aligned} \quad (4.10)$$

Аналіз моделі (4.10) показує, що морозостійкість самоущільнюваного бетону в значній мірі залежить від В/Ц і водовмісту бетонної суміші (рис. 4.11). Збільшення значень як першого, так і другого факторів в результаті підвищення капілярного насичення бетону призводить до зниження морозостійкості бетону.

Морозостійкість самоущільнюваного золівмісного бетону також істотно залежить від вмісту золи. При прийнятих умовах планування експерименту вибір значення вмісту золи слід здійснювати з урахуванням усіх досліджуваних технологічних факторів.

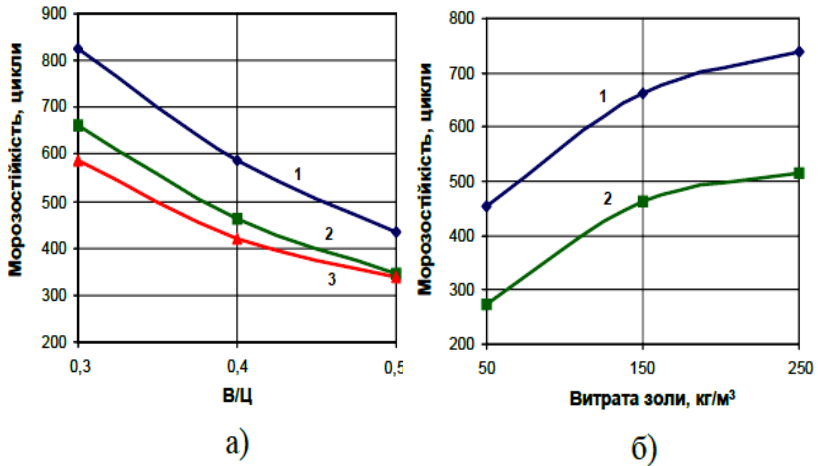


Рис. 4.11. Залежності морозостійкості самоущільнюваних золовмісних бетонів від:
 а – В/Ц при: 1 – $D_3=50$ кг/м³; 2 – $D_3=150$ кг/м³; 3 – $D_3=250$ кг/м³;
 б – витрати золи при: 1 – В/Ц=0,3; 2 – В/Ц=0,4;
 $V=180$ кг/м³, $\Gamma_{II}=0,41$; $S_3=390$ м²/кг.

У загальному випадку, як впливає з моделі (4.10), для підвищення морозостійкості самоущільнюваного бетону вміст золи за певних умов може бути збільшений (рис. 4.11). Відповідно зменшується об'єм пор в бетоні та їх розміри. Це положення справедливе для бетонів, зола в яких характеризується незначним вмістом вуглецевих частинок, підвищення вмісту вуглецевих частинок негативно позначається на морозостійкості бетонів [31].

ЛІТЕРАТУРА

1. Okamura H. Ozawa K. Mix Design for Self-Compacting Concrete. Concrete Library of JSCE. 1995. No. 25. P. 107–120.
2. Okamura H. Ouchi M. Self-compacting high performance concrete. Concrete International. 1997. Vol. 19, No 7. P. 50–54.
3. A New Admixture for High Performance Concrete / M. Tanaka, S. Matsuo, A. Ohta, M. Veda. Concrete in the Service of Mankind: International Cong. Dundee (Scotland). 1996. P. 291–300.
4. Ohta A., Sugiyama T., Tanaka Y. Fluidizing Mechanism and Applications of Polycarboxylate-Based Superplasticizers. The Fifth CANMET/ACI International Conf., SP-173, 1997:Proc. Rome (Italy). 1997. P. 359–378.
5. Collepardi M. A Very Close Precursor of Self-Compacting Concrete (SCC). ACI Intern. Symp. on Sustainable Development and Concrete Technology. S. Francisco: 16-19 September 2001. P. 23–28.
6. Wallevik O. H. Rheology – a scientific approach to develop Self compacting concrete. In: The 3rd Intern. Symp. on Self-compacting Concrete. RILEM Publications S.A.R.L., Bagnaux, France. 2003. P. 23–31.
7. Ahmed S. A. R. Review article on Self-Compacting Concrete. Civil Engineering Department, Faculty of Engineering Altahadi University, 2003. 52 p.
8. Corinaldesi V., Monosi S., Ruello M. Influence of inorganic pigments' addition on the performance of coloured SCC. Construction and Building Materials. 2012. Vol. 30. P. 289–293.
9. The European Guidelines for Self-Compacting Concrete: Specification, Production and Use. SCC European Project Group, May 2005. 63 pp.
10. Несветаев Г. В. Некоторые вопросы применения добавок для бетонов. Бетон и железобетон. 2011. № 2. С. 78–80.
11. Su N., Hsu K-C., Chai H-W. A simple mix design method fo selfcompacting concrete. Cem. Concr. Res. Vol. 31. 2001. P. 1799–1807.

12. Базанов С. М., Торопова М. В. Самоуплотняющийся бетон эффективный инструмент в решении задач строительства. Ивановская госуд. академия строит-ва и арх-ры. URL: <http://subscribe.ru/archive/home.build.penobeton/200703/13103620.html>. (дата звернения: 20.12.2020).
13. Mbele J.-J. Optimization of Self-Consolidating Concrete for Slip form pavement. A thesis submitted in partial fulfillment for the degree of Master of Science in Civil and Environmental Engineering: Northwestern University. April 2006. 83 p.
14. Дворкин Л. И., Гоц В. И., Дворкин О. Л. Испытания бетонов и растворов. Проектирование их составов. М. : Инфра-Инженерия, 2014. 432 с.
15. Бабачев Г. Н. Зо́лы и шлаки в производстве строительных материалов / пер. с болт. Шаримова Л. К. : Будівельник, 1997. 36 с.
16. McCathy G. I., Solem I. K., Manz O. E., Hassett D. I. Use of a Database of Chemical Mineralogical and Physical Properties of North American Fly Ash to Study the Nature of Fly Ash and its Utilization as a Mineral Admixture in Concrete. Material Research Society : Proc. MRS Symposium. Pittsburg, 1999. V. 178. P. 3–33.
17. Pushkarova K., Domoslawsky W. Features of Processes Hydration and Hardening of Binding Compositions Based on Fluidized fly ash. Proc. of Seventh NCB International Seminar on Cement and Building Materials. New Delhi, India. 2000. P. 125–134.
18. Edward G., Nawy P. Fundamentals of High – Performance Concrete. Willy, 2001. 151 p.
19. S. Lea's. Chemistry of cement and concrete, eq. by Peter C. Hewlett. 1998. 1008 с.
20. Тейлор Х. Химия цемента / пер. с англ. М.: Мир, 1996. 560 с.
21. Дворкин Л. И., Лихтман М. А. Влияние содержания золы и ее дисперсности на вязкость и подвижность цементно-зольного теста. Строительные материалы и конструкции. 1989. № 3. С. 35–36.
22. Зоткин А. Г., Балтаков Р. Ф. Назначение составов бетона с золой. Бетон и железобетон. 1988. № 1. С. 31–33.

23. Кокубу М., Ямада Д. Цементы с добавкой золы. Шестой международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т. 3. С. 83–94.
24. Стольников В. В., Кинд В. В. Гидротехнический бетон с добавкой топливной золы-уноса. Л. : Госэнсргоиздат, 1963. 124 с.
25. Дворкин Л. И., Кизима В. П. Эффективные литые бетоны. Львов: Вища школа, 1986. 144 с.
26. Сергеев А. М. Использование в строительстве отходов энергетической промышленности. К. : Будівельник, 1984. 120 с.
27. Стольников В. В. Исследования по гидротехническому бетону. М. : Госэнсргоиздат, 1962. 330 с.
28. Чеховский К. В. Понижение проницаемости бетона. М.: Энергия, 1968. 192 с.
29. Горчаков Г. И. , Капкин М. М., Скрамтаев Б. Г. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений. М.: Стройиздат, 1965. 196 с.
30. Невилль А. М. Свойства бетона. М.: Стройиздат, 1972. 344 с.
31. Swamy R. Design for durability and strength through the use of fly ash and slag in concrete. Advances in Concrete Science and Technology: Proc. Mario Collepardi Symposium. Rome, Italy. 1997. P. 127–194.

5. МАЛОЦЕМЕНТНІ БЕТОНИ ІЗ ЗОЛОМІКРОКРЕМНЕЗЕМИСТИМ НАПОВНЮВАЧЕМ

5.1. Активність золомікрокремнеземистих наповнювачів

Як один із способів активізації золи-виносу можна розглядати поєднання її з такими високоактивними ультрадисперсними продуктами як мікрокремнезем (МК). Результати перших дослідів щодо визначення спільного впливу МК та золи-виносу на міцність бетону наведені в роботі [1].

Можна припустити, що композиційні золомікрокремнеземисті наповнювачі (ЗМКН) повинні мати з одного боку підвищену пуцоланову активність і поверхневу енергію, а з іншого – помірну водопотребу і забезпечувати довготривале зростання міцності, що особливо важливо для малоцементних бетонів. У цьому полягає суть робочої гіпотези, покладеної в основу дослідження.

Аутогезія. Структуроутворююча роль мінеральних наповнювачів у цементних системах певною мірою пов'язана з величиною поверхневої енергії, яка у свою чергу проявляється за силою зчеплення або аутогезією частинок [2]. Основними факторами, що визначають величину аутогенезії порошоків, є розмір та поверхневий натяг частинок, що впливає з формули:

$$P_c = 2\pi \frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2} (\sigma_{13} - \sigma_{11}), \quad (5.1)$$

де d_1 і d_2 – розмір частинок; σ_{13} – поверхневий натяг твердих частинок на межі з дисперсним середовищем; σ_{11} – те саме на поверхні контакту твердих частинок.

Величина аутогезії мінеральних порошоків залежить від їх дисперсності. Застосували проби мікрокремнезему (МК), золи-виносу (З) і портландцементу (ПЦ) з наступними значеннями питомої поверхні: МК-1 – 21 тис. м²/кг, МК-2 – 17 тис. м²/кг, МК-3 – 13 тис. м²/кг, З-1 – 390 м²/кг, З-2 – 350 м²/кг, З-3 – 310 м²/кг, ПЦ-1 – 420 м²/кг, ПЦ-2 – 350 м²/кг, ПЦ-3 – 305 м²/кг.

Вплив виду та співвідношення досліджених порошкоподібних матеріалів на міцність зчеплення, що визначалась вимірюванням зусилля необхідного для відриву диску з липким від поверхні порошоків мастилом, наведено на рис.5.1 – 5.3. Величина аутогезії зменшується в ряді МК – портландцемент – зола-виносу.

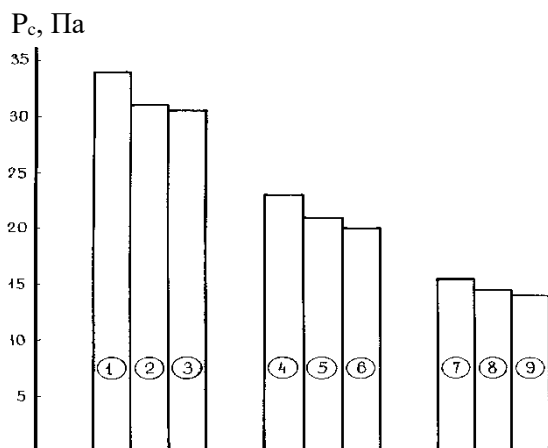


Рис. 5.1. Вплив виду порошкоподібних матеріалів на величину аутогезії (P_c):

- 1 – мікрокремнезем МК-1; 2 – МК-2; 3 – МК-3;
 4 – портландцемент ПЦ – 1; 5 – ПЦ – 2;
 6 – ПЦ – 3; 7 – зола-виносу 3-1; 8 – 3-2; 9 - 3-3

Хоча в цілому розташування порошоків у ряді зменшення аутогезійної характеристики відповідає їх дисперсності, пропорційність між міцністю зчеплення і середнім діаметром зерен відзначалась лише для одного порошку портландцементу. Порівняння величини P_c для різних порошоків вимагає врахування величини їхньої поверхневої енергії.

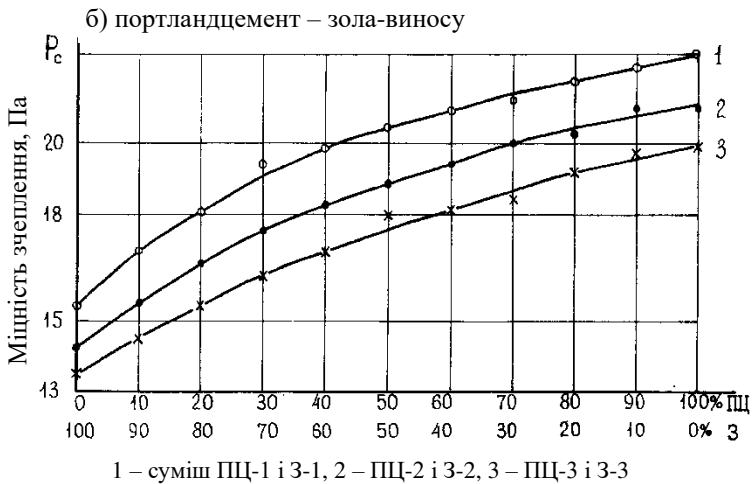
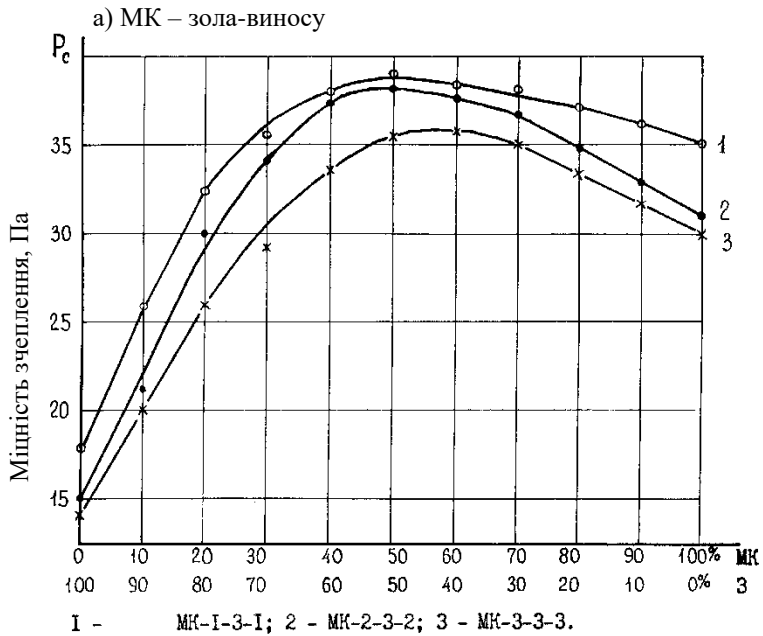


Рис. 5.2. Вплив на аутогезію співвідношень МК – зола і цемент – зола

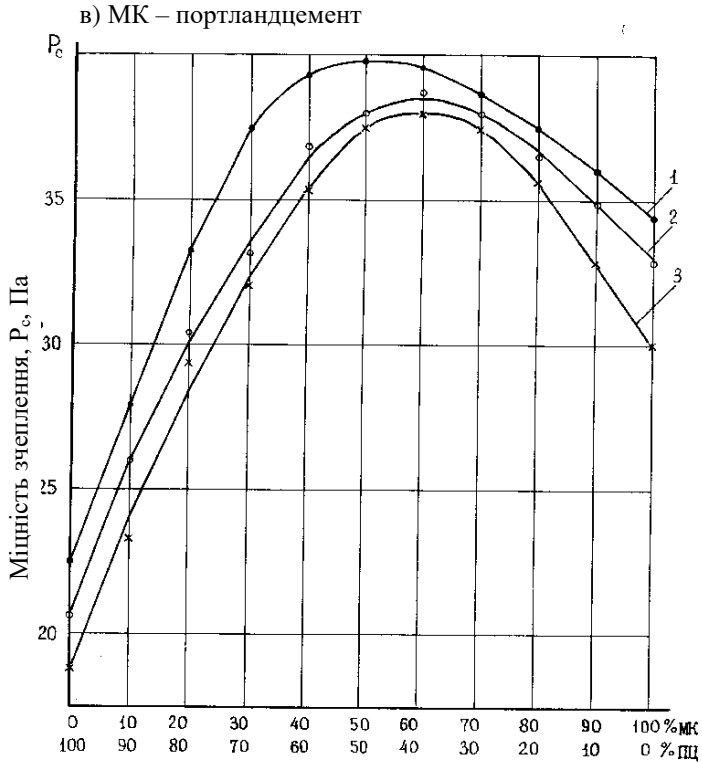


Рис. 5.3. Вплив на аутогезію співвідношення мікрокремнезем : цемент:

1 – МК-1 – ПЦ-1; 2 – МК-2 – ПЦ-2; 3 – МК-3 – ПЦ-3

З мікрокремнеземистих порошоків найбільшою аутогезією володіє МК-1, до складу якого входить карбід кремнію. Для останнього характерне одне з найвищих значень поверхневої енергії (1...2 Дж/м²) [1]. Результати дослідів з вивчення аутогезії двох- та трикомпонентних сумішей порошоків наведено в табл. 5.1. Наряду з експериментальними в табл. 5.1 наведено значення аутогенезії сумішей R_c , розраховані за формулою адитивності:

$$R_c = P_{c1}\varphi_1 + P_{c2}\varphi_2 + \dots + P_{cn}\varphi_n, \quad (5.2)$$

де $P_{c1}, P_{c2}, \dots, P_{cn}$ – міцність зчеплення частинок порошків, що утворюють суміші; $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ – вміст порошків певного виду.

Аналіз отриманих даних дозволяє відзначити, що правило адитивності аутогезії сумішей справедливо, в основному (рис.5.2б), для системи цемент-зола, що має порівняно невеликий перепад за розмірами різномірних частинок. При великому перепаді розмірів частинок контактуючих порошків, характерному для сумішей МК – зола, МК – зола – портландцемент, спостерігається синергетичний ефект аутогезії (рис.5.3). Механізм такого ефекту був розкритий В. М. Вировим [3].

Таблиця 5.1

Вплив складу порошкоподібних компонентів
на величину аутогезії

Склад сумішей, %		Аутогезія (експерим./ розрахун. значення), Па	Склад сумішей, %			Аутогезія (експерим./ розрахун. значення), Па
мікро- кремне- зем (МК-1)	зола- виносу (З-1)		мікро- крем- незем (МК-1)	зола- виносу (З-1)	порт- ланд- цемент (ПЦ-1)	
0	100	17,8	5	15	80	26,5/24,1
5	95	20/18,6	10	10	80	29,8/24,9
10	90	26,7/19,8	15	5	80	30,2/25,7
15	85	28,8/20,3	5	25	70	24,7/23,4
20	80	31,6/21,1	10	20	70	28,1/21,8
30	70	36,5/22,8	5	35	60	23,8/22,7
40	60	38,9/24,4	10	30	60	27,3/23,5
50	50	39,9/26,1	15	25	60	29,1/24,4
60	40	39,7/27,8	5	45	50	23/1/22
70	30	38,5/29,4	10	40	50	26,8/22,9
80	20	37,6/31,1	20	30	50	31,9/24,5
90	10	37,1/32,7	-	30	70	21,4/22,6
100	0	34,4	-	50	50	20,5/21,2
			10	-	90	25,1/25,6
			20	-	80	33,4/26,6
			30	-	70	37,1/27,6

Можливість екстремальних залежностей встановлена В.М.Вировим для систем, складених із суміші великих та дрібних частинок та пояснена утворенням структурних агрегатів частинок-кластерів. У сумішах, що містять дрібні та великі частинки, вірогідніший контакт між різновеликими частинками, сила зчеплення між якими більше сили зчеплення частинок одного розміру. Утворення кластерів веде до зміни поверхні руйнування дисперсної системи. Границя руйнування проходить поверхнями між структурними агрегатами, що збільшує площу руйнування. За В.М. Вировим [4] вищі значення аутогезії сумішей у порівнянні з аутогезією складових порошків можливі при $d_1/d_2 > 3$. Для систем зола – МК і цемент – МК відношення d_1 до d_2 може коливатися в діапазоні 10...100. Утворення кластерів, що представляють структурні агрегати частинок МК на частинках золи-внесення, встановлено нами експериментально за допомогою електронних мікрофотографій.

Додавання до золи до 20% МК підвищує аутогезію і доводить її до значення P_c для чистого мікрокремнезему. Підвищення вмісту МК до 40% збільшує аутогезію на 15-20%, подальше збільшення частки МК у суміші призводить до поступового зменшення аутогезії (рис. 5.3). Пояснити зменшення P_c із збільшенням вмісту крупних частинок у суміші можна переорганізацією структури порошку із зменшенням поверхні руйнування.

Приблизно аналогічний характер має зміна аутогезії у системах цемент – МК та цемент – зола – МК. В останньому випадку цемент і зола є джерелами порівняно великих, МК – супертонких частинок.

Теплота змочування. Певне уявлення про поверхневу енергію порошків, енергетику їх взаємодії з рідкою фазою та адгезіозну здатність дозволяють отримати вимірювання теплоти змочування [5]. Значення теплоти змочування для досліджуваних матеріалів наведено у табл. 5.2.

Отримані значення теплоти змочування МК і золи-виносу характерні для дисперсних гідрофільних матеріалів. Коефіцієнт β_{12} що характеризує відношення теплоти змочування порошку у воді Q_1 до теплоти змочування у бензолі Q_2 зручний тим, що для

певного матеріалу він не залежить від дисперсності та зміна його відображає вплив інших факторів, що визначають змочуваність. Відповідно до рівняння Лапласа міжфазні поверхні натягу, що характеризують значення вільної поверхневої енергії σ , пов'язані співвідношенням:

$$\sigma_{\tau-\gamma} = \sigma_{\tau-p} + \sigma_{p-\gamma} \cos \alpha, \quad (5.3)$$

де $\tau-\gamma$ – межа розділу тверде тіло – газ;

$\tau-p$ – тверде тіло – рідина;

$p-\gamma$ – рідина – газ.

Для гідрофільних матеріалів, якщо припустити повне змочування, тобто $\sigma = 0$, $\cos \sigma = 1$, рівняння (5.3) перейде у рівняння:

$$\sigma_{\tau-\gamma} = \sigma_{\tau-p} + \sigma_{p-\gamma}, \quad (5.4)$$

Таблиця 5.2

Теплота змочування порошкоподібних матеріалів

Досліджувана речовина	Теплота змочування у воді, кДж/кг Q_1	Теплота змочування у бензолі, кДж/кг Q_2	Коефіцієнт $\beta_{12} = Q_1/Q_2$	Розрахункова питома поверхня, м ² /г $S=Q/\varepsilon_{p-\gamma}$
Мікрокремнезем				
МК-1	5,65	2,84	1,99	48,29
МК-2	5,51	2,45	2,25	47,09
МК-3	4,95	2,15	2,30	42,30
Зола-виносу				
З-1	0,15	-	-	0,98
З-2	0,17	-	-	1,45
З-3	0,18	-	-	1,54

Переходячи від вільної (σ) до повної поверхневої енергії (ε) можна прийняти, що:

$$\varepsilon_{\tau-\gamma} - \varepsilon_{\tau-p} = \varepsilon_{p-\gamma}, \quad (5.5)$$

З виразу теплоти змочування:

$$Q = S (\varepsilon_{\text{т-г}} - \varepsilon_{\text{т-р}}), \quad (5.6)$$

З рівнянь (5.5) і (5.6) випливає, що:

$$S = \frac{Q}{\varepsilon_{\text{р-г}}}, \quad (5.7)$$

Якщо використовувати довідникове значення повної поверхневої енергії $\varepsilon_{\text{р-г}}$ для води, що дорівнює $0,117 \text{ Дж/м}^2$, можна визначити розрахункові значення S (табл.5.2). Оцінюючи отримані результати S можна відзначити, що вони значно вищі за експериментальні (табл.5.2), отримані методом пенетрації повітря. Для МК вони близькі до експериментальних значень, отриманих методом адсорбції азоту та пенетрації ртуті [6].

На рис. 5.4 наведено експериментальні значення теплоти змочування у воді Q та коефіцієнта β_{12} для сумішей мікрокремнезему МК-1 та золи З-1. Ці дані свідчать про те, що додавання МК до золи-виносу підвищує повну поверхневу енергію суміші не за лінійним законом сумішей, а відповідно до степеневі залежності типу:

$$y = Ax_1^b \quad (b < 1) \quad (5.8)$$

де A і b – константи;

$$x_1 = \frac{v_{\text{МК}}}{v_{\text{МК}} + v_{\text{з}}}.$$

При $X_1=0,2$ значення Q становлять $50\dots 58$, а при $X_1=0,4$ вже близько 75% теплоти змочування чистого МК. Механізм непропорційного зростання енергетичної, як і аутогезійної характеристик сумішей МК – зола-виносу зі збільшенням частки МК можна пов'язати із утворенням кластерних структур, ядрами яких служать порівняно великі частки золи, периферійну оболонку утворюють ультрадисперсні частки МК.

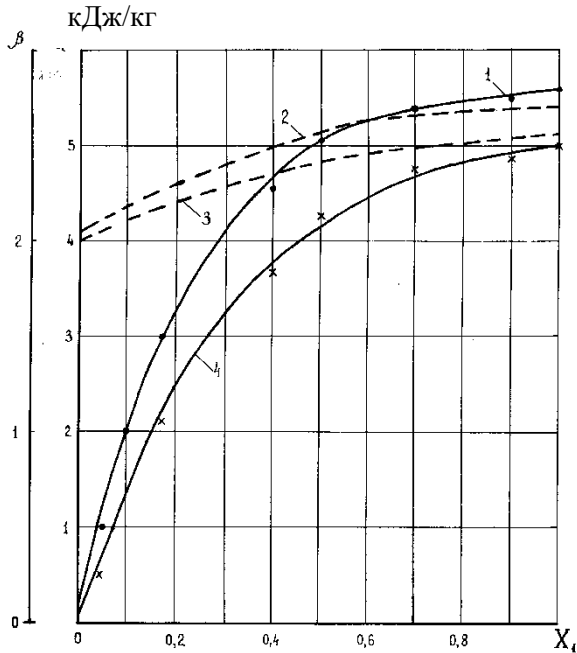


Рис. 5.4. Вплив об'ємної концентрації МК у суміші МК та золи-винесення на теплоту змочування Q та коефіцієнт β :
1, 4 – теплота змочування Q в сумішах відповідно МК-1 – 3-1
і

Пуцоланова активність. Для ЗМКН різного складу визначали пуцоланову активність та кінетику поглинання вапна з насиченого розчину. При вивченні кінетики поглинання CaO активними мінеральними матеріалами попередньо нагріті та термостатовані при температурі 80°C насичений розчин вапна та досліджувані порошки змішували і після певного часу витримування вимірювали титруванням концентрацію $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Результати дослідів наведено в табл.5.3 та на рис.5.5. Пуцоланова активність МК, як випливає з наведених даних, в 3,5...4,5 рази вище, ніж у золи-внесення. Змішування золи з 20...30% МК дозволяє збільшити поглинання вапна майже в 2 рази.

На графіках кінетики поглинання вапна МК, золю-внесення та їх сумішами (рис.5.5) простежуються два періоди: перший, що відповідає різкій початковій зміні концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$, і другий, що характеризується меншою швидкістю процесу. Тривалість першого періоду у МК і золюмікрокремнеземистих сумішах приблизно в 3...4 рази коротше ніж у зол-внесення.

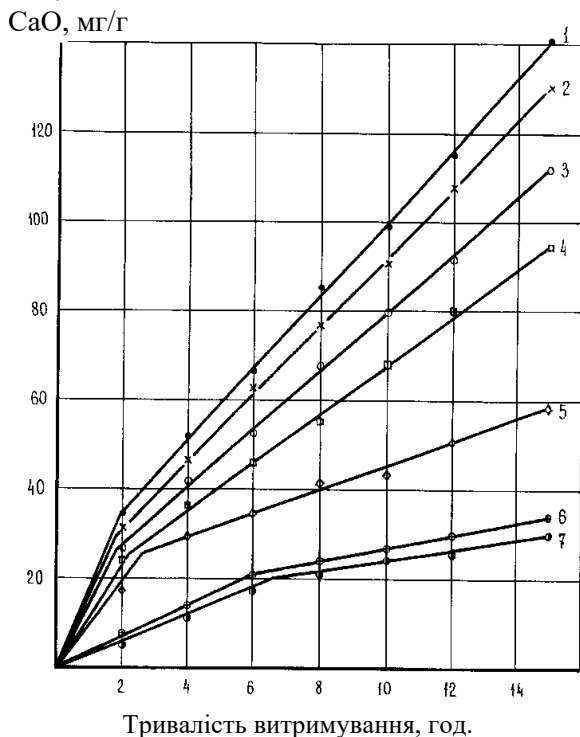


Рис. 5.5. Кінетика поглинання CaO активними наповнювачами:
 1 – МК-1; 2 – МК-2; 3 – МК-3; 4 – МК-1 – 50%, 3-1 – 50%;
 5 – МК-1 – 20%, 3-1 – 80%; 6 – 3-1; 7 – 3-3

Поділ процесу поглинання вапна колоїдним кремнеземом на два періоди раніше було відзначено у роботі П.Е. Холстеда та С.Д. Лоуренса [7]. Перший період ними інтерпретувався як адсорбція $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на частках SiO_2 . Кількість адсорбованої $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у грубому наближенні еквівалентно шару іонів Ca^{2+} на

поверхні частинок SiO_2 завтовшки один іон Ca^{2+} . Зниження концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що продовжується, відбувається внаслідок осадження з розчину гідросилікату кальцію, що утворюється в результаті хімічної реакції.

Таблиця 5.3

Пуцоланова активність МК, золи-виносу та їх сумішей

Матеріал	Погли- нання СаО, мг/г	Матеріал	Погли- нання СаО, мг/г	Матеріал	Погли- нання СаО, мг/г
Мікрокрем- незем МК-1 МК-2 МК-3	155,4 132,8 110,5	МК-1 10%	46,5	МК-2 10%	41,6
		3-1 90%		3-2 90%	
		МК-1 20%	60,1	МК-2 20%	53,4
		3-1 80%		3-2 80%	
МК-1 30%	70,3	МК-2 30%	63,7		
Зола-виносу 3-1 3-2 3-3		3-1 70%		3-2 70%	
		МК-1 40%		МК-2 40%	
		3-1 60%		3-2 60%	
		МК-1 50%		МК-2 50%	
	3-1 50%	3-2 50%			
		96,6	82,6		

Пуцоланова реакція золи за даними ряду дослідників [8, 9] також починається з адсорбції на її поверхні гідроксиду кальцію. За нормальних умов ця плівка на частинках золи утворюється у бетоні протягом 24 годин незалежно від типу заповнювача. Тонкі граничні шари, що виникають при цьому, служать провідниками іонів кальцію, під впливом яких розвивається поступова ерозія поверхні частинок золи. У ній утворюються поглиблення, де осідають продукти пуцоланової реакції.

Відповідно до цього механізму на зовнішній поверхні золи існують активні центри. До цих центрів спочатку дифундують частинки $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Надалі починається осадження $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на активних центрах і виникає плівка гідроксиду кальцію. Хімічна взаємодія між частинками $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та активною склоподібною фазою завершує пуцоланову реакцію золи.

5.2. Особливості гідратації, реології та структурування цементно-водних паст, наповнених ЗМКН

Особливості гідратації. На кривих ДТА сумішей МК, золи-виносу і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис.5.6.) можна простежити три групи ендотермічних ефектів: в інтервалі $100\text{...}400^\circ\text{C}$, обумовлених розкладанням гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію; $470\text{...}510^\circ\text{C}$ – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $800\text{...}850^\circ\text{C}$ – CaCO_3 .

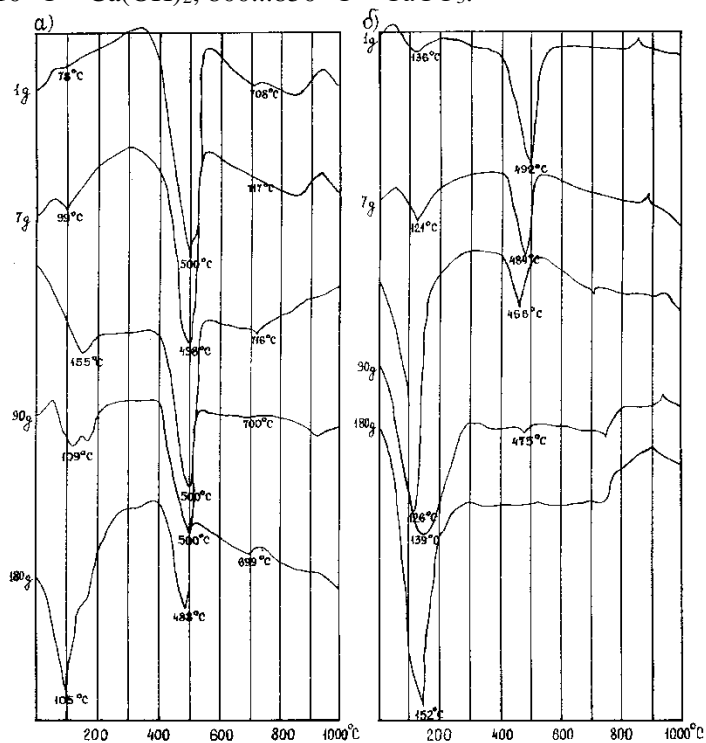


Рис. 5.6. Криві ДТА:
а – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 15%; зола-виносу (З-1) – 85%;
б – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 15%; зола-виносу (З-1) – 70%;
мікрокремнезем (МК-1) – 15%

При твердінні вапняно-зольних сумішей (ВЗС) у нормальних умовах помітне утворення гідратних фаз можна простежити лише починаючи з 7 добового віку, тоді як для сумішей, що містять МК вже з 1 добового віку. При цьому для останніх до 28-добового віку спостерігається майже повне зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При гідратації ВЗС, що містять МК, виникають низькоосновні гідросилікати кальцію типу CSH, про що свідчить ендотермічний ефект при температурі $115\text{...}130^\circ\text{C}$ та екзотермічний в інтервалі температур $847\text{...}938^\circ\text{C}$, що відповідає переходу продукту зневоднення у воластоніт. На рентгенограмах утворення гідросилікатів CSH підтверджується наявністю рефлексів (d) $3,34$ та $2,029\cdot 10^{-10}$ м (рис. 5.7). Для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ найбільш характерні лінії $4,69$ та $2,624\cdot 10^{-10}$ м.

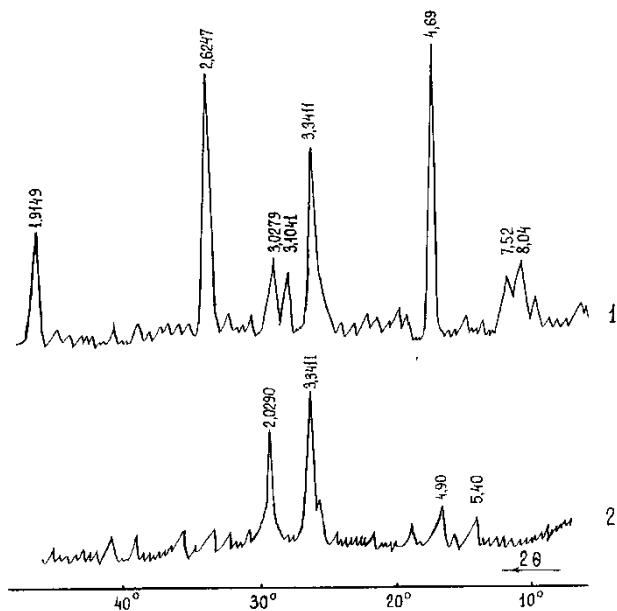


Рис. 5.7. Рентгенограми вапняновмісних композицій (28 діб твердіння):

- 1 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 15%; зола-виносу – 85%;
 2 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 15%; зола-виносу – 70%; МК – 15%

Ступінь гідратації (α) ВЗС на золі 3-1 при 20° С та водотвердому відношенні 0,5 при 20° С становить через 1 добу 0,16, 28 діб – 0,27. МК при об'ємній концентрації в суміші із золою (X_1) 0,2 збільшується цей показник на 60...70% (рис. 5.8). Подальше збільшення X_1 при прийнятому вапняно-зольному відношенні 0,2 не призводить до суттєвої зміни α . Активне залучення золи в процес гідратації ВЗС при обмеженій кількості вільного СаО можливе при введенні добавок електролітів-активаторів і насамперед СаСl₂ і NaOH [10]. Спеціально поставлені експерименти показали (рис. 5.8.), що при вмісті 2% СаСl₂ ступінь гідратації ВЗС зростає в 1 та 28 діб відповідно до 0,23 та 0,32. Деякий додатковий ефект, що прискорює гідратацію ВЗС, яка містить хлорид кальцію, отриманий при дії на зразки через 1 годину після кінця тужавлення електричного струму напругою 20В.

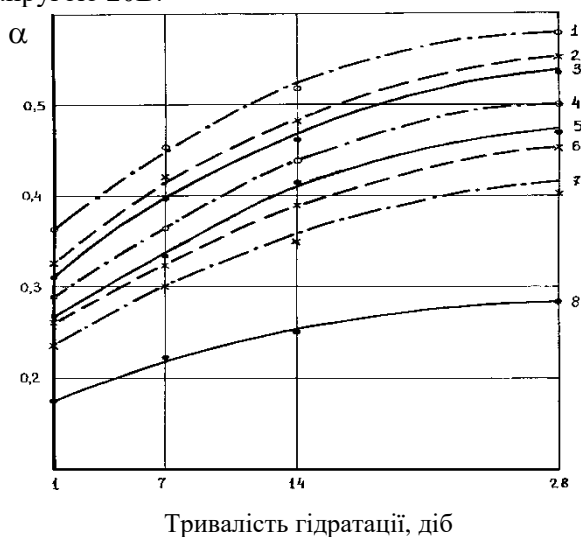


Рис. 5.8. Ступінь гідратації (α) вапняно-зольних (ВЗС) та вапняно-золо-мікрокремнеземистих (ВЗМС) сумішей:
 1 – ВЗМС, об'ємна концентрація МК в ЗМКН - X_1 – 0,2 (5% Na₂O);
 2 – ВЗМС, X_1 – 0,2 (2% СаСl₂); 3 – ВЗМС, X_1 – 0,5;
 4 – ВЗС (5% Na₂O); 5 – ВЗМС, X_1 – 0,2; 6 – ВЗС (2% СаСl₂) – вплив ел. струму; 7 – ВЗС (2% СаСl₂); 8 – ВЗС

На гідратації вапняно-золо-мікрокремнеземистих сумішей (ВЗМС) також відчувається дія CaCl_2 , хоча вона і менш сильна, ніж для ВЗС. Механізм прискорюючої дії CaCl_2 на гідратацію ВЗС зводиться до утворення комплексних солей – хлоридів гідроксикальцію та гідрохлоралюмінату кальцію. Цей механізм можна перенести на ВЗМКС.

Ще більшою мірою, ніж CaCl_2 , активізаторами ВЗС та ВЗМКС є їдкі луги (рис. 5.8). Для гідравлічно малоактивних алюмосилікатних матеріалів, до яких належать і кислі кам'яновугільні золи, одним із ефективних шляхів активації є збільшення полярності за рахунок лугів. У водних розчинах лугів можливий іонний механізм розчинення оксидів кремнію та алюмінію, що мають велику електровід'ємність [10]. При цьому він супроводжується комплексоутворенням та виникненням іонних сполук, здатних гідратуватися. Поряд з участю групи OH^- в комплексоутворенні при гідратації малоактивних силікатів вона викликає також поляризацію зв'язків Si-O-Si . При високих концентраціях лугів (0,5...1 моль/моль SiO_2) утворюються лужно-лужноземельні (наприклад, натрієво-кальцієві) силікати [11].

Особливості гідратації ВЗС, що містять МК, характерні і для цементно-зольних композицій. Як впливає з термо- та рентгенограм (рис. 5.9, 5.10) введення МК (в даному та послідовних дослідженнях застосовували мікрокремнезем МК-1 і золу З-1) істотно прискорює зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що виділяється при гідролізі аліту, та утворення низькоосновних гідросилікатів. Практично повне поглинання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і відповідно формування гідратних новоутворень відбувається при вмісті ЗМКН, що включає 20...30% МК, до 40% від маси.

Прискорюючи зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$, МК сприяє більш повному гідролізу клінкерних мінералів та підвищенню ступеня гідратації цементу. Як очевидно з рис. 5.11, запровадження 30% МК доводить ступінь гідратації цементу в 28 діб до 0,8 при цьому вже у 3 добовому віці вона становить 0,65, тобто на 25% вище, ніж для цементу без МК. Прискорює гідратацію ефект ЗМКН, що містить лише 30% МК. Цей ефект досить близький до ефекту чистого МК. Певний внесок у ефект ЗМКН вносить і

зольний компонент наповнювача. Як показано у роботі Ухікава [12], у присутності золи прискорюється гідратація аліту після індукційного періоду. Це пов'язано з хемосорбцією іонів Ca^{2+} на поверхні золи та кристалізацією фази CSH на них. За даними Ухікава за однакових умов ступінь гідратації C_3S через добу досягає 35%, а в суміші із золюю (питома поверхня $370 \text{ м}^2/\text{кг}$) становить уже 45%. При оцінці впливу золи на гідратацію цементу слід враховувати вміст лугів і сульфатів, що затримують гідратацію C_3A і C_4AF .

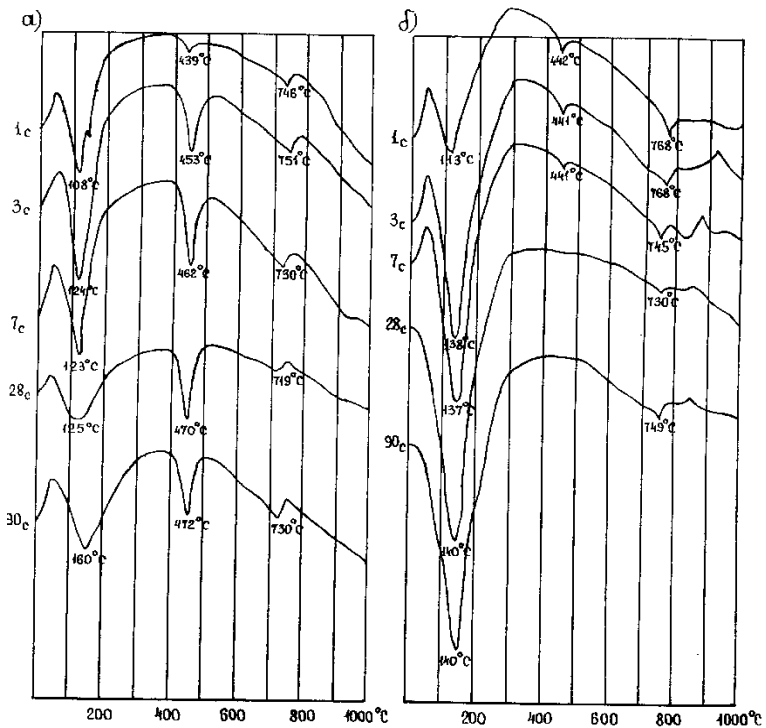


Рис. 5.9. Криві ДТА:

- а – цементного каменю, що містить 40% золи-винесення (З-І) від маси цементу;
- б – цементного каменю, що містить 40% ЗМКН (до складу ЗМКН входить 30% МК)

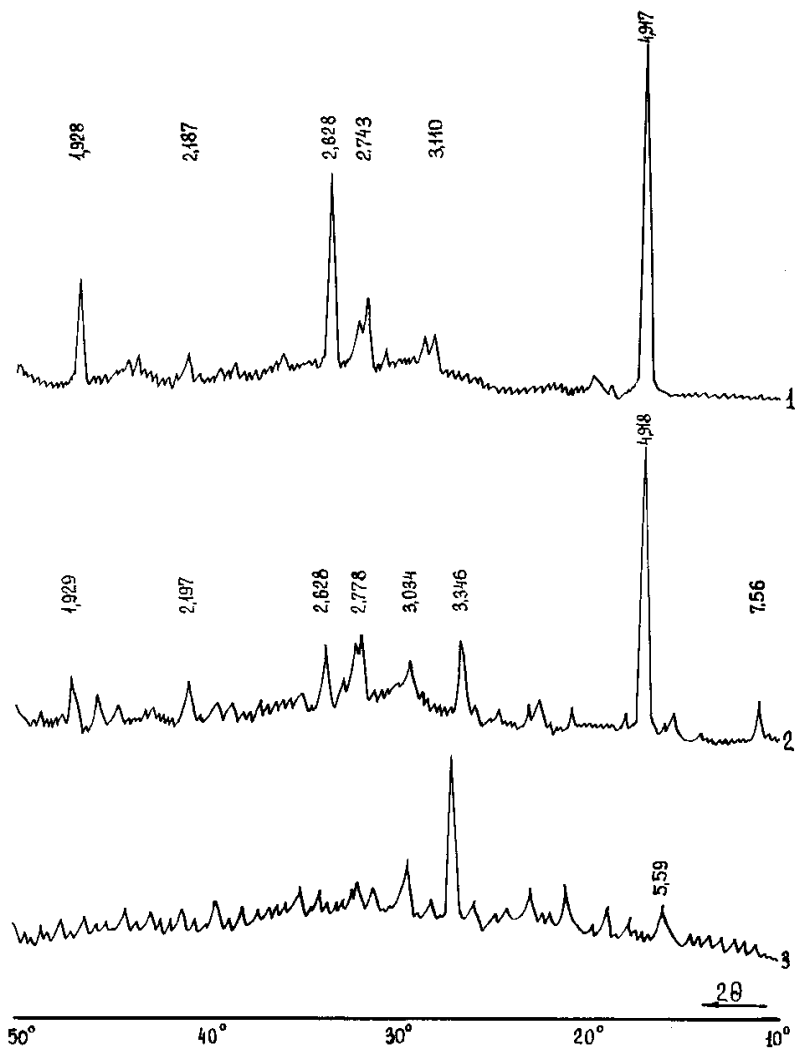


Рис. 5.10. Рентгенограми цементного каменю після 28 діб. твердіння:

1 – без наповнювача; 2 – що містить 40% золи (З-1) від маси цементу; 3 – містить 40% ЗМКН (до складу ЗМКН входить 30% МК)

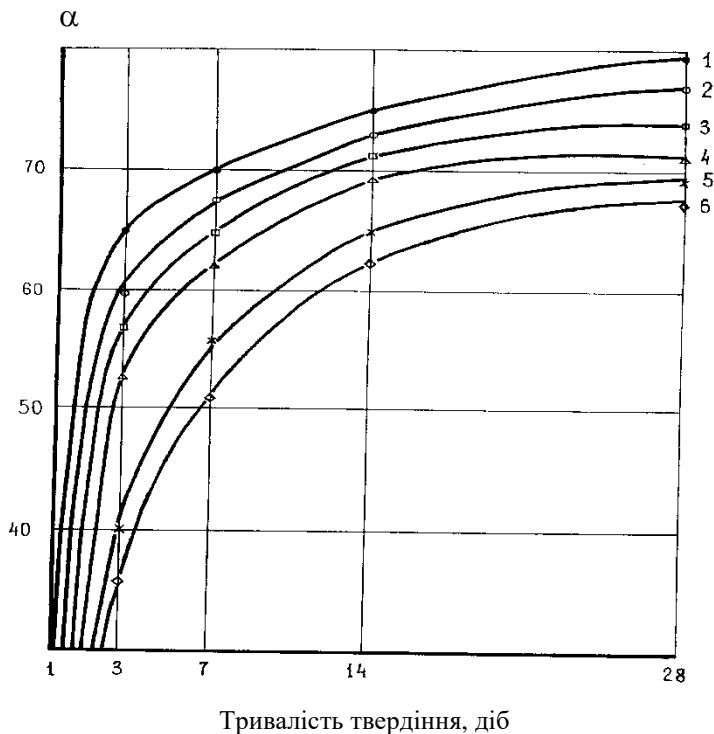


Рис. 5.11. Вплив МК, золи-винесення та їх сумішей на ступінь гідратації (α) цементу (ПЦ-1):
 1 – 30% МК-1; 2 – 30% ЗМКН (30% МК-1 : 70% 3-1);
 3 – 30% золи-винесення; 4 – ПЦ-1; 5 – ПЦ-2; 6 – ПЦ-3

Зміна частки ЗМКН у складі наповненого в'язучого впливає на ступінь гідратації до певної межі, яка очевидно пов'язана зі складом як композиційного наповнювача, так і портландцементу. За нашими експериментальними даними (рис.5.12), помітне зростання ступеня гідратації цементу (α) має місце зі збільшенням об'ємної концентрації ЗМКН (X_2) у наповненому в'язучому до 0,25. В даному і подальших дослідженнях застосовували портландцемент ПЦ-1. При

подальшому збільшенні X_2 значення α залишається майже незмінним.

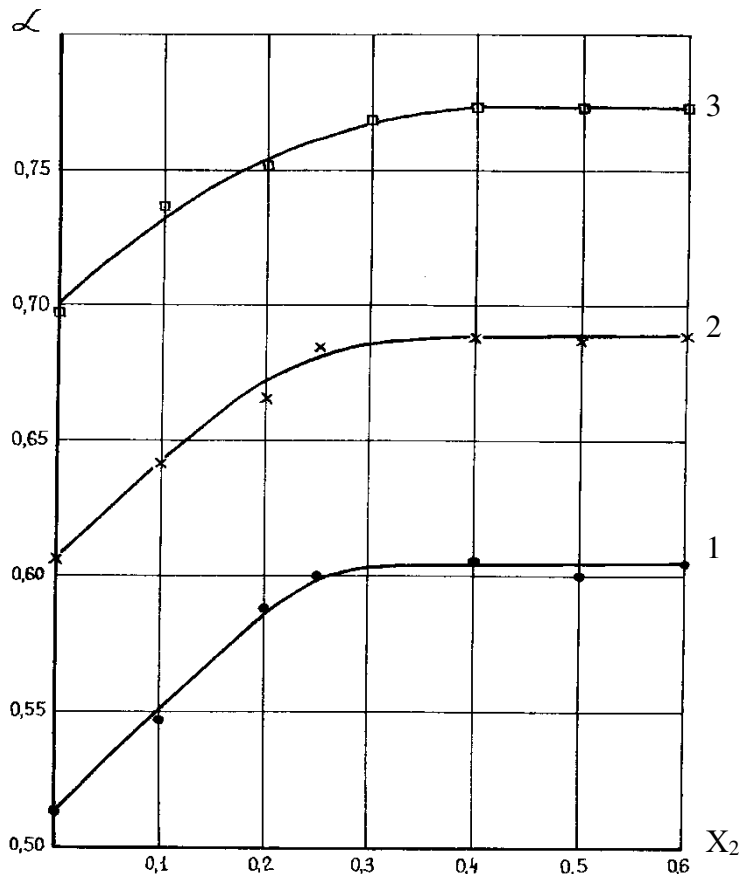


Рис. 5.12. Вплив частки ЗМКН у складі в'язучих на ступінь гідратації (α) при $X_1 = 0,2$:
1 – 3 доби; 2 – 7 діб; 3 – 28 діб

Реологічні характеристики. Для встановлення впливу основних факторів складу на реологічні властивості цементно-водних паст, наповнених ЗМКН, виконано алгоритмізовані експерименти відповідно до типового плану B_4 . Умови планування експериментів наведено у табл. 5.4.

Таблиця 5.4.

Умови планування експерименту при вивченні
ефективної в'язкості

Фактори			Рівні варіювання			Інтервал варіювання
Назва	Натуральний вид	Кодовий вид	-1	0	+1	
Об'ємна концентрація МК у ЗМКН	X_1	x_1	0	0,5	1	0,5
Об'ємна концентрація ЗМКН у наповненому в'язучому	X_2	x_2	0,2	0,45	0,7	0,25
Об'ємна концентрація наповненого в'язучого у водній пасти	X_3	x_3	0,6	0,65	0,7	0,05
Об'ємна концентрація суперпластифікатора в розчиннику*	X_c	x_c	0	0,01	0,02	0,01

*Застосовували нафталін-формальдегідний суперпластифікатор

C-3

В результаті обробки експериментальних даних отримано рівняння ефективної в'язкості в Па·с, адекватне при 95% довірчої ймовірності:

$$Y_1 = 210,5 + 121,4x_1 + 54,6x_2 + 85,3x_3 - 105,3x_c - 28,5x_1x_c - 21,7x_2x_c + 55,3x_1^2 + 31,3x_2^2 + 15,4x_c^2 \quad (5.9)$$

Отримане рівняння регресії можна вважати математичною моделлю в'язкості досліджуваної системи МК–зола–портландцемент–вода–суперпластифікатор при прийнятих

В'язкість паст вимірювали на ротаційному віскозиметрі

обмеженнях складу, що становлять інтерес для технології малоцементних бетонів. У дослідженому діапазоні складів в'язкість, як показує аналіз моделі, змінюється в широких межах (у крайніх точках: $x_1 = +1$; $x_2 = +1$; $x_3 = +1$; $x_c = -1$ і $x_1 = -1$; $x_2 = -1$; $x_3 = -1$; $x_c = +1$ вона відрізняється більш ніж у 35 разів). За впливом на величину η фактори можна проранжувати у ряді $x_1 > x_c > x_3 > x_2$. При додаванні МК до зольного наповнювача в'язкість паст зростає нерівномірно зі збільшенням об'ємної концентрації МК в ЗМКН (x_1). Так, якщо зі збільшенням x_1 до 0,5 в'язкість зростає на 66 Па·с, то від 0,5 до 1 на 177 Па·с. При $x_1 < 0,5$ запобігти збільшення в'язкості паст можна при концентрації суперпластифікатора у водному розчині до 0,01. Повна заміна МК золою-виносу не компенсується навіть при подвоєній концентрації суперпластифікатора.

Про можливість регулювати в'язкість цементно-водних паст, наповнених ЗМКН, можна судити з діаграм ізоліній в'язкості (рис. 5.13). З них випливає, що основним технологічним прийомом зниження в'язкості цементно-водних систем, що містять МК і ЗМКН, є водний розчин, що містить відповідну кількість суперпластифікатора.

З аналізу моделі в'язкості випливає і інший важливий висновок: введення МК у композиції із золою призводить до зменшення в'язкості цементно-водних паст порівняно з в'язкістю паст, що містять чистий МК. Розглянемо як приклад 2 складу паст:

$$1) X_1 = 1; X_2 = 0,3; X_3 = 0,7; X_c = 0,01 \\ (x_1 = 1; x_2 = -0,6; x_3 = 1; x_c = 0) \\ \vartheta_{\text{МК}} = 0,21; \vartheta_z = 0; \vartheta_{\text{Ц}} = 0,49; \vartheta_{\text{В}} = 0,3;$$

$$2) X_1 = 0,43; X_2 = 0,3; X_3 = 0,7; X_c = 0,01 \\ (x_1 = -0,14; x_2 = 1; x_3 = 1; x_c = 0) \\ \vartheta_{\text{МК}} = 0,21; \vartheta_z = 0,28; \vartheta_{\text{Ц}} = 0,21; \vartheta_{\text{В}} = 0,3.$$

В обох складах однаковий вміст МК. Другий склад за рахунок зменшення витрати цементу містить золу-виносу. В'язкість пасти першого складу, розрахована за моделлю $Y_1 = 451 \text{ Па}\cdot\text{С}$, другого $365 \text{ Па}\cdot\text{С}$.

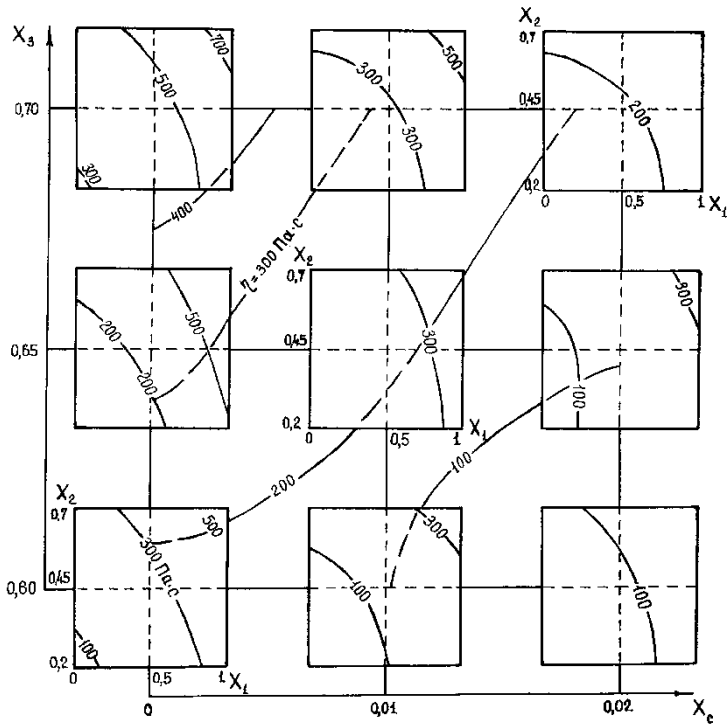


Рис. 5.13. Ізолінії в'язкості цементно-водних паст із ЗМКН

Поряд з в'язкістю, виміряною на ротаційному візкозиметрі для ряду складів цементних паст, наповнених МК і ЗМКН, визначали вібров'язкість. Порівняння отриманих експериментальних результатів показує, що за умов вібрування в'язкість наповнених складів зменшується до 3 разів і більше. Вплив добавки суперпластифікатора збільшується зі зростанням об'ємної концентрації МК.

Зміна реологічних властивостей наповнених цементно-водних паст проявляється і на їхній нормальній густоті (табл.5.5).

З наведених у табл.5.5 даних випливає, що запровадження ЗМКН у поєднанні з суперпластифікатором дозволяє суттєво не збільшити нормальну густоту і, отже, водопотребу цементних

паст. У той же час при наповненні цементних паст лише МК нормальна густота їх залишається значно вищою навіть за підвищеної концентрації суперпластифікатора.

Таблиця 5.5

Нормальна густота наповнених цементно-водних паст

Склад паст			
$X_1=v_{МК}/(v_{МК}+v_3)$	$X_2=(v_{МК}+v_3)/(v_{МК}+v_3+v_{Ц})$	$X_c=v_c/(v_c+v_B)$	НГ, %
0	0	0	24,5
1	0,1	0	29,8
0	0,2	0	23,7
0	0,5	0	24,8
1	0,2	0,02	26,5
0,2	0,2	0,01	25,1
0,2	0,2	0,02	23,6
0,2	0,5	0,01	24,3
0,5	0,2	0,01	26,8
0,5	0,2	0,02	24,9
0,5	0,5	0,02	25,4

Особливості структурування. Кінетику структурування цементних паст нормальної густоти, наповнених ЗМКН, вивчали за допомогою вимірювання пластичної міцності та швидкості проходження ультразвукових хвиль.

Плавне зростання пластичної міцності протягом першої ділянки пластограм (рис. 5.14) відповідає періоду формування коагуляційної структури [13]. Частинки наповнювача утворюють з частинками, що гідратуються, цементу коагуляційні контакти. Для формованих у своїй структур глобулярного типу міцність контактів (R_k) залежить від низки чинників [4]:

$$R_k = \gamma \cdot f(F_p, \varphi, S_{\text{пит}}), \quad (5.10)$$

де γ – постійна хімічна взаємодія;

F_p – результуюча сила взаємодії між частинками;

φ – ступінь наповнення;

$S_{\text{пит}}$ – питома поверхня частинок, що беруть участь у взаємодії.

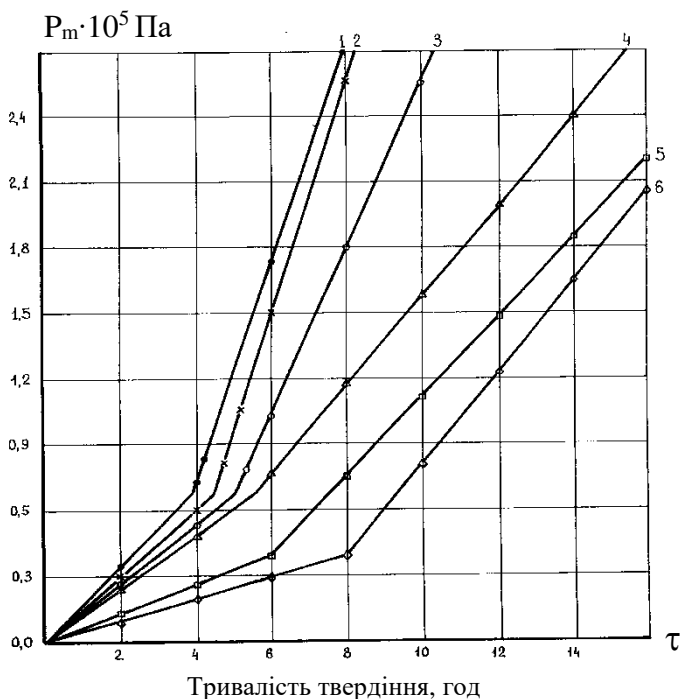


Рис. 5.14. Кінетика зміни пластичної міцності (P_m) цементно-водних паст:

- 1 – $X_1 = 1; X_2 = 0,2; X_c = 0$; 2 – $X_1 = 0,5; X_2 = 0,2; X_c = 0$;
 3 – $X_1 = 0,2; X_2 = 0,5; X_c = 0$; 4 – $X_1 = 1; X_2 = 0,2; X_c = 0$;

При введенні як МК, так і ЗМКН очікується збільшення міцності коагуляційних контактів, що підтверджується пластограмами (рис. 5.14). Характерно, що за приблизно рівної об'ємної концентрації мікрокремнеземистого та золомікрокремнеземистого наповнювачів абсолютні значення пластичної міцності цементних паст та кінетика її зміни досить близькі.

Перша ділянка пластограм приблизно відповідає тривалості тужавлення цементних паст, а точка перегину кінцю тужавлення (табл. 5.6). Введення зольного наповнювача в цементні пасту уповільнює їхнє тужавлення, що можна

пояснити стабілізуючим впливом золи на гідратацію алюмінатної фази [8].

МК може як уповільнювати, так і прискорювати тужавлення і, особливо, його початок. Відповідно до фізичного механізму тужавлення цементного тіста викликається збільшенням обсягу продуктів гідратації з відповідним зменшенням відстані між частинками доти, доки не почнуть виникати сили когезії, пропорційні числу частинок, що стикаються одна з одною [14]. Зменшення відстані між частинами, що гідратуються, і зміцнення коагуляційної структури при введенні МК характерно при обмеженні водовмісту цементних паст за рахунок суперпластифікатора.

Друга ділянка на пластограмах відповідає періоду зміцнення коагуляційної та початку формування кристалізаційної структури. На цій ділянці введення МК та ЗМКН у поєднанні з суперпластифікатором викликає лавиноподібне збільшення пластичної міцності, що узгоджується з теоретичними передумовами про їх вплив на процес кристалізації новоутворень. Вже приблизно через 2...3 години після кінця тужавлення пластична міцність цементних паст, наповнених МК і ЗМКН, з добавкою суперпластифікатора збільшується майже в 4 рази і досягає 2,7 Па. Для інших досліджених паст така величина пластичної міцності досягається через значно більший проміжок часу. Характерно, що у цементно-водних пастах нормальної густоти зміна об'ємної концентрації МК у складі ЗМКН від 1 до 0,2 несуттєво відбивається на кінетиці зростання пластичної міцності. При низькій водопотребі цементних паст, розбавлених водним розчином суперпластифікатора, і одночасно достатньої концентрації активного наповнювача з колоїдною дисперсністю в системі в'язуче-затворник створюються умови, які М.М.Сичев назвав "стисненими" [15]. При "стиснених умовах" має місце тісне міжчасткове контактування, у якому стає можливим прояв сил різної природи, що призводять до утворення структури твердіння. По М.М. Сичову введення системи у стиснений стан обумовлений збільшенням концентрації твердої фази внаслідок хімічного та фізичного зв'язування води, збільшенням у часі

внаслідок утворення шару гідратів на частинках цементу розмірів частинок дисперсної фази та зменшенням товщини водних прошарків.

Таблиця 5.6

Строки тужавлення наповнених цементно-водних паст

Склад паст			Строки тужавлення, год-хв	
X_1	X_2	X_c	початок	кінець
0	0	0	2-10	6-05
1	0,2	0	2-40	6-15
1	0,5	0	2-55	6-25
0	0,2	0	2-30	6-20
0	0,5	0	3-15	7-31
1	0,2	0,01	1-40	5-40
1	0,2	0,02	1-28	4-25
1	0,5	0,01	2-15	6-18
1	0,5	0,02	2-05	5-50
0,2	0,2	0	2-30	6-43
0,2	0,2	0,01	1-52	5-35
0,2	0,2	0,02	1-52	5-14
0,2	0,5	0,01	2-25	5-35
0,5	0,2	0,01	2-05	5-24
0,5	0,2	0,02	1-44	5-21
0,5	0,5	0,01	2-17	5-44
0,5	0,5	0,02	2-05	5-25

З кінетикою зростання пластичної міцності узгоджується і кінетика швидкості проходження через цементно-водні пасту що твердіють ультразвукових хвиль.

Початковий період формування коагуляційної структури на кривих швидкості ультразвуку характеризується горизонтальною ділянкою (рис. 5.15), довжина якого добре збігається з початком тужавлення. Визначення початку тужавлення за величиною пластичної міцності важко через її меншу чутливість до початкових контактів між частинками.

Швидкість формування структури можна пов'язати з кутом нахилу кривих швидкості ультразвуку, також як і пластичної міцності, до осі абсцис.

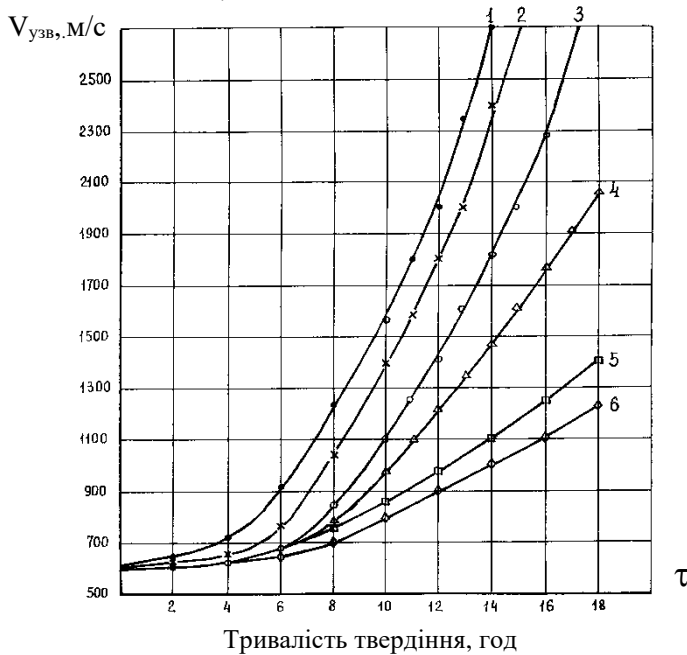


Рис. 5.15. Кінетика швидкості проходження ультразвуку ($V_{узв.}$) через цементно-водні пасті:

- 1 – $X_1 = 1$; $X_2 = 0,2$; $X_c = 0,02$; 2 – $X_1 = 0$; $X_2 = 0,2$; $X_c = 0,02$;
 3 – $X_1 = 0,2$; $X_2 = 0,5$; $X_c = 0,02$; 4 – $X_1 = 1$; $X_2 = 0,2$; $X_c = 0$;
 5 – $X_1 = 0$; $X_2 = 0$; $X_c = 0$; 6 – $X_1 = 0$; $X_2 = 0,5$; $X_c = 0$

Міцність наповненого цементного каменю. Активний вплив золомікрокремнеземистого наповнювача (ЗМКН) на гідратацію і структуроутворення цементно-водних паст дозволяє припустити і його важливу роль у синтезі міцності цементного каменю. Для оцінки впливу складу ЗМКН та ступеня наповнення цементних паст на міцність наповненого цементного каменю були виконані алгоритмізовані експерименти із застосуванням портландцементу М500 (ПЦ-1) та М400 (ПЦ-2), мікрокремнезему та золи-виносу.

Вивчали вплив на міцність при стиску трьох факторів: об'ємної частки МК у складі ЗМКН (X_1), об'ємної частки ЗМКН у складі наповненого в'язучого (X_2) та об'ємної частки суперпластифікатора розчиненого у воді. Умови планування цих факторів наведено у табл. 5.4. Досліди були поставлені відповідно до трифакторного плану V_3 . Статистична обробка отриманих результатів дозволила отримати адекватне при 95% довірчої ймовірності рівняння регресії міцності в'язучих:

$$Y_2 = 56,5 - 8,5x_1 - 12,4x_1^2 - 5,5x_2 - 3,6x_2^2 + 9,2x_c - 4,3x_c^2 - 2,2x_1x_2 + 4,1x_1x_c + 2,5x_2x_c \quad (5.11)$$

Активність цементів, як впливає з аналізу моделей, можна збільшити наповнюючи їх ЗМКН з використанням для замішування водного розчину суперпластифікатора.

Аналіз отриманого рівняння дозволяє відзначити нелінійний вплив всіх факторів, що враховані, на вихідний параметр. Ранжування в порядку спаду впливу на міцність дозволяє розмістити досліджені фактори в ряд:

$$X_1 > X_c > X_2$$

Із застосуванням диференціального аналізу шляхом визначення похідних $\partial y / \partial x$ та рішенням отриманих лінійних рівнянь легко можна визначити, що оптимальне значення факторів X_i , що забезпечують оптимальні значення міцності наповненого в'язучого, "плавають" залежно від значень інших факторів X_j . Цьому сприяє наявність значних ефектів взаємодій між факторами у моделях міцності.

Найбільш значні ефекти взаємодії факторів X_1 та X_c , X_2 та X_c показують, що з підвищенням вмісту МК у складі ЗМКН, а також ступеня наповнення в'язучого ЗМКН для збільшення його активності доцільно одночасно збільшувати концентрацію суперпластифікатора. Разом з тим при надмірному підвищенні значень X_1 і X_2 , незважаючи на максимально можливу концентрацію суперпластифікатора, міцність цементів монотонно знижується, що можна пояснити, перш за все, збільшенням водопотреби в'язучих, що не компенсується.

5.3. Властивості бетонних сумішей із ЗМКН

Водопотреба та легкоукладальність. Істотний вплив складу та об'ємної концентрації золамикрокремнеземистих наповнювачів (ЗМКН) на реологічні властивості цементно-водних паст позначається на легкоукладальності та водопотребі бетонних сумішей. У табл. 5.7 наведено експериментальні дані, що характеризують взаємозв'язок між показниками легкоукладальності наповнених бетонних сумішей та їх водопотребою. Дані отримані при використанні піску середньої крупності з водопотребою 7,5% ($M_{кр}=2,45$) та гранітного щебеню крупністю 5...20 мм при витраті цементу 150 кг/м³. У бетонних сумішах приймали однакову об'ємну концентрацію ЗМКН у наповненому в'язучому.

Таблиця 5.7

Взаємозв'язок між показниками легкоукладальності та водопотребі бетонних сумішей, наповнених ЗМКН

Показники легкоукладальності		Водопотреба, кг/м ³ при $x_2=0,45$; $\rho=150$ кг/м ³			
ОК, см	Ж, с	$X_1=0$	$X_1=0,2$	$X_1=0,4$	$X_1=1$
9...12	-	215/200	235/215	255/235	280/255
6...8	-	205/190	225/205	245/225	270/245
3...5	-	195/183	210/195	230/210	250/230
1...2	10...20	185/175	200/185	215/200	235/215
-	30...50	175/165	185/170	200/185	225/205
-	60...80	165/155	175/160	190/175	205/190

Примітки: 1. Жорсткість бетонної суміші виміряна на технічному віскозиметрі. 2. Під рискою витрата води дана при застосуванні суперпластифікатора С-3 у кількості 1% від маси цементу.

Об'ємну концентрацію мікрокремнезему (МК) у ЗМКН (X_1) змінювали від 0 до 1. При визначенні складів використаних у дослідях бетонних сумішей витрати МК та золи-виносу (3) знаходили за формулами:

$$MK = X_1 \cdot X_2 \cdot V_{н.в} \cdot \rho_{МК}, \quad (5.12)$$

$$Z = (V_H - X_1 \cdot X_2 \cdot V_{H,B}) \cdot \rho_3, \quad (5.13)$$

де ρ_{MK} та ρ_3 – густина МК та золи-виносу, кг/м^3 ;

V_H – об'єм наповнювача (при $X_2 = 0,45$; $\rho = 150 \text{ кг/м}^3$;
 $V_H = 0,046 \text{ м}^3$);

$V_{H,B}$ – об'єм наповненого в'язучого ($V_{H,B} = 0,094 \text{ м}^3$).

Розрахувавши об'єми цементу (V_C), МК (V_{MK}) и золи-виносу (V_3), знаходимо об'єми заповнювачів ($V_{зап}$) з умови:

$$V_{зап} = 1 - (V_C + V_{MK} + V_3 + V_B), \text{ або } V_{зап} = 1 - (0,094 + V_B), \quad (5.14)$$

де V_B – витрата води, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

При визначенні співвідношення між піском і щебенем використовували відому формулу [16], що враховує коефіцієнт розсування зерен залежно від обсягу цементного тіста, припускаючи, що вона справедлива і для цементного наповненого тіста.

Аналіз даних табл. 5.7 показує, що водопотреба бетонних сумішей суттєво зростає з підвищенням об'ємної концентрації МК у ЗМКН. Особливо це відчувається у рухомих сумішах. Введення суперпластифікатора С-3, як і слід було очікувати, викликає найбільш значне зниження водопотреби в сумішах з найбільшим вмістом води. Воно сягає $20...25 \text{ л/м}^3$ при водоутриманні понад 220 л/м^3 . У той же час характерно, що розріджувальна дія суперпластифікатора при однаковому або близькому водовмісті посилюється у сумішах з МК.

Можна припустити, що ультрависока дисперсність МК сприяє вибірковій адсорбції ПАР на його частинках та переведенні структури бетонної суміші з коагуляційної в пептизаційну.

Різниця у водопотребі бетонних сумішей, що не містять і містять МК, при введенні суперпластифікатора зменшується в міру зниження рухомості і для сумішей з $Ж \geq 30$ при $X_1 = 0,2$ практично зникає.

У дослідах, наведених у табл. 5.8 витрата МК і золи-виносу змінювалися в межах від 0 до 125 кг/м^3 . Загальна ступінь заповнення бетонів, що характеризується параметром X_2 , була

постійною ($X_2=0,45$). У табл. 5.8 наведено експериментальні дані водопотреби бетонних сумішей за різного ступеня наповнення ($X_2=0,2\dots0,7$). Витрату ЗМКН змінювали від 37 до 350 $\text{кг}/\text{м}^3$, при цьому витрата МК відповідала $X_1=0,2$ (тобто коливалась від 7,4 до 70 $\text{кг}/\text{м}^3$).

Збільшення об'ємної концентрації ЗМКН при порівняно невисокому вмісті МК меншою мірою позначається на водопотребі сумішей.

Таблиця 5.8

Взаємозв'язок між показниками легкоукладальності і водопотреби бетонних сумішей при різному ступені наповнення ЗМКН

Показники зручноукладальності		Водопотреба, $\text{кг}/\text{м}^3$ при $X_1=0,2$ $\rho=150$ $\text{кг}/\text{м}^3$			
ОК, см	Ж, с	$X_2=0,2$	$X_2=0,4$	$X_2=0,5$	$X_2=0,7$
9...12	-	220/205	230/210	240/220	260/235
6...8	-	210/195	220/205	230/210	250/225
3...5	-	200/185	205/195	215/200	235/210
1...2	10...20	190/175	195/180	205/185	230/205
-	30...50	180/175	185/170	195/180	210/195
-	60...80	170/160	175/165	185/175	200/190

Примітка: Під рискою наведено значення водопотреби для бетонних сумішей із добавкою С-3 1% від маси цементу.

Для наповнених бетонних сумішей збільшення X_2 з 0,2 до 0,7 потребує збільшення водовмісту на 30...40 л, тобто. на 17...18%. При цьому для малорухомих і жорстких сумішей зростання X_2 від 0,2 до 0,5, тобто вміст ЗМКН від 37 до 150 $\text{кг}/\text{м}^3$ обумовлює підвищення водопотреби на 7,8...8,8%. Подальше підвищення X_2 від 0,5 до 0,7, тобто вмісту ЗМКН від 150 до 350 $\text{кг}/\text{м}^3$, вимагає для підтримки рівної зручноукладальності ще близько 10% води.

Зберігання бетонних сумішей визначається впливом температурно-часового фактора на їх водопотребу і легкоукладальність. Заповнення бетонних сумішей ЗМКН при обмеженій витраті цементу, як впливає з табл. 5.9 істотно впливає на темп падіння рухомості. Збільшення об'ємної

концентрації МК помітно сильніше впливає на темп падіння рухомості, особливо при об'ємній концентрації МК в ЗМКН (X_1) більше 0,4. Без суперпластифікатора і навіть при помірному його вмісті ($X_c \leq 0,01$) рухомі бетонні суміші (ОК=9...12 см) при $X_1 > 0,2$ вже через 0,5 год переходять у малорухомі або жорсткі. Значний ефект стабілізації рухомості наповнених бетонних сумішей досягається при підвищеній концентрації суперпластифікатора.

Таблиця 5.9

Зміна рухомості бетонних сумішей із ЗМКН у часі

Фактори складу бетонних сумішей ($\rho=150 \text{ кг/м}^3$; $x_2=0,45$)			Рухомість, ОК в см через, хв. після заповнення конуса			
X_1	$V, \text{ кг/м}^3$	$C-3, \%$	10	30	50	70
0	215	0	10	5	1	0
0	205	0,5	11	6	0	0
0	200	1	11	7	3	1
0,2	235	0	10	4	1	0
0,2	225	0,5	12	6	3	1
0,2	215	1	12	8	4	2
0,4	255	0	11	2	0	0
0,4	245	0,5	12	4	1	0
0,4	245	1	12	5	2	0
1	280	0	10	1	0	0
1	270	0,5	11	1	0	0
1	255	1	12	3	0	0

Водовідділення та розшарування сумішей.

Водовідділення – результат седиментаційного ущільнення та осадження твердих частинок бетонної суміші, викликаного їхньою різною густиною. Воно обумовлено водоутримуючою здатністю в'язучого та окремих його компонентів, а також залежить від водоутримуючої здатності заповнювачів та їх співвідношення у суміші [14].

Враховуючи високу дисперсність МК і ЗМКН, можна очікувати, що наповнені бетонні суміші повинні мати підвищену водоутримуючу здатність. У бетонних сумішах можливе як внутрішнє, так і зовнішнє розшарування. Перше

зумовлено дією сили тяжіння і зменшується в міру збільшення в'язкості розчинної частини та зменшення крупності зерен наповнювачів. Друге виникає внаслідок недостатнього зчеплення щебеню та розчинної складової, що може бути обумовлено надмірно високою в'язкістю останньої або підвищеним вмістом щебеню. Очевидно, в бетонних сумішах, наповнених МК і ЗМКН, за певних умов можуть створюватися передумови зовнішнього розшарування або розчиновідділення.

Водовідділення бетонних сумішей визначали після їх відстоювання в циліндричній посудині і характеризували кількістю води, що відокремилася. Розшарування (розчиновідділення) знаходили шляхом порівняння вмісту розчинової складової у нижній і верхній частинах бетонної суміші, ущільненій у мірній посудині.

Для кількісної оцінки впливу факторів складу наповненого в'язучого на водо- та розчиновідділення бетонних сумішей виконані алгоритмізовані експерименти відповідно до плану На₅. Як плановані фактори обрані:

$$X_1 = \frac{v_{МК}}{(v_{МК} + v_3)}; \quad X_2 = \frac{(v_{МК} + v_3)}{(v_{МК} + v_3 + v_ц)}; \quad X_3 = \frac{(v_{МК} + v_3 + v_ц)}{(v_{МК} + v_3 + v_ц + v_В)};$$

$$X_4 = \frac{(v_{МК} + v_3 + v_ц + v_В)}{(v_{МК} + v_3 + v_ц + v_В + v_{зап})}; \quad X_с = \frac{v_с}{(v_с + v_В)}, \quad (5.15)$$

де $v_{МК}$, v_3 , $v_ц$, $v_В$, $v_{зап}$, $v_с$ – відповідно об'єми МК, золи-виносу, цементу, води, заповнювачів, суперпластифікатора, що витрачаються на виготовлення бетонної суміші.

Вибір в якості планованих 4-х концентраційних факторів (X_1 , X_2 , X_3 і X_4), представлених об'ємними співвідношеннями, дозволяє: по-перше, простежити вплив на досліджувану властивість 5 параметрів складу - витрати МК, золи-виносу, цементу, води та заповнювачів (за умови $v_{МК} + v_3 + v_ц + v_В + v_{зап} = 1$, фактор $X_с$ характеризує вплив витрати суперпластифікатора), по-друге, застосувати поліструктурний метод технологічного аналізу, враховуючи, що кожен наступний фактор характеризує більш складний структурний рівень суміші, ніж попередній.

Перехід від об'ємних співвідношень до об'ємних та масових витрат окремих компонентів на 1 м³ бетонної суміші проводили за формулами:

$$v_{MK} = X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_4; \quad MK = v_{MK} \rho_{MK}; \quad (5.16)$$

$$v_3 = (1 - X_1) \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_4; \quad 3 = v_3 \rho_3; \quad (5.17)$$

$$v_{Ц} = (1 - X_2) \cdot X_3 \cdot X_4; \quad Ц = v_{Ц} \rho_{Ц}; \quad (5.18)$$

$$v_B = (1 - X_3) \cdot X_4; \quad B = v_B \rho_B; \quad (5.19)$$

$$v_{зап} = 1 - X_4; \quad Зап = v_{зап} \rho_{зап}; \quad (5.20)$$

При розрахунку за формулами (5.16 – 5.20) приймали $\rho_{MK}=2100$, $\rho_3=2200$, $\rho_{Ц}=3100$, $\rho_B=1000$, $\rho_{зап}=2650$ кг/м³.

Встановивши загальну витрату заповнювачів, за допомогою відомих рекомендацій [16] знаходили витрати дрібного та крупного заповнювачів. При введенні суперпластифікатора витрати води коректували з урахуванням Табл. 5.7.

У табл. 5.10. наведено умови планування експериментів щодо впливу зазначених вище чинників на водо- та розчинівідділення бетонної суміші з ЗМКН.

Таблиця 5.10

Умови планування експериментів

Фактори	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
	-1	0	+1	
X ₁	0	0,5	1	0,5
X ₂	0,25	0,40	0,55	0,15
X ₃	0,40	0,50	0,60	0,10
X ₄	0,25	0,265	0,28	0,015
X _c	0	0,01	0,02	0,01

В області варіювання факторів витрати МК коливаються від 0 до 194 кг/м³, золи від 0 до 203, цементу від 139 до 338, води від 100 до 168 кг/м³.

Обробка отриманих даних в результаті реалізації експериментів за планом На₅ дозволила отримати математичні моделі водовідділення Y_3 та розчинівідділення Y_4 :

$$Y_3 = 4,15 - 0,95x_1 - 0,51x_2 + 0,2x_3 - 0,17x_4 - 0,46x_c - \\ - 0,23x_1^2 + 0,19x_2^2 - 0,21x_3^2 - 0,15x_4^2 - 0,18x_c^2 - \\ - 0,35x_1x_2 \quad (5.21)$$

$$Y_4 = 5,65 - 0,61x_1 - 0,82x_2 + 0,18x_3 - 0,21x_4 - 0,7x_c - \\ - 0,85x_1^2 + 0,31x_2^2 - 0,25x_3^2 - 0,21x_4^2 - 0,35x_c^2 + \\ + 0,24x_1x_2 \quad (5.22)$$

Вплив об'ємної концентрації МК в ЗМКН (X_1), як можна бачити з аналізу моделей Y_5 та Y_6 , неоднаково позначається на водовідділенні та розшаруванні бетонної суміші (рис. 5.16). Якщо збільшення X_1 у всьому інтервалі значень, підвищуючи в'язкість цементного тіста, призводить до зниження водовідділення, розчинівідділення, зменшуючись при зростанні X_1 , потім починає збільшуватися. У меншій мірі, ніж X_1 зменшує водовідділення зростання значень інших концентраційних факторів, що варіюються, за винятком об'ємної концентрації суперпластифікатора у водному розчині. Збільшення останньої сприяє суттєвому збільшенню водовідділення, що узгоджується з відомим механізмом розріджувальної дії суперпластифікатора.

Більш складний характер має вплив концентраційних факторів, що характеризують різні структурні рівні наповненої бетонної суміші на розчинівідділення. Збільшення об'ємної концентрації ЗМКН у в'язучому знижує розчинівідділення. При незмінних значеннях X_1 , X_3 і X_4 збільшення X_2 означає зростання витрати золи, що в умовах обмеженої витрати цементу має перешкоджати розшаруванню бетонної суміші. Додавка суперпластифікатора також знижує розчинівідділення за рахунок додаткового повітрявтягнення. Порівняно незначно в

прийнятій області варіювання впливають на розчинівідділення, як впливає з рівняння 5.22, фактори X_3 і X_4 , тобто об'ємні концентрації в'язучого в наповненому цементному тісті і тісту в бетонній суміші.

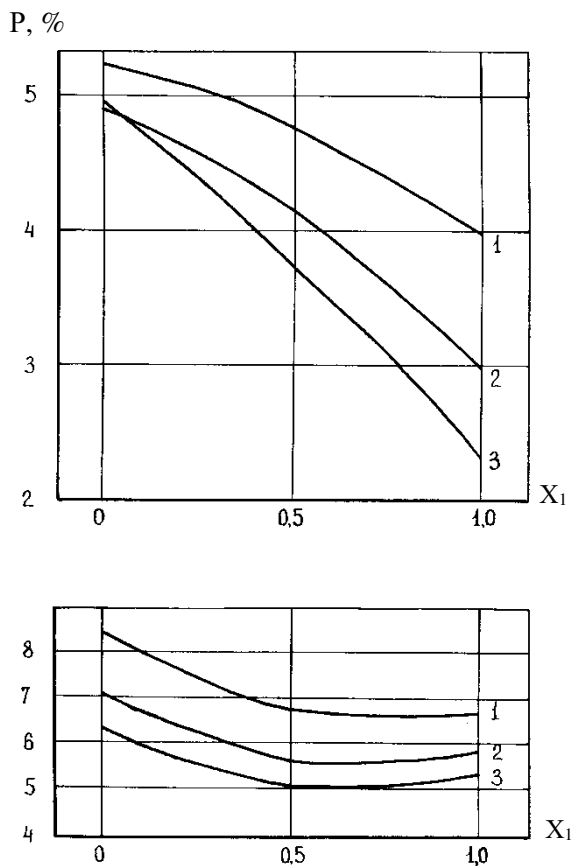


Рис. 5.16. Вплив на водовідділення (В) та розчинівідділення (Р) бетонних сумішей із ЗМКН факторів складу:
 1 – $X_c = 0,02$; 2 – $X_c = 0,01$; 3 – $X_c = 0$
 ($X_2 = 0,40$; $X_3 = 0,50$; $X_4 = 0,01$)

У моделях як водо-, так і розчиновідділення відзначаються значні ефекти взаємодії чинників X_1 і X_2 . У першому випадку цей ефект означає, що додаткове зниження водовідділення можна досягти, якщо знак зміни зазначених факторів однаковий, у другому – розчиновідділення – якщо протилежний.

Розрахунки за моделями 5.21, 5.22 показують, що для бетонних сумішей, наповнених ЗМКН, можна досягти в певній області складів практично мізерні значення водо- і розчиновідділення.

5.4. Міцність та проектування складів бетону із ЗМКН

Істотний вплив ЗМКН на активність цементного в'язучого дає підставу припускати про істотну участь його в синтезі міцності бетону. При вивченні впливу ЗМКН на активність цементу враховували вплив факторів X_1 , X_2 та X_c , що розраховуються за формулами (5.15). Однак для бетону, крім факторів, що визначають склад в'язучого, не менш важливо враховувати якість наповненого цементного тіста і, насамперед, водо-в'язуче або в'язуче-водне відношення. Відомий у бетонознавстві закон водоцементного відношення передбачає, що, починаючи з деякого мінімально необхідного для створення щільної структури обсягу цементного тіста, подальше його підвищення до певної межі мало впливає на міцність бетону. Натомість для малоцементних бетонів при $Ц < 200$ кг/м³ це питання не можна вважати досить вивченим.

На думку А.М. Невілля [17] співвідношення між заповнювачем і цементом є другорядним фактором для міцності бетону особливо середніх і низьких марок, однак, встановлено, що при постійному В/Ц більш пісні суміші мають вищі міцності. При цьому висловлюється припущення, що ця тенденція пов'язана з поглинанням води заповнювачем, більша кількість заповнювача поглинає більшу кількість води і водоцементне відношення зменшується. З цих позицій можна припустити зменшення міцності бетону зі збільшенням об'ємної

концентрації цементного тіста, ґрунтуючись на уявленнях про т.зв. "істинне водоцементне відношення" бетону [16].

Вивчали вплив на міцність бетону при стиску після пропарювання та нормального твердіння у віці 28 діб факторів $X_1 \dots X_4$, що характеризують основні рівні структури та склад бетонів, наповнених ЗМКН, а також фактора X_c – об'ємної концентрації суперпластифікатора у водному розчині.

Вихідними матеріалами були портландцемент М 500 (ПЦ-1), пісок середньої крупності з $V_n = 7,5\%$, гранітний щебінь фракції 5...20 мм. Суперпластифікатором служила добавка С-3. Виготовляли зразки-куби з розміром ребра 10 см. Пропарювання проводили в лабораторній камері за режимом (2) +3 +6 +2 при 80° С. Зразки випробовували через 0,5 год після охолодження. Досліди проводили відповідно до факторного плану Na_5 згідно умов планування, приведених в табл. 5.10. В результаті обробки експериментальних даних отримані математичні моделі міцності пропареного бетону Y_5 і бетону нормального твердіння Y_6 .

$$Y_5 = 18,5 + 4,5x_1 + 4,3x_2 + 2,8x_3 - 2,4x_c - 1,9x_2^2 - 0,5x_3^2 - 0,7x_c^2 + 2,4x_1x_c - 0,6x_1x_2 \quad (5.23)$$

$$Y_6 = 23,4 + 4,9x_1 + 2,8x_2 + 4,1x_3 + 2,7x_c - 2,7x_1^2 - 0,3x_3^2 - 0,8x_c^2 + 1,9x_1x_2 - 0,88x_1x_2 \quad (5.24)$$

Моделі міцності бетону дозволяють проводити інтерполяційні розрахунки, оцінювати можливість стабілізації і регулювання границі міцності бетону при стиску як після пропарювання, так і через 28 діб нормального твердіння при зміні технологічних факторів, що варіюються. Такі розрахунки зручно проводити за допомогою номограм (рис. 5.17, 5.18).

Для визначення впливу складу і кількості ЗМКН на зміну міцності бетону в часі проведені спеціальні досліди. Зразки-куби 10x10x10 см тверділи у нормальних умовах. За результатами випробувань розраховували коефіцієнти зростання міцності бетону в часі, наведені в табл. 5.11.

Таблиця 5.11

Зростання міцності бетонів із ЗМКН у часі

Фактори складу бетонної суміші					Коефіцієнти зростання міцності бетону в часі, через добу			
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X _c	7	28	90	180
1	0.45	0.40	0.35	0.01	0.78	1.00	1.07	1.10
0	0.45	0.40	0.35	0.01	0.65	1.00	1.14	1.21
0.5	0.7	0.40	0.35	0.01	0.77	1.00	1.15	1.21
0.5	0.2	0.40	0.35	0.01	0.78	1.00	1.07	1.11
0.5	0.45	0.5	0.35	0.01	0.80	1.00	1.09	1.14
0.5	0.45	0.3	0.35	0.01	0.77	1.00	1.06	1.15
0.5	0.45	0.40	0.5	0.01	0.79	1.00	1.14	1.20
0.5	0.45	0.40	0.2	0.01	0.78	1.00	1.07	1.14
0.5	0.45	0.40	0.35	0.02	0.65	1.00	1.08	1.15
0.5	0.45	0.40	0.35	0	0.75	1.00	1.12	1.15

Для порівняння визначили коефіцієнти наростання міцності ненаповненого бетону з витратою цементу 180 кг/м³ за Ц/В=1. Вони виявилися рівними: 0.65; 1.00; 1.07; 1.10.

Введення МК до складу бетонних сумішей прискорює твердіння бетону у 7-добовому віці практично не позначаючись на зростанні міцності у 90- та 180-добовому віці. При цьому збільшення об'ємної концентрації МК у ЗМКН більше 0.5 не позначається на темпі зростання міцності. Вищий темп зростання міцності бетону у віддалені терміни твердіння відзначається при підвищеному вмісті зольного наповнення.

R_{6}^{np} , МПа

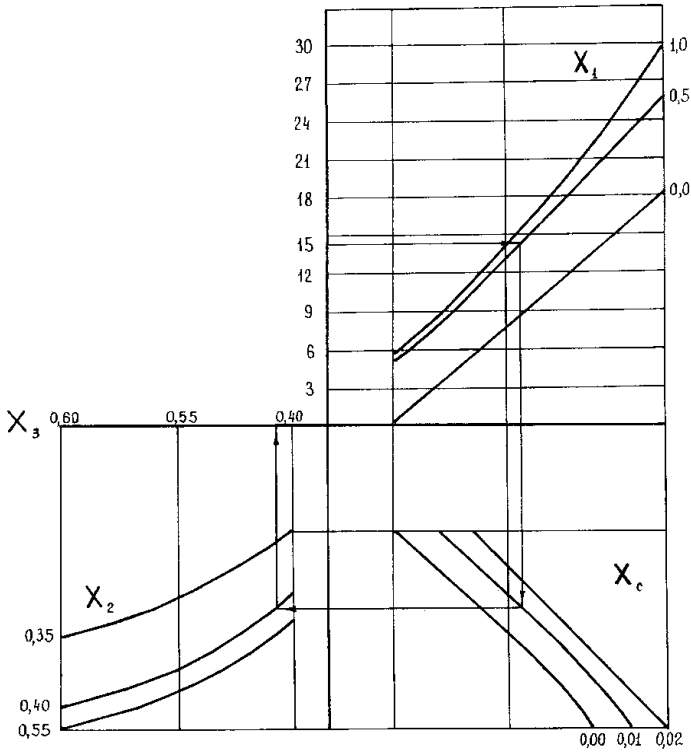


Рис. 5.17. Номограма міцності пропареного бетону із ЗМКН

Проектування складів бетонів. Найбільш поширений розрахунково-експериментальний метод проектування складів, заснований на узагальненій залежності міцності бетону від Ц/В [16], не враховує особливості твердіння бетонів з мікронаповнювачами. Це сприяє розробці низки нових методів проектування складів наповнених бетонних сумішей, загальною особливістю яких є використання поліноміальних математичних моделей [18]. Вид і число моделей, сукупність факторів, що враховуються, визначаються конкретною постановкою задачі.

Ж, с

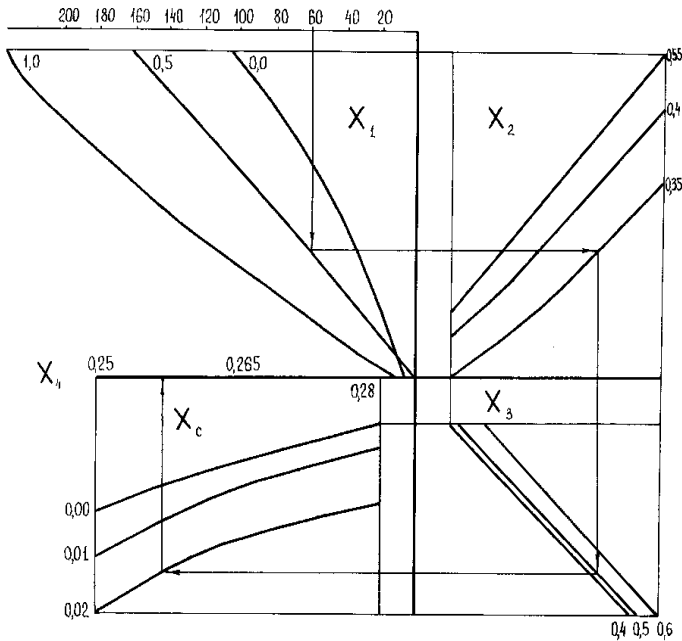


Рис. 5.18. Номограма жорсткості бетонної суміші із ЗМКН

При заданих значеннях легкоукладальності бетонної суміші із ЗМКН та міцності наповненого бетону для проектування складів можуть бути використані відповідні моделі, або номограми, що отримані на їх основі (рис. 5.17, 5.18).

5.5. Пористість, водопоглинання, морозостійкість та деформативні властивості бетону з ЗМКН

Пористість та водопоглинання. Для дослідження порової структури наповнених бетонів використовували методику [19], засновану на аналізі кінетиці водонасичення бетону. Досліди проводилися на зразках розміром 7x7x7 см,

виготовлених з портландцементу ПЦ-1, золи-виносу З-1, мікрокремнезему МК-1, кварцового піску з водопотребою $V_n = 7.5\%$, гранітного щебеню фракції 5...20 мм. У бетонні суміші вводили суперпластифікатор С-3. Склади зразків наведено у табл. 5.12.

Таблиця 5.12

Склад бетону для визначення пористості

№ з/п	Параметри структури		Склад бетонної суміші в $\text{кг}/\text{м}^3$					
	X_1	X_2	МК	З	Ц	В	П	Щ
1	0	0	-	-	403	132	570	1120
2	0	0,6	-	175	164	132	630	1115
3	0,2	0,6	33	140	164	132	620	1125
4	0,5	0,6	83	87	164	132	600	1150
5	1	0,6	167	-	164	132	580	1170
6	0,5	0,4	56	58	246	132	620	1140
7	0,2	0,4	22	93	246	132	620	1120

Примітка: значення X_3 , X_4 та X_5 прийняті відповідно 0,5; 0,265 та 0,01.

У сукупність досліджуваних бетонів, як впливає з табл.5.14, увійшли малоцементні бетони ($\rho < 200 \text{ кг}/\text{м}^3$), наповнені зольним, мікрокремнеземистим та композиційним (ЗМКН) наповнювачами. Для порівняння також взяті бетони з помірною витратою цементу без наповнювача та із ЗМКН.

Відповідно до методики [19] для характеристики порового простору бетону можна скористатися кривими водопоглинання бетону, припускаючи, що цей процес підпорядковується експоненційній залежності виду:

$$W_\tau = W_{max}(1 - \exp(-\lambda, \tau)^\alpha), \quad (5.25)$$

де W_τ – водопоглинання зразка за час τ ; W_{max} – максимальне водопоглинання; λ – коефіцієнт, рівний відношенню прискорення до швидкості процесу поглинання води (ефективний радіус капілярів); α – коефіцієнт однорідності капілярів за радіусами.

Визначення водопоглинання проводили зважуванням зразків через 0,25 ($W_{0,25}$), 1 (W_1), 6 (W_6) та 24 год (W_{24}) після

початку дослідів. По кривим водопоглинання, що характеризує відкриту пористість [19] знаходили параметри λ і α (табл. 5.13). Інтегральну пористість бетону визначали за формулою:

$$P_i = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \cdot 100, \quad (5.26)$$

де ρ_0 – середня густина висушених зразків; ρ – істинна густина матеріалу.

Таблиця 5.13

Основні параметри порової структури бетонів

Параметри структури бетону ($X_3=0,5$; $X_4=0,265$; $X_c=0,01$)		Пористість, %		Показник середнього розміру пор, λ	Показник однорідності пор за розміром, α
X_1	X_2	Інтегральна, P_i	Відкрита, W_B^{\max}		
0	0	10,43	5,95	1,54	0,79
0	0,6	10,31	6,65	1,59	0,82
0,2	0,6	8,15	4,71	1,38	0,66
0,5	0,6	8,11	4,17	1,25	0,62
1	0,6	8,35	4,32	1,31	0,62
0,5	0,4	8,05	4,01	1,24	0,61
0,2	0,4	8,95	5,05	1,35	0,65

Аналіз даних табл. 5.13 показує, що найбільш істотне зниження відкритої пористості середнього радіусу пір і показника α бетону спостерігається при об'ємній концентрації МК в ЗМКН (X_1) 0,5. При цьому ступінь наповнення в'язучого, що характеризується параметром X_2 , становить 0,4. Однак відмінність у величині відкритої пористості, показників λ і α для бетонів з $X_1 = 0,2$; $X_2 = 0,6$; $X_1 = 0,5$; $X_2 = 0,6$ та $X_1 = 0,5$; $X_2 = 0,4$ невелика. Повна заміна золи МК не призводить до додаткового зменшення відкритої пористості та середнього розміру пір, а також підвищення однорідності розподілу пір за розмірами. Очевидно, полізерновий склад ЗМКН, його активну участь у процесах гідратації та структуроутворення на всіх основних етапах твердіння бетону обумовлюють і його перевагу з позицій структури порового простору бетону перед наповнювачем, що

складається тільки з МК. З отриманими значеннями параметрів порової структури бетонів, наповнених ЗМКН, погоджуються і розглянуті раніше особливості зміни міцності бетонів.

Морозостійкість. Морозостійкість бетону не менше ніж міцність визначається характером його порової структури. Капілярні макропори є основним дефектом будови щільно покладеного бетону, що знижує його морозостійкість. За даними Г.І. Горчакова [20] морозостійким виявляється бетон із вмістом капілярних пір трохи більше 5...7%. Ним запропоновано емпіричне рівняння, що зв'язує морозостійкість F з капілярною пористістю P_k степеневою залежністю:

$$F = (14 - P_k)^{2.7} \quad (5.27)$$

На морозостійкість істотно впливають також розміри пор – знижують морозостійкість бетону пори з розміром більше 10^{-5} см, заповнені в звичайних умовах водою.

Крім обсягу і розміру пір, найважливішим параметром, що визначає морозостійкість бетону, є співвідношення обсягів умовно-замкнутих пір, утворених в результаті контракції і повітрявтягування, і відкритих пір, що насичуються замерзаючою водою. Це співвідношення в тій чи іншій формі може служити критерієм морозостійкості бетону [18].

Відповідно до відомих рекомендацій в бетони з морозостійкістю вище F50 введення зольного наповнювача допускається лише після проведення спеціальних досліджень. У роботі [21] встановлено, що при дозуванні золи 30...40% маси змішаного в'язучого спостерігається різке збільшення капілярного підсмоктування і водопоглинання, особливо в початкові терміни випробувань. Вимірювання показали також, що при заміні цементу золою істотно зменшується обсяг контракційних пор і, відповідно, зростає співвідношення між капілярною та контракційною пористістю.

Наші експериментальні дані (рис. 5.19, табл. 5.13) також показують, що наповнювач, що включає лише золу-винесення, збільшує відкриту пористість бетону при постійній витраті в'язучого. При цьому інтегральна пористість бетону залишається практично незмінною, що дає підстави передбачати

про зменшення співвідношення обсягів закритих і відкритих пор.

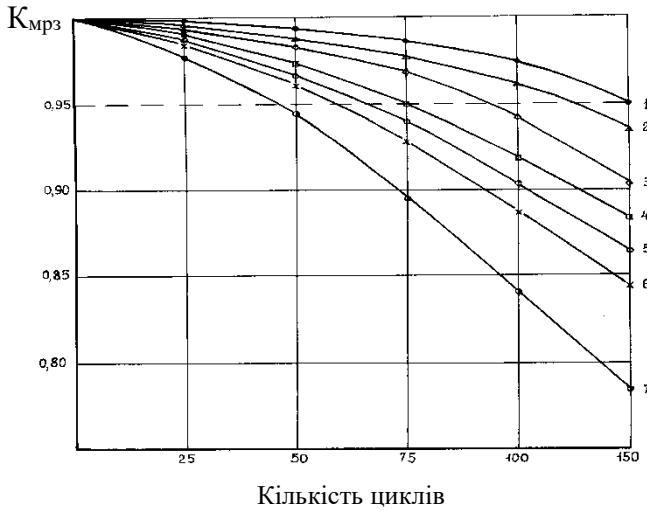


Рис. 5.19. Вплив складу наповнених бетонів на коефіцієнт морозостійкості ($K_{МРЗ}$):

- 1 – $X_1 = 0,5$; $X_2 = 0,4$; 2 – $X_1 = 0,2$; $X_2 = 0,4$; 3 – $X_1 = 0$; $X_2 = 0$;
- 4 – $X_1 = 0,2$; $X_2 = 0,6$; 5 – $X_1 = 0,5$; $X_2 = 0,6$; 6 – $X_1 = 1$; $X_2 = 0,6$;
- 7 – $X_1 = 0$; $X_2 = 0,6$; ($X_3 = 0,40$; $X_4 = 0,55$; $X_c = 0,01$)

Включення МК до складу наповнювача сприяє зменшенню обсягу відкритих макропор, що насичуються водою. При однаковому водовмісті бетонних сумішей зменшення обсягу капілярних пор може бути пов'язане зі збільшенням витрати цементу і ступеня його гідратації. У розглянутих складах бетону (табл. 5.12), очевидно, треба враховувати сумарну витрату цементу та ЗМКН, тобто загальну витрату в'язучого, що взаємодіє з водою. Як показано раніше, ЗМКН не тільки збільшує вміст в'язучого в бетоні, але і забезпечує його більш високий ступінь гідратації. Для бетонів із ЗМКН характерно також більш високе співвідношення загального обсягу пор і обсягу відкритих пор (табл. 5.13), що також має сприяти підвищенню морозостійкості.

Кінетику зміни міцності бетону в міру циклічного заморожування та відтавання визначали випробуванням контрольних та основних зразків з визначенням коефіцієнта морозостійкості. Випробування проводили через кожні 25 циклів заморожування та відтавання. Результати випробувань наведено на рис. 5.19.

Аналіз отриманих даних показує, що марка по морозостійкості досліджуваних бетонів ($K_{МРЗ} \geq 0,95$) коливається в діапазоні F 50...F150. Найбільш високу морозостійкість мають бетони з помірною витратою цементу ($\Pi = 246 \text{ кг/м}^3$), що містять 10...20% МК і 30...40% золи-внесення. Темп падіння міцності таких бетонів у міру заморожування та відтавання виявився нижчим, ніж бетонів без ЗМКН та витратою цементу 403 кг/м^3 .

Для наповнених бетонів зі зниженням витратою цементу ($\Pi=164 \text{ кг/м}^3$) морозостійкість виявилася не більше марок 50...75. Нижчу морозостійкість мають бетони із зольним наповнювачем без МК при співвідношенні цемент : наповнювач, рівному приблизно 1. Однак, близькі до них значення морозостійкості при однаковому ступені наповнення мають і бетони в яких зола-виносу повністю замінена МК, незважаючи на значно нижчу пористість, а також більш сприятливі показники середнього розміру пір і однорідності пір за розмірами.

Для пояснення зазначеної невідповідності морозостійкості та показника відкритої пористості зроблено виміри залученого повітря в бетонних сумішах, склади яких наведені в табл. 5.12. У всі суміші вводили суперпластифікатор С-3 у кількості, що відповідає $X_c = 0,01$, тобто 1% від витрати води заміщення або 0,6...1,2% витрати цементу. Об'єм залученого повітря визначали компресійним методом. Результати вимірів повітрявтягування наведені нижче:

№ складу за табл. 5.14	1	2	3	4	5	6	7
Об'єм залученого повітря, %	1,9	1,5	1,7	1,5	0,5	1,8	2,0

З них випливає, що в ненаповнених бетонних сумішах які містять 0,6% С-3, повітрявтягування досягло 1,9%. Це узгоджується з даними В.С. Рамачандрана і В.М. Мальхотри [22], які встановили, що в типових бетонних сумішах з суперпластифікаторами на основі нафталінсульфокислоти, залишається 1...3% повітря. Приблизно така ж кількість повітря залучається і до бетонних сумішей із ЗМКН. Найменша кількість залученого повітря виявилось в бетонній суміші, що містить у якості наповнювача лише МК при співвідношенні цемент : МК = 1:1 (склад 5). Знижене повітрявтягування у сумішах з високим вмістом такого ультрадисперсного матеріалу, як мікрокремнезем, узгоджується з відомими теоретичними уявленнями [22]. Відповідно до них на змочування високодисперсних матеріалів потрібна значна кількість води, яка внаслідок цього вже не може виконувати повітрявтягуючі та повітряутримуючі функції. Крім того, на високодисперсних матеріалах сорбується більше молекул повітрявтягуючих добавок, і це теж відбивається на вмісті повітря в суміші. Щоб компенсувати сильне зниження вмісту повітря рекомендується вводити в бетонну суміш додаткову кількість повітрявтягуючих добавок.

Деформативні властивості. Особливості порової структури бетонів, склад і структура цементного каменю, його об'ємна концентрація в бетонах із ЗМКН позначаються на їх деформативних властивостях.

Модуль пружності бетону E_6 можна прогнозувати, ґрунтуючись на теоретичному вираженні, отриманому при розгляді бетону як двофазної системи, зі сферичними частинками, рівномірно розподіленими в цементному камені [19]:

$$E_6 = \frac{(\nu_k + (2 - \nu_k) E_3 / E_k)}{(2 - \nu_k + \nu_k E_3 / E_k)}, \quad (5.28)$$

де ν_k – об'ємна концентрація цементного каменю;

E_3 і E_k – модулі пружності заповнювача та цементного каменю.

На модуль пружності цементного каменю вирішальний вплив мають пористість цементного каменю V_n , а також модуль

пружності $E_{г.к.}$, гідратних сполук і негідратованих зерен (“телевокристалічної фази”), що впливає з виразу:

$$E_k = (1 - \nu_n)^3 \cdot E_{г.к.} \quad (5.29)$$

Найбільшого поширення набули залежності виду:

$$E_\tau = (EmR_\tau)/(S + R_\tau), \quad (5.30)$$

де E_τ – модуль пружності бетону при завантаженні його у довільному віці τ ;

R_τ – кубикова міцність бетону в тому ж віці;

E_m та S – емпіричні константи.

Аналіз наведених вище формул показує, що введення золомікрокремнеземистого наповнювача (ЗМКН) може призводити як до збільшення, так і зменшення модуля пружності залежно від характеру зміни структурних параметрів і міцності бетону.

Визначення модуля пружності проводили випробуванням у віці 28 діб призм розміром 10x10x40 см, виготовлених з бетонних сумішей, склади яких наведені у табл. 5.12. Призми навантажували на пружинних установках ступенями по 0.05 $R_{пр}$ з витримкою 1...2 хв до рівня 0.5 $R_{пр}$ ($R_{пр}$ – призмova міцність бетону). Деформації при стисканні визначали поздовжніми та поперечними датчиками, наклеєними в середній частині кожної бічної грані зразка. Значення модуля пружності обчислювали за формулою:

$$E_\sigma = \sigma/\varepsilon_{пр}, \quad (5.31)$$

де σ – прикладене напруження;

$\varepsilon_{пр}$ – поздовжня відносна деформація.

Як впливає з даних табл. 5.14, співвідношення призмової та кубикової міцності бетонів як без наповнювача, так і із зольним, мікрокремнеземистим та золомікрокремнеземистим наповнювачами знаходиться в межах 0.75...0.79, тобто, переважно, відповідає відомій кореляційній залежності.

Таблиця 5.14

Деформативні властивості бетону із ЗМКН

Параметри структури ($X_3=0.5$; $X_4=0.265$; $X_C=0.01$)		Міцність, МПа		R_{np}/R	Модуль пружності бетону, $\times 10^4$ МПа	
X_1	X_2	Кубикова R	Призмova R_{np}		експер.	розрах. за (4.33)
0	0	28	21	0,76	3,31	3,09
0	0,6	18	14	0,79	2,83	2,51
0,2	0,6	24	19	0,78	3,15	2,89
0,5	0,6	29	23	0,79	3,25	3,14
1	0,6	31	24	0,78	3,60	3,22
0,5	0,4	37	28	0,77	3,71	3,44
0,2	0,4	34	26	0,75	3,64	3,34

Експериментальні значення модуля пружності досліджених бетонів мають задовільну збіжність з розрахунковими, обчисленими за формулою (5.28) із пропонованими БНіП значеннями $E_m = 530000$ і $S = 200$. Вони свідчать про те, що вирішальний вплив на модуль пружності наповнених бетонів має кубикова міцність бетону. Якщо для звичайних бетонів основний вплив на характер зв'язку модуля пружності та міцності бетону, як показано багатьма дослідженнями, чинять пружні властивості заповнювача та вміст цементного тесту в суміші, то для бетонів, наповнених ЗМКН, очевидно, роль останнього грає вміст тіста, що містить цемент, золу та МК.

Поряд з модулем пружності E_b , пружні властивості бетонів характеризує динамічний модуль пружності $E_{дин}$. З останнім пов'язаний один з найпростіших критеріїв деформативності та тріщиностійкості бетонів – умовна розтяжність ε_y , що близько збігається з величиною граничної розтяжності, знайденої безпосереднім виміром [23]:

$$\varepsilon_y = R_{p.p.} E_{\text{дин}}, \quad (5.32)$$

де $R_{p.p.}$ – міцність бетону на розтяг при розколюванні.

Прямі визначення граничної розтяжності пов'язані з досить складними випробуваннями і дають нестійкі результати.

Динамічний модуль пружності визначали ультразвуковим імпульсним методом, міцність бетону на розтяг розколюванням стандартним випробуванням зразків-кубів. Результати випробувань наведено у табл. 5.15 та рис. 5.20.

Таблиця 5.15

Динамічний модуль пружності та умовна розтяжність бетонів

Параметри структури ($X_3=0.5$; $X_4=0.265$; $X_C=0.01$)		Динамічний модуль пружності $E_{\text{дин}} \times 10^{-4}$, МПа, через діб			Умовна розтяжність $E_y \times 10^{-4}$, через діб		
X_1	X_2	28	90	180	28	90	180
0	0	3,63	3,98	4,17	0,63	0,62	0,61
0	0,6	3,25	3,77	3,96	0,60	0,61	0,61
0,2	0,6	3,62	4,02	4,23	0,62	0,63	0,64
0,5	0,6	3,57	3,92	4,14	0,66	0,68	0,69
1	0,6	3,95	4,26	4,46	0,69	0,70	0,70
0,5	0,4	3,90	4,45	4,56	0,69	0,72	0,74
0,2	0,4	3,83	4,44	4,58	0,68	0,71	0,72

Порівняння експериментальних значень статичного та динамічного модулів пружності показує, що співвідношення $E_6/E_{\text{дин}}$ для досліджених бетонів знаходиться в інтервалі 0.87...0.95. Менші значення $E_6/E_{\text{дин}}$ характерні для бетонів з границею міцності при стиску 25 МПа, більші – 35 МПа.

$R_{p,p}$, МПа

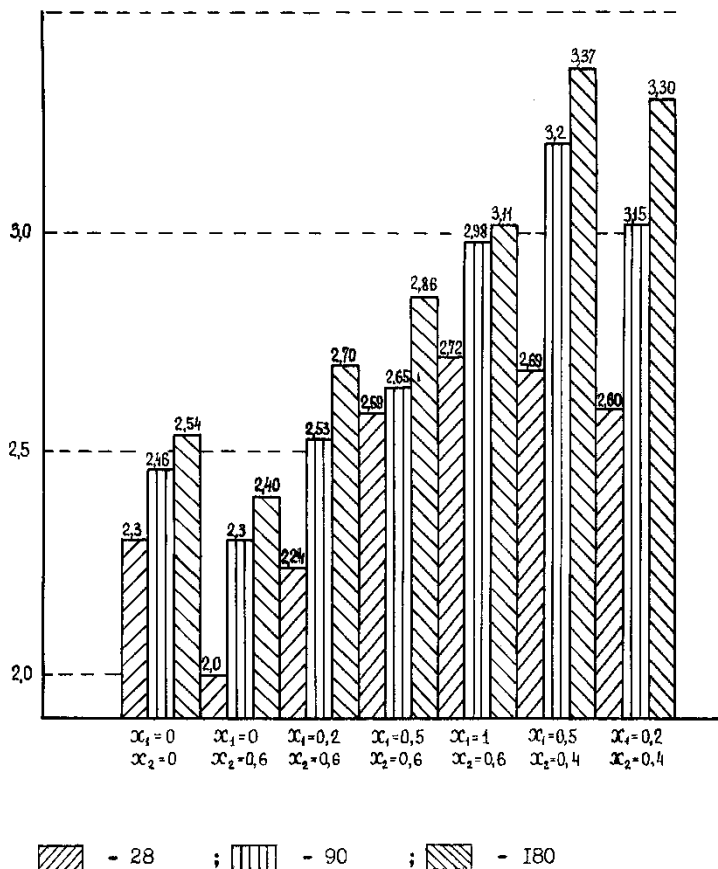


Рис. 5.20. Міцність бетону на розтяг при розколюванні

Умовна розтяжність бетону без наповнювача зі збільшенням тривалості твердіння, має тенденцію до зниження, у той час, як для наповнених бетонів вона зростає. Очевидно, знак зміни умовної розтяжності бетону і відповідно тріщиностійкості у міру збільшення віку пов'язаний з характером зміни співвідношення міцності при розтягуванні ($R_{p,p}$) і міцності при стиску (R_6). Для бетонів наповнених золою,

МК і ЗМКН, це співвідношення вище, ніж для бетонів без наповнювачів як в 28 діб, так і в подальші терміни твердіння. Більш високе відношення міцності на розтяг до міцності на стиск для бетонів з активними мінеральними добавками відзначається і в роботах інших дослідників [24].

Багато досліджень містять суперечливі дані про вплив активних мінеральних наповнювачів на усадку та повзучість бетону. Більшість дослідників вважає [22], що в початкові терміни є тенденція до зростання усадки при введенні в бетони золи-виносу, яка в більш віддалені терміни твердіння стає практично такою ж, як у бетонах без добавок. Випробування бетонів тривалими навантаженнями показали також [4], що введення золи знижує повзучість бетону.

У НДІЗБ виконані дослідження деформативних властивостей бетонів з використанням мікрокремнеземистих відходів заводів феросплавів [25]. Встановлено, що усадкові деформації в бетонах, що містять до 30% МК, в 5 разів менше ніж у контрольних зразків. При однакових витратах в'язучого, що включає мікрокремнеземистий наповнювач, деформації повзучості змінювалися незначно.

Деформації усадки досліджуваних бетонів (табл. 5.14) визначалися за допомогою індикаторів годинникового типу з ціною поділки 1 мкм, встановлених по двох протилежних гранях призм на базі 200 мм. Досліди проводили при температурі $(18 \pm 2)^\circ \text{C}$ та відносній вологості $(75 \pm 5)\%$. Криві усадочних деформацій наведено на рис. 5.21. Аналіз їх показує, що для всіх досліджуваних складів усадочні деформації стабілізуються до 100 діб. Усадка бетонів із ЗМКН виявилася в 1.2...2 рази нижче, ніж у контрольних зразків. При повній заміні зольного компонента наповнювача МК деформації усадки знижуються більш ніж у 4 рази порівняно з деформаціями ненаповнених бетонів.

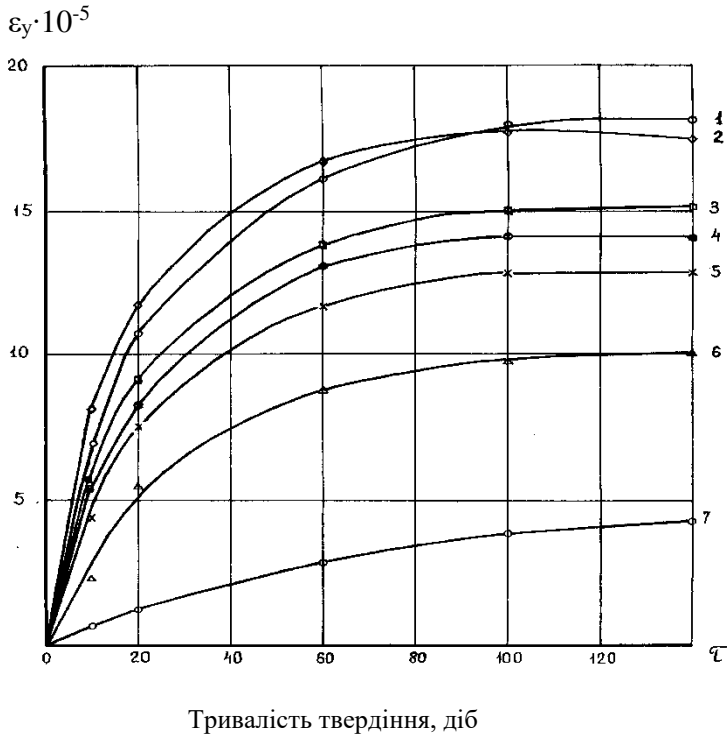


Рис. 5.21. Усадочні деформації наповнених бетонів:
 1 – $X_1=0$; $X_2=0$; 2 – $X_1=0$; $X_2=0,6$; 3 – $X_1=0,2$; $X_2=0,4$;
 4 – $X_1=0,2$; $X_2=0,6$; 5 – $X_1=0,5$; $X_2=0,4$; 6 – $X_1=0,5$; $X_2=0,6$;
 7 – $X_1=1$; $X_2=0,6$; ($X_3=0,40$; $X_4=0,35$; $X_c=0,01$)

Як і результати роботи інших дослідників [25] результати, отримані нами (рис. 5.21), показують, що при витраті МК понад 100 кг/м^3 можлива практично повна компенсація усадочних деформацій бетону. Ефект зниження усадочних деформацій таким ультрадисперсним наповнювачем як МК можна пояснити його високою водоутримуючою здатністю, переведенням значної кількості води в адсорбційно-зв'язаний стан та запобіганням швидкому поверхневому висиханню бетону.

5.6. Корозійна стійкість бетону із ЗМКН. Стійкість арматури

Проникність та сульфатостійкість. Для визначення можливих умов експлуатації малоцементних бетонів із золомікрокремнеземистими наповнювачами (ЗМКН) важливе значення має їх корозійна стійкість, особливо стійкість у м'яких та мінералізованих водах, а також атмосферостійкість.

Підвищена стійкість бетонів з активними мінеральними добавками в м'яких та мінералізованих водах добре відома [26]. Вона обумовлена зв'язуванням вільного гідроксиду кальцію, що виділяється при гідролізі C_3S , активним кремнеземом, зниженням основності гідросилікатів і зменшенням кількості еtringіту, що утворюється, утворенням більш щільного цементного каменю.

Велика кількість експериментів на різних цементах і золах [4] показала, що зола будь-якого типу істотно підвищує сульфатостійкість бетону пропорційно її кількості, що додається до використаного цементу. Результати десятирічних випробувань [8] показали, що бетон, який містить добавку золи, більш стійкий до дії морської води навіть у порівнянні з бетоном на шлакопортландцементі. Разом з тим зазначається, що вводити кислу золу в цемент у кількості 40% і більше недоцільно, оскільки однією з основних умов довговічності зольних бетонів є наявність вільного $Ca(OH)_2$, який повинен залишатися в системі.

Ще більшою мірою, ніж золи, перспективними з позиції стійкості бетонів у мінералізованих водах є висококремнеземисті добавки, у тому числі мікрокремнеземи (МК). Наповнювачі, багаті на активний кремнезем [9], зменшують утворення гідроалюмінатів кальцію, зв'язуючи гідролізне вапно, і знижують загальний вміст оксиду алюмінію в наповненому в'язучому.

Корозійна стійкість бетонів пов'язана як з особливостями складу цементів і наповнювачів, так і не меншою мірою зі складом бетонних сумішей. Сумарний вплив як якісних особливостей компонентів бетонних сумішей, і їх кількісного

співвідношення на корозійну стійкість значною мірою проявляється на проникності бетону.

Водонепроникність бетонів визначали за методикою "мочної плями" відповідно до вимог діючого стандарту.

Результати вимірювання водонепроникності досліджених бетонів у часі наведено в табл. 5.16. Вони загалом узгоджуються з наведеними раніше даними з водопоглинання та параметрами пористості бетонів (табл. 5.16).

Таблиця 5.16

Водонепроникність та сульфатостійкість бетонів

Параметри структури ($X_3=0,5$; $X_4=0,265$; $X_c=0,01$)		Водонепроникність, МПа, через діб			Міцність на розтяг при розколюванні в 5% розчині $Na_2 SO_4$ через діб		
X_1	X_2	28	180	360	28	180	360
0	0	0,4/1	1,1/2,75	1,2/3,0	2,1/1	1,9/0,82	1,7/0,74
0	0,6	0,3/1	1/3,3	1,3/4,3	2/1	1,9/0,95	1,8/0,9
0,2	0,6	0,5/1	1,2/2,4	1,3/2,6	2,2/1	2,3/1,05	2,5/1,14
0,5	0,6	0,7/1	1,3/1,86	1,5/2,14	2,6/1	2,7/1,03	2,8/1,08
1	0,6	0,8/1	1,2/1,5	1,4/1,75	2,7/1	3/1,11	3,1/1,15
0,5	0,4	0,7/1	1,8/2,57	2,3/3,3	2,7/1	2,8/1,03	2,6/0,95
0,2	0,4	0,6/1	1,8/3	2,2/3,67	2,6/1	2,5/0,96	2,5/0,96

Примітка: Коефіцієнти зміни міцності на розтяг при розколюванні в 5%-ному розчині Na_2SO_4 наведені по відношенню до 28-добової міцності бетону у воді, яка прийнята за 1.

Як відомо, водонепроникність бетонів особливо знижують пори седиментаційного характеру, що є шляхами фільтрації води. Седиментаційні процеси в бетонній суміші і викликане ними водовідділення (дещо меншою мірою розчиновідділення) дуже чутливі, як показано раніше (рис. 5.16), до вмісту дисперсного наповнювача, особливо в малоцементних бетонах. З табл. 5.16 видно, що малоцементні бетони, наповнені МК і ЗМКН, можуть досягати досить високої водонепроникності.

Можливість досягнення високої водонепроникності бетону при дуже низькому вмісті клінкерного цементу

зазначається у роботі [24]. Автор її однак робить спірний висновок про те, що активні мінеральні добавки штучного походження зазвичай не мають такого помітного впливу на проникність бетону, як природні пуццолани. На його думку такі добавки і, зокрема, зола-виносу, підвищують водонепроникність лише при помірному дозуванні (трохи більше 30%). Однак, очевидно, що справа не в природному чи штучному походженні активної мінеральної добавки, а в її активності та параметрах дисперсності. У цьому відношенні мікрокремнеземисті наповнювачі практично не мають аналогів серед природних активних мінеральних добавок.

Багатьма дослідженнями показано, що водонепроникність набагато більшою мірою, ніж міцність, підвищується з віком бетону за умови запобігання висушуванню при твердінні. Цей ефект "самоущільнення" бетону пов'язаний із заповненням у міру гідратації частини пор гелем, об'єм якого в 21 разів більший за об'єм негідратованого цементу. За даними В.Б. Судакова [24] коефіцієнт підвищення водонепроникності бетонів у віці 90 і 360 діб на портландцементі дорівнює відповідно 2...3 та 3...4, на пуццолановому портландцементі 3...4 та 5...6. Для малоцементних бетонів з МК та ЗМКН, за нашими даними, ці коефіцієнти виявилися нижчими, хоча й досить значними (табл. 5.16). Як було показано раніше, мікрокремнеземисті і золомікрокремнеземисті наповнювачі істотно підвищують ступінь гідратації цементу в перші терміни твердіння, в більш пізні приріст ступеня гідратації йде, в основному, за рахунок взаємодії з водою композиції цементу і золи.

Для оцінки сульфатостійкості наповнених бетонів визначали зміну міцності на розтягування при розколіванні ($R_{p,p}$) у 5%-ному розчині Na_2SO_4 . Як показано В.М. Москвіним [26], зміна цього показника міцності відображає стійкість бетону при всіх видах корозії. Оцінка корозійної стійкості бетону зі зміни міцності при стисканні, будучи придатною для дослідження корозії першого і другого виду, небажана як критерій при корозії третього виду. Це пов'язано з тим, що у першій стадії цієї корозії міцність при стисканні може навіть

дещо зростати за рахунок ущільнення бетону продуктами корозії.

Відповідно до відомої класифікації, середовище вважається сильноагресивним, якщо при експлуатації конструкцій у ній протягом року зниження міцності досягає більше 20%, середньоагресивної 5...20, слабоагресивної менше 5 і неагресивної 0%. З даних, наведених у табл. 5.18, видно, що 5%-ний водний розчин Na_2SO_4 виявився сильноагресивним середовищем лише для бетону з $X_1=0$ і $X_2=0$, тобто. без наповнювача, виготовленому на портландцементі М500 (ПЦ-1). Для бетонів, наповнених лише золою-винесення (склад 2), вона виявилася середньоагресивною, бетонів із ЗМКН при $\text{Ц}=240$ кг/м^3 (склади 6 і 7) слабоагресивною, а для малоцементних бетонів, наповнених МК та ЗМКН (склади 3, 4, 5), неагресивний. Для них відзначається не зниження міцності в 5% розчині Na_2SO_4 , а її деяке зростання.

Стійкість арматури. Можна вважати встановленим, що корозія арматури в бетоні є електрохімічною і залежить від властивостей навколишнього середовища. При контакті арматури з поровою рідиною бетону на її поверхні протікають як анодний, так і катодний процеси. Перший полягає в іонізації заліза, другий – в асиміляції надлишкових електронів [27].

В області типових для некарбонізованого бетону значень рН порової рідини (12,2...12,7) арматура пасивна у великому діапазоні потенціалів. Порушення пасивного стану арматури відбувається із зменшенням рН порової рідини бетону нижче 11,8. Активні мінеральні наповнювачі з одного боку, взаємодіючи з $\text{Ca}(\text{OH})_2$, сприяють зниженню рН, а з іншого, збільшуючи обсяг гідратних новоутворень і зменшуючи обсяг відкритих пір, знижують проникність і, відповідно, швидкість та ступінь карбонізації цементного каменю. Результуючий ефект залежить від активності наповнювача, його концентрації в бетонній суміші, а також хіміко-мінералогічного складу портландцементу та його витрати.

За існуючою класифікацією, зола-виносу відноситься до активних мінеральних наповнювачів, а мікрокремнезем – до високоактивних. У різний час були висловлені [27] припущення

про знижені захисні властивості щодо арматури бетонів, що містять мінеральні добавки різної активності, а також пуццоланові та шлакопортландцементи. Експериментальними та натурними дослідженнями показано, що ці побоювання можуть бути обґрунтованими при підвищених В/Ц, високій вологості та агресивності навколишнього середовища, недостатній щільності та товщині захисного шару бетону. На третьому Міжнародному симпозіумі “Корозія арматури залізобетонних конструкцій” у Бірмінгемі наведено дані [28] про те, що вміст золи до 25% маси цементу при абсолютній витраті цементу 225 кг не викликає корозію арматури і, як правило, не сприяє прискоренню карбонізації. Збільшення вмісту золи та подальше зниження витрати цементу вимагають, на думку авторів доповіді, ретельного вивчення, оскільки при цьому прискорюється карбонізація бетону, з'являється корозія пітингу.

У роботі О.В. Волженського зі співробітниками [29] досліджено бетони на малоклінкерних цементах, що містять вапно та МК. Встановлено, що значення рН водної витяжки в бетонних зразках через рік коливається від 8,5 до 9,2, що нижче за мінімальне значення рН для забезпечення корозійної стійкості сталеві арматури в бетоні.

У гідратованому портландцементному тісті є близько 20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що достатньо для забезпечення необхідної лужності для захисту сталі. Теоретично достатньо близько 25% реакційноздатного кремнезему, присутнього в суміші портландцемент-пуццолана для поглинання всього $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що утворюється при гідратації портландцементу. На думку Массача [9], концентрація гідроксильних іонів і вільного гідроксиду кальцію, завжди присутніх в суміші портландцемент-пуццолана, цілком достатні навіть коли використовуються пуццолани з високим вмістом активного SiO_2 літературні дані не дозволяють чітко прогнозувати вплив ЗМКН на корозію сталеві арматури.

Дослідження корозії арматури у бетонах, склади яких наведено у табл. 5.12 проводилося за методикою НДІЗБ. У бетонні призми розміром 70x70x210 мм при формуванні закладали шліфовані стрижні зі сталі Ст.5 діаметром 10 мм та

довжиною 185 мм, попередньо знежирені та зважені. Стан арматурних стрижнів визначався через 28, 90, 180, 360 діб при витримуванні на повітрі з вологістю 90%. Визначалося пошкодження поверхні і втрата маси, для чого стрижні оброблялися 10%-ною соляною кислотою з інгібітором і зважувалися; вимірювали також глибину карбонізації розчином фенолфталеїну свіжого зламу бетонних зразків та рН водної витяжки внутрішнього шару бетону. Результати випробувань наведено у табл. 5.17.

Таблиця 5.17

Стан арматури у наповнених бетонах

Параметри структури (X ₃ =0,5; X ₄ =0,265; X _C =0,01)		Тривалість твердіння, діб	рН витяжки	Втрати маси, %	Площа ураження, %	Глибина карбонізації, мм
X ₁	X ₂					
0	0	28	12,6	0,0015	4,1	4,5
		180	12,9	0,0029	5,4	5,8
		360	12,1	0,0031	5,8	6,5
0	0,6	28	12,1	0,055	8,5	5,8
		180	11,9	0,125	21,4	7,5
		360	11,3	0,25	35,5	11,2
0,2	0,6	28	11,9	0,068	11,3	7,1
		180	11,2	0,146	24,7	9,5
		360	10,8	0,38	43,4	11,9
0,5	0,6	28	11,1	0,121	14,5	7,8
		180	10,6	0,262	31,3	9,9
		360	10,1	0,49	52,5	12,5
1	0,6	28	10,8	0,155	17,3	8,4
		180	9,9	0,391	51,6	13,1
		360	9,6	0,587	59,4	13,8
0,5	0,4	28	12,1	0,031	6,1	6,1
		180	12,0	0,058	8,2	7,4
		360	11,9	0,089	11,8	7,9
0,2	0,4	28	12,4	0,025	5,4	5,8
		180	12,1	0,045	7,4	6,6
		360	12,0	0,110	10,7	7,5

З них впливає, що в малоцементних бетонах ($C < 200 \text{ кг/м}^3$), наповнених як золою-виносом, так МК і ЗМКН, рН знижується нижче критичної межі ($< 11,8$), що викликає вже до 180-добового віку твердіння зразків у повітряно-вологодому середовищі значну корозію сталеві арматури. МК і ЗМКН як більш реакційноздатні наповнювачі сприяють більш інтенсивному зниженню рН, ніж зола-виносу і, відповідно, глибшій карбонізації бетону.

При виготовленні армованих конструкцій з малоцементних бетонів, наповнених МК та ЗМКН, сталеву арматуру та металеві деталі слід захищати від корозії за допомогою захисних покриттів.

Пасивний вплив бетону на корозію сталеві арматури при введенні ЗМКН зберігається при помірній витраті цементу. З табл. 5.17 слід, що в бетонах складів 6 і 7 рН навіть через рік твердіння не переходить критичне значення, глибина карбонації становить 6...8 мм. Площа корозійного ураження арматури в даних бетонах в 28 діб становить близько 6%, у річному віці вона збільшується не більше ніж у 2 рази.

5.7. Технологія малоцементних бетонів із ЗМКН

Приєм, зберігання та транспортування МК. Мікрокремнезем (МК), що уловлюється у рукавних фільтрах на металургійних підприємствах – заводах феросплавів, повинен за хімічним та зерновим складом, а також фізико-механічними властивостями відповідати ТУ 21 України 01273310-27-92 (кремнезем дрібнодисперсний). Відповідно до цих умов МК на 75...95% складається з сферичних частинок аморфного діоксиду кремнію, як домішки можлива присутність до 1...3% карбиду кремнію.

Фізико-механічні властивості МК різних виробництв знаходяться [30] у наступному діапазоні: істинна густина $2100...2300 \text{ кг/м}^3$; насипна густина у пухкому стані $270...350 \text{ кг/м}^3$, в ущільненому стані (вібропресування 5...10 хв) $400...600 \text{ кг/м}^3$, кут природного укосу $40...45^\circ$; питома поверхня $1500...4000 \text{ м}^2/\text{кг}$; вологість – 0,5...1%.

Використання МК можливе у трьох станах – порошку, брикетах або гранулах та водної суспензії (шламі).

Порошкоподібний МК – типова дисперсна система з середнім розміром часток МК 0,15...0,30 мкм. Визначення зернового складу показують, що на фракції 0,1...0,4 мкм приходить більше 60% маси МК, менші зерна частки становлять близько 8%, а частинки від 1 до 50 мкм близько 20%. Як відомо, аерозолі – седиментаційно стійкі системи – мають колоїдний ступінь дисперсності (менше 10-5 см). Таким чином, мікрокремнеземи по дисперсності займають проміжне положення між аерозолями і мікрогетерогенними системами. Аерозолі, так само як і системи меншої дисперсності, є агрегативно нестійкими і в них завжди йде довільна коагуляція, швидкість якої залежить від початкової концентрації твердої фази та підпорядковується рівнянню швидкої коагуляції Смолуховського.

Здатність до швидкої коагуляції викликає інтенсивне злипання та ущільнення частинок МК. Значне ущільнення частинок МК у бункерах та силосних ємностях має йти також під впливом сил тяжіння. Цьому сприяє висока початкова міжзернова пустотність МК, що перевищує 80%.

Агрегованість і висока ущільнюваність МК у порошкоподібному стані – фактори несприятливі для пневмотранспорту його трубопроводами та аерування в силосах.

Критеріальні рівняння коефіцієнта тертя потоку, що включає газоподібну та тверду фази, залежать від швидкості витання твердих частинок та їх еквівалентного діаметра, які для МК суттєво змінюються у міру його ущільнення. Зі збільшенням густини твердої фази збільшується також статичний тиск стовпа пневмосуміші, від якого залежить надлишковий тиск газової фази, необхідний для безперешкодного переміщення матеріалу по трубопроводу.

При застосуванні МК у порошкоподібному стані як базова може бути прийнята технологічна лінія для прийому та транспортування порошкоподібних матеріалів наведена на рис.5.22. Особливістю її є незначна глибина фундаментного прямокутника (до 1,3 м), що не потребує застосування

електроприводних гвинтових живильників, підйомників, ерліфтів. Донні приймачі забезпечують герметизацію при вивантаженні МК з хопер-вагонів та цистерен. Приймні рукави через систему ущільнень пов'язані з аспіраційною камерою, в якій монтується зворотний клапан, що швидко реагує, що дозволяє значно знизити витрату стисненого повітря і збільшити дальність транспортування. Технологічна лінія має продуктивність до 100 т/рік, витрата стисненого повітря – 30 м³/хв, відстань при транспортуванні по горизонталі – 150 м, по вертикалі – 20 м.

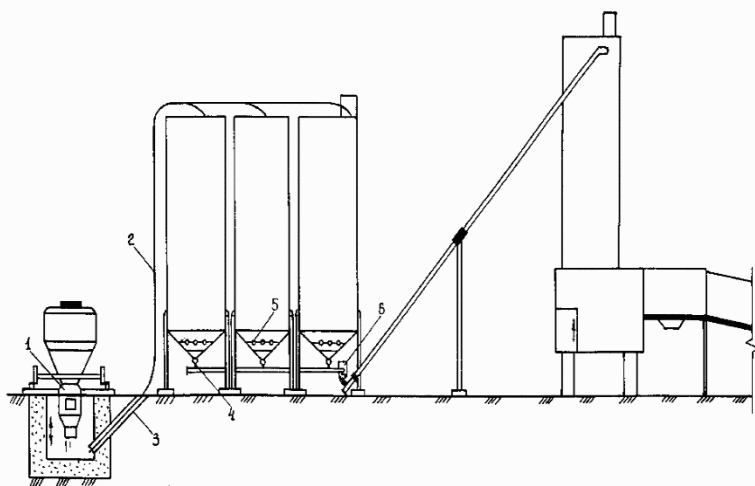


Рис. 5.22. Технологічна лінія приймання та транспортування мікрокремнезему:

- 1 – донний приймач; 2 – струменевий ежектор; 3 – кільцевий ежектор; 4 – повносекторний затвор; 5 – розрихлювач;
- 6 – уловлювач пилу

Перспективним є транспортування МК у вигляді гранул або брикетів, що дозволяє збільшити насипну щільність матеріалу, усунути зависання в бункерах та течках, зменшити пилення, знизити витрати стисненого повітря.

Вивчали гранулюваність МК способом обкатування в барабані, в якості якого використовували гравітаційний

бетонозмішувач ємністю 30 л. Змінювали вологість МК та час перебування в барабані. Гранули після підсушування до вологості не більше 5% випробовували на міцність за величиною руйнівного навантаження. Результати дослідів наведено у табл.5.18.

Таблиця 5.18

Вплив технологічних факторів на зерновий склад та міцність гранул МК

Вологість МК, %	Тривалість гранулювання, хв.	Зерновий склад гранул, %				Міцність гранул, Н
		<5мм	5-20 мм	10-20 мм	>20 мм	
10	2	65	28	7	-	8,5
10	4	61	33	6	-	9,4
15	2	35	44	15	6	12,3
15	4	31	47	13	9	13,4
20	2	22	51	18	9	13,8
20	4	19	48	23	10	13,5
25	2	11	42	35	12	16,1
25	4	7	41	40	12	17,5
30	2	1	15	32	52	15,4
30	4	2	11	31	56	13,8
25	2	10	45	33	12	26,5
25	4	8	40	45	7	27,7

* Вводилося 5% від маси МК вапняне молоко.

Аналіз їх показує, що з при оптимальної вологості 20...25% протягом 2...4 хв у барабанному грануляторі можливе утворення гранул, до 80% яких представляють зерна фракції 5...20 мм. Міцність гранул МК, збільшується більше, ніж у 1,5 рази при додаванні до 5% вапняного молока.

Подача МК в бетонозмішувальний вузол можлива як порошкоподібному або гранульованому вигляді, так і у вигляді шламу. В останньому випадку порошкоподібний МК та вода повинні дозуватися ваговими дозаторами та змішуватися у змішувачі примусової дії. Вологість шламу має забезпечувати

його необхідну текучість. Для транспортування як без та за допомогою насосів нормальну текучість мікрокремнеземистого шламу за аналогією із сировинним цементним шламом можна прийняти 45 ± 2 мм. На рис. 5.23 наведено результати дослідів щодо зміни текучості – шламів МК залежно від вологості. Нормальна текучість як слідує з рис. 5.23 досягається при вологості 50...55%.

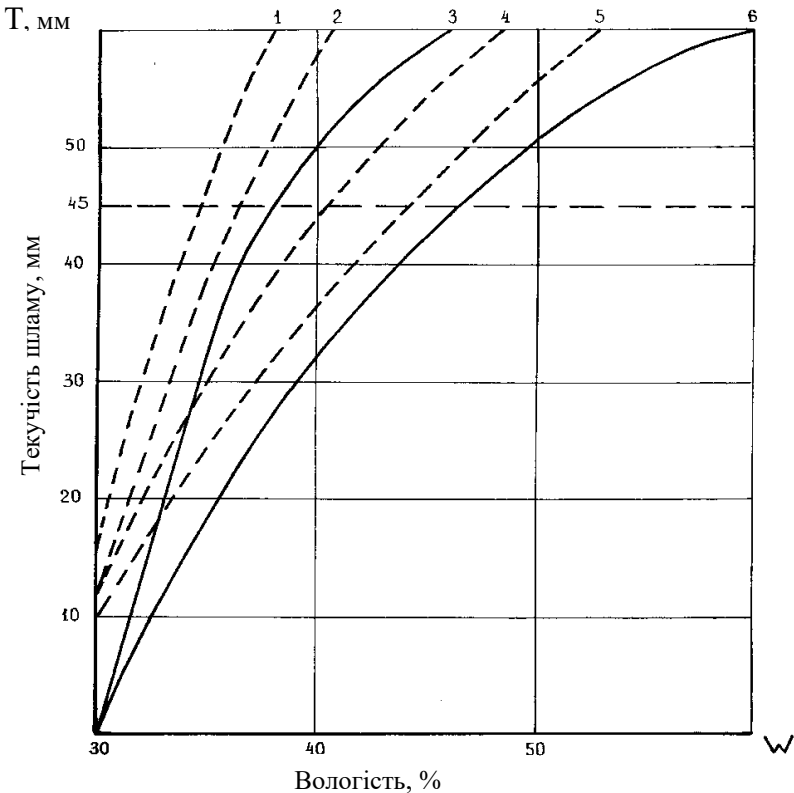


Рис. 5.23. Вплив вологості на текучість (Т) МК- та ЗМКН-шламів
 1 – ЗМКН (30% МК-1; 70% зола 3-1; 0,3% С-3);
 2 – ЗМКН (0,2% С-3); 3 – ЗМКН (С-3 – 0%); 4 – МК-1(0,3%-3);
 5 – МК-1 (0,2% С-3); 6 – МК-1

При застосуванні, композиційного золомікрокремнеземистого наповнювача (ЗМКН) можлива подача до

бетонозмішувача попередньо приготовленого шламу, що включає МК і золу-винесення. При вмісті в такому шламі 20...40% МК його вологість, необхідна для досягнення нормальної текучості, знижується до 35...40% (рис. 5.23).

Текучість як МК, так і ЗМКН-шламів дуже чутлива до зміни вологості. Насправді це може приводити до забивання трубопроводів при підсиханні шламів. Для коагуляційних структур, якими можна вважати шлами, що містять МК і золу-виенсення, при досягненні деякого критичного об'ємного вмісту твердої фази ймовірно стає фіксація частинок на відстані ближньої коагуляції і міцність контактів стрибкоподібно зростає. За даними Н.Б. Ур'єва [31], критичний об'ємний вміст дисперсної фази у разі, якщо частинки є сфери однакового діаметра, з урахуванням обсягу адсорбованого на поверхні частинок шару дисперсійного середовища, становить 0,74. Для полідисперсних сферичних частинок може зростати.

Структурно-механічні властивості коагуляційних структур можна змінювати добавками поверхнево-активних речовин. Коагуляційні контакти в присутності адсорбційно-активного середовища можуть настільки послаблюватися, що починають руйнуватися під дією теплового руху. Застосування МК і ЗМКН в бетонах, як показано раніше, ефективно при використанні суперпластифікаторів, які відносяться до типових ПАР. З цією метою при їх приготуванні вводили водний розчин С-3. Результати дослідів (рис. 5.23) показують, що при вмісті С-3 0,2...0,3% твердої фази вологість шламів, що відповідає нормальній плинності, можна знизити на 5...7%. У цьому випадку може виявитися доцільним двоступінчасте введення суперпластифікатора: на першому ступені при отриманні ЗМКН-шламу і на другому – кількість С-3, що залишилася при отриманні бетонної суміші.

Приготування бетонної суміші. Введення наповнювачів у бетонні суміші можливе за традиційною або роздільною технологією. Сутність останньої полягає в попередньому приготуванні наповненого цементного тіста з наступним перемішуванням його з наповнювачами. В останні роки обґрунтовано ефективність інтенсивної роздільної технології

(ІРТ), головною особливістю якої є приготування наповненого цементного тіста в інтенсивному гідродинамічному режимі в швидкохідних змішувачах. В результаті підвищення однорідності суміші, дезагрегування та диспергування цементних частинок, поліпшення їх змочуваності та підвищення розчинності збільшується ступінь гідратації цементу та повніше використовується його потенційна в'язуча здатність.

Проводили порівняльне дослідження ефективності отримання малоцементних бетонних сумішей із ЗМКН за традиційною та інтенсивною роздільною технологіями. У першому випадку всі компоненти перемішували в лабораторному бетонозмішувачі примусової дії ємністю 30 л з кількістю обертів робочого валу 30 об/хв. Тривалість перемішування змінювалася в інтервалі 2...5 хв. Бетонну суміш за ІРТ готували у дві стадії. На першій стадії в лабораторному змішувачі-активаторі з окружною швидкістю 20 об/с протягом 120 с отримували цементне в'язуче перемішуванням цементу, МК, золи і водного розчину суперпластифікатора. На другій стадії цементне в'язуче з добавками перемішували в бетонозмішувачі з заповнювачами протягом 120 с.

Вихідними матеріалами для приготування бетонних сумішей служили портландцемент М400 Здолбунівського цементно-шиферного комбінату, зола-виносу (З-1), мікрокремнезем (МК-1), кварцовий пісок середньої крупності та гранітний щебінь крупністю 5...20 мм.

Склади бетонних сумішей у кг/м^3 при одно- і двоступінчастих способах наведені нижче:

1. МК – 35; З – 100; Ц – 170; В – 150; П – 710; Щ – 1130;

2. МК – 50; З – 150; Ц – 230; В – 155; П – 650; Щ – 1100.

Суперпластифікатор С-3 вводили у кількості 1% маси цементу. Зразки-куби 10x10x10 см тверділи у нормальних умовах. Результати фізико-механічних випробувань бетонів, виготовлених за двома технологіями, наведено у табл. 5.19.

Аналіз експериментальних даних дозволяє відзначити, що спільне введення в бетонні суміші ЗМКН та

суперпластифікатора забезпечує порівняно високі значення міцності бетону. При прийнятих складах сумішей виявилось можливим досягнення бетонами міцності в 28 діб, характерною для класів В15...В25 (М200...М300) при витратах цементу приблизно на 40% нижче рекомендованих СНиП 5.01.23 - 83.

Таблиця 5.19

Фізико-механічні властивості бетонів

Номер складу	Спосіб отримання	Рухомість суміші, см	Тривалість змішування, хв	Границя міцності при стиску, МПа		
				7 діб	28 діб	180 діб
1	одноступінчастий	2 - 4	3	11,1	19,2	25,6
			4	12,5	21,4	28,2
			5	12,8	21,5	27,5
2		2 - 4	3	17,6	28,8	33,1
			4	19,4	30,5	31,8
			5	18,9	29,6	35,5
1	двоступінчастий-ІРТ	1 - 3	4	15,8	23,7	28,5
2		1 - 3*	4	16,5	25,5	29,1
		1 - 3	4	22,5	34,1	38,1
		1 - 3*	4	23,7	34,5	37,1

Приготування бетонів з композиційним наповнювачем за інтенсивною роздільною технологією дозволяє збільшити міцність у 7 діб на 22...29%, 28 діб – на 15...18%. Оцінюючи отримані результати, слід мати на увазі особливості використаних складів бетонних сумішей: низька витрата цементу та висока активність наповнювача. Активація цементного в'язучого сприяє гідролізу та гідратації клінкерних мінералів, прискорюючи надходження в розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який інтенсивно взаємодіє, перш за все, з МК, зумовлюючи приріст ранньої міцності бетону. У пізніші терміни твердіння в синтезі міцності бетону, хоча і бере участь зольний компонент наповнювача, проте, при обмеженій витраті цементу повинен відчуватися дефіцит гідроксиду кальцію.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дворкин Л. И. Эффект активных наполнителей в пластифицированных цементных бетонах // *Изв. вузов. Стро-во и архитектура*. 1988. №9. С. 53–57.
2. Зимон А. Д., Андрианов Е. Н. Аутогезия сыпучих материалов. М.: Металлургия, 1978. 287 с.
3. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Дворкин Л. И., Соломатов В. И., Выровой В. Н., Чудновский С. М.; Под ред. Л. И. Дворкина. К.: Будівельник, 1991. 136 с.
4. Малинина Л. А. Проблемы производства и применения ТМЦ // *Бетон и железобетон*. 1990. №2. С. 3–5.
5. Мчедлов-Петросян О. П. Химия неорганических строительных материалов. М.: Стройиздат, 1988. 304 с.
6. Оценка ультрадисперсных отходов металлургических производств как добавок в бетон // Батраков В. Г., Каприелов С. С., Иванов Ф. М., Шейнфельд А. В. // *Бетон и железобетон*. 1990. №12. С. 15–18.
7. Холстед П. Е., Лоуренс С. Д. Кинетика реакций в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ // *Труды 4-го конгресса по химии цемента*. М.: Стройиздат, 1964. С. 261–264.
8. Кокубу М., Ямада Д. Цементы с добавкой золы // *Шестой международный конгресс по химии цемента*. М.: Стройиздат, 1976. Т.3. С. 83–94.
9. Масацца А. Химия пуццолановых добавок и смешанных цементов // *Шестой Международный конгресс по химии цемента*. М.: Стройиздат, 1976. т.3. С. 209–211.
10. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Кинетика гидратации алюмосиликатных материалов при щелочной активации // *Строительство и архитектура. Изв. вузов*. 1991. №4. С. 50–54.
11. . Кривенко П. В. Синтез специальных свойств вяжущих системы $\text{Me}_2\text{O-MeO-Me}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ // *Цемент*. 1990. №4. С. 13–16.

12. Uchikawa H. Effect of blending components of hydration and structure formation // *8 th International Congress on the Chemistry of Cement* - Rio de Janeiro. 1986. V.1 P.250–280.
13. Урьев Н.Б., Михайлов Н.В. Коллоидный цементный клей и его применение в строительстве.- М.: Стройиздат, 1967. 175 с.
14. Дворкин Л. И., Кизима В. П. Эффективные литые бетоны. Львов : Вища школа, 1986. 143 с.
15. Сычев М. М. Неорганические клеи. Л.: Химия, 1986. 153с.
16. Баженов Ю. М. Технология бетона. М.: Высшая школа, 1987. 415 с.
17. Невилль А. М. Свойства бетона. М.: стройиздат, 1972. 344 с.
18. Дворкин Л. И. Оптимальное проектирование составов бетона. Львов : Вища школа, 1981. 160 с.
19. Шейкин А. Е., Чеховский Ю. В., Бруссер М. И. Структура и свойства цементных бетонов. М.: Стройиздат, 1979. 344 с.
20. Горчаков Г. И., Капкин М. М., Скрамтаев Б. Г. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений. М.: Стройиздат, 1965. 195 с.
21. Горчаков Г. И., Набоков А. Б., Притула С. Ф. Структура и морозостойкость гидротехнического бетона с добавкой золы-уноса ТЭС // *Материалы конф. и совещ. по гидротехнике.*- Л.: Энергия, 1978.- Вип. 118.- С. 80-85.
22. Добавки в бетон/ Рамачандран В. С., Фельдман Р. Ф., Коллепарди М. и др.; Под ред. В. С.Рамачандрана. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.
23. Стольников В. В., Литвинова Р. Е. Трещиностойкость бетона. Энергия, 1972. 113 с.
24. Судаков В. Б. Рациональное использование бетона в гидротехнических сооружениях. М.: Энергия, 1976. 240 с.
25. Каприелов С. С., Булгакова М. Г., Вихман Я. Л. Деформативные свойства бетонов с использованием ультрадисперсных отходов Ермаковского завода ферросплавов // *Бетон и железобетон.* 1991. №3. С. 24–25.
26. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / Под ред. В. М. Москвина.- М.: Стройиздат, 1980. 533 с.

27. Алексеев С. Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне. М.: Стройиздат, 1986. 231 с.
28. Алексеев С. Н., Степанова В. Ф. Международный симпозиум // *Бетон и железобетон*. 1990. №2. С. 25–26.
29. Бетоны на малоклинкерном и бесклинкерном цементах / Волженский А. В., Чистов Ю. Д., Карпова Т. А. и др. // *Бетон и железобетон*. 1992. №7. С. 2–3.
30. Батраков В. Г., Каприелов С. С., Шейнфельд А. В. Эффективность применения ультрадисперсных отходов ферросплавного производства // *Бетон и железобетон*. 1989. №8. С. 24–25.
31. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия. 1980. 320 с.

6. МОДИФІКОВАНІ ЖАРОСТІЙКІ ЗОЛОШЛАКОБЕТОНИ

З сукупності використовуваних на практиці жаростійких бетонів і розчинів знайшли широке застосування матеріали з використанням в якості в'язучого портландцементу при введенні до складу сумішей активних високодисперсних мінеральних добавок. Вибір виду цементу, добавок і заповнювачів бетонів визначається проектними вимогами, умовами експлуатації конструкцій і техніко-економічними параметрами.

Для практики будівництва представляють безперечний інтерес жаростійкі бетони з використанням в якості активної мінеральної добавки кам'яновугільної золи-виносу, а заповнювача – золошлакової суміші. Доступність вказаних сировинних матеріалів, що є відходами, які утворюються при спалюванні кам'яного вугілля на теплових електростанціях, обумовлює їх привабливість для виробництва багатьох будівельних матеріалів, у т.ч. і жаростійких бетонів. В той же час представляє практичний інтерес проблема поліпшення технічних властивостей жаростійких бетонів з використанням зола шлакових матеріалів і, зокрема міцнісних показників, при підвищених температурах, термостійкості, усадочних деформацій, тріщиностійкості.

У монографії наведений комплекс технологічних рішень, направлених на покращення властивостей жаростійких бетонів з використанням золошлакових матеріалів за рахунок оптимізації технологічних параметрів і введення комплексних добавок, які містять суперпластифікатор і фтористий активатор, що прискорює тверднення і зв'язування оксиду кальцію при підвищених температурах

6.1. Властивості активізованих цементно-зольних в'язучих з добавками фторидів (АЦЗВ)

В жаростійких бетонах з використанням в якості тонкомеленої добавки золи ТЕЦ остання утворює з

портландцементом в'яжуче, що значною мірою визначає властивості бетонів як при твердненні в нормальних умовах і тепловологісній обробці, так і при роботі в умовах високих температур. При традиційній практиці зазвичай використовують золу-виносу, яка вводиться як тонкомелена добавка при одержанні жаростійких бетонів класів до ІІ8, що розраховані на граничні температури застосування до 800° С [1].

Вивчали властивості цементно-зольних в'яжучих активованих добавками фтористих солей (АЦЗВ) при сумісному домелі портландцементу та золи. Застосовували портландцемент ПЦ ІІ М500 підприємства «Волинь-цемент» та золу-виносу Бурштинської ТЕС. В якості фтористих активаторів використовували фтористі солі: CaF_2 і Na_2SiF_6 .

Властивості активованих цементно-зольних в'яжучих приведені в табл.6.1 і 6.2.

Таблиця 6.1

Строки тужавлення, водопотреба і пластичність цементно-зольних в'яжучих і розчинів

№	Склад в'яжучого, %			Строки тужавлення, год-хв		Нормальна густина, %	Розлив конуса, мм, при В/Ц=0,4
	Портланд цемент (ПЦ)	Зола - виносу (ЗВ)	Фтористий активатор (ФА)	Початок	Кінець		
1	100	-	-	2-30	4-10	25,5	118
Спільний помел цементу з золою до $S_{\text{пит}}=330\dots350 \text{ м}^2/\text{кг}$							
14	70	30	-	2-40	4-20	27,5	130
15	60	40	-	2-50	4-50	28,8	135
16	70	30	Na_2SiF_6 -1	3-05	4-30	27,7	138
17	60	40	1	3-20	4-55	28,5	135
18	70	30	CaF_2 -1	3-10	5-05	28,1	125
19	60	40	1	2-40	5-10	29,5	140

Таблиця 6.2

Склад і фізико-механічні властивості АЦЗВ,
яке отримано шляхом спільного помелу портландцементу і
золи-виносу

№	Склад в'яжучого, %			Границя міцності, МПа* при нормальному твердінні у віці, дів						Границя міцності після пропа- рювання** ($T_{пр}=95^{\circ}C$), через 4 год, МПа
				Згин			Стиск			
	Портланд- цемент (ПЦ)	Зола-виносу (ЗВ)	Фтористий активатор (ФА)	1	3	28	1	3	28	
1	100	-	-	1,7/ 28	3,4/ 54	6,2/ 100	18,7/ 35	25,7/ 48	53,5/ 100	38,0/ 71
2	70	30	-	1,24/ 20	2,5/ 41	5,5/ 88	11,8/ 22	18,7/ 35	45,48 /85	35,3/ 66
3	60	40	-	1,12/ 18	2,17/ 35	5,0/ 81	10,7/ 20	16,1/ 30	41,7/ 78	32,6/ 61
4	70	30	Na ₂ SiF ₆ - 0,5	1,55/ 25	3,4/ 55	5,64/ 91	15,0/ 28	24,1/ 45	46,55 /87	36,9/ 69
5	70	30	1	1,67/ 27	3,22/ 52	5,58/ 90	16,1/ 30	25,2/ 47	45,48 /85	37,5/ 70
6	70	30	1,5	1,67/ 27	3,29/ 53	5,52/ 89	16,6/ 31	25,7/ 48	46,0/ 86	37,5/ 70
7	60	40	0,5	1,3/ 21	2,79/ 45	5,27/ 85	13,4/ 25	19,3/ 36	42,8/ 80	33,7/ 63
8	60	40	1	1,43/ 23	2,79 /45	5,33/ 86	14,4/ 27	20,3/ 38	43,3/ 81	34,8/ 65
9	60	40	1,5	1,49/ 24	2,85/ 46	5,39/ 87	15,0/ 28	20,9/ 39	42,8/ 80	35,3/ 66

Продовження табл.6.2

№	Склад в'язучого, %			Границя міцності, МПа* при нормальному твердінні у віці, дів						Границя міцності після пропарювання** ($T_{пр}=95^{\circ}\text{C}$), через 4 год, МПа
				Згин			Стиск			
	Портланд-цемент (ПЦ)	Зола-виносу (ЗВ)	Фтористий активатор (ФА)	1	3	28	1	3	28	
10	70	30	СаF ₂ -0,5	1,43/ 23	2,91/ 47	5,52/ 89	13,9/ 26	21,9/ 41	46,0/ 86	35,8/ 67
11	70	30	1	1,55/ 25	2,98/ 48	5,6/ 90	14,4/ 27	23,0/ 43	46,0/ 86	36,4/ 68
12	70	30	1,5	1,61/ 26	2,98/ 48	5,6/ 90	15,0/ 28	24,1/ 45	46,0/ 86	35,3/ 66
13	60	40	0,5	1,18/ 19	2,48/ 40	5,15/ 83	12,3/ 23	18,7/ 35	42,3/ 79	33,2/ 62
14	60	40	1	1,24/ 20	2,54/ 41	5,15/ 83	13,4/ 25	19,8/ 37	42,3/ 79	34,8/ 65
15	60	40	1,5	1,3/ 21	2,48/ 40	5,21/ 84	13,4/ 25	20,9/ 39	42,8/ 80	33,7/ 63

*Перед ризику міцність в МПа, після - в %.

** Режим пропарювання, год.: 2+3+6+2 год.

Введення добавок кремнефториду натрію і фтористого кальцію в цементно-золяні в'язучі призводить до підвищення ранньої міцності, що особливо важливо для жаростійких бетонів. Добавка 0,5% Na₂SiF₆ сприяє збільшенню міцності на стиск в'язучого при вмісті 30% золи-виносу (табл.6.2) і твердінні в нормальних умовах через 1 добу на 27%; 1% на 36% і 1,5% на 41 %; через 3 доби збільшення міцності на стиск складо відповідно 20; 27 і 30%. В цих самих межах підвищується і міцність на згин: 25...35% через 1 добу і 29...33% через 3 доби. При збільшенні вмісту золи-виносу до 40% ефект збільшення

міцності знижується. Збільшення міцності цементно-зольного в'язучого при введенні добавки CaF_2 , як видно з табл.7.2 є менш значним ніж Na_2SiF_6 .

Можна передбачити, що фторид кальцію будучи менш розчинним ніж Na_2SiF_6 , в значно меншій мірі змінює іонну силу рідкої фази твердіючого цементно-зольного каменю, що відповідно відбивається і на величині ефекту активації. Разом з тим варто відмітити, що як показано М.М. Сичовим, Л.Б. Сватовською та У.К. Нахамбетовою [2], за певних умов, введення CaF_2 може виявитись досить ефективним.

Отримання активованого цементно-зольного в'язучого можливо як сумісним помелом цементу і золи з введенням при помелі добавки-активатора, так і змішуванням з цементом попередньо домеленої чи немеленої золи. При домеленні золи (до $S_{\text{шт}}=350 \text{ м}^2/\text{кг}$) добавку Na_2SiF_6 вводили в млин, при використанні немеленої золи – безпосередньо при перемішуванні. Результати визначення міцності цементно-зольного в'язучого, яке отримано двома способами наведені в табл. 6.3. Аналіз отриманих експериментальних результатів свідчить про збереження досить високого активуючого ефекту Na_2SiF_6 при введенні активатора в процесі домела золи. Дещо більш низькі абсолютні значення міцності отриманого таким способом цементно-зольного в'язучого ніж сумісним помелом цементу і золи можна пояснити меншою питомою поверхнею цементу, що входить до складу в'язучого. Суттєво менший ефект активації спостерігається при введенні Na_2SiF_6 в процесі перемішування цементу і немеленої золи-виносу (табл.6.3).

Як відомо [3], активність мінеральних добавок істотно позначається на ступені гідратації цементу. Для визначення впливу активуючої добавки – Na_2SiF_6 на ступінь гідратації цементно-зольних в'язучих знаходили вміст хімічно зв'язаної води, що визначалась прожарюванням зразків цементного і цементно-зольного каменю у заданому віці. З цією метою виготовляли зразки-кубики $2 \times 2 \times 2 \text{ см}$ з цементного і цементно-зольного тіста нормальної густоти, які до строку випробувань зберігали в ексікаторі з водою. Після досягнення заданого строку для видалення механічно зв'язної води і призупинення

процесу гідратації зразки подрібнювались і оброблялись абсолютним етиловим спиртом, а потім піддавались прожарюванню при 1000° С до постійної маси.

Таблиця 6.3

Показники міцності АЦЗВ,
які отримані при змішуванні портландцементу і золи-виносу

№	Склад в'язучого, %			Границя міцності, МПа*, при нормальному твердінні у віці, діб						Границя міцності після пропарювання** (T _{пр} =95°С), через 4 год, МПа
	Портландцемент (ПЦ)	Зола-виносу (ЗВ)	Na ₂ SiF ₆	Згин			Стиск			
				1	3	28	1	3	28	
1	100	-	-	1,74/28	3,35/54	6,2/100	16,2/31	23,0/44	52,3/100	37,1/71
2	70	30	-	1,12/18	2,48/40	4,96/80	10,5/20	16,7/32	40,8/78	35,5/68
Зола-виносу домелена до S _{птт} =3500 см ² /г										
3	70	30	0,3	1,43/23	3,22/52	5,52/89	14,1/27	20,9/40	44,5/85	38,2/73
4	70	30	0,5	1,67/27	3,1/50	5,70/92	15,7/30	23,5/45	44,5/85	39,2/75
5	70	30	1,0	1,74/28	3,16/51	5,77/93	16,7/32	24,1/46	43,4/83	40,3/77
Зола-виносу немелена (S _{птт} =2800 см ² /г)										
6	70	30	0,3	1,3/21	2,91/47	5,15/83	12,0/23	18,3/35	42,4/81	34,0/65
7	70	30	0,5	1,36/22	2,98/48	5,33/86	12,6/24	19,3/37	42,4/81	36,1/69
8	70	30	1,0	1,43/23	2,98/48	5,08/82	13,1/25	18,3/35	42,9/82	35,6/68

*Перед рискою міцність в МПа, після - в %.

** Режим пропарювання, год.: 2+3+6+2 год.

Дані про ступінь гідратації цементу в досліджених зразках наведені в табл.6.4.

Таблиця 6.4

Ступінь гідратації цементу в цементному і цементно-зольному камені

№, п/п	Склад в'язучого, %			Тривалість гідратації, діб		
	Цемент	Зола-виносу	Na ₂ SiF ₆	1	3	28
1	100	-	-	34	46	68
2	70	30	-	35	49	72
3	60	40	-	35	50	75
4	70	30	0,5	41	54	75
5	60	40	0,5	40	55	73
6	70	30	1	43	57	77
7	60	40	1	40	56	75
8	70	30	1,5	45	55	73
9	60	40	1,5	45	53	75

З них слідує, що зола-виносу істотно не впливаючи на ступінь гідратації портландцементу через 1 та 3 доби разом з тим помітно збільшує ступінь гідратації аліту в 28 діб. Ці дані узгоджуються з експериментальними результатами ряду інших досліджень. Зниження міцності золівмісних цементів не дивлячись на більш високу ступінь гідратації клінкерної складової З.Б. Ентін [4] пояснює тим, що вміст гідратованих частинок клінкеру в розрахунку на загальну масу золівмісних цементів не збільшується.

Добавка Na₂SiF₆ суттєво збільшує ступінь гідратації зольних цементів вже в перші строки твердіння (більш ніж на 15....20%, табл. 6.4), що позитивно впливає на їх ранню міцність.

З використанням математичного планування експерименту [5] досліджували вплив на міцність цементно-зольних в'язучих, які отримані при сумісному помелі портландцементу і золи-виносу, чотирьох факторів: вмісту в цементі добавки золи-виносу (x_1), суперпластифікатора С-3 (x_2), фтористого активатора Na₂SiF₆ (x_3), а також питомої поверхні в'язучих (x_4). Умови планування експериментів наведені в табл. 6.5. Відповідно до вимог стандарту були виготовлені зразки-балочки, які випробувані у віці 3, 7 та 28 діб.

Таблиця 6.5

Умови планування експериментів

Фактори	Рівні варіювання			Інтервал варіювання факторів
	-1	0	+1	
Вміст у в'язучому добавки золи-виносу, $D_{з.в.}, \%$ (x_1)	0	20	40	20
Вміст добавки С-3, $D_{с-3}, \%$ (x_2)	0	1	2	1
Вміст добавки Na_2SiF_6 , $D_{ф.а.}, \%$ (x_3)	0	1	2	1
Питома поверхня цементно-зольного в'язучого, $S_{пшт}^{ц.з.в.}, м^2/кг$ (x_4)	280	350	420	70

Примітки: 1. Добавки прийняті в % маси цементу. 2. Цементно-зольне в'язуче з питомою поверхнею $350 \text{ м}^2/\text{кг}$ отримували змішуванням цементів з $S_{пшт}=280 \text{ м}^2/\text{кг}$ і $S_{пшт}=420 \text{ м}^2/\text{кг}$ у співвідношенні 1:1 за масою.

Після статистичної обробки результатів експериментів, виконаних згідно плану B_4 [82] отримані рівняння регресії, які можна розглядати як експериментально-статистичні моделі показників міцності розчинів у досліджуваному діапазоні варіювання вивчаємих факторів. Комплекс рівнянь регресії наведений у табл.6.6

Таблиця 6.6

Експериментально-статистичні моделі показників міцності стандартних цементно-піщаних розчинів на основі цементно-зольного в'язучого з добавками С-3 і Na_2SiF_6

Вихідний параметр	Експериментально-статистичні моделі
Границя міцності при згині розчинів через 3,7 та 28 діб, МПа ($R_{зг}$)	$R_{3z}^{300б} = 2,8 - 0,5x_1 + 0,6x_2 + 0,2x_3 + 0,5x_4 + 0,3x_1^2 + 0,1x_2^2 - 0,6x_3^2 + 0,4x_4^2 + 0,1x_1x_2 - 0,1x_1x_3 - 0,2x_1x_4 + 0,1x_2x_4$
	$R_{3z}^{70б} = 4 - 0,2x_1 + 0,6x_2 + 0,3x_3 + 0,4x_4 + 0,3x_1^2 + 0,1x_2^2 - 0,2x_3^2 + 0,01x_4^2 + 0,1x_1x_2 - 0,1x_1x_4 + 0,1x_2x_3 + 0,1x_2x_4$
	$R_{3z}^{280б} = 6,4 - 0,4x_1 + 0,5x_2 + 0,2x_3 + 0,4x_4 + 0,2x_1^2 - 0,1x_2^2 - 0,2x_3^2 + 0,1x_4^2 + 0,1x_1x_2 - 0,2x_1x_4$

Границя міцності на стиск через 3, 7 та 28 діб, МПа ($R_{ст}$)	$R_{ст}^{3доби} = 20,7 - 3,3x_1 + 5,9x_2 + 1,7x_3 + 3,8x_4 +$ $+ 0,8x_1^2 + 0,02x_2^2 - 2,1x_3^2 + 1,5x_4^2 + 0,5x_1x_2 -$ $- 0,7x_1x_3 - 0,1x_1x_4 - 0,4x_2x_3 - 0,1x_3x_4$
	$R_{ст}^{7діб} = 28,4 - 4,2x_1 + 5,8x_2 + 1,7x_3 + 4,3x_4 +$ $+ 0,3x_1^2 + 1,0x_2^2 - 2,7x_3^2 + 1,6x_4^2 + 0,5x_1x_2 -$ $- 0,6x_1x_3 - 0,4x_1x_4 - 0,1x_2x_3 - 0,7x_2x_4 - 0,3x_3x_4$
	$R_{ст}^{28діб} = 55,7 - 6,66x_1 + 7,2x_2 + 1,0x_3 + 5,9x_4 +$ $+ 1,8x_1^2 - 1,0x_2^2 - 2,0x_3^2 + 1,2x_4^2 + 1,4x_1x_2 - 0,4x_1x_3 -$ $- 0,9x_1x_4 - 0,3x_2x_3 - 0,7x_2x_4 - 0,5x_3x_4$

Примітка: значення перемінних (x_i) наведені в кодованому вигляді (+1; 0; -1).

Аналіз отриманих моделей дозволяє у вибраному діапазоні варіювання проранжувати вплив досліджуваних факторів на міцність розчинів при стиску і згині в наступному порядку (за зменшенням)

1 доба	стиск	$x_2 > x_4 > x_3 > x_1$	згин	$x_4 > x_2 > x_1 > x_3$
3 доби		$x_2 > x_4 > x_3 > x_1$		$x_2 > x_4 > x_3 > x_1$
28 діб		$x_4 > x_2 > x_3 > x_1$		$x_4 > x_2 > x_3 > x_1$

З моделей чітко видно негативний вплив на міцність розчинів збільшення вмісту добавки золи-виносу. Разом з тим, варто відмітити, що при підвищеному вмісті золи і суперпластифікатору ефект їхньої взаємодії є позитивним, хоча вклад його на величину міцності не дуже значний. Збільшення питомої поверхні і вмісту добавок суперпластифікатора та фтористого активатора призводить до збільшення міцності розчинів як на стиск, так і на згин.

Вплив усіх досліджуваних факторів на показник міцності є у певній мірі нелінійним, про що свідчать значимі квадратичні коефіцієнти в рівняннях регресії. Особливо характерно це проявляється на впливі добавки фтористого активатора, яка набуває оптимального значення при $x_3=0$ ($D_{ф.а.}=1\%$). Суттєвим в моделях, особливо для міцності на стиск, є квадратичний ефект впливу питомої поверхні цементно-зольного в'язучого. В міру збільшення

$S_{\text{пит}}$ приріст міцності зростає. Так, для однодобової міцності на стиск при інших факторах на основному рівні збільшення питомої поверхні в'язучого від 280 до 350 м²/кг призводить до збільшення міцності на 25%, а з 350 до 420 м²/кг майже на 70%. Для 28-добової міцності, приріст міцності, що зумовлений збільшенням питомої поверхні в'язучого, більш низький – відповідно близько 10–40%.

Як впливає з характеру взаємодії x_3 та x_4 , підвищений вміст добавки Na_2SiF_6 більш позитивно впливає на міцність розчину на стиск при меншому значенні поверхні в'язучого.

Цей висновок більш помітний для 28-добової міцності розчину. Привертає також увагу ефект взаємодії факторів x_2 та x_3 . При підвищеному вмісті добавки-суперпластифікатора додатковий позитивний вплив Na_2SiF_6 відбувається при його зниженому дозуванні і навпаки. Таким чином, введення до складу цементно-зольних в'язучих комплексних добавок, що вміщують суперпластифікатор і фтористий активатор Na_2SiF_6 є суттєвим резервом підвищення їхньої міцності.

6.2. Зв'язування СаО і властивості цементно-зольного каменюна основі АЦЗВ після нагрівання

Для вивчення процесу утворення і зв'язування СаО при нагріванні цементно-зольного каменю з добавкою Na_2SiF_6 нагрівали зразки-кубики розміром 2×2×2 см в муфельній печі до температури 100, 400, 500, 600, 700 і 800 °С з витриманням 1 год. Вміст вільного СаО визначали етилогліцератним методом.

Дані хімічного аналізу (табл. 6.7) свідчать про те, що реакція інтенсивного зв'язування СаО при нагріванні цементно-зольного каменю спостерігаються залежно від дисперсності в'язучого в інтервалі 600...700⁰ С. Введення 1% добавки Na_2SiF_6 робить помітним цей процес вже при 500⁰ С. Отримані експериментальні дані показують, що, активуючи поглинання Са(ОН)₂ золою при температурах до 100⁰ С і сприяючи утворенню додаткових гідросилікатів і гідроалюмінатів в діапазоні 500...800⁰ С, добавка Na_2SiF_6 виконує роль мінералізатора, сприяючи інтенсифікації твердофазових реакцій в системі СаО-зола.

Таблиця 6.7

Вміст $\text{CaO}_{\text{вільн}}$ в цементно-зольному камені після нагрівання

№	Склад цементного каменю, %	Кількість $\text{CaO}_{\text{вільн}}$ після нагрівання при t в $^{\circ}\text{C}$, %				
		400	500	600	700	800
1	Портландцемент - 70; зола-виносу -30 ($S_{\text{пит}}=280 \text{ м}^2/\text{кг}$);	8,9	8,5	6,1	4,3	2,6
2	Портландцемент-70; зола-виносу -30 ($S_{\text{пит}}=280 \text{ м}^2/\text{кг}$); Na_2SiF_6 -1	7,2	5,6	3,9	2,1	1,5
3	Портландцемент - 70; зола-виносу -30 ($S_{\text{пит}}=350 \text{ м}^2/\text{кг}$)	7,8	7,1	5,2	2,7	1,4
4	Портландцемент-70; зола-виносу -30 ($S_{\text{пит}}=350 \text{ м}^2/\text{кг}$); Na_2SiF_6 -1	6,2	4,5	2,8	1,4	-

Примітка: твердіння в нормальних умовах – 3 доби.

Відповідно до сучасних уявлень [6], мінералізуюча дія фтористих солей полягає в тому, що вони викликають руйнування кристалічних ґраток реагуючих компонентів і, як наслідок, підвищення реакційної активності суміші.

В табл. 6.8 і на рис 6.1 приведені значення міцності на стиск зразків цементно-зольного каменю у віці 28 діб з В/Ц рівним нормальній густоті і кінетика її зміни при нагріванні. Як впливає з отриманих даних, до $200\dots300^{\circ}\text{C}$ міцність цементного і цементно-зольного каменю підвищується на $10\dots30\%$, що можна пояснити додатковим збільшенням ступеня гідратації цементу і видаленням механічно зв'язаної води. З подальшим підвищенням температури міцність плавно

зменшується. Ступінь зниження кінцевої міцності цементного каменю при 800⁰ С неоднакова для досліджуваних в'язучих. Для портландцементу границя міцності складає при 800⁰ С біля 40% початкової. Для цементно-зольного в'язучого вона складає 50...55%, а при введенні добавки кремнійфтористого натрію досягає 60...65%. Підвищення тонкості помелу золи призводить як до збільшення початкового значення міцності цементно-зольного каменю, так і більш плавного зменшення її при нагріванні.

Таблиця 6.8

Відносна міцність цементного і зола-цементного каменю при нагріванні, (%)^{*}

№	Склад в'язучого, %			S _{плт.} , м ² /кг	Температура нагрівання, °С			
	Портланд-цемент	Зола-виносу	Na ₂ SiF ₆		200	300	500	800
1	100	-	-	280	79,4	87,5	54,5	30,5
2	70	30	-	280	67,5	72,6	51,3	34,2
3	70	30	1	280	77,4	81,2	64,5	43,4
4	70	30	-	350	85,3	88,8	58,5	40,1
5	70	30	1	350	88,1	89,4	69,9	52,4

* - В/Ц відповідало нормальній густоті в'язучого. За 100% прийнята міцність цементного каменю в умовах нормального тверднення.

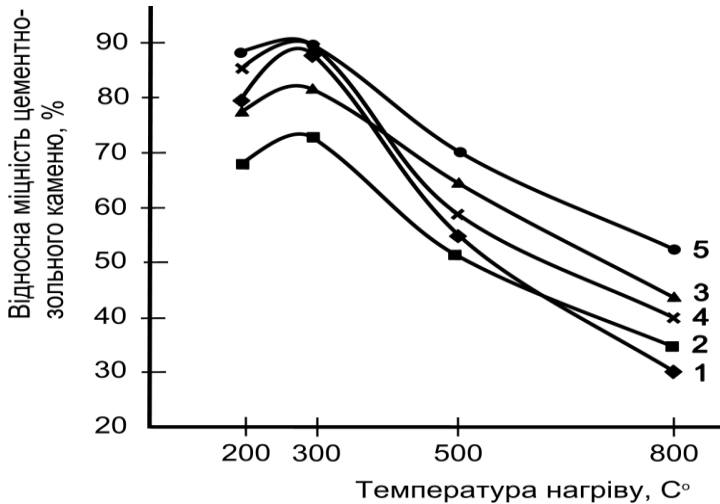


Рис. 6.1. Відносна зміна міцності цементного каменю при нагріванні (номера кривих відповідають складам, наведеним в табл. 6.8)

Поряд із зміною міцності цементно-зольного каменю при нагріванні вивчали зміну міцності прогрітих зразків при подальшому зберіганні на протязі 3 діб. Отримані результати свідчать, що для зразків цементного каменю прогрітих при $t \leq 500^{\circ} \text{C}$ і при подальшому зберіганні в повітряно-вологісних умовах на протязі 3 діб, зниження міцності складає біля 20%, для зразків, прогрітих при $t = 600 \dots 800^{\circ} \text{C}$, втрата міцності досягає 90%. Для цементно-зольного каменю нагрітого в діапазоні температур $400 \dots 800^{\circ} \text{C}$ при подальшому зберіганні в повітряно-вологіх умовах (відносна вологість повітря не менше 90%) зниження міцності складає $0 \dots 20\%$. Зниження міцності до 20%, характерно для складу, для якого остаточний вміст $\text{CaO}_{\text{вільн}}$ в діапазоні $600 \dots 800^{\circ} \text{C}$ склав $6,1 \dots 2,6\%$. В міру збільшення дисперсності цементно-зольного в'язучого, а також при введенні добавки Na_2SiF_6 , зниження міцності попередньо нагрітих зразків стає мінімальним. Воно корелюється з вмістом вільного оксиду кальцію.

Для жаростійких бетонів поряд з остаточною міцністю при можливо допустимій температурі нормується також

величина температурної усадки. При використанні золи-виносу в якості тонкомеленої добавки і паливних шлаків, як заповнювача, величина термічної усадки не повинна перевищувати 0,4%. Величина термічної усадки бетонів визначається термічною усадкою цементного каменю, яка має місце при першому нагріванні. При повторному нагріванні для цементного каменю як без тонкомелених добавок, так і з добавками спостерігається деяке розширення [7].

Температурні деформації цементно-золяного каменю визначали на штативі з індикатором годинникового типу. Результати випробувань наведені в табл.6.9 і на рис. 6.2. Вони свідчать про те, що при введенні золяного мікронаповнювача спостерігається деяке зниження відносних лінійних деформацій. Наявність в складі в'язучого добавки Na_2SiF_6 посилює позитивні тенденції впливу золи на деформації цементного каменю при нагріванні/

Таблиця 6.9

Відносні лінійні деформації цементно-золяного каменю

№	Склад в'язучого, %			Лінійні деформації при нагріванні до температур, °С		
	Портланд-цемент	Зола-виносу	Na_2SiF_6	400	600	800
1	100	-	-	$\frac{-0,40}{+0,30}$	$\frac{-0,83}{+0,45}$	$\frac{-1,06}{+0,72}$
2	70	30	-	$\frac{-0,25}{+0,20}$	$\frac{-0,70}{+0,40}$	$\frac{-0,75}{+0,58}$
3	70	30	1	$\frac{-0,20}{+0,20}$	$\frac{-0,60}{+0,37}$	$\frac{-0,67}{+0,52}$

Примітки: 1– «усадка»; + -«розширення»; 2 – добавку Na_2SiF_6 вводили в кількості 1% від маси цементу і золи; 3 – зола взята з $S_{\text{пит}}=350 \text{ м}^2/\text{кг}$.

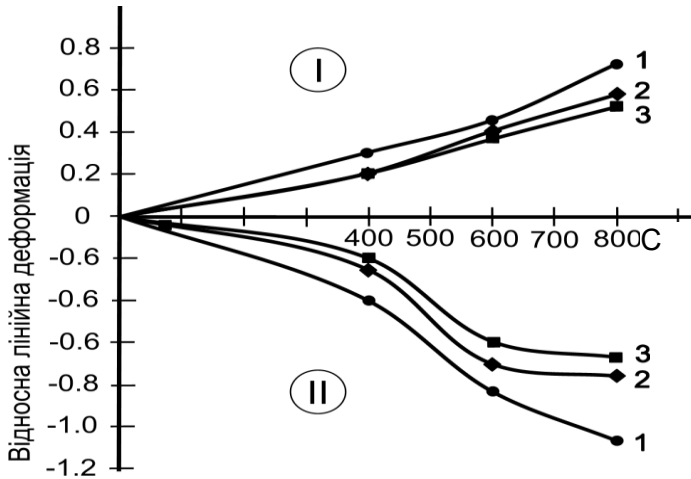


Рис.6.2. Лінійні деформації цементного каменю з зольним мікронапонювачем:

I – повторне нагрівання; II – перше нагрівання

1 – цементний камінь без мікронаповнювача; 2 – цемент – 70%, зола – 30%; 3 – цемент – 70%, зола – 30%, Na_2SiF_6 – 1%

6.3. Основні експлуатаційні властивості модифікованих золошлакобетонів при нагріванні

Сушіння і перший нагрів. Якість жаростійкого бетону значною мірою залежить від його поведінки при сушінні і першому нагріванні.

Визначали зміну міцності та відкритої пористості, що характеризується водопоглинанням зразків золошлакобетону, які були попередньо витримані у нормальних умовах 7 та 28 діб, при сушінні до повного видалення механічно зв'язаної води при 150°C . Швидкість підняття температури (V_t) змінювали від 20 до 50°C за годину. Швидкість охолодження зразків була постійною. Зразки у вигляді призм розміром $40 \times 40 \times 160$ мм виготовляли на портландцементі М500 із суміші з ОК=1...4 см без і з введенням добавок С-3+ Na_2SiF_6 . Результати дослідів наведені в табл.6.10,6.11,6.12 і на рис.6.3,6.4.

Таблиця 6.10

Зміна міцності зразків золошлакобетонів 7-добового віку
при сушінні ($T=150^{\circ}\text{C}$)

№ з/п	Ц/В	Міцність, МПа при стиску			Міцність, МПа при згині		
		Нормальне твердіння 7 діб	Нагрів до 150°C з $V_t=20\%$ год	Нагрів до 150°C з $V_t=50\%$ год	Нормальне твердіння 7 діб	Нагрів до 150°C з $V_t=20\%$ год	Нагрів до 150°C з $V_t=50\%$ год
<i>Бетони без добавок</i>							
1	1,35	$\frac{10,3}{100}$	$\frac{18,0}{175}$	$\frac{16,5}{160}$	$\frac{3,1}{100}$	$\frac{5,0}{160}$	$\frac{4,3}{140}$
2	1,6	$\frac{21,5}{100}$	$\frac{34,4}{160}$	$\frac{28,0}{130}$	$\frac{3,5}{100}$	$\frac{4,9}{140}$	$\frac{3,9}{110}$
3	1,85	$\frac{24,5}{100}$	$\frac{36,8}{150}$	$\frac{29,4}{120}$	$\frac{3,9}{100}$	$\frac{5,5}{140}$	$\frac{3,9^*}{100}$
4	2,22	$\frac{26,4}{100}$	$\frac{37,0}{140}$	$\frac{28,5}{108}$	$\frac{4,2}{100}$	$\frac{4,4}{105}$	$\frac{3,6^*}{85}$
<i>Бетони з добавкою С-3 + Na_2SiF_6</i>							
5	1,52	$\frac{22,3}{100}$	$\frac{37,9}{170}$	$\frac{37,9}{170}$	$\frac{3,4}{100}$	$\frac{6,0}{175}$	$\frac{5,8}{170}$
6	1,8	$\frac{25,1}{100}$	$\frac{41,4}{165}$	$\frac{40,2}{160}$	$\frac{4,2}{100}$	$\frac{6,1}{145}$	$\frac{5,9}{140}$
7	2,10	$\frac{28,1}{100}$	$\frac{40,7}{145}$	$\frac{39,3}{140}$	$\frac{4,5}{100}$	$\frac{6,1}{135}$	$\frac{6,3}{140}$
8	2,56	$\frac{32,5}{100}$	$\frac{43,9}{135}$	$\frac{44,5}{137}$	$\frac{5,1}{100}$	$\frac{6,4}{125}$	$\frac{6,1}{120}$

Примітки: 1. Під рискою значення міцності у відсотках.
2. * - після нагрівання зразків виявлені тріщини.

Таблиця 6.11

Зміна міцності зразків золошлакобетонів
28- добового віку при сушінні (T=150°C)

№ з/п	Ц/В	Міцність, МПа при стиску			Міцність, МПа при згині		
		Нормальне твердіння 28 діб	Нагрів до 150°C з V _i =20%/ год	Нагрів до 150°C з V _i =50%/ год	Нормальне твердіння 28 діб	Нагрів до 150°C з V _i =15%/ год	Нагрів до 150°C з V _i =30%/ год
<i>Бетони без добавок</i>							
1	1,35	<u>18,5</u> 100	<u>26,8</u> 145	<u>24,1</u> 130	<u>3,7</u> 100	<u>4,8</u> 130	<u>4,1</u> 110
2	1,6	<u>26,5</u> 100	<u>36,6</u> 138	<u>27,8</u> 105	<u>4,3</u> 100	<u>4,7</u> 110	<u>4,1*</u> 95
3	1,85	<u>30,3</u> 100	<u>37,9</u> 125	<u>29,7</u> 98	<u>4,5</u> 100	<u>4,7</u> 105	<u>4,1*</u> 90
4	2,22	<u>36,5</u> 100	<u>42,0</u> 115	<u>31,0</u> 85	<u>5,4</u> 100	<u>5,1</u> 95	<u>4,2*</u> 78
<i>Бетони з добавкою С-3 + Na₂SiF₆</i>							
5	1,52	<u>25,8</u> 100	<u>40,0</u> 155	<u>38,7</u> 150	<u>4,9</u> 100	<u>8,6</u> 175	<u>8,3</u> 170
6	1,8	<u>31,5</u> 100	<u>44,1</u> 140	<u>44,7</u> 142	<u>5,3</u> 100	<u>6,6</u> 125	<u>6,9</u> 130
7	2,10	<u>36,8</u> 100	<u>44,2</u> 120	<u>43,4</u> 118	<u>5,7</u> 100	<u>6,3</u> 110	<u>6,6</u> 115
8	2,56	<u>42,5</u> 100	<u>48,9</u> 115	<u>46,8</u> 110	<u>5,1</u> 100	<u>5,6</u> 110	<u>5,6</u> 110

Примітки: 1. Під рискою значення міцності у відсотках.
2. * - після нагрівання зразків виявлені тріщини.

Таблиця 6.12

Зміна параметру середнього розміру пор λ
 золошлакобетонів залежно від Ц/В та швидкості підняття
 температури до 150°C

Бетон без добавок			Бетон з добавкою С-3 + Na_2SiF_6		
Ц/В	$V_t = 20^{\circ}/\text{Год}$	$V_t = 50^{\circ}/\text{Год}$	Ц/В	$V_t = 20^{\circ}/\text{Год}$	$V_t = 50^{\circ}/\text{Год}$
1,35	1,61	1,73	1,52	1,35	1,54
1,6	1,35	1,55	1,8	1,31	1,42
1,85	1,28	1,45	2,10	1,28	1,36
2,22	1,27	1,39	2,56	1,25	1,32

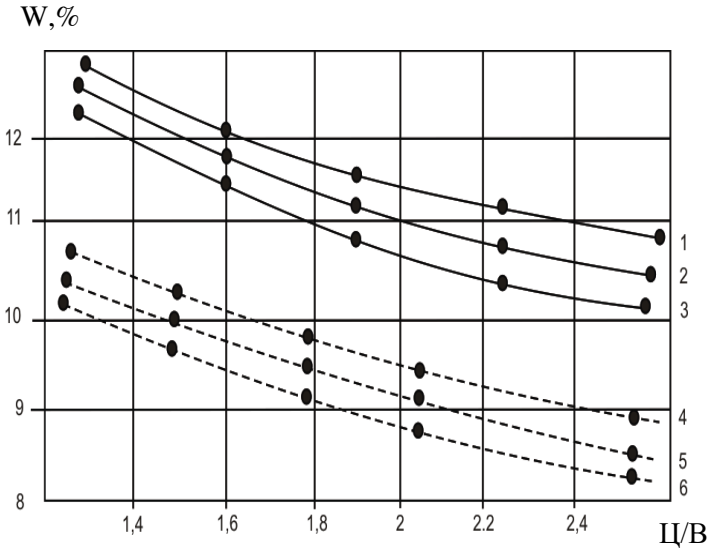


Рис. 6.3. Водопоглинання золошлакобетонів залежно від Ц/В і швидкості підняття температури ($\tau = 7$ діб)
 1...3 – бетон без добавок : 1 – $V_t = 50^{\circ}/\text{Год}$; 2 – $V_t = 20^{\circ}/\text{Год}$; 3 – нормальне твердіння;
 4...6 – бетон з добавкою С-3 + Na_2SiF_6 : 4 – $V_t = 50^{\circ}/\text{Год}$; 5 – $V_t = 20^{\circ}/\text{Год}$; 6 – нормальне твердіння

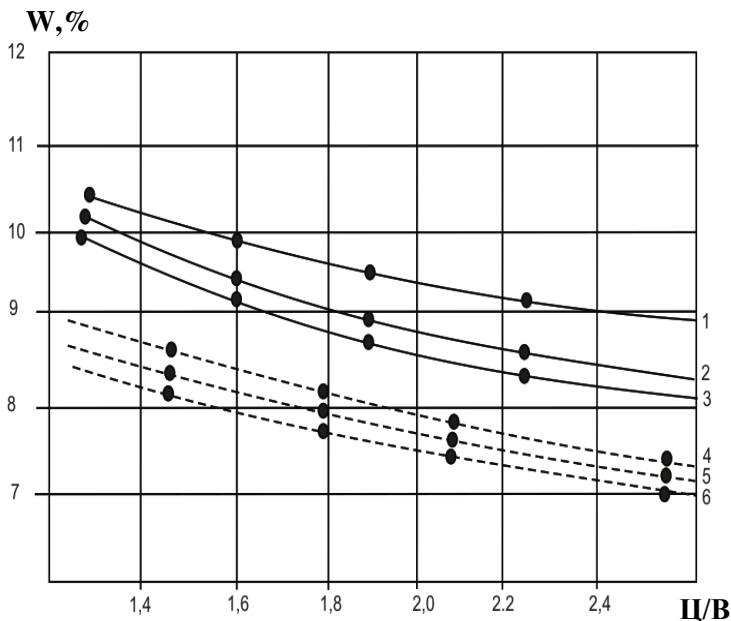


Рис. 6.4. Водопоглинання золошлакобетонів залежно від Ц/В і швидкості підняття температури ($\tau = 28$ діб)
 1...3 – бетон без добавок : 1 – $V_t = 50^0/\text{год}$; 2 – $V_t = 20^0/\text{год}$;
 3 – нормальне твердіння;
 4...6 – бетон з добавкою С-3 + Na_2SiF_6 :
 4 – $V_t = 50^0/\text{год}$; 5 – $V_t = 20^0/\text{год}$; 6 – нормальне твердіння

Аналіз отриманих даних показує, що при м'якій сушці і швидкості підняття температури $V_t = 20^0/\text{год}$ міцність золошлакобетонів як без добавок так і з комплексною добавкою С-3+ Na_2SiF_6 збільшується. Приріст міцності на стиск для бетонів, які попередньо тверділи в нормальних температурно-вологісних умовах на протязі 7 діб досягає при $V_t = 20^0/\text{год}$. 75%, 28 діб – до 30%. Зі збільшенням Ц/В приріст міцності при сушінні знижується. Приріст міцності на згин при незмінних умовах сушіння суттєво нижчий ніж при стиску. Для бетонів з комплексною добавкою різниця в прирості міцності при стиску і згині нівелюється, що може свідчити про менший вплив деструктивних процесів при нагріванні. Цей висновок ще

в більшій ступені є очевидним при підвищенні швидкості підняття температури до $50^{\circ}/\text{год}$. Для бетонів без добавок деструктивний вплив прискореного режиму сушіння відчувається в більшій мірі в 28-добовому віці зразків по мірі збільшення $\text{Ц}/\text{В}$. В останньому випадку очевидно збільшується модуль пружності і вплив гідравлічного тиску утвореного водяного пару стає більш значним. Після сушки бетону без добавок при $V_t=50^{\circ}/\text{год}$ помітні тріщини зафіксовані для зразків 7-добовому віці при $\text{Ц}/\text{В}=1,85$ і $\text{Ц}/\text{В}=2,22$, 28-добовому при $\text{Ц}/\text{В}=1,6$; $\text{Ц}/\text{В}=1,85$ і $\text{Ц}/\text{В}=2,22$.

Для бетонів з комплексною добавкою $\text{C}-3+\text{Na}_2\text{SiF}_6$ прискорене сушіння при $V_t=50^{\circ}/\text{год}$ практично не викликає помітного зниження приросту міцності. Помітні тріщини на зразках не зафіксовані.

Про ступінь деструктивного впливу сушіння на золошлакобетони без добавок і з комплексною добавкою свідчать результати визначення параметрів водопоглинання (рис. 6.3, 6.4, табл. 6.12). Для бетонів без добавок нагрівання викликає більш помітне збільшення відкритої пористості, яка характеризується об'ємним водопоглиненням, особливо при прискореному сушінні. Зміна відкритої пористості для бетонів з комплексною добавкою у досліджуваному діапазоні швидкості підняття температури є значно менш суттєвою (рис.6.3, 6.4). Про менш значний вплив деструктивних процесів при сушінні золошлакобетонів з комплексними добавками свідчить і величина параметру λ , що характеризує середній розмір відкритих пор (табл. 6.12).

На другому етапі досліджень визначали зміну міцності висушених золошлакобетонів при нагріванні до 800°C .

Враховуючи, що сушінню в лабораторних умовах піддавалися зразки розмірами $40\times 40\times 160$ мм нагрівання висушених зразків до 800°C здійснювали при використанні режиму, який рекомендований стандартом для встановлення залишкової міцності жаростійких бетонів: нагрівання з швидкістю піднімання $150^{\circ}/\text{год}$, витримкою 4 год. та охолодженні разом з піччю. Зміну міцності зразків в процесі нагрівання з різною швидкістю підйому температури фіксували

вимірюванням часу поширення ультразвукових хвиль з допомогою спеціальної установки [8], яка включала електропіч, охолоджувані електроакустичні перетворювачі та ультразвуковий прилад УК-10П.

Швидкість ультразвукових коливань розраховували за формулою:

$$V_{\text{узк}} = [l/(\tau - A)] 10^6, \quad (6.1)$$

де $V_{\text{узк}}$ – швидкість поширення ультразвукових коливань у зразках, м/с; l – довжина зразка, м; τ – час проходження ультразвукових імпульсів через систему зразок-звукопроводи-перетворювачі, мкс; A – час затримки ультразвукових імпульсів в системі звукопроводи-перетворювачі, мкс.

Результати зміни $V_{\text{узк}}$ для золошлакобетонів при першому нагріванні від 100 до 800⁰ С наведені на рис.6.5. Вони показують, що при нагріванні висушених зразків величина $V_{\text{узк}}$ для золошлакобетонів як без добавок, так і з комплексними добавками безперервно зменшується. Темп зниження $V_{\text{узк}}$ для висушених бетонів практично не залежить від швидкості піднімання температури в інтервалі 15...30⁰ С за годину. Для золошлакобетонів без добавок зниження $V_{\text{узк}}$ при 800⁰ С складає 55...65%. Відносно менше зниження $V_{\text{узк}}$ характерне для бетонів з меншими значеннями Ц/В. Зниження $V_{\text{узк}}$ прискорюється починаючи з температури 350...400⁰ С, що можна пояснити початковими процесами дегідратації гідратних продуктів цементного каменю.

Зниження $V_{\text{узк}}$ модифікованих золошлакобетонів, які містять комплексну добавку С-3+Na₂SiF₆ при першому нагріванні до 800⁰ С складає 35...50%. Характерним для них є більш плавне зниження швидкості ультразвукових коливань при нагріванні бетонів (рис. 6.5).

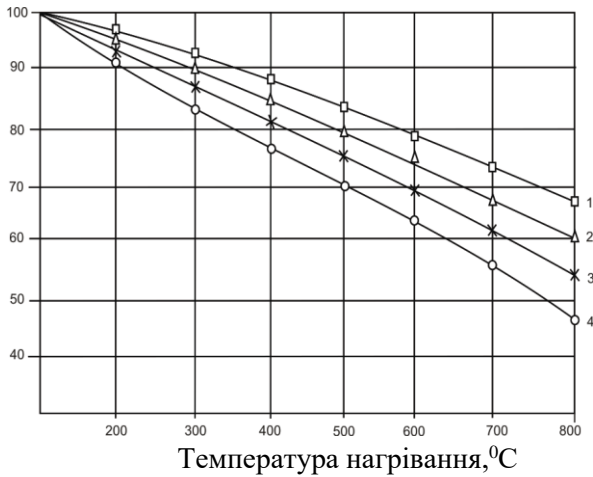
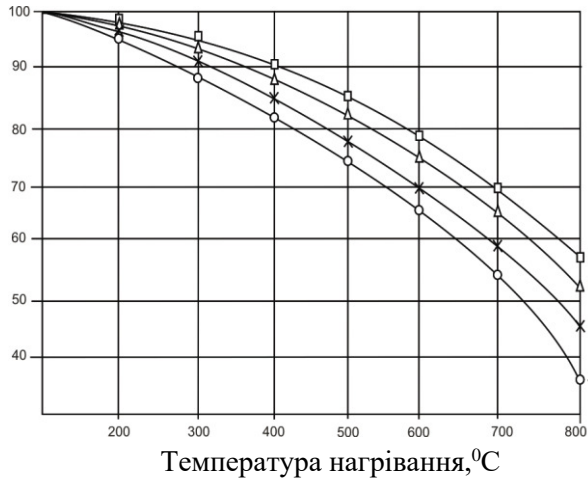


Рис. 6.5. Зміна швидкості ультразвукових коливань ($V_{узк}$) при нагріванні золошлакобетонів
а – без добавок (1 – Ц/В= 1.35; 2 – Ц/В=1.6; 3 – Ц/В=1.85; 4 – Ц/В= 2.22);
б – з комплексною добавкою С-3 + Na_2SiF_6 (1 – Ц/В= 1.52; 2 – Ц/В=1.8; 3 – Ц/В=2.10; 4 – Ц/В = 2.56)

Одним з суттєвих деструктивних факторів для жаростійкого бетону є усадка, яка розвивається при сушінні і першому нагріванні. Розрізняють усадку при сушінні бетону, яка обумовлена випаровуванням адсорбційно- і капілярно-зв'язаної води і вогневу (термічну) усадку, обумовлену, переважно, видаленням хімічно-зв'язаної води при дегідратації продуктів твердіння цементного каменю.

При незмінній витраті води в суміші величина усадки бетону ε_{yc} у відповідності з даними більшості дослідників мало залежить від витрати цементу і Ц/В. Для інженерних розрахунків найбільш простою та зручною є формула Е.Н. Щербакова [9]:

$$\varepsilon_{yc} \cdot 10^6 = 0,125V\sqrt{B}. \quad (6.2)$$

Отримані експериментальні дані показали, що значення усадки бетонів при нормальному твердінні і при сушінні в умовах підвищеної температури дещо різняться і відрізняються від розрахункових значень, знайдених за формулою (6.2). Введення комплексної добавки сприяє зменшенню водовмісту при незмінній витраті цементу і відповідно зниженню усадочних деформацій як при нормальному твердінні, так і при сушінні при підвищеній температурі.

Вогневу усадку золошлакобетонів визначали на висушених зразках-призмах розміром $40 \times 40 \times 160$ мм при нагріванні до 300, 500, 700 і 800^0 С. Результати дослідів наведені на рис.6.6.

Аналіз експериментальних даних, наведених на рис.6.6 показує, що для досліджуваних золошлакобетонів без додаткового введення добавок максимальна усадка при гранично можливій температурі застосування – 800^0 С не перевищує 0,4%. Введення комплексної добавки С-3 + Na_2SiF_6 дозволяє на 15...20% знизити величину вогневої усадки, що можна пояснити пластифікуючим ефектом і можливістю зменшення витрати цементу при Ц/В=const.

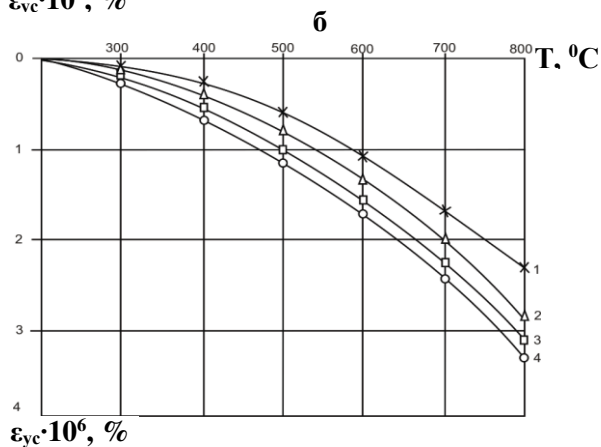
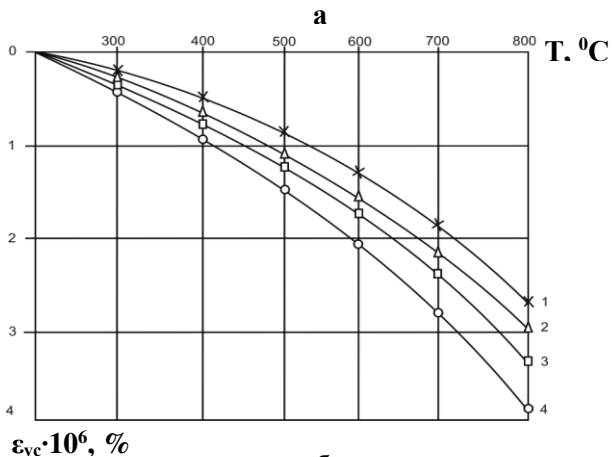


Рис.6.6. Вогнева усадка золошлакобетонів при нагріванні:
а – без добавок (1 – В=230 л/м³; Ц/В=1.35; 2 – В=238 л/м³; Ц/В=1.6; 3 – В=250 л/м³; Ц/В=1.85; 4 – В=275 л/м³; Ц/В=2.22);
б – з добавкою С-3 + Na₂SiF₆ (1 – В=205 л/м³; Ц/В=1.52; 2 – В=2312л/м³; Ц/В=1.8; 3 – В=220 л/м³; Ц/В=2.10; 4 – В=235 л/м³; Ц/В=2.56

Вплив циклічного нагрівання. Після сушіння і першого нагрівання золошлакобетон залежно від температури, є частково або повністю дегідратованим матеріалом. Зола-винос, виконуючи функцію активної мінеральної добавки при нагріванні бетону до дегідратації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (100...200° С) зв'язує гідроксид кальцію у низькоосновні гідросилікати, а після дегідратації сприяє утворенню безводних силікатів, які попереджують гашення CaO і руйнування бетону. Фтористий активатор Na_2SiF_6 можна розглядати як добавку поліфункціональної дії. Він, як було показано раніше, прискорює твердіння золошлакобетону, сприяє підвищенню пуцоланової активності золи і зв'язуванню $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а при нагріванні бетону здійснює мінералізуючу дію та інтенсифікує зв'язування оксиду кальцію, що утворюється при дегідратації. Сумісне введення у в'язуче або бетонну суміш добавок Na_2SiF_6 і суперпластифікатора С-3 надає позитивний вплив на міцність золошлакобетону, особливо у ранньому віці. Введення комплексної добавки, як показано раніше, позитивно впливає на фізико-механічні властивості золошлакобетону після сушіння і першого нагрівання.

В процесі роботи жаростійкі бетони піддаються циклічній дії нагрівання та охолодження. При цьому відбувається ряд деструктивних процесів, які викликають накопичування внутрішніх напружень, утворення мікротріщин та зниження міцності бетону. При умові достатньо повного зв'язування оксиду кальцію, що утворюється при дегідратації $\text{Ca}(\text{OH})_2$, деструкція бетону в процесі його роботи при нагріванні та охолодженні обумовлена, переважно, виникаючими температурними деформаціями. Певне значення мають також модифікаційні перетворення клінкерних мінералів, порушення їхньої кристалічної структури.

Поряд з деструктивними процесами при нагріванні, як показано рядом дослідників, можливі і процеси, що викликають деяке зміцнення бетону [10].

Досліджували вплив циклічного нагрівання золошлакобетону попередньо висушеного і нагрітого до 800° С. Швидкість підняття температури при сушінні складала 50°/год.

до температури 150⁰ С. Тривалість ізотермічної витримки з умови повного видалення механічно зв'язаної води і забезпечення практично нульової вологи складала 48 годин. Сушінню піддавалися зразки, що тверділи 7 діб в нормальних умовах. Після сушіння зразки-балочки розміром 40×40×160 мм піддавали подальшому нагріванню до 800⁰ С зі швидкістю підняття температури 150⁰/год. Охолодження зразків відбувалося в процесі охолодження лабораторної печі.

Циклічне нагрівання бетону проводили зі швидкістю 150⁰/год. з витримкою 4 години і охолодженням до температури 20⁰ С. Досліди проводили згідно методики математичного планування експерименту з використанням дворівневого плану 2⁴⁻¹ [5]. В якості факторів планування були прийняті: вміст у бетонах комплексної добавки модифікатора (суперпластифікатор С-3 і фтористий активатор Na₂SiF₆ при співвідношенні за масою 1:1) – x₁, цементно-водне відношення – x₂, температура нагрівання – x₃ і кількість циклів нагрівання та охолодження – x₄.

План експерименту 2⁴⁻¹ є напівреплікою плану 2⁴ і аналогом плану повнофакторного експерименту 2³, в якому взаємодія факторів X₁X₂X₃ замінена четвертим фактором. Він дозволяє одержати для 4^x досліджуваних факторів неповне квадратичне рівняння виду:

$$y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4, \quad (6.3)$$

де b₁...b₄ чисельні значення коефіцієнтів лінійних членів рівняння регресії, b₁₂, b₁₃, b₁₄ – їхні парні взаємодії, b₀ – вільний член рівняння.

При виборі експериментального плану враховували його економічність (вісім дослідів), що важливо, у зв'язку з великою трудоемкістю дослідів. Вихідними параметрами служили міцність, динамічний модуль пружності і водопоглинання золошлакобетону по мірі його циклічного нагрівання і охолодження.

Умови планування експериментів наведені в табл. 6.13, матриця і результати реалізації експериментального плану – в

табл. 6.14, 6.15. Інтервали варіювання факторів вибрані з метою охопити найбільш ймовірні склади бетону, які піддаються циклічному нагріванню. Вміст добавки С-3+Na₂SiF₆ для можливості незалежного варіювання прийнятий не у відсотках від маси цементу, а в кг/м³ бетонної суміші.

Таблиця 6.13

Умови планування експериментів при вивченні впливу циклічного нагрівання і охолодження на властивості золошлакобетону

Фактори		Рівні варіювання		Область варіювання
		-1	+1	
Вміст добавки (1%С-3+1% Na ₂ SiF ₆)*, Д, кг/м ³	x ₁	0	10	10
Цементно-водне відношення, Ц/В	x ₂	1.5	2.5	1.0
Температура нагрівання, Т, °С	x ₃	300	800	500
Кількість циклів нагрівання і охолодження, N	x ₄	15	35	10

* – Добавки вводили в проц. від маси цементно-золяного в'язучого.

Зразки-балочки виготовляли з малорухомих (ОК=1...4 см) дрібнозернистих золошлакобетонних сумішей з застосуванням портландцементу М500 (ІІ тип, 20% гранульованого доменного шлаку, S_{пит}=290 м²/кг) та введенням при перемішуванні золи-виносу (30% маси цементу). В якості заповнювача бетонів застосовували золошлакову суміш з M_{кр}=3,4.

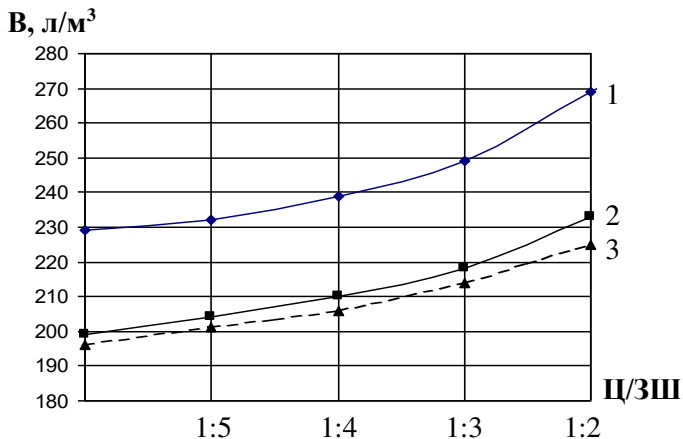


Рис. 6.7. Водопотреба дрібнозернистої золошлакобетонної суміші (ОК=1...4 см, $S_{\text{пит}}=290 \text{ м}^2/\text{кг}$)

1 – без добавок; 2 – з добавкою суперпластифікатора С-3 (1% від маси в'язучого); 3 – з комплексною добавкою (С-3 – 1% + Na_2SiF_6 – 1%)

Витрати компонентів золошлакобетонних сумішей, склади яких варіювалися відповідно з табл. 6.14 знаходили з використанням формул (6.4, 6.5):

- без добавки

$$R_6 = 0,5R_u(\text{Ц} / \text{В} - 0,5), \quad (6.4)$$

- з добавкою 1% С-3 + 1% Na_2SiF_6

$$R_6 = 0,44R_u(\text{Ц} / \text{В} - 0,1), \quad (6.5)$$

де R_6 – значення міцності бетону на стиск.

З врахуванням водопотреби заданої рухливості по раніше знайденій експериментальній залежності (рис. 6.7) знаходили величину $n=\text{Ц}/\text{ЗШ}$ (де ЗШ – маса золошлакового заповнювача).

Таблиця 6.14

Матриця планування експериментів

№ з/п	Матриця планування експериментів			
	Вміст добавки $C-3+Na_2SiF_6$ кг/м ³ X_1	Цементно- водне відношення X_2	Температура нагрівання, °С X_4	Кількість циклів, X_4
1	10	2.5	800	35
2	10	2.5	300	15
3	10	1.5	300	15
4	10	1.5	800	35
5	0	2.5	300	15
6	0	2.5	800	35
7	0	1.5	800	35
8	0	1.5	300	15

Примітки: 1. для знаходження дисперсії відтворення виконано додатково три досліди при варіюванні факторів на нульовому рівні (табл.7.14). 2. Цементно-водне відношення враховує введено у цемент добавку 30% золи-виносу.

Таблиця 6.15

Результати реалізації експериментів за планом 2^{4-1}

№ з/п	Міцність, МПа		Динамічний модуль пружності, МПа $E_{дин} \cdot 10^{-4}$	Водопоглинання, % B_p	Умовна деформативність $R_{зг}/ E_{дин}$
	Стиск $R_{ст}$	Згин $R_{зг}$			
1	16.83	2.75	2.41	8.61	1.14
2	19.96	3.36	3.21	8.0	1.05
3	11.73	2.57	2.31	12.01	1.11
4	11.07	2.44	2.11	12.10	1.15
5	10.63	2.02	2.20	11.60	0.92
6	9.37	1.69	2.12	12.11	0.74
7	4.33	1.30	1.49	13.80	0.87
8	5.97	1.71	1.79	12.61	0.5

Отримані рівняння регресії для міцності на стиск та згин, динамічний модуль пружності і водопоглинання золошлакобетонів, які піддавали циклічному нагріванню і охолодженню наведені в табл. 6.16.

Таблиця 6.16

Рівняння регресії для показників властивостей золошлакобетонів, які піддавали циклічному нагріванню та охолодженню

Вихідний параметр	Рівняння регресії
Міцність при стиску ($R_{ст}$), МПа	$Y_1 = 11,237 + 3,662X_1 + 2,962X_2 - 0,112X_3 - 0,83X_4 + 0,537X_1X_2 - 0,262X_1X_3 - 0,112X_1X_4$
Міцність при згині ($R_{зг}$), МПа	$Y_2 = 2,225 + 0,55X_1 + 0,225X_2 - 0,05X_3 - 0,175X_4 + 0,05X_1X_2 - 0,02X_1X_3$
Динамічний модуль пружності ($E_{дин}$), $\cdot 10^4$ МПа	$Y_3 = 2,205 + 0,305X_1 + 0,28X_2 - 0,102X_3 - 0,172X_4 - 0,02X_1X_2 - 0,047X_1X_3 + 0,077X_1X_4$
Водопоглинання (W), %	$Y_4 = 11,35 - 1,275X_1 - 1,175X_2 + 0,05X_3 + 0,3X_4 - 0,6X_1X_2 - 0,02X_1X_3 - 0,125X_1X_4$
Умовна розтяжність ($\epsilon_{ум}$)	$Y_5 = 0,999 + 0,106X_1 - 0,025X_2 - 0,017X_3 - 0,004X_4 + 0,02X_1X_2 - 0,022X_1X_4$

Аналіз одержаних рівнянь регресії дозволяє встановити напрямок і силу впливу досліджуваних факторів, а також встановити ефект їхньої взаємодії. Введення комплексної добавки С-3+Na₂SiF₆ призводить до збільшення міцності при стиску і згині, величини динамічного модуля пружності, умовної розтяжності і зменшення водопоглинання (рис.6.8-6.13).

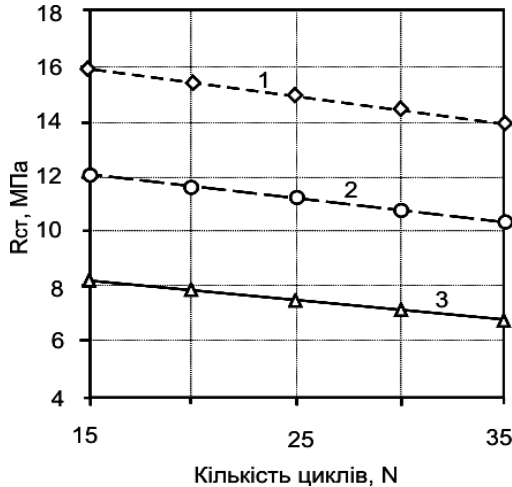


Рис. 6.8. Вплив кількості циклів нагрівання і охолодження (N) і витрати комплексної добавки (D) на міцність при стиску (R_{ct}) золошлакобетонів:

1 – D=10 кг/м³; 2 – D = 5 кг/м³; 3 – D=0 кг/м³

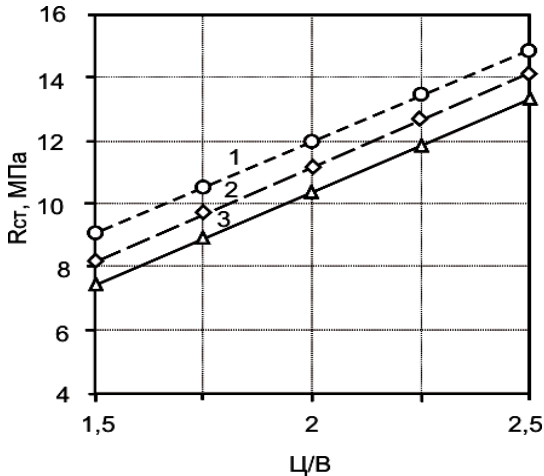


Рис. 6.9. Вплив цементно-водного відношення (Ц/В) і кількості циклів нагрівання і охолодження (N) на міцність при стиску (R_{ct}) золошлакобетонів:

1 – N=15; 2 – N=25; 3 – N=35

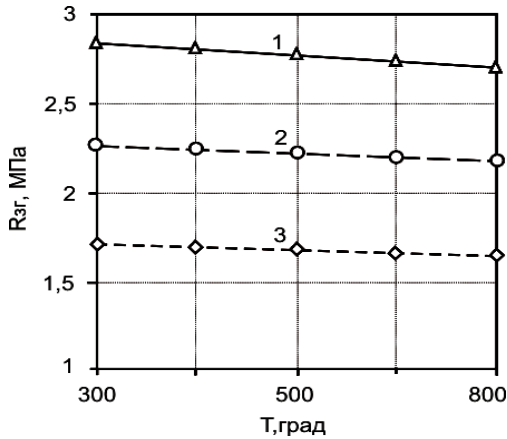


Рис. 6.10. Вплив температури нагрівання (Т) і витрати комплексної добавки (Д) на міцність при згині ($R_{зг}$) золошлакобетонів:
 1 – Д=10 кг/м³; 2 – Д=5 кг/м³; 3 – Д=0 кг/м³

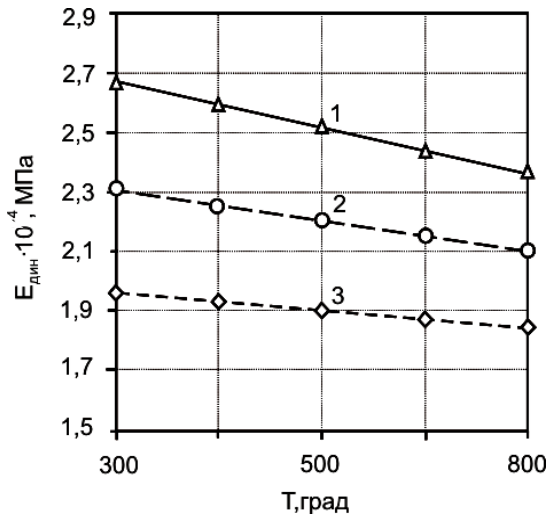


Рис. 6.11. Вплив температури нагрівання (Т) і витрати комплексної добавки (Д) на динамічний модуль пружності ($E_{динт}$) золошлакобетонів:
 1 – Д=10 кг/м³; 2 – Д=5 кг/м³; 3 – Д=0 кг/м³

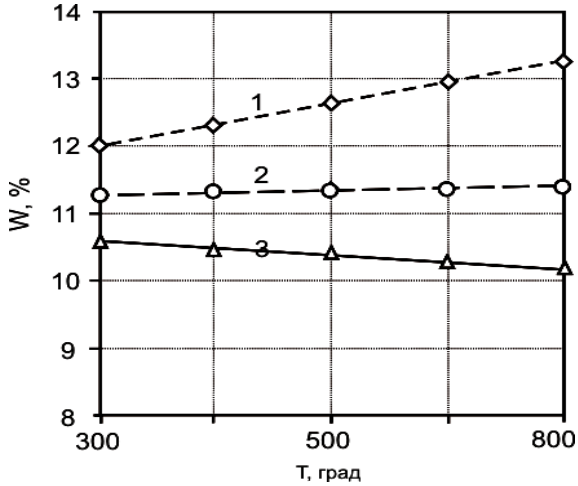


Рис. 6.12. Вплив температури нагрівання (Т) і витрати комплексної добавки (Д) на водопоглинання (W) золошлакобетонів:
 1 – Д=10 кг/м³; 2 – Д = 5 кг/м³; 3 – Д=0 кг/м³

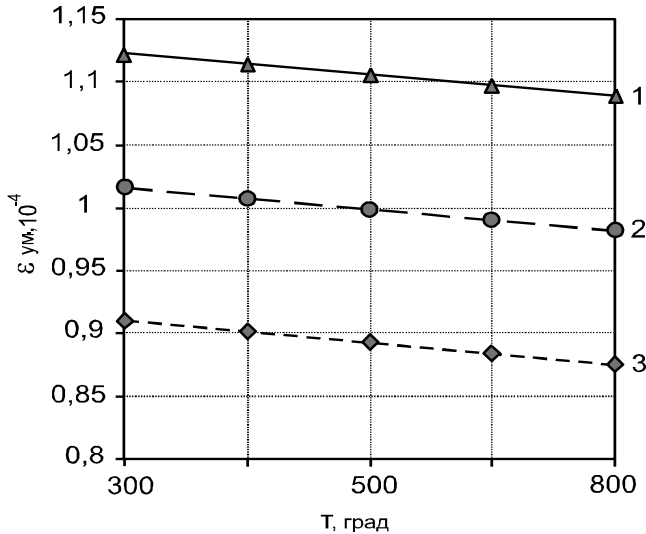


Рис. 6.13. Вплив температури нагрівання (Т) і витрати комплексної добавки (Д) на умовну розтяжність (ε_{ум}) золошлакобетонів:

Додатково розраховували параметр умовної розтяжності ($R_{зг}/E_{дин}$), який характеризує тріщиностійкість бетонів [11].

Звертає увагу наявність у рівняннях регресії (табл. 6.17) певних ефектів парних взаємодій між факторами, які характеризують вміст добавки, цементно-водне відношення, температуру нагрівання і число циклів нагрівання та охолодження.

Для характеристики питомого впливу кожного із факторів на вихідний параметр можна скористатися коефіцієнтом:

$$\chi = \frac{|b_i + b_{ij}|}{b_0}, \quad (6.6)$$

де b_0 , b_i і b_{ij} – коефіцієнти регресії відповідних рівнянь регресії.

Аналіз значень коефіцієнта χ для показників властивостей золошлакобетонів після їхнього циклічного нагрівання та охолодження дозволяє проранжувати фактори за відносним ефектом їхнього впливу і розмістити в наступний ряд за убубанням: вміст комплексної добавки C-3+Na₂SiF₆, цементно-водне відношення, кількість циклів, температура. Ефект впливу перших двох факторів позитивний, інших – негативний:

- Міцність на стиск $X_1 > X_2 > X_4 > X_3$
- Міцність на згин $X_1 > X_2 > X_4 > X_3$
- Динамічний модуль пружності $X_1 > X_2 > X_3 > X_4$
- Водопоглинання $X_1 > X_2 > X_4 > X_3$
- Умовна розтяжність $X_1 > X_4 > X_3 > X_2$

Аналіз отриманих експериментально-статистичних моделей показує, що введення добавки, що включає суперпластифікатор і фтористий активатор, є ефективним технологічним прийомом, який дозволяє зберегти і підвищити робочу здатність жаростійких золошлакобетонів в умовах їх циклічного нагрівання та охолодження.

Стійкість активованих золошлакобетонів. Поряд з міцностними і деформативними властивостями при підвищених температурах для жаростійких бетонів, що застосовують за умови періодичного охолодження, важливими є властивості, які характеризують їх термостійкість, а також при відповідних

умовах експлуатації стійкість до перемінного заморожування та відтавання, зволоження та висушування.

Термостійкість. Золошлакобетони мають порівняно невисоку жаростійкість (7...8 водних теплотзмін). На показник термостійкості впливає велика кількість факторів [12] з яких найважливішими є параметр термічного розширення матриці і заповнювача та особливості порового простору. Введення до складу цементної матриці золи-виносу повинно позитивно вплинути на термічну сумісність матриці і заповнювача золошлакобетонів. Разом з тим, існують експериментальні дані [13], які показують, що при дозуванні золи-виносу 30...40% від маси цементно-зольного в'язучого спостерігається різке збільшення капілярного підсмоктування і водопоглинання особливо в початкові строки випробувань, що свідчить про підвищення абсолютного об'єму відкритих капілярних пор, наповнення яких водою відбувається під дією сил гідростатичного тиску, при цьому загальна пористість хоча і зростає, але в значно меншій ступені. Капілярне водопоглинання з додаванням до цементу золи підвищується приблизно на 10...20% на кожні 10% добавки золи. Очевидно, що введення добавок пластифікаторів, зменшуючи водовміст бетонних сумішей і відповідно об'єм капілярних пор повинно сприяти збільшенню термостійкості. Другий компонент комплексної добавки – фтористий активатор, як було показано раніше, сприяє підвищенню ступеня гідратації цементно-зольного в'язучого, що також зменшує об'єм відкритих капілярних пор та їхній розмір.

Сутність методу дослідження термостійкості полягає у визначенні здатності зразків бетону витримувати різкі зміни температури від гранично допустимої до 20⁰С.

Для визначення термостійкості золошлакобетонів виготовляли зразки – балочки розміром 40×40×160 мм, які після 7 діб нормального твердіння піддавали висушуванню за рекомендованим режимом (температура 150⁰ С, швидкість підняття температури 50⁰/год., витримування – 48 год.). Висушені зразки поміщали у піч, попередньо розігріту до 800⁰С, і витримували при цій температурі 40 хвилин. Коливання температури в печі допускалися в межах ± 20⁰ С. По закінченню

40 хвилин зразки виймали з печі і занурювали у ванну з водою кімнатної температури. Зразки охолоджували у воді на протязі 5 хвилин, після чого їх виймали з води і витримували при температурі $20 \pm 5^{\circ} \text{C}$ на протязі 10 хвилин. Потім нагрівання повторювали. Після кожної теплосміни воду у ванні змінювали. Термічну стійкість бетону оцінювали кількістю теплосмін, які викликали руйнування зразків або втрату бетоном 20% і більше початкової маси. Через кожні дві теплосміни для зразків визначали втрату маси і водопоглинання. Результати дослідів наведені в табл.6.17.

Таблиця 6.17

Результати дослідження термостійкості золошлакобетонів

№ з/п	Ц/В	Вміст добавок, % маси цементу	Число теплосмін						
			4	6	8	10	12	15	17
			Втрати маси і водопоглинання, %						
1	1.6	-	$\frac{-}{8.8}$	$\frac{2.4}{10.5}$	$\frac{21.5}{14.4}$	-	-	-	-
2	2.2	-	$\frac{-}{7.3}$	$\frac{1.3}{9.1}$	$\frac{5.9}{11.5}$	$\frac{22.4}{15.1}$	-	-	-
3	1.8	C-3-1%	$\frac{-}{6.9}$	$\frac{0.8}{8.5}$	$\frac{3.4}{10.6}$	$\frac{20.5}{14.4}$	-	-	-
4	1.8	Na ₂ SiF ₆ -1%	$\frac{-}{6.5}$	$\frac{0.5}{8.7}$	$\frac{2.5}{10.9}$	$\frac{20.8}{14.8}$	-	-	-
5	1.8	C-3-1%+Na ₂ SiF ₆ -1%	$\frac{-}{6.8}$	$\frac{0.2}{8.3}$	$\frac{1.7}{9.2}$	$\frac{17.4}{11.4}$	$\frac{22.1}{15.8}$	-	-
6	2.6	C-3-1%	$\frac{-}{6.1}$	$\frac{0.6}{7.2}$	$\frac{1.5}{8.8}$	$\frac{7.7}{12.5}$	$\frac{21.4}{16.3}$	-	-
7	2.6	Na ₂ SiF ₆ -1%	$\frac{-}{6.2}$	$\frac{-}{7.8}$	$\frac{11.2}{10.6}$	$\frac{8.2}{11.9}$	$\frac{23.4}{15.5}$	-	-
8	2.6	C-3-1%+Na ₂ SiF ₆ -1%	$\frac{-}{6.3}$	$\frac{-}{7.5}$	$\frac{11.4}{10.5}$	$\frac{5.3}{11.5}$	$\frac{8.1}{13.1}$	$\frac{24.4}{16.2}$	-

Примітка: над рискою втрати маси, %; під рискою – водопоглинання, %.

Аналіз даних табл. 6.17 показує, що показовим критерієм термостійкості є втрата маси золошлакобетону зі збільшенням кількості водних теплосмін. Втрати маси, які виникають за

рахунок відколювань та лущення зразків, досягають критичного значення – більше 20% при деякому критичному значенні теплосмін, коли практично настає руйнування. Фіксовані незначні втрати маси вже свідчать про початок процесу деструкції. Об'ємне водопоглинання, яке характеризує відкриту пористість бетону, збільшується більш плавно. В області переходу до критичного числа теплосмін спостерігається певний стрибок величини водопоглинання, обумовлений значним тріщиноутворенням. Підвищення щільності бетону за рахунок збільшення Ц/В і введення суперпластифікатора дозволяє збільшити термостійкість золошлакобетонів на 1...2 марки. Додатковий ефект дає введення в комплексі з суперпластифікатором добавки фтористого активатора.

Морозостійкість. Введення комплексної добавки, яка включає суперпластифікатор і фтористий активатор, як відомо з отриманих раніше експериментальних даних [14], призводить до зменшення об'єму відкритих капілярних пор, як у вихідному до нагрівання стані, так і після циклічного нагрівання та охолодження.

Морозостійкість активованих золошлакобетонів визначали після попереднього нагрівання їх до граничної температури (800°C). Дослідження проводили ультразвуковим методом, сутність якого полягає у вимірюванні часу поширення ультразвуку у зразках в процесі їхнього попереминого заморожування та відтавання. Морозостійкість бетону визначали за критичним числом циклів заморожування та відтавання, починаючи з якого відбувається різке збільшення тривалості поширення ультразвуку для зразків, що контролюються, яке відповідає початку руйнування матеріалу [15].

Загальний час поширення ультразвуку (τ) в зразках визначали за формулою:

$$\tau = \sum_{i=1}^n \tau_i, \quad (6.7)$$

де n – число каналів вимірювання; τ_i – час поширення ультразвуку по i -му каналу вимірювання, мкс.

Результати ультразвукових вимірювань по кожному зразку при числі циклів заморожування та відтавання (N) наносили на

графік в координатах: $\lg(N - N_m) - \lg(\tau - \tau_m)$, де N_m і τ_m – відповідно найбільше значення числа циклів заморозування та відтавання при якому було зафіксоване найменше значення загального часу поширення ультразвуку τ_m (рис. 6.14).

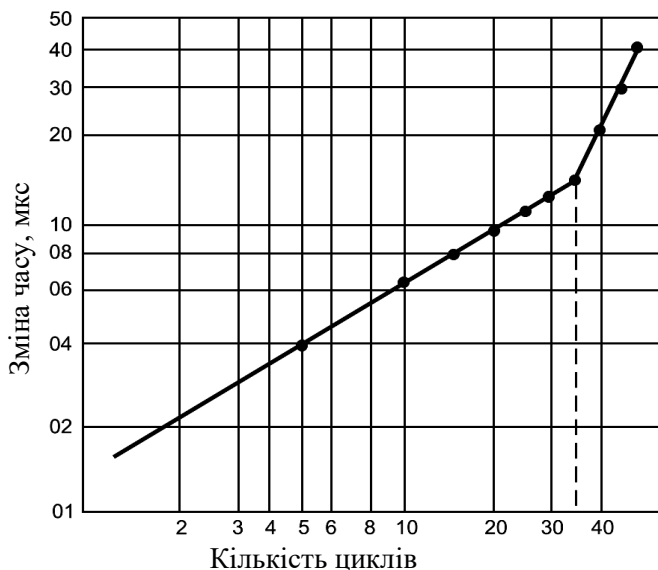


Рис. 6.14. Залежність зміни часу проходження ультразвуку в бетоні від кількості циклів заморозування-відтавання

Ультразвукові вимірювання проводили через кожні два цикли.

Аналіз даних табл. 6.18 підтверджує позитивний вплив комплексних добавок, що включають суперпластифікатор і фтористий активатор на морозостійкість золошлакобетонів. Характер впливу добавок на морозо- так само як і на термостійкість свідчить про суттєве модифікування порової структури золошлакобетонів при введенні разом з суперпластифікатором добавки Na_2SiF_6 , що відчутно сповільнює розвиток деструктивних процесів як при нагріванні та охолодженні, так і заморозуванні та відтаванні.

Таблиця 6.18

Результати визначення критичного числа циклів заморожування та відтавання золошлакобетонів.

№ з/п	Ц/В	Вміст добавок, % маси цементу	Критичне число циклів	№ з/п	Ц/В	Вміст добавок, % маси цементу	Критичне число циклів
1	1.6	-	27	5	1.8	C-3-1%+ Na ₂ SiF ₆ -1%	36
2	2.2	-	33	6	2.6	C-3-1%	41
3	1.8	C-3 – 1%	32	7	2.6	Na ₂ SiF ₆ -1%	39
4	1.8	Na ₂ SiF ₆ -1%	31	8	2.6	C-3-1%+ Na ₂ SiF ₆ -1%	46

6.4. Технологія жаростійких модифікованих золошлакобетонів

Золошлакобетони з комплексними добавками-модифікаторами, що включають пластифікуючий і активуючий компоненти можуть бути отримані як з сухих сумішей, що заміщуються водою, або розчинами добавок на будівельному об'єкті, так і з готових для застосування сумішей, що одержані на підприємстві-постачальнику. Властивості золошлакобетонів з добавками дозволяють їх застосовувати для футеровок димових промислових труб, обмурування парових котлів, газоходів і т. п., що працюють при максимально можливій температурі до 800⁰ С. Жаростійкі золошлакобетони можна застосовувати як для монолітних, так і збірних конструкцій. У останньому випадку виготовляють на заводі чи полігоні окремі елементи, які омонолічуються жаростійким розчином на будівельному об'єкті.

Для виробництва сухих модифікованих золошлакових сумішей необхідне застосування сухих вихідних компонентів –

золи і паливного шлаку, а також добавки Na_2SiF_6 . Добавка С-3 може бути введена як при перемішуванні компонентів суміші у сухому стані, так і з водою замішування. Другий варіант, коли суміш постачається двотарною (основна суміш і суперпластифікатор), є більш гнучким, оскільки він дозволяє регулювати дозування добавок залежно від легкоукладальності бетонної суміші, умов експлуатації жаростійких бетонів. Відомо, зокрема, що в міру збільшення жорсткості бетонних сумішей водоредукуючий ефект дії пластифікуючих добавок зменшується і необхідність їх введення в суміші з нульовою осадкою конуса може бути взагалі взята під сумнів [16]. При введенні добавок у розчин з водою замішування створюються кращі умови для забезпечення максимальної дії добавок і необхідної однорідності сумішей. Це твердження було перевірене експериментально. Порівнювали водоредукуючий ефект дії комплексної модифікуючої добавки і її вплив на міцність золошлакобетонів однакових складів, що відрізнялися за способом введення добавки. При «сухому» способі добавку вводили як при одно-, так і двоступінчастому перемішуванні. При введенні добавки суперпластифікатора з водою замішування її попередньо розчиняли до заданої консистенції.

Дані, що наведені у табл. 6.19 свідчать, що як водоредукуючий ефект, так і ефект підвищення міцності золошлакобетонів при введенні добавки суперпластифікатора з водою замішування на 10...20% вище. Це пояснюється, очевидно, рівномірним розподіленням добавки у бетонній суміші і високим ступенем їх корисного використання при введенні у вигляді водного розчину.

Таблиця 6.19

Ефективність способу введення модифікуючих добавок

№ з.п.	Склад бетону (цемент М500, 30 % золи-винесення)	Марка бетонної суміші за легкоукладальністю	Клас бетону за міцністю на стиск	Водоредуруючий ефект добавки C-3+ Na ₂ SiF ₆ , %	Ефект підвищення міцності при введенні добавки C-3+ Na ₂ SiF ₆ , %
<i>Одноступінчасте сухе перемішування</i>					
1	1:0,5	P1	B15	12,5	10,6
2	1:4,2	P3	B15	14,6	12,5
3	1:3,5	P1	B25	13,2	12,4
4	1:3,0	P3	B25	14,8	13,2
<i>Двоступінчасте сухе перемішування (введення добавок при змішуванні цементу і золи - перша ступінь)</i>					
5	1: 5,0	P1	B15	13,1	11,5
6	1:4,2	P3	B15	15,5	13,1
7	1:3,5	P1	B25	13,8	12,2
8	1:3,0	P3	B25	15,7	14,3
<i>Введення добавки C-3 з водою замішування</i>					
9	1: 5,0	P1	B15	13,7	11,5
10	1:4,2	P3	B15	15,4	14,7
11	1:3,5	P1	B25	16,5	15,1
12	1:3,0	P3	B25	19,1	17,2

Примітка: Добавку вводили в кількості 2 % від маси цементу (1 % C-3, 1 % Na₂SiF₆) на суху речовину.

Для практичної технології виготовлення сухих сумішей важливим є встановлення необхідної тривалості змішування, яка визначає їх однорідність і якість, а також продуктивність змішувальних установок. На необхідну тривалість змішування впливають конструктивні особливості змішувачів і зокрема швидкість обертання робочого органу. Визначали на лабораторних змішувачах з різною частотою обертання

змішувальних валів необхідну тривалість змішування, що дозволяє забезпечити при замішуванні максимальну міцність. Використовували лабораторний примусовий бетонозмішувач з частотою обертання валу 30 об/хв. і змішувач-активатор з частотою обертання валу 320 об/хв. На рис. 6.15 наведені дані про необхідну тривалість перемішування за одно- і двоступінчастими схемами [17]. При застосуванні двоступінчастої схеми добавка золи-виносу перемішувалась спочатку з цементом і добавкою Na_2SiF_6 , а потім отримане в'язуче перемішувалось з золошлаковим заповнювачем. Бетонна суміш мала однаковий склад: в'язуче:золошлаковий заповнювач – 1:3,5. До складу в'язучого вводили 30% золи-виносу. Рухомість бетонної суміші після замішування водою складала 1...4 см. Добавку С-3 вводили з водою замішування. Тривалість попереднього змішування була постійною (30 с).

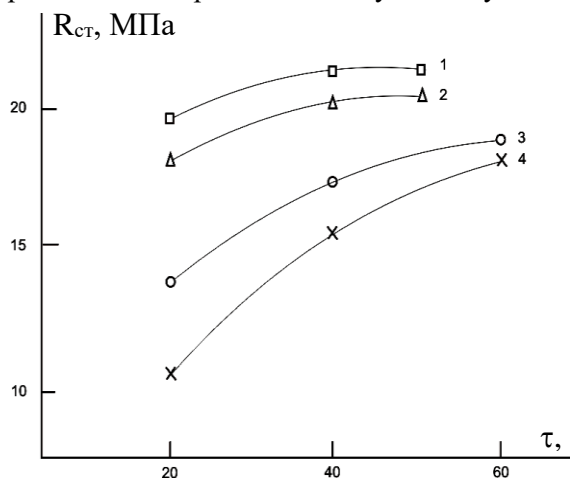


Рис. 6.15. Вплив тривалості перемішування на міцність золошлакобетонів

- 1 – перемішування в швидкісному змішувачі (активаторі) після попереднього змішування цементу з золою-виносу;
- 2 – одноступінчасте перемішування в швидкісному змішувачі (активаторі);
- 3 – перемішування в змішувачі примусової дії $n=30$ об/хв після попереднього змішування цементу з золою-виносу;
- 4 – одноступінчасте перемішування в змішувачі примусової дії ($n=30$ об/хв)

З рис. 6.15 випливає, що при одноступінчастому змішуванні суміші в змішувачі з $n=30$ об/хв необхідна тривалість змішування всіх компонентів до максимальної міцності бетону складає 50...60 с.

При попередньому змішуванні цементу з золою і фтористим активатором на додаткове змішування з золошлаковим заповнювачем необхідно 40...50 с. При одно- і двоступінчастому змішуванні компонентів сухої золошлакобетонної суміші у швидкісному змішувачі-активаторі необхідна тривалість змішування зменшується до 25...35 с, тобто майже в 2 рази. За таких умов спостерігається певне збільшення міцності бетону, що можна пояснити його високою однорідністю і додатковим активуючим ефектом, завдяки швидкісному змішуванню. Цей ефект обґрунтований В.І. Соломатовим при розробці інтенсивної роздільної технології бетонів [17].

При постачанні сухих сумішей важливо забезпечити необхідні умови їх зберігання, які залежать від гігроскопічності сумішей. Визначали на золошлакових сумішах складу 1:3,5 при вмісті добавки золи-виносу 30 % від маси в'язучого збільшення маси в результаті гігроскопічного зволоження при відносній вологості 60 і 100%. Результати дослідів наведені на рис. 6.16.

З них випливає, що процес гігроскопічного зволоження сумішей найбільш помітно відбувається в перший місяць зберігання сумішей. При відносній вологості оточуючого повітря 100% гігроскопічна вологість сумішей практично у два рази вища ніж при вологості 60%. Суміші, що вміщують добавку Na_2SiF_6 , мають дещо вищу гігроскопічність ніж суміші без добавок. Збільшення гігроскопічної вологості для них можна пояснити присутністю в їх складі добавки солі-кремнефториду натрію. Відносно невелика різниця між гігроскопічністю сумішей без добавки-модифікатора і з добавкою спостерігається при наявності в останній поверхнево-активної речовини (ПАР) – С-3. За даними М. І. Хігеровича [13] введення в цемент навіть гірофільних ПАР, до яких відноситься суперпластифікатор С-3 знижує гігроскопічність цементу завдяки утворенню захисних адсорбційних шарів.

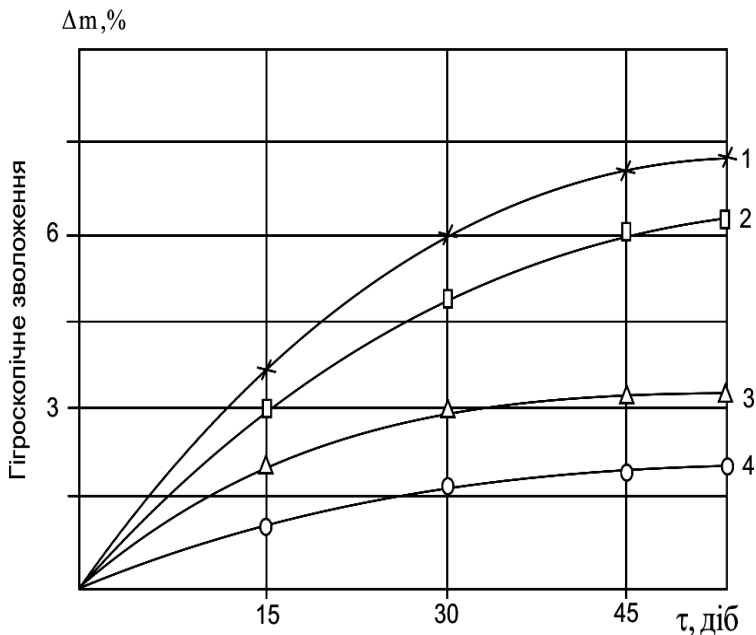


Рис. 6.16. Вплив тривалостi зберiгання сумiшей на iх гiгроскопiчне зволоження:

1, 2 - вiдносна вологiсть 100%; 3, 4 - вiдносна вологiсть 60%.
 1,3 - сумiшi з добавкою C-3+Na₂SiF₆; 2,4 - без добавок

Вплив гiгроскопiчного зволоження золошлакобетонних сумiшей можна простежити за даними табл. 6.20. При зберiганнi сумiшей у вологих умовах протягом 30 дiб активнiсть iх знизилась на 20%. Наявнiсть в золошлакобетонних сумiшах модифiкуючої добавки не запобiгає зниженню мiцностi у мiру пiдвищення гiгроскопiчностi. Однак, абсолютнi значення мiцностi золошлакобетонiв з добавками залишаються бiльш високими, не зважаючи на вищi значення гiгроскопiчної вологостi вихiдних сумiшей, хоча ефект дiї добавок дещо зменшується.

Таблиця 6.20

Вплив гігроскопічного зволоження на міцність
золошлакобетонів

№ з.п.	Гігроскопічність, %	Наявність добавки С-3+Na ₂ SiF ₆ (1+1), % від маси в'язучого	Тривалість зберігання, діб	Границя міцності, МПа			
				Згин		Стиск	
				7 діб	28 діб	7 діб	28 діб
1	1,1	-	30	3,6	4,3	19,4	27,5
2	2,8	+		4,7	5,5	23,2	33,4
3	4,6	-		2,8	3,7	18,1	22,3
4	6,4	+		3,4	3,9	19,2	24,6

Примітка. Склад бетону: цементно-зольне в'язуче (до 30% золиносу) : золошлаковий заповнювач 1:3,5. Рухливість суміші ОК=1...4 см.

Як відомо [18], середній хімічний склад золошлакових відходів ТЕС, що працює на вугіллі одного родовища, є відносно стабільним. Разом з тим, окремі показники хімічного складу і особливо втрати при прожарюванні (в.п.п.), що характеризують вміст незгорілих частинок вуглецю, для кожної партії відходів можуть суттєво коливатись [19]. Вивчали вплив в.п.п. золошлакових відходів на водопотребу і міцність золошлакобетонів при нормальному твердненні і в умовах нагрівання. Склад бетонної суміші був постійним (1:3,5), її рухливість підтримувалась в межах 1...4 см.

Коливання в.п.п. в різних партіях золошлакової суміші, що застосовувались, знаходилися в межах 1...5%. В дослідях використовували портландцемент постійного хіміко-мінералогічного складу М500 (П-А-Ш). Зола-виносу також мала постійні характеристики і вводилась в кількості 30% від маси цементу. Результати дослідів наведено в табл. 6.21.

Таблиця 6.21

Вплив вмісту незгорілих вуглецевих частинок у золошлакової суміші на водопотребу і міцність золошлакобетонів

№ з.п.	Золошлакова суміш		Водо потреба, л/м ³	Міцність, МПа норм. твердіння		Міцність після нагрівання до 800 °С зразків віку 7 діб
	Мк	в.п.п.		7 діб	28 діб	
1	3,1	1,2	225	26,5	32,4	14,3
2	3,21	2,3	228	25,4	30,1	12,5
3	2,95	3,8	235	22,7	28,8	11,9
4	2,95	3,8*	195	27,5	35,5	16,5
5	3,08	4,1	238	22,1	27,5	11,5
6	3,05	4,8	240	21,1	26,7	10,8
7	3,05	4,8*	205	26,4	33,8	15,1

Примітка. * в золошлакобетонні суміші вводили добавку С-3+Na₂SiF₆ (1 % кожного компонента від маси в'язучого).

Аналіз даних табл. 6.21 свідчить про те, що практично при постійному модулю крупності золошлакової суміші збільшення в ній в.п.п., тобто вмісту незгорілих частинок на 1%, призводить до збільшення водопотреби в середньому на 5 л. Відповідно знижується міцність як при нормальному твердінні, так і після нагрівання до граничної температури. Введення у суміш комплексної добавки-модифікатора підвищує абсолютні значення міцності і знижує водопотребу суміші, але характер впливу в.п.п. золошлакової суміші залишається практично незмінним.

6.5. Дослідно-промислове впровадження виробництва сухої золошлакобетонної суміші для дрібнозернистого жаростійкого бетону

Результати виконаних досліджень [14] дозволили обґрунтувати можливість виробництва сухих золошлакобетонних сумішей для модифікованих дрібнозернистих жаростійких бетонів класу И8, що працюють до граничної температури 800⁰ С. Виробництво сухих золошлакобетонних сумішей за рекомендаціями досліджень, проведених в даній роботі було прийнято для впровадження виробничим об'єднанням «Цемекс». Була використана схема виробництва двотарної сухої суміші, що складається з основної золошлакобетонної суміші, яка включає добавку Na₂SiF₆, і пластифікуючої добавки С-3. Така схема є гнучкою. Вона дозволяє виготовляти базову золошлакобетонну суміш, яка може бути використана як для звичайних, так і для спеціальних жаростійких бетонів.

Випуск дослідної партії здійснено підприємстві «Адипол» (м.Рівне).

Для випуску дослідної партії був прийнятий наступний склад сухої суміші (на 1 т): портландцемент ПЦ ІІ – АШ (М500) – 185 кг; зола-виносу Бурштинської ТЕС – 70 кг; золошлакова суміш Бурштинської ТЕС – 740 кг, комплексна добавка – 5 кг. Комплексна добавка складалася з суперпластифікатору С-3 і кремнійфториду натрію Na₂SiF₆. Кожен з компонентів комплексної добавки вводили у кількості 1% за масою в'язучого. Суха суміш була розрахована на дрібнозернистий бетон В15 з ОК=1...4 см складу: портландцемент – 380 кг/м³; зола-винос – 150 кг/м³; золошлакова суміш – 1510 кг/м³; вода – 250 кг/м³.

Виготовлення сухої суміші було здійснено на діючій технологічній лінії підприємства при дозуванні компонентів за масою та змішуванні у змішувачі примусової дії.

Результати випробувань зразків дрібнозернистого золошлакобетону виготовлених з дослідної партії наведені у табл.6.22.

Таблиця 6.22

Фізико-механічні властивості золошлакобетонів на основі дослідної партії сухої суміші

№	Показники	Бетон без добавки модифікатора	Бетон з добавкою модифікатора С-3+Na ₂ SiF ₆
1	Водопотреба для одержання суміші з маркою за рухливістю Р1 (ОК=1...4 см)	288	250
2	Міцність на стиск/згин, МПа при нормальній температурі 7 діб 28 діб	14,3/3,9 19,5/3,9	18,1/4,1 24,2/4,8
3	Міцність на стиск/згин, МПа після пропарювання при 80°C	13,8/2,9	18,7/4,3
4	Міцність на стиск/згин після сушіння при 150°C зі швидкістю 20°C/год у 7 доб. віці, МПа	18,4/3,8	22,6/4,5
5	Остаточна міцність на стиск/згин після нагрівання до 800°C, МПа	8,3/2,1	14,8/3,1
6	Температурна усадка після нагрівання до 800°C, %	0,55	0,38
7	Термічна стійкість, число водних теплосмін	8	12

Дослідна партія жаростійкого золошлакобетону була застосована для захисних покриттів теплових агрегатів з граничною температурою застосування до 800° С (клас И8).

Отримані результати випробувань підтверджують лабораторні дослідження і ефективність введення комплексної добавки, що включає суперпластифікатор і фтористий активатор при отриманні жаростійких золошлакобетонів.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетоны жаростойкие. Технические условия: ГОСТ 20910–90. [Действителен от 1991–01–07.]. М.: 1991. 18 с.
2. Сычев М. М., Сватовская М. Б., Сватовская Л. Б. Активация цементов, содержащих топливные шлаки. Цемент. 1980. № 11. С. 13–22.
3. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л., Корнейчук Ю. А. Эффективные цементно-золяные бетоны. Ровно: Еден, 1998. 195 с.
4. Энтин З. Б., Яшина Е. Т., Лепешенкова Г. Г., Рязанцева Н. З. О гидратации и твердении цементов с золой. Тр. 6-го конгресса по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т. 3. С. 99 – 103.
5. Рекомендации по применению математического планирования эксперимента в технологии бетона. Москва: НИИЖБ, 1982. 103 с.
6. Волконский Б. В., Коновалов П. Ф., Макашев С. Д. Минерализаторы в цементной промышленности. М.: Стройиздат, 1964. 198 с.
7. Некрасов К. Д., Тарасова А. П. Жаростойкий бетон на портландцементе. Москва: Стройиздат, 1969. 192 с.
8. Замятин С. Р., Пургин А. К., Хорошавин Л. Б., Цибин И. П., Кокшаров В.Д. Огнеупорные бетоны. Справочник. М.: Металлургия. 1982. 190 с.
9. Берг О. В., Щербаков Е. Н., Писанко Г. Н. Высокопрочный бетон. Москва: Стройиздат, 1971. 208 с.
10. Некрасов К. Д. Жароупорный бетон. Промстройиздат, 1957. 283 с.
11. Стольников В. В., Литвинова Р. Е. Трещиностойкость бетона. Москва: Энергия, 1972. 113 с.
12. Жуков В. В., Панюков Э. Ф. Термостойкость железобетонных конструкций. К.: Будівельник, 1991. 224 с.
13. Хигерович М. И., Байер В. Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов. М.: Стройиздат, 1979. 125 с.
14. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Лашівський В.В. Жаростійкі золошлакобетони на основі сухих модифікованих сумішей.

- Рівне: НУВГП, 2013. 156 с.
15. Лещинский М. Ю. Испытания бетона. М.: Стройиздат, 1980. 360 с.
 16. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. М.: Стройиздат, 1998. 768 с.
 17. Соломатов В. И., Тахиров М. К., Тахер Шах. Интенсивная технология бетонов. М.: Стройиздат, 1989. 264 с.
 18. Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., Пушкарьова К. К. та інш. Використання техногенних продуктів у будівництві. Рівне: НУВГП, 2009. 339 с.
 19. Дворкин Л. И., Соломатов В. И., Выровой В. Н., Чудновский С. М. Цементные бетоны с минеральными наполнителями. К.: Будівельник, 1991. 136 с.

7. ЦЕМЕНТНО-ЗОЛЬНІ БЕТОНИ З ДОБАВКОЮ КАРБОНАТНОГО ВАПНА

7.1. Теоретичні передумови введення карбонатного вапна в цементно-зольні системи

Продуктом, що міститься у відхідних газах при випалі вапна є т. зв. карбонатне вапно. Воно включає дві основні фази: CaCO_3 і CaO . Ефективність карбонатного наповнювача (КН) як активного компонента вапна і цементу добре відома в технології мінеральних в'язучих [1]. Теоретичні міркування про можливу хімічну взаємодію у вологому середовищі між $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – продуктом гідролізу клінкерних мінералів і CaCO_3 з утворенням цементуючих речовин типу основного карбонату кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3$ або гідратованих карбонатів кальцію були висловлені Д.І. Менделєєвим, а потім О.О. Байковим і В.М.Юнгом [2]. Найбільш значні дослідження вапняно-карбонатних композицій виконані О.С. Пантелєєвим у МХТІ ім. Д.І. Менделєєва [1, 3]. Ним було виявлено, що міцність розчинів на карбонатному вапні, що містить 30 - 40% активного CaO в місячному та пізнішому віці практично така ж як у розчинів на кальцієвому вапні активністю 85 - 90%.

Механізм впливу КН на структуроутворення при твердінні вапномістких систем та їх будівельно-технічні властивості обумовлений як хімічними, так і фізико-хімічними процесами. Встановлено [3], що вже в нормальних умовах твердіння вапняно-карбонатних композицій виникають новоутворення, які характеризуються двома ендотермічними ефектами на термограмі з максимумами при температурах 350° і 450° С, що не супроводжується втратами маси зразку. Утворення основного карбонату кальцію орієнтовного складу $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{CaCO}_3$ (при $n=1$) виявлено за даними рентгенографічного аналізу і петрографічного дослідження при запарюванні в автоклаві [4]. В складі основного карбонату, зв'язується біля 30% CaCO_3 . Руйнування комплексного карбонатомісного утворення відбувається при 690° С. Б.М. Виноградов вважає [5], що в умовах автоклавного твердіння склад основного карбонату

кальцію близький до $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при пропарюванні – до $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Основний гідрокарбонат виділяється у вигляді гелевидних мас.

Карбонатний наповнювач бере активну участь у структуроутворенні вапняно-піщаних розчинів не тільки в результаті хімічної взаємодії він зменшує у твердіючому вапні шкідливі об'ємні деформації і утворює центри кристалізації [2]. За В.Б. Ратиновим і Т.І. Розенбергом [6] введення добавок – центрів кристалізації (кристалічних затравок) найбільш ефективно як прискорювачів твердіння для в'язучих, у яких швидкість процесу твердіння лімітується стадією кристалізації.

Для вапняних в'язучих відносний вплив стадій розчинення і кристалізації залежить від схеми твердіння. Оксид кальцію має більш високу розчинність ніж $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і значення CaCO_3 , як прискорювача твердіння повинно бути більш суттєвим при гідратаційному твердінні вапна. Кристалічна близькість CaCO_3 до $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сприяє фіксації зародків гідрату на поверхні наповнювача і інтенсифікації кристалоутворення затверділого в'язучого.

Механізм впливу КН на процеси твердіння портландцементу і формування властивостей бетонів вивчений в ряді робіт [1, 5]. Доцільність введення карбонатного та інших активних наповнювачів у цементі та бетони базується насамперед на відомих теоретичних уявленнях В.М. Юнга про цементний камінь, як “мікробетон”. П.П. Будников і М.І. Некрич [7] дійшли до висновку, що карбонатні матеріали можна додавати до цементу у кількості не менше 10%, не боячись різкого зниження міцності.

Хімічна взаємодія між карбонатними заповнювачами та гідратованим цементом вперше встановлено Фарраном [3]. Він досліджував поверхневі шари карбонатних наповнювачів і виявив у них сполуки, відсутні зазвичай в продуктах реакції між цементом і водою. За допомогою рентгеноструктурного та диференціально-термічного аналізу було встановлено [3, 8], що карбонати кальцію взаємодіють з алюомісткими клінкерними мінералами, утворюючи комплексні сполуки типу $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Перехід більшої кількості води у

стан хімічно пов'язаної, як вважають автори роботи [3], сприяє більш швидкому затвердінню системи портланд – цемент – наповнювач – вода. Особливо це виявляється при вмісті в клінкері підвищеної кількості алюмінатних сполук. За даними цих авторів границя міцності композицій C_3A -мармур і C_3A -доломіт збільшилася через 3 доби і в пізнішому віці, майже в 10 разів. Приріст міцності C_4AF був менш значний (близько 10%).

Відповідно до сучасних уявлень [5] можливі два шляхи утворення гідрокарбоалюмінатної фази в портландцементі. Перший полягає у взаємодії цементу і продуктів його гідратації з карбонатним наповнювачем при безпосередньому розчиненні його поверхні, другий – у взаємодії з пластинчастими гідроалюмінатами і гідросульфалюмінатами кальцію. У другому випадку в результаті заміщення $Ca(OH)_2$ або $CaSO_4$ на $CaCO_3$ утворюються тверді розчини типу $3CaO \cdot Al_2O_3 [CaCO_3, CaSO_4, Ca(OH)_2] \cdot 12H_2O$. При твердінні реальних портландцементів гідрокарбоалюмінати утворюються після зв'язування гіпсу і мають складніший склад за рахунок часткового заміщення $CaCO_3$ на $CaSO_4$. Найбільш інтенсивно гідрокарбоалюмінати кальцію утворюються [3] при нормальному твердінні портландцементних бетонів в терміні 3...14 діб від початку твердіння, тобто їх виникнення слідує за розпадом еtringіту. При нормальних умовах гідратації зафіксовано [9] поява гексагональних кристалів гідрокарбоалюмінату кальцію, що чітко розрізняються, на поверхні кальциту вже через 2...3 години після початку гідратації.

При твердінні в пропарювальній камері кристалізація гідрокарбонату кальцію фіксується тільки в початковій стадії (2...4 год ізотермічного прогріву при 80-90° С). Надалі спостерігається руйнування кристалів, обумовлене збільшенням концентрації CaO в рідкій фазі бетону, що твердіє.

Поряд з хімічним істотний вплив на формування структури твердіння цементного каменю надає фізико-хімічна взаємодія KH і продуктів гідратації. Найбільш близька структурна відповідність характерна для кальциту та гексагональних твердих розчинів гідроалюмінату кальцію. Вона

сприяє утворенню міцних зв'язків, зумовлених епітаксійним зростанням поверхонь кристалів.

Ряд дослідників вивчали вплив добавок СаО та Са(ОН)₂ на процес гідратації та властивості цементу. Наявні результати суперечливі. За даними Ю.М. Бутта і В.М. Колбасова [11] ступінь гідратації Са(ОН)₂ в розчині протягом 20 год збільшилася з 26,5 до 49,5%, проте для цементів вона залишилася практично незмінною або навіть знизилася. У роботі [12] досліджували вплив кристалогідратів різного виду на кінетику твердіння окремих клінкерних мінералів та цементу. Кристали висушували і додавали до мінералів і цементів у кількості 15% по масі. Пластинчасті кристали Са(ОН)₂ у певних дослідах показали позитивний вплив на міцність цементного каменю, хоча в більшості випадків введення кристалогідратів не супроводжувалося підвищенням початкової міцності твердіючих зразків. Автори [12] роблять висновок про те, що ефективність впливу кристалогідратів, що вводяться в систему в якості кристалічних затравок, на кінетику твердіння цементних паст залежить від типу кристалогідрату, будови та розміру його кристалів, а також кількості добавки та способу її введення. Кристали-затравки повинні належати до одного структурного типу з кристалами гідрату, що є основою кристалічного каркасу цементного каменю. Величина кристалів затравки має бути невеликою, а самі кристали ще мають здатність до інтенсивного зростання.

Значно ефективнішою ніж добавка Са(ОН)₂ виявилася добавка в цементний розчин, що піддається пропарюванню, 3-5% оксиду кальцію. На факт прискорення твердіння окремих видів цементу, особливо в поєднанні з іншими прискорювачами, наприклад, з хлористим кальцієм, за допомогою оксиду кальцію звернув увагу Р.У. Нерс у генеральній доповіді на Міжнародній конференції з проблем прискорення твердіння бетону [3].

Оксид та гідроксид кальцію рекомендовані як компоненти низки запатентованих комплексних добавок-прискорювачів твердіння [14].

Ефект прискорення твердіння цементу оксидом кальцію по Б.В. Осіну пояснюється компенсацією з його допомогою т.зв. "вапняного голоду" на ранніх стадіях гідратації цементу. У

дослідах Б.В. Осіна і С.А.Турій [15] у рідкій фазі твердіючого цементу з $V/C=0,50$ вміст CaO зменшився до 1 г/л через 6 год твердіння і до 0,2 г/л наприкінці 3-добового віку. При штучному посиленні вапняного голоду в цементі, що твердне, міцність цементно-піщаного розчину знизилася в 6-7 разів у віці 3 діб, в 2-2.5 рази в 7 діб і в 1,6 рази в 60 діб порівняно з міцністю розчину на цементі без видалення з нього вапна. Вгамування "вапняного голоду" цементу, що твердне, шляхом добавки негашеного вапна з розрахунку 2-5% від маси цементу на 20-40% дозволило збільшити його міцність.

Структуроутворююча роль гідроксиду кальцію в цементному камені, що твердіє, істотно підвищується при введенні активних мінеральних добавок. При достатній кількості пуццолани в цементі (до 33%) концентрація вапна в рідкій фазі знижується до 2 ммоль/л і нижче, що відповідає рівноважній концентрації з тоберморитовими фазами [16] в той час, як суміші портландцементів з піском мають концентрацію вапна більше 10 ммоль/л. Активні мінеральні добавки, пов'язуючи гідролізне вапно, повинні прискорювати твердіння цементу [16], однак у звичайних умовах цей ефект може проявитися в порівняно пізні терміни [17] і за умови що не збільшується водопотреба розчинових або бетонних сумішей.

Введення активних мінеральних добавок в цементі або бетонні суміші спільно з добавками суперпластифікаторів дозволяє компенсувати збільшення їх водопотреби і істотно підвищити міцність, поліпшити ряд інших будівельно-технічних властивостей бетонів. При підвищеному вмісті суперпластифікатора, що вводиться з цементом або водою, відкривається можливість виготовлення високонаповнених цементів нового типу – в'язучих низької водопотреби і тонкомелених багатокомпонентних цементів [18]. Зменшення в цементах клінкерного фонду при підвищеному вмісті та активності мінерального наповнювача може знижувати рН рідкої фази бетону нижче критичної межі і викликати корозію арматури [19]. У цих умовах регулювання вмісту $Ca(OH)_2$ в бетоні за рахунок додаткового введення добавки вапна може виявитися доцільним і сприяти тривалому збереженню бетоном

експлуатаційних властивостей, здатності до самозаліковування дефектів, що виникають у структурі бетону в процесі експлуатації, тривалому збереженню його захисних властивостей по відношенню до арматури.

Таким чином, аналіз сучасних теоретичних уявлень бетонознавства дозволяє вважати, що введення в бетонну суміш комбінованої дисперсної добавки, що включає вапно і карбонат кальцію, має активно впливати на процеси структуроутворення та формування властивостей бетону. В якості такої комбінованої добавки можна розглядати карбонатне вапно у вигляді вапняно-карбонатного пилу-винесення обертових вапняних печей (ВКП). Значний інтерес представляє введення ВКП в цементно-пуцоланові, наприклад, в цементно-зольні системи, з високим вмістом мінерального наповнювача, де найбільш повно може використовуватися структуроутворююча роль як карбонатного, так і вапняного компонентів добавки. Робоча гіпотеза виконаних досліджень полягає в тому, що добавка карбонатного вапна у вигляді ВКП у цементно-зольні бетонні суміші повинна сприяти збільшенню обсягу гідратних новоутворень, формуванню кристалізаційної структури цементного каменю, довготривалому забезпеченню достатньої лужності твердіючого бетону. Зазначені теоретичні передумови представляють особливий інтерес для бетонів з високим ступенем наповнення дисперсним пуцолановим матеріалом та обмеженим вмістом клінкерного фонду.

7.2. Властивості паст в системі цемент – зола – ВКП, особливості їх гідратації та структуроутворення

Реологічні властивості. Для вивчення впливу складу цементно-зольно-вапняно-карбонатних паст на їх реологічні властивості були реалізовані алгоритмізовані експерименти відповідно до трирівневого плану В₄. Вихідними параметрами служили ефективна в'язкість, вібров'язкість і діаметр розпливу паст на віскозиметрі Сутгарда. Для вимірювання вібров'язкості паст застосовували ротаційний віскозиметр. Досліди проводили відповідно до умов планування, наведених у табл.7.1.

Таблиця 7.1

Умови планування експериментів

Фактори	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
	-1	0	+1	
Об'ємна концентрація ВКП у зольно-вапняній частині в'язучого: $X_1 = \frac{V_{\text{ВКП}}}{V_{\text{ВКП}} + V_3}$	0,4	0,5	0,6	0,1
Об'ємна концентрація зольно-вапняної частини у в'язучому: $X_2 = \frac{V_3 + V_{\text{ВКП}}}{V_3 + V_{\text{ВКП}} + V_{\text{Ц}}}$	0,4	0,5	0,6	0,1
Об'ємна концентрація змішаного в'язучого в пасті: $X_3 = \frac{V_3 + V_{\text{ВКП}} + V_{\text{Ц}}}{V_3 + V_{\text{ВКП}} + V_{\text{Ц}} + V_{\text{В}}}$	0,4	0,5	0,6	0,1
Об'ємна концентрація суперпластифікатора у водному розчині: $X_c = \frac{V_c}{V_c + V_{\text{В}}}$	0	0,01	0,02	0,01

В результаті обробки експериментальних даних отримані рівняння регресії для ефективної в'язкості y_1 , вібров'язкості y_2 в Па·с і діаметра розпливу паст на віскозиметрі Суттарда в см u_3 .

$$Y_1 = 220,5 + 60,4x_1 + 30,8x_2 + 80,3x_3 - 70,1x_c - 25x_1x_c - 17,2x_1x_3 + 34,1x_1^2 + 16,5x_2^2 + 14,5x_c^2; \quad (7.1)$$

$$Y_2 = 50,3 + 8,5x_1 + 5,1x_2 + 9,1x_3 - 16,2x_c - 2,5x_1x_3 + 4,3x_1^2 + 2,4x_2^2 + 3,1x_c^2; \quad (7.2)$$

$$Y_3 = 27,5 + 11,1x_1 + 6,3x_2 + 9,4x_3 - 8,4x_c - 1,8x_1x_c - 0,9x_1x_3 + 4,7x_1^2 + 3,8x_2^2 + 1,5x_c^2; \quad (7.3)$$

Розглядаючи отримані рівняння, як математичні моделі вивчених реологічних властивостей можна при їх аналізі зробити ряд висновків. Всі три вихідні параметри добре узгоджуються між собою. Найбільш чутливим до зміни параметрів X_1 і X_2 виявився розплив конуса паст на приладі Суттарда. При збільшенні X_1 і X_2 від 0,5 до 0,6 розплив конуса зменшився на 57,4 і 36,7%, у той час як значення в'язкості, визначеної на приладі РВ-8М збільшилися відповідно на 42,8 і 21,5%. Очевидно, що при вимірюванні в'язкості паст на ротаційному віскозиметрі структура паст руйнується більшою мірою, ніж на приладі Суттарда, де на них впливає лише вагове навантаження. Найменш чутлива до змін параметрів X_1 та X_2 вібров'язкість досліджених паст. Вона зростає при переході X_1 та X_2 від 0,5 до 0,6 відповідно на 25,4 та 14,7%. Це можна пояснити ефектом тиксотропного розрідження при вібруванні, що нівелює підвищення концентрації в пастах ВКП та зольно-вапняно-карбонатної складової. Нівелюючий вплив на в'язкість паст різного складу має і добавка суперпластифікатора. Так якщо без добавки суперпластифікатора при $X_3=0.6$ спільне збільшення X_1 і X_2 з 0,4 до 0,6 викликає збільшення в'язкості з 337 до 535 Па·с, тобто в 1,58 рази, то при максимальному вмісті суперпластифікатора та аналогічних умов в'язкість залишається практично незмінною. При підвищеному вмісті води в пастах ($X_3=0.4$) ефект введення суперпластифікатора значно менш відчутний. Аналіз моделей дозволяє проранжувати вплив факторів на вивчені реологічні властивості у вибраній галузі варіювання. Для ефективної в'язкості фактори розташовуються в наступний ряд: $X_c > X_3 > X_1 > X_2$, вібров'язкості – $X_c > X_3 = X_1 > X_2$, розпливу конуса на приладі Суттарда $X_1 > X_c = X_3 > X_2$.

Водопотреба та водовідділення. Зміна реологічних властивостей паст проявляється і на нормальній густоті (НГ), що характеризує їхню водопотребу (табл. 7.2). Якщо врахувати, що НГ використаного портландцементу була 24,5%, золи-23,1%, то очевидно, що збільшення НГ паст можна пояснити введенням карбонатного вапна (ВКП). Введення достатньої кількості суперпластифікатора дозволяє практично повністю компенсувати збільшення водопотреби паст.

Результати дослідів з водовідділення цементно-зольно-вапняних паст наведено на рис. 7.1. З них випливає, що для всіх складів паст водовідділення практично розвивається найбільш інтенсивно в першу годину і практично завершується через 2 години твердіння. Величина водовідділення зменшується в міру збільшення вмісту в пастах ВКП та золи-виносу, та зниження водовмісту. Дещо збільшує водовідділення паст наявність у їхньому складі суперпластифікатора.

Таблиця 7.2

Вплив структурних параметрів на НГ
цементно-зольно-вапняних паст

$X_1 = V_{\text{ВКП}} / (V_{\text{ВКП}} + V_3)$	$X_2 = (V_{\text{ВКП}} + V_3) / (V_{\text{ВКП}} + V_3 + V_{\text{Ц}})$	$X_c = V_d / (V_c + V_b)$	НГ, %
0,4	0,4	0,02	21,4
0,4	0,4	0,01	23,5
0,4	0,4	0	26,5
0,5	0,4	0	27,6
0,6	0,4	0	29,5
0,6	0,4	0,01	27,8
0,6	0,4	0,02	23,8
0,5	0,5	0	29,3
0,6	0,5	0	32,5
0,6	0,6	0	34,5
0,6	0,6	0,02	24,5

Відповідно до теоретичних уявлень, розвинених І.М. Ахвердовим [20], здатність цементного гелю утримувати певний об'єм води визначається інтенсивністю сил взаємодії між частинками: чим щільніше вони упаковані, тонші оболонки, тим менше структурні ячейки між сольватованими частинками цементу і міцніше утримується вода. Водоутримуюча здатність цементного гелю зростає зі збільшенням водопотреби цементу, яка може бути опосередковано оцінена за НГ. Аналіз даних табл. 7.2 і рис. 7.1 показує, що і для цементно-зольно-вапняних паст, що містять як вапняний компонент ВКП, водовідділення в загальному випадку корелюється з величиною НГ. Найменше водовідділення має паста з максимальною НГ ($K_{\text{н.г}}=34,5\%$), що містить найбільшу кількість ВКП без

суперпластифікатора, і найбільше – з мінімальною НГ ($K_{н.г}=22,1\%$) з найменшою кількістю ВКП, що включає суперпластифікатор. У всіх випадках водовідділення спостерігається при водотвердому відношенні паст $B/T > 1,65K_{н.г}$. За І.М. Ахвердовим [20] $1,65K_{н.г}$ – граничне значення водоутримуючої здатності цементного гелю (у стані спокою).

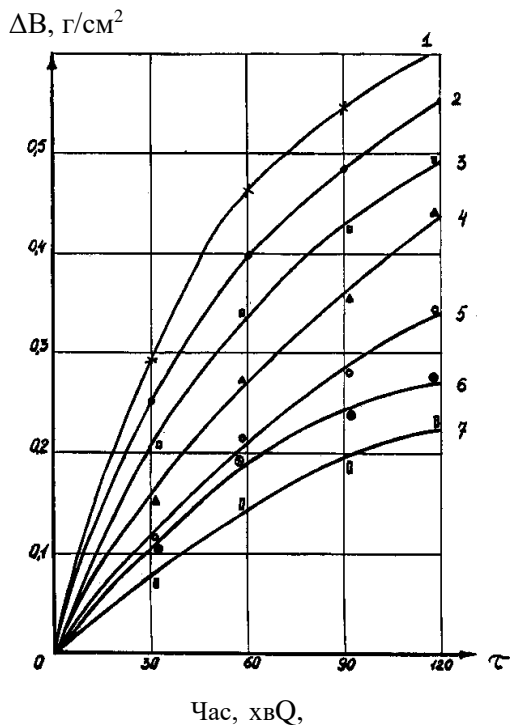


Рис. 7.1. Вплив складу паст на їх водовідділення (ΔB):

- 1 – $X_1 = 0,4; X_2 = 0,4; X_3 = 0,4; X_c = 0,02$;
- 2 – $X_1 = 0,4; X_2 = 0,4; X_3 = 0,6; X_c = 0,02$;
- 3 – $X_1 = 0,6; X_2 = 0,6; X_3 = 0,6; X_c = 0,02$;
- 4 – $X_1 = 0,4; X_2 = 0,4; X_3 = 0,6; X_c = 0$;
- 5 – $X_1 = 0,6; X_2 = 0,4; X_3 = 0,6; X_c = 0$;
- 6 – $X_1 = 0,6; X_2 = 0,4; X_3 = 0,6; X_c = 0$;
- 7 – $X_1 = 0,6; X_2 = 0,6; X_3 = 0,6; X_c = 0$

Вивчення цементно-зольних та вапняно-зольних суспензій показало, що при їх утворенні гідроксид кальцію адсорбується на поверхні частинок золи, внаслідок чого утворюються плівки, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що поділяються тонкими граничними шарами води. Гідроксильні іони, що утворюються в основному при дисоціації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ впроваджуються в склоподібну фазу золи викликаючи поляризацію зв'язків $\text{Si} - \text{O} - \text{S}$ і та $\text{Al} - \text{O} - \text{Si}$. Катіони Ca^{+2} , тобто протиіони, що відокремилися при дисоціації від твердої фази утворюють зовнішню обкладку подвійного шару, звернену до рідкої фази.

Відповідно до теорії подвійного електричного шару [21] частина протиіонів знаходиться в безпосередньому зіткненні з іонами твердої фази, утворюючи щільний шар, інша частина становить дифузний шар. Електрокінетичні явища, обумовлені іонами дифузного шару, характеризуються об'ємним зарядом рідкої фази або ζ -потенціалом. Зі збільшенням надлишку іонів у дифузній частині ζ -потенціал збільшується, перехід іонів дифузного шару в щільний супроводжується його зменшенням.

Відповідно до сучасних уявлень седиментаційна стійкість дисперсних систем підвищується зі збільшенням ζ -потенціалу [21]. Електрокінетичні властивості паст визначали методом електроосмосу на приладі ЛДУ. Сутність методу полягає у вимірі об'ємної швидкості електроосмосу, тобто. руху суспензії через капілярну систему (діафрагму) під дією прикладеної електрорушійної сили. Зі збільшенням надлишку іонів у дифузній частині, тобто. зі збільшенням електрокінетичного потенціалу зростає кількість перенесеної рідини в одиницю часу та об'ємна швидкість електроосмосу. Результати визначення електрокінетичного потенціалу паст наведено на рис. 7.2. Вони добре узгоджуються з даними водовідділення досліджених суспензій. Насичення паст ВКП призводить до збільшення їх потенціалу і збільшення седиментаційної стійкості. Поряд із збільшенням об'ємної концентрації ВКП у вапняно-карбонатно-зольній частині змішаного в'язучого (X_1) до збільшення потенціалу призводить також збільшення концентрації вапняно-карбонатно-зольної частини в об'ємі в'язучого (X_2) і відносної щільності паст (X_3).

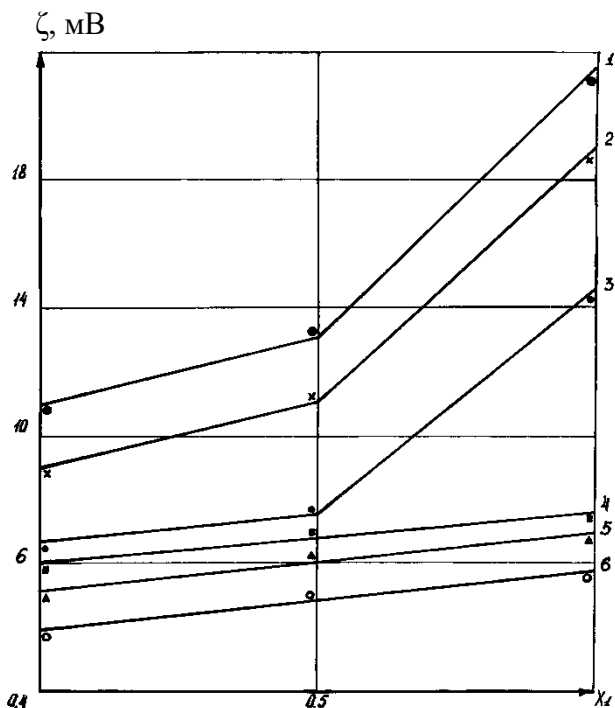


Рис. 7.2. Вплив параметрів складу паст на електрокінетичний потенціал:

- 1 – $X_2 = 0,6$; $X_3 = 0,6$; $X_c = 0$; 2 – $X_2 = 0,6$; $X_3 = 0,4$; $X_c = 0$;
- 3 – $X_2 = 0,4$; $X_3 = 0,4$; $X_c = 0$; 4 – $X_2 = 0,6$; $X_3 = 0,6$; $X_c = 0,02$;
- 5 – $X_2 = 0,6$; $X_3 = 0,4$; $X_c = 0,02$; 6 – $X_2 = 0,4$; $X_3 = 0,4$; $X_c = 0,02$

Введення суперпластифікатора і розрідження паст супроводжується істотним падінням потенціалу паст, який стає малочутливим до зміни в досліджуваному діапазоні параметрів складу.

Вплив суперпластифікатора на ζ -потенціал можна пояснити з позиції його адсорбційного механізму дії в цементних системах. Відповідно до відомих теоретичних уявлень [21] при введенні в цементно-водні дисперсії ПАР їх молекули адсорбуються на найбільш активних ділянках

поверхні твердої фази, причому на гідрофільній поверхні адсорбенту молекули орієнтуються полярним кінцем до розчину, згідно з правилом полярності. Це має вести до екранування подвійного електричного шару іонів на поверхні твердої фази та зменшення величини електрокінетичного потенціалу.

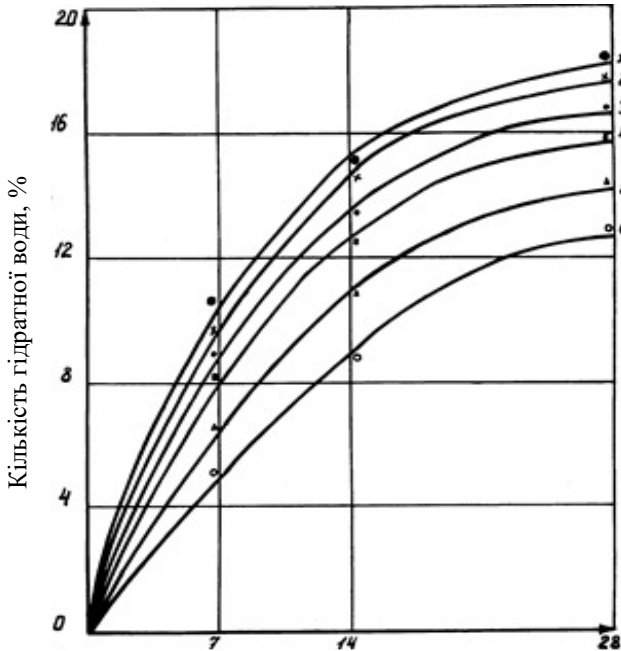
Особливості гідратації. Інтенсивність гідратації досліджуваних паст вивчали визначенням кількості хімічно зв'язаної води у % від маси цементу як за нормальної температури, так і при пропарюванні. З цією метою виготовляли зразки-кубики розміром 2x2x2 см, які в заданому віці подрібнювали, обробляли ацетоном, потім висушували при 105 і прожарювали при 1000° С. Кількість хімічно зв'язаної води визначали по різниці маси при прожарюванні та висушуванні. Результати дослідів наведено в табл. 7.3 та рис. 7.3.

Таблиця 7.3

Інтенсивність гідратації цементно-зольних паст після теплової обробки

Номер складу	Склад паст			Склад паст, ч. за масою				Вміст гідратної води, % через добу після пропарювання		
	X ₁	X ₂	X ₃	ВКП	СаО,%	зола	цемент	1	7	28
1	0,6	0,6	0,4	0,35	-	0,24	0,48	15,8	17,1	18,5
2	0,4	0,5	0,4	0,2	-	0,28	0,62	13,1	16,2	17,1
3	0,4	0,4	0,4	0,15	-	0,24	0,72	12,4	15,4	16,8
4	-	-	-	-	5*	0,24	0,72	11,1	14,1	14,9
5	-	-	-	-	-	0,4	0,6	10,1	11,4	12,1
6	-	-	-	-	-	0,4	0,6	9,5	10,8	11,9

Примітка: 1. В пасту складу N4 вводили мелене негашене вапно в кількості 5% від маси цементу і золи. 2. Пасту складу N5 виготовляли на золі 3-1 ($S_{\text{пшт}} = 340 \text{ м}^2/\text{кг}$), N6 - на золі 3-2 ($S_{\text{пшт}} = 230 \text{ м}^2/\text{кг}$).



Тривалість нормального твердіння, діб

Рис. 7.3. Інтенсивність гідrataції цементних паст:

1 – цементно-зольно-вапняно-карбонатна паста:

$X_1=0,6$; $X_2=0,6$; $X_3=0,4$; 2 – $X_1=0,4$; $X_2=0,5$; $X_3=0,4$;

3 – $X_1=0,4$; $X_2=0,4$; $X_3=0,4$; 4 – цементно-зольна паста з добавкою меленого негашеного (CaO = 5%);

5 – цементно-зольна паста (зола 3-1, $S_{\text{пшт.}}=340 \text{ м}^2/\text{кг}$);

6 – цементно-зольна паста (зола 3-2, $S_{\text{пшт.}}=230 \text{ м}^2/\text{кг}$)

При розрахунку кількості гідратної води вираховували кількість води, що йде на перехід CaO, що міститься в ВКП в Ca(OH)₂.

Аналіз отриманих даних для паст різного складу показує, що перехід від цементно-зольних паст до цементно-зольно-вапняно-карбонатних збільшує кількість гідратної води в 7 діб нормального твердіння на 30...50%, а в 28 діб на 20...40%. У досліджуваних пастах вміст ВКП коливався від 15 до 50% маси цементно-зольної частини, з карбонатним вапном вводилося

відповідно від 5 до 17% CaO та від 10 до 33% CaCO₃. Вміст золи змінювався від 40 до 60% маси цементу. Характерно, що при практично однаковій додатковій кількості CaO за рахунок введення ВКП і негашеного меленого вапна в першому випадку забезпечується більш висока інтенсивність гідратації особливо помітна в 28 діб, що можна пояснити каталітичним впливом карбонату кальцію.

Прискорюючий вплив ВКП на процеси гідратації цементно-зольного в'язучого ще більшою мірою характерний при пропарюванні (табл. 7.3). При вмісті в пастах 40...60% золи без додаткового введення вапна вміст вільного CaO після теплової обробки зразків практично мізерний, що підтверджується відсутністю ендотермічного ефекту Ca(OH)₂ на термограмах. Перехід від 1 добового до 28 добового віку супроводжується в цементно-зольному камені без вапняної добавки збільшенням кількості гідратної води приблизно на 20%, у той час як при введенні ВКП воно може досягати 35%. При цьому величина вмісту гідратної води в цементно-зольно-вапняно-карбонатному камені на 40-50% вище ніж у цементно-зольному. Подальша гідратація цементно-зольного каменю значно прискорюється при наявності в пастах ВКП. Як і при нормальному твердінні, при пропарюванні відчувається помітний каталітичний вплив карбонатного компонента ВКП.

Більш інтенсивна гідратація цементно-зольних систем з добавками карбонатного вапна підтверджується диференціально-термічним та рентгенофазовим аналізами (рис 7.4, 7.5). На термограмах всіх складів простежуються 3 групи ендотермічних ефектів: 100-400° С, обумовленим розкладанням гідроалюмінатів та гідросилікатів кальцію; 470-570° С – в результаті дисоціації Ca(OH)₂ та 850-900° С – за рахунок декарбонізації CaCO₃. Порівняно невеликий ефект розкладання CaCO₃ є у зразках без добавки ВКП. Він обумовлений дисоціацією карбонату кальцію, утвореного переважно при природній карбонізації гідролітичного гідроксиду кальцію. При нормальному твердінні портландцементу без золи кількість Ca(OH)₂ зростає до 28 діб, а для цементу з добавкою 40-60% золи у віці 7 та 28 діб. воно практично стабільне, що свідчить

про початкове хімічне зв'язування гідроксиду кальцію золю. При пропарюванні кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у цементах без добавки золи досягає практично максимуму через 1 добу, тоді як із золюю вже в 1-добовому віці вона різко знижується.

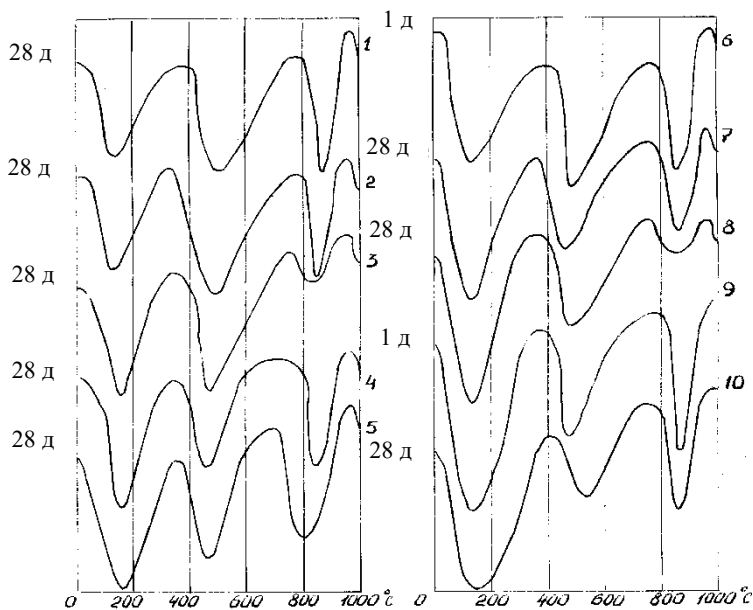


Рис. 7.4. Криві ДТА:

- 1-5 – нормальне твердіння: 1, 2 – цементний камінь (ВКП – 15% маси цементу); 2 – ВКП – 20%;
- 3-5 – цементно-зольний камінь (зола З-1 – 40%);
- 3 – $\text{CaO} = 5\%$; 4 – ВКП = 15%; 5 – ВКП = 20%;
- 6-10 – пропарювання: 6, 7 – цементний камінь (ВКП – 15% маси цементу); 8-10 – цементно-зольний камінь; 8 – $\text{CaO} = 5\%$; 9,10 – ВКП = 15%

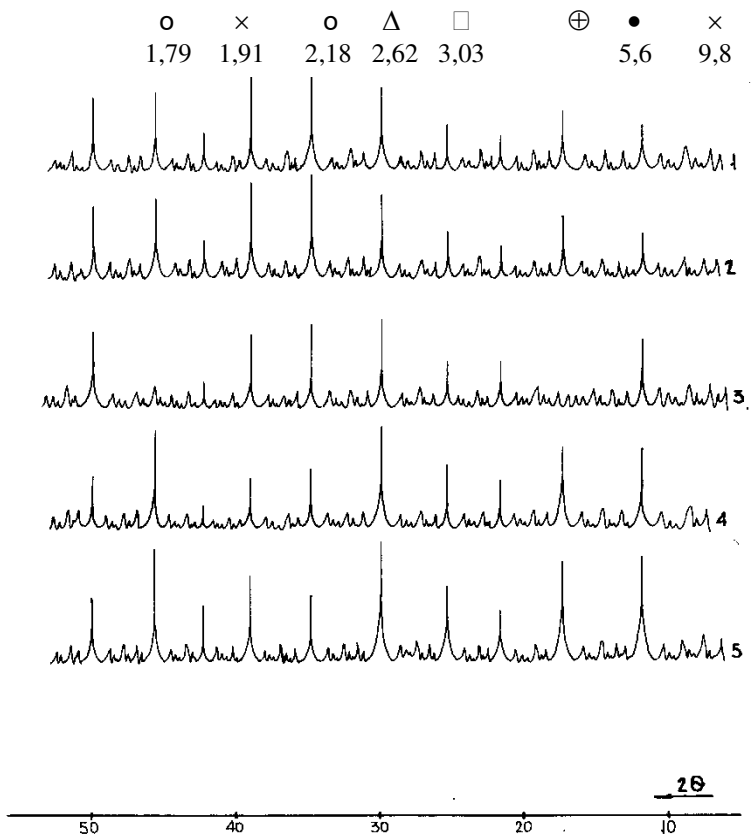


Рис. 7.5. Рентгенограми цементного і цементно-золяного каменю нормального твердіння з добавкою ВКП:

- 1, 2 – цементний камінь: 1 – ВКП - 15% маси цементу;
 2 – ВКП - 20%; 3-5 – цементно-золяний камінь (зола 3-1-40%):
 3 – CaO = 5%; 4 – ВКП=15%; 5 – ВКП = 20%
- (o – портландит; Δ – аліт; □ – гидросилікати CSH(O);
 ● – еtringіт; × – кальцит; ⊕ – гідрокарбоалюмінат)

На термограмах відзначаються також невеликі екзотермічні ефекти при 900-960° С, зумовлені перекристалізація продуктів зневоднення гидросилікатів кальцію.

Введення як у цементні, так і особливо в цементно-зольні пасти ВКП збільшує величину ендотермічних ефектів розкладання гідратних новоутворень. Більш значно площа ендотермічного ефекту розкладання гідратних сполук збільшується для пропареного цементно-зольного каменю. Кількісні виміри по термограм узгоджуються з даними табл. 7.3. На рентгенограмах досліджених зразків помітно збільшення інтенсивності аналітичних ліній, характерних для продуктів гідратації цементу і золи в присутності добавки карбонатного вапна. Для зразків цементно-зольного каменю без добавки ВКП після пропарювання і в 28 діб виявляються більш сильні лінії ($d = 3,03; 3,07$) гідросилікатів типу CSH(B). Відповідно зменшується інтенсивність ліній аліту ($d = 2,62; 1,79$) і портландиту ($d = 2,62; 1,79$).

У зразках з добавкою ВКП ідентифікація гідросилікатів утрудняється практичним збігом міжплощинної відстані їх найбільш сильної аналітичної лінії ($d = 3,07$) з найбільш сильною лінією кальциту ($d = 3,03$).

У пропарених зразках цементно-зольного каменю без добавки ВКП і в зразках 28 добового нормального твердіння гідросульфоалюмінатна фаза представлена моносольфатною формою гідросульфоалюмінату ($d = 8,9; 4,5$), в інших складах етtringітом ($d = 9,8; 5,6$).

Для зразків цементного та цементно-зольного каменю з добавкою ВКП у 28 діб. нормального твердіння зафіксовано найбільш сильні аналітичні лінії гідрокарбоалюмінатної фази ($d = 7,71; 3,78$). Відсутність гідрокарбоалюмінатної фази у пропарених зразках узгоджується з відомими даними про руйнування її при тривалості пропарювання більше 4 год у міру насичення CaO рідкої фази твердіючого каменю.

Структуроутворення. Активний вплив карбонатного вапна (ВКП) на реологічні властивості та швидкість гідратації цементно-зольних паст, хімічна та фізико-хімічна взаємодія його з цементом і золою має позначатися і на формуванні як коагуляційної, так і кристалізаційної структури цементно-зольного каменю.

Формування коагуляційної структури цементних паст завершується, як відомо, до кінця їх тужавлення. Якщо зола-виносу подовжує тривалість тужавлення, яка за М. Венюа [22] пропорційне її змісту, то введення негашеного карбонатного вапна (ВКП) призводить до скорочення строків тужавлення цементних та цементно-зольних паст (табл. 7.4).

Таблиця 7.4

Вплив ВКП на строки тужавлення паст

Структурні параметри		Склад сухих паст за об'ємом			Строки тужавлення, год - хв	
X ₁	X ₂	V _{вкп}	V _з	V _ц	початок	кінець
-	-	-	-	1	2-40	4-50
-	-	-	0,5	0,5	3-30	5-40
-	-	0,1	-	0,9	1-50	4-30
-	-	0,2	-	0,8	1-30	4-05
0,4	0,4	0,16	0,24	0,6	2-30	4-50
0,4	0,5	0,2	0,3	0,5	2-10	4-20
0,5	0,6	0,3	0,5	0,3	2-50	4-40
0,5	0,4	0,2	0,2	0,6	1-50	4-20
0,5	0,5	0,25	0,25	0,5	1-40	4-10
0,5	0,6	0,3	0,3	0,4	1-50	3-50
0,6	0,4	0,24	0,16	0,6	1-30	3-40
0,6	0,5	0,3	0,2	0,5	1-20	3-40
0,6	0,6	0,36	0,24	0,4	1-15	3-30

Збільшення міцності коагуляційних контактів цементно-зольних паст при введенні ВКП впливає з аналізу пластограм, отриманих при вимірі пластичної міцності конусом П.О.Ребіндера (рис. 7.6). Звертає увагу суттєвий вплив ВКП на другій ділянці пластограм, що відповідають періоду зміцнення коагуляційної та початку формування кристалізаційної структури. Більш крутий нахил кривої для пасти з ВКП в порівнянні з кривою для пасти, що містить звичайне мелене негашене вапно при приблизно рівному в обох пастах вмісті золи і СаО підтверджує активну роль карбонатного наповнювача ВКП у формуванні коагуляційно-кристалізаційної

структури цементно-зольного каменя. Структуруючий вплив ВКП зростає при зменшенні нормальної густоти паст за рахунок введення добавки суперпластифікатора. Це можна пояснити створенням в твердіючих системах "стиснених" (по М.М. Сичову) умов, при яких з підвищенням концентрації твердої фази зростає міжчасткове контактування і підвищується роль дисперсних наповнювачів як "затравок" кристалізації новоутворень.

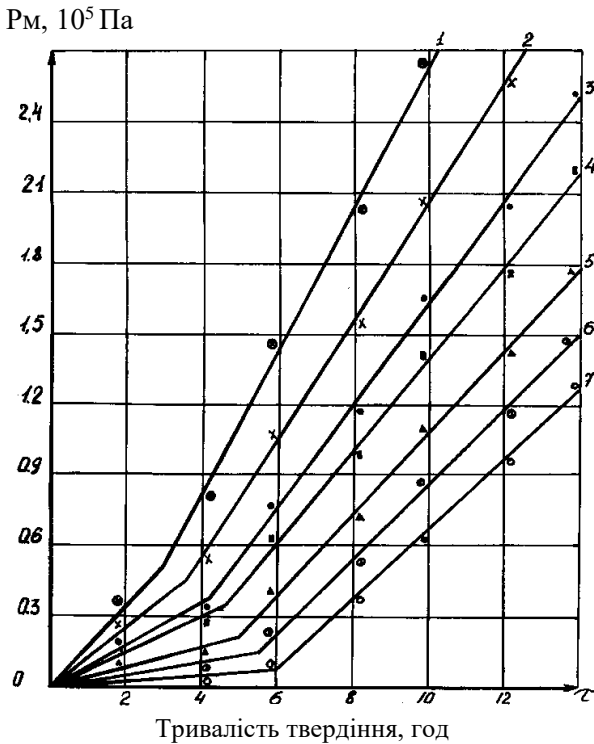


Рис. 7.6. Вплив добавки ВКП на пластичну міцність паст нормальної густини:

- 1 – $X_1 = 0,6; X_2 = 0,4; X_c = 0,02$; 2 – $X_1 = 0,6; X_2 = 0,4; X_c = 0$;
- 3 – $X_1 = 0,4; X_2 = 0,4; X_c = 0,02$; 4 – $X_1 = 0,4; X_2 = 0,4; X_c = 0$;
- 5 – цементно-зольна паста із вмістом золи 40% маси цементу та добавкою меленого негашеного вапна (CaO = 5%);
- 6 – цементно-зольна паста (40% золи); 7 – цементна паста

7.3. Технологічні властивості бетонних сумішей та міцність бетону з добавкою ВКП

Водопотреба та рухомість сумішей. Вивчали вплив складу в'язучих на водопотребу малоцементних бетонних сумішей при зміні параметрів X_1 і X_2 , що характеризують відповідно об'ємну концентрацію карбонатного вапна (ВКП) в карбонатно-вапняно-зольній частині в'язучого $X_1 = V_{\text{вкп}} / (V_{\text{вкп}} + V_3)$ та сумарного об'єму ВКП і золи у загальному об'ємі в'язучого $X_2 = (V_{\text{вкп}} + V_3) / (V_{\text{вкп}} + V_3 + V_{\text{ц}})$. Витрату цементу приймали постійною та рівною 150 кг/м^3 ($V_{\text{ц}} = 0,048 \text{ м}^3$).

У дослідах застосовували портландцемент М400, золу з питомою поверхнею $340 \text{ м}^2/\text{кг}$, карбонатне вапно із вмістом $\text{СаО}_{\text{акт}} - 32\%$, пісок середньої крупності з водопотребою $8,2\%$. Склади бетонної суміші знаходили за відомими рекомендаціями для звичайного важкого бетону і коригували при заданих експериментальних значеннях зручноукладальності. Об'єм заповнювачів розраховували за умови:

$$V_{\text{зап}} = 1 - (V_{\text{вкп}} + V_3 + V_{\text{ц}} + V_{\text{в}}). \quad (7.4)$$

Для визначення співвідношення між піском і щебенем використовували відомі розрахункові залежності, що враховують коефіцієнт розсунення зерен щебеню цементно-піщаним розчином [23].

Експериментальні значення водопотреби бетонних сумішей, що містять ВКП при різних показниках зручності, наведені в табл. 7.5

Збільшення значень як X_1 так і X_2 , що визначають відповідно частку ВКП у складі нецементної частини в'язучого та її вміст у бетонних сумішах у всіх досліджених складах без добавки суперпластифікатора викликає збільшення водопотреби. Бетонні суміші з $X_1 = 0,1$ мають водопотребу на $2,6...5,7\%$ більше, ніж з $X_1 = 0$, з $X_1 = 0,2$ на $7,9...11,7\%$, а з $X_1 = 0,6$ на $24,2...28,2\%$. При цьому перехід від $X_2 = 0,4$ до $X_2 = 0,6$ викликає додаткове зростання водопотреби на $2...5\%$.

Більш значне зростання водопотреби зі збільшенням X_1 відзначається (табл. 7.5) у міру збільшення рухомості бетонних сумішей. Так для литих сумішей з ОК = 16...20 см збільшення X_1 з 0 до 0,6 викликає зростання водопотреби на 50...55 л тоді як малорухомих з ОК=1...4 см лише на 35...40 л.

Таблиця 7.5

Водопотреба бетонних сумішей, кг/м³

$X_2 = \frac{V_3 + V_{\text{ВКП}}}{V_3 + V_{\text{ВКП}} + V_{\text{Ц}}}$	$X_1 = \frac{V_{\text{ВКП}}}{V_{\text{ВКП}} + V_3}$				
	$X_1=0$	$X_1=0,1$	$X_1=0,2$	$X_1=0,4$	$X_1=0,6$
ОК=16...18 см					
0,4	190/165	195/165	205/170	220/180	240/195
0,6	195/170	205/175	215/180	230/190	250/210
ОК=10...15 см					
0,4	180/155	185/160	200/165	210/170	225/185
0,6	185/160	195/165	210/170	220/180	230/200
ОК=5...7 см					
0,4	170/150	180/155	190/160	200/170	215/180
0,6	175/155	185/160	195/165	210/175	220/190
ОК=1...3 см					
0,4	165/145	170/150	180/155	190/165	205/170
0,6	175/150	180/155	190/160	200/170	210/185

Примітка: Під ризикою водопотреба сумішей з добавкою суперпластифікатора.

Введенням суперпластифікатора вдається значною мірою нівелювати відмінність у водопотребі сумішей, що містять ВКП і без нього особливо при помірних значеннях X_1 . Так, при $X_1=0,2$ введення суперпластифікатора С-3 дозволяє забезпечити необхідну рухомість для всіх складів сумішей при витраті води всього на 5-10 л більше, ніж у складах без ВКП. Без

суперпластифікатора збільшення водопотреби становить 15-20 л.

Пластифікуючий ефект суперпластифікатора найбільш сильно проявляється у міру зростання початкового вмісту води. У литих сумішах без ВКП добавка суперпластифікатора С-3 дозволяє знизити витрату води на 25 л, з ВКП при $X_1 = 0,2$ на 35л. і за $X_1=0,6$ на 45 л. У малорухомих сумішах зниження водопотреби відповідно становить 20, 25 та 35 л.

Як відомо, рухомість бетонних сумішей особливо з добавкою суперпластифікатора при їх витримуванні швидко знижується і відповідно зростає водопотреба [23]. На рис. 7.7 наведено дані, що характеризують кінетику втрати рухомості бетонних сумішей різного складу у часі при нормальній температурі. Рухомість литих сумішей без добавок ВКП та С-3 через 30 хв знижується приблизно на 5 см, з добавкою С-3 на 7 см, що узгоджується з даними інших досліджень [24]. Інтенсивніший темп падіння рухомості бетонних сумішей, що містять суперпластифікатор, закономірно пояснюється їх меншим водозмістом і відповідно нижчим В/Ц. Значення останнього, як відомо, істотно впливає на швидкість процесів гідратації та структуроутворення цементного каменю. За даними, наприклад, роботи [25] у цементу з активністю 37,5 МПа при В/Ц=0,4 перші контакти між новоутвореннями встановлюються після гідратації 18% його зерен, при В/Ц=0,6 - після 50%, а за В/Ц=0,8 - навіть 80%.

Добавки суперпластифікаторів як і інші добавки ПАР утворюють адсорбційні шари на поверхні цементних частинок, проте ці шари проникні і після деякого початкового уповільнення гідратація прискорюється, що сприяє загустінню бетонної суміші [24].

Суміші з ВКП втрачають рухомість трохи швидше ніж без нього, що узгоджується зі зміною строків тужавлення і пластичної міцності цементно-зольного тіста. Разом з тим, прискорення темпу падіння рухомості бетонних сумішей під впливом ВКП порівняно невелике і менш відчутне, ніж у бетонних сумішах з добавкою суперпластифікатора.

ОК, см

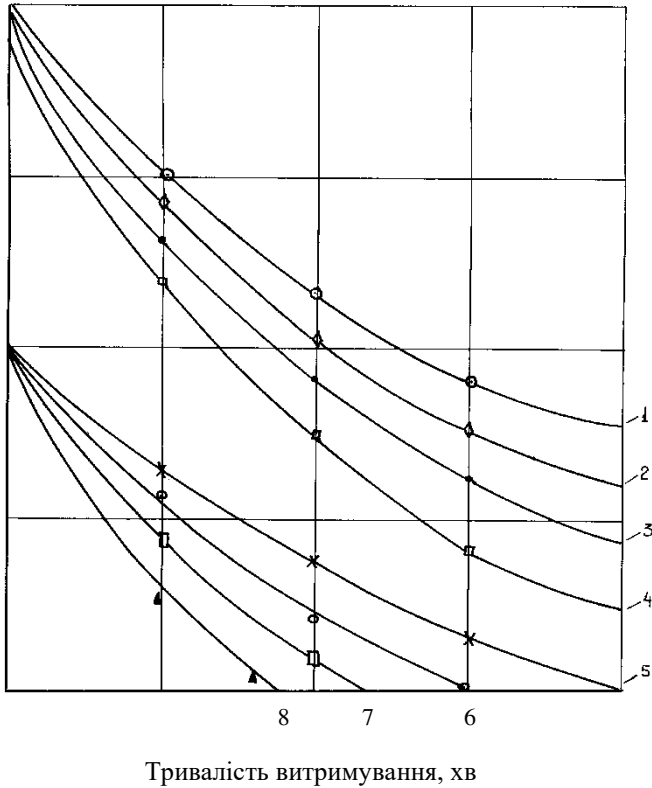


Рис. 7.7. Кінетика падіння рухомості бетонних сумішей:
1, 5 – $X_1=0$; $X_2=0$; $X_c=0$; 2, 6 – $X_1=0,4$; $X_2=0,4$; $X_c=0$;
3, 7 – $X_1=0$; $X_2=0,4$; $X_c=0,02$; 4, 8 – $X_1=0,4$; $X_2=0,4$; $X_c=0,02$

Для вивчення впливу всієї сукупності факторів складу бетонних сумішей, наповнених золою і карбонатним пилоподібним вапном (ВКП), на їх легкоукладальність виконані алгоритмізовані експерименти відповідно до типового тривірневого плану. Умови планування експериментів наведені в табл. 7.6.

Таблиця 7.6

Умови планування експериментів щодо рухливості
бетонних сумішей

Фактори	Рівень варіювання			Інтервал варіювання
	-1	0	+1	
X ₁	0,3	0,37	0,44	0,07
X ₂	0,56	0,63	0,70	0,07
X ₃	0,41	0,47	0,53	0,06
X ₄	0,35	0,4	0,45	0,05

При виборі області варіювання факторів ставилося завдання охопити досить широку область складів бетонних сумішей - від малорухомих до литих зі зниженою та помірною витратою цементу. Поряд з розглянутими вище параметрами X₁...X₃, що характеризують структуру та склад цементного тесту введено додатковий параметр X₄, що характеризує об'ємну концентрацію цементного тесту в бетонній суміші:

$$X_4 = \frac{(V_{\text{ВКП}} + V_3 + V_{\text{Ц}} + V_{\text{В}})}{(V_{\text{ВКП}} + V_3 + V_{\text{Ц}} + V_{\text{В}} + V_{\text{зап}})}, \quad (7.5)$$

де V_{зап} – об'єм заповнювачів.

При постановці дослідів склад бетонних сумішей у кожній точці матриці розраховували за формулами:

$$\begin{aligned} \text{ВКП} &= X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot \rho_{\text{ВКП}}; & \text{З} &= (1 - X_1)X_2 \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot \rho_3; \\ \text{Ц} &= (1 - X_2)X_3 \cdot X_4 \cdot \rho_{\text{Ц}}; & \text{В} &= (1 - X_3)X_4 \cdot \rho_{\text{В}}; \\ & & \text{ЗАП} &= (1 - X_4)\rho_{\text{зап}}, \end{aligned} \quad (7.6)$$

де ρ_{ВКП}, ρ₃, ρ_В, ρ_{зап} – густина відповідно карбонатного вапна, золи, цементу, води та заповнювачів (ρ_{ВКП} = 2,4; ρ₃ = 2,2; ρ_Ц = 3,1; ρ_В = 1; ρ_{зап} = 2 65 г/см³).

Витрата ВКП змінювався в межах 52...164 кг/м³; золи 99...257; цементу – 133...325; води – 164...265 кг/м³.

Статистична обробка отриманих експериментальних даних дозволила отримати поліноміальну математичну модель рухомості бетонних сумішей досліджених складів при 95% довірчої ймовірності.

$$Y_{\text{ок}} = 6,5 - 2,4x_1 - 1,5x_2 + 2,9x_4 - 1,1x_1^2 - 0,7x_2^2 - 0,5x_4^2 + 0,7x_1x_2 - 1,4x_2x_4 \quad (7.7)$$

Аналіз моделі (рис. 7.8) показує, що зміна параметрів X_1 , X_2 в заданій області варіювання неоднаково позначається на величині осадки конуса бетонної суміші. Найбільш інтенсивне падіння рухомості має місце зі збільшенням X_1 відповідно від 0,3 до 0,37 і зменшенням X_4 від 0,45 до 0,4, тобто у першій половині області варіювання факторів. Значний ефект взаємодії факторів X_1 і X_2 показує, що одночасне збільшення значення даних факторів або їх зменшення посилює їх інтегральну дію. Істотна взаємодія є і між факторами X_2 та X_4 . Ефект взаємодії даних факторів призводить до зменшення рухомості при різноспрямованості їх зміні. В отриманому поліноміальному рівнянні регресії для осадки конуса бетонної суміші виявився незначним вплив фактора X_3 . Цей фактор можна інтерпретувати як концентрацію об'єму твердої фази в об'ємі пасти, тобто, сутнісно щільність пасти. З технології бетону відомо, що до певного критичного Ц/В – параметра також пропорційного щільності цементного тіста – зберігається правило сталості водопотреби, тобто зі зміною Ц/В до його критичного значення рухомість практично залишається постійною [23]. Очевидно в даному випадку для бетонних сумішей з зольним наповнювачем і добавкою ВКП також зберігається правило сталості водопотреби, при цьому поряд з об'ємом наповненого тесту на рухливість істотно позначається як концентрація ВКП, так і концентрація зольно-карбонатно-вапняної частини в твердій фазі тіста, що міститься в бетонних сумішах.

Міцність бетонів. Карбонатне вапно, беручи активну участь у процесах гідртації та структуроутворення, позитивно впливає на міцність цементно-зольних паст, особливо при одночасному впливі суперпластифікатора. Для оцінки впливу ВКП на міцність цементно-зольних бетонів була реалізована серія дослідів відповідно до плану Na_5 та умов варіювання факторів (табл. 7.6). Вихідні матеріали під час виготовлення зразків приймалися ті ж самі, що й щодо рухомості бетонних сумішей. Фактори $X_1...X_4$ варіювали у тій області, що й при вивченні рухливості. Додатково було досліджено вплив фактора

X_c – концентрації суперпластифікатора С-3 у бетонних сумішах ($X_c = V_c / (V_c + V_B)$ – де V_c – абсолютний об'єм сухої речовини С-3, V_B – об'єм води замішування). Фактор X_c варіювали в діапазоні: 0,01+0,01.

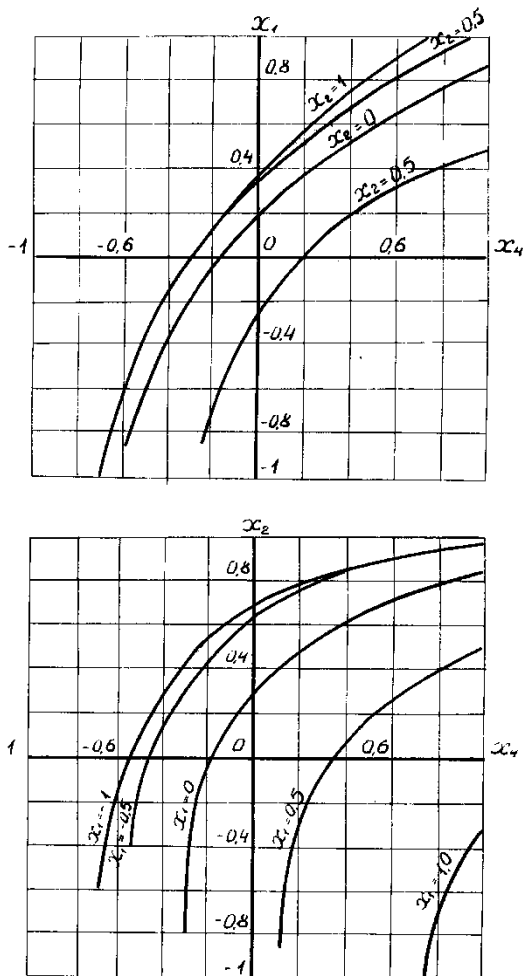


Рис. 7.8. Ізолінії осадки конуса бетонної суміші (ОК = 6 см)

Для кожної точки матриці плану розраховували склад наведених формул переходу від об'ємних співвідношень $X_1 \dots X_4$

до об'ємних, а потім масових витрат всіх компонентів бетонної суміші.

Міцність зразків бетону визначали через 28 діб нормального твердіння (R_{28}) і через 4 години після пропарювання ($R_{пр}$). Пропарювання зразків-кубів 10x10x10 см робили за режимом (2)+3++6+2 при 80° С.

Статистична обробка експериментальних даних дозволила отримати відповідні математичні моделі міцності бетону, наведені нижче в кодованих змінних значеннях:

$$Y_{R_{28}} = 28,5 + 5,5x_1 - 5,8x_2 + 4,7x_3 + 1,9x_c - 1,8x_1^2 - 0,5x_2^2 - 0,2x_3^2 - 0,6x_c^2 - 1,2x_1x_c + 1,1x_1x_2 \quad (7.8)$$

$$Y_{R_{пр}} = 21,5 + 4,4x_1 - 4,3x_2 + 3,4x_3 + 1,05x_c - 1,3x_1^2 - 0,3x_2^2 - 0,15x_3^2 - 0,5x_c^2 - 0,8x_1x_c + 0,7x_1x_2 \quad (7.9)$$

Аналіз моделей (табл. 7.7, 7.8) показує, що збільшення частки ВКП у складі в'язучого – X_1 до певної межі, а також масового співвідношення ВКП і золи-винесення при близьких значеннях цементно-водного відношення призводить до помітного збільшення міцності бетону. Так, при $X_1=0,3$ та ВКП/3=0,46 міцність бетону зростає (табл. 7.8) у порівнянні з бетоном без ВКП від 15 до 19 МПа тобто. на 26,6%. З підвищенням X_1 до 0,37 та ВКП/3 до 0,56 міцність додатково зростає до 24,5 МПа, тобто. на 28,9%. При подальшому збільшенні X_1 до 0,44 та ВКП/3=0,85 зростання міцності бетону сповільнюється і становить уже 13,3%. Збільшення вмісту ВКП більше 100 кг/м³ недоцільно. Так, при витраті ВКП =112 кг та ВКП/3=0,46 розрахункова міцність бетону на 23% нижче ніж при вмісті ВКП 52 кг/м³ і тому ж вапняно-зольному відношенні. Крім того, при надмірно високому вмісті ВКП різко збільшується водопотреба бетонних сумішей. При постійному значенні X_1 , але зі збільшенням X_2 міцність знижується, що можна пояснити відповідним зменшенням Ц/В. Так, за $X_1=0,44$ збільшення X_2 тобто концентрації вапняно-карбонатно-зольної частини в об'ємі в'язучого з 0,56 до 0,70 призводить до

зменшення Ц/В від 0,95 до 0,64 і відповідного зменшення міцності з 27,8 до 20,8 МПа.

Таблиця 7.7

Міцність цементно-зольних бетонів без добавки ВКП

№з/п	Витрата матеріалів, кг/м ³			ОК, см	Міцність при стиску, МПа	
	зола (З)	цемент (Ц)	вода (В)		бетон нормального твердіння	пропарений бетон (4 год після пропар.)
1	113	174	189	10/24	15/14,5	9,7/9,3
2	101	174	189	10/24	15,5/14	9,5/8,8
3	90	179	189	10/24	15,7/14,5	10,4/10,7
4	114	122	189	2/24	10,2/11,5	7,2/7,6
5	146	158	150	2/12	12,5/12	8,2/7,8
6	192	207	197	14/24	18,6/165	12,9/12,3
7	240	207	197	14/24	17,5/18	11,3/11,8
8	152	199	196	14/24	15,4/14,5	10,8/10,1
9	117	231	150	1/12	26,5/27,5	18,5/18,8

Примітка: Над ризикою осадка конуса та міцність бетону без добавки С-3, під ризикою з добавкою С-3 при $X_c = 0,02$.

При підвищеному значенні X_2 цементно-водне відношення і міцність бетонів можна залишити постійним і навіть підвищити збільшенням значення параметра X_3 – тобто концентрації об'єму твердих компонентів – ($V_{\text{ВКП}}+V_3+V_{\text{Ц}}$) у загальному об'ємі в'язучого – ($V_{\text{ВКП}}+V_3+V_{\text{Ц}}+V_{\text{В}}$). Цементно-зольні бетони в дослідженому діапазоні складів дозволяють забезпечити в 28-добовому віці нормального твердіння міцність при стиску від 10 до 26 МПа (табл. 7.7). Введення вапняно-карбонатного компонента (ВКП) у бетонні суміші дає можливість підвищити міцність бетонів на 27-54%. При цьому, при витраті цементу до 200 кг/м³, золи 100...150 кг/м³, ВКП 50...100 кг/м³ є можливим отримання бетонів з марочною міцністю 20...30 МПа (класи В15...В22,5).

Оцінюючи позитивний вплив на міцність бетону добавки карбонатного вапна слід проте враховувати деяке підвищення водопотреби (табл. 7.8), яке значною мірою нівелюється при

введенні добавки суперпластифікатора С-3. При цьому характерно, що спільне введення ВКП і С-3 позитивно позначається на міцності бетону навіть при незмінному водозмісті, що можна пояснити створенням кращих умов для ущільнення і міжчасткових взаємодій в твердіючому бетоні.

Таблиця 7.8

Міцність цементно-зольних бетонів із добавкою ВКП

Параметри складу				ОК, см	Витрата матеріалів, кг/м ³				Міцність при стиску в 28 діб, МПа
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄		ВКП	З	Ц	В	
0,3/ -1	0,56/ -1	0,41/ -1	0,32/ -1	4,5/18	52	113	179	189	19/25,2
0,37/ 0	0,56/ -1	0,41/ -1	0,32/ 1	1,4/16	65	101	179	189	24,5/28,3
0,44/ +1	0,56/ -1	0,41/ -1	0,32/ -1	0/15	77	90	179	189	27,8/30,4
0,44/ +1	0,70/ +1	0,41/ -1	0,32/ -1	0/13	97	113	122	189	20,8/23,4
0,44/ +1	0,70/ +1	0,53/ +1	0,32/ -1	0/10	125	146	158	150	27,8/31,3
0,44/ +1	0,70/ +1	0,53/ +1	0,42/ +1	2,5/10	164	192	207	197	27,8/31,3
0,3/ -1	0,7/ +1	0,53/ +1	0,42/ +1	4,9/15	112	240	207	197	14,6/20,8
0,37/ 0	0,63/ 0	0,47/ 0	0,37/ 0	6,5/18	97	152	199	196	26/29,8
0,44/ +1	0,56/ -1	0,53/ +1	0,32/ -1	0/10	100	117	231	150	39,6/41

Примітки: 1. Над ризикою осадка конуса та міцність бетону без добавки С-3, під ризикою з добавкою С-3 при X_c = 0,02.

2. Над ризикою параметри складу в натуральному вираженні, під ризикою – в кодованому

Аналіз моделі міцності пропареного бетону показує, що основні тенденції впливу складу бетонної суміші на змішаному в'язучому залишаються незмінними. При цьому вплив ВКП на

міцність бетону після пропарювання, як показує оцінка відповідних коефіцієнтів моделі, дещо зростає. Як у моделі міцності бетону нормального так і пропареного бетону виявився незначним у обраній області варіювання ефект впливу X_4 , що характеризує об'ємну концентрацію тіста, що включає поряд з цементом і золою карбонатно-вапняний компонент. Цей результат показує, що також як і в звичайних цементних, досліджуваних бетонах визначальне значення в певних межах має не кількість, а якість матриці, що характеризується кількісними співвідношеннями цементу, золи, ВКП і води.

Для оцінки кінетики зростання міцності цементно-золяних бетонів у нормальних умовах проведено необхідні випробування не лише у 28, а й у 7, 90 та 180 діб. Критерієм інтенсивності зростання міцності служив коефіцієнт $K = R_n/R_{28}$, де n - число діб твердіння. Результати дослідів наведено у табл. 7.9.

Таблиця 7.9

Інтенсивність зростання міцності бетонів

Параметри складів				Коефіцієнти інтенсивності росту міцності бетонів в часі, діб.			
X_1	X_2	X_3	X_4	7	28	90	180
0,3	0,56	0,41	0,32	0,65	1	1,12	1,20
0,37	0,56	0,41	0,32	0,67	1	1,15	1,21
0,44	0,56	0,41	0,32	0,68	1	1,17	1,23
0,44	0,70	0,41	0,32	0,71	1	1,18	1,24
0,44	0,70	0,53	0,32	0,71	1	1,19	1,24
0,44	0,70	0,53	0,42	0,70	1	1,20	1,23
0,3	0,70	0,53	0,42	0,68	1	1,18	1,22
0,37	0,63	0,47	0,37	0,71	1	1,18	1,25
0,44	0,56	0,53	0,32	0,72	1	1,09	1,26
0	0,56	0,41	0,32	0,61	1	1,08	1,15
0	0,70	0,53	0,32	0,57	1	1,10	1,17

З наведених даних можна констатувати, що введення добавки карбонатного вапна прискорює твердіння цементно-

зольних бетонів як у ранньому так і в пізнішому віці. При цьому найбільш помітний ефект прискорення зростання міцності характерний для таких складів, де витрата ВКП змінюється в межах 50...100 кг/м³, золи 90...150 кг/м³ та цементу 120...180кг/м³. Таким чином, карбонатне вапно може не тільки збільшувати абсолютні значення міцності бетону, але і прискорювати її зростання в часі, що можна пояснити комплексним впливом цієї добавки на процеси гідратації та структурирування цементно-зольного каменю в бетоні.

7.4. Проектування складів цементно-зольних бетонів з добавкою ВКП

Цементно-зольні бетони, що містять додатково карбонатне вапно можна віднести до багатокомпонентних матеріалів для яких немає достатньо розроблених методів проектування складів.

Для проектування складів багатокомпонентних бетонних сумішей доцільне використання комплексу поліноміальних факторних моделей, що дозволяють забезпечувати досить високу прогнозуючу здатність, враховувати значне число вхідних і вихідних параметрів.

Запропоновано ряд методів проектування оптимальних складів бетонних сумішей із застосуванням математичного моделювання, проте кожен з них розрахований на вирішення конкретної задачі з певними граничними умовами.

Одержання математичних моделей рухомості та міцності бетону дозволяє в обраній області варіювання факторів проектувати склади цементно-зольних бетонних сумішей з добавкою карбонатного вапна (ВКП). Критерієм оптимізації складів бетонних сумішей у цьому випадку може бути витрата цементу або вартість суміші. З урахуванням виду факторів, що варіюються, витрату цементу можна знайти за формулою:

$$Ц = (1 - X_2) \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot \rho_{ц} \quad (7.10)$$

де значення факторів $X_1...X_4$ наведено в табл. 7.6;

$\rho_{ц}$ – густина цементу ($\rho_{ц} = 3,1$).

Враховуючи, що у двох використовуваних рівняннях – рухливості і міцності бетону враховуються чотири чинника (крім X_c) однозначне визначення складів суміші рішенням системи двох рівнянь неможливо. Не дозволяє знаходити оптимальні значення факторів для даних моделей і вирішення системи лінійних рівнянь отриманих при їх диференціюванні по кожному з X . Для вирішення даного завдання може бути застосований ізопараметричний аналіз [26], суть якого полягає в комп'ютерному або графічному визначенні максимально можливого значення X_2 і мінімальних значеннях X_3 і X_4 при яких забезпечуються необхідні значення міцності бетону і рухомості бетонної суміші.

Представим поліноміальні моделі у вигляді квадратних рівнянь:

$$b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} b_{ij} X_i X_j - y = 0 \quad (7.11)$$

Задавшись значенням Y та стабілізувавши всі інші фактори на певному рівні, легко записати значення X_n як кореня квадратного рівняння виду:

$$X_n = -C_n \pm \sqrt{(C_n^2 - 4b_{nn}l/2b_{nn})} \quad (7.12)$$

де $C_n = b_n + \sum_{i=1} b_{ni} X_i$, при $i \neq n$; $l = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j - y$, при $i \neq j \neq n$.

За допомогою записаного вище алгоритму можна знайти з рівнянь (7.8, 7.9) при заданому значенні міцності значення X_1 з визначенням $X_2 > \max$ і $X_3 > \min$, а потім з рівняння (7.7) при заданому значенні рухомості бетонної суміші та розрахункових значеннях X_1 і X_2 необхідну величину X_4 .

Якщо в бетонну суміш вводиться суперпластифікатор в моделі міцності його значення задається або з урахуванням області варіювання може бути при забезпеченні умови $X_2 - \min$; $X_3 - \max$.

При цьому витрата води повинна бути за формулою:

$$V = K(1 - X_3)X_4 \quad (7.13)$$

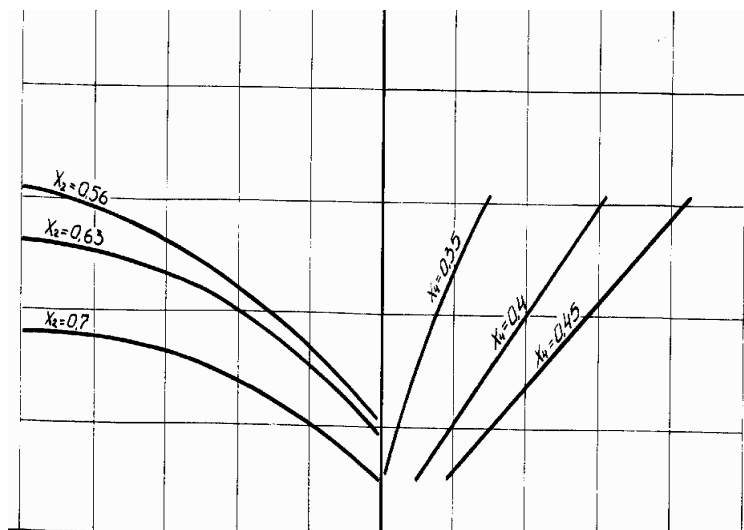
де K – експериментальний коефіцієнт, значення якого наведено у табл. 7.10.

Таблиця 7.10

Значення коефіцієнта К

К	X_3	X_4	X_c	К	X_3	X_4	X_c
0,85	0,41			0,83	0,41		
0,82	0,47	0,32	0,01	0,8	0,47	0,32	0,02
0,8	0,53			0,77	0,53		
0,82	0,41			0,8	0,41		
0,8	0,47	0,42		0,77	0,47	0,42	
0,77	0,53			0,75			

Розрахунки пов'язані з проектуванням складів цементно-зольних бетонних сумішей, що містять ВКП, можна робити і за допомогою номограм, отриманих при графічній інтерпретації математичних моделей (рис. 7.9, 7.10).



ОК, см

Рис. 7.9. Номограма для розрахунку осадки конуса бетонної суміші

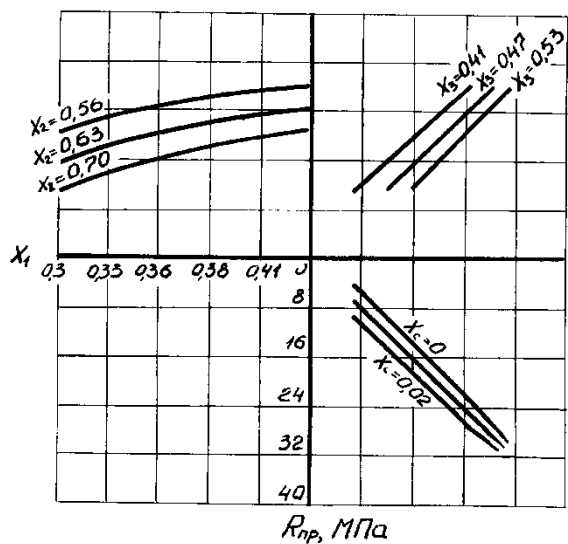
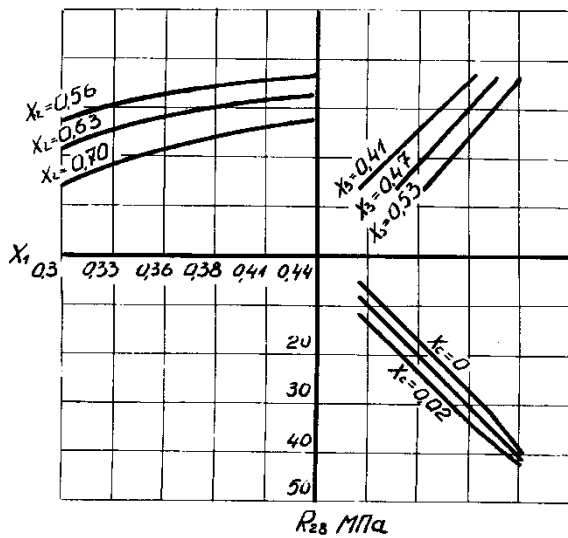


Рис. 7.10. Номограми міцності бетону:
 а – нормального тверднення; б – пропареного

7.5. Особливості структури, деформативність та корозійна стійкість

Порова структура. Дослідження порової структури виконували за допомогою аналізу кінетики водонасичених бетонів, склади яких наведені в табл. 7.11.

Таблиця 7.11

Склади бетонів для дослідження порової структури

№	Параметри складу				Витрата матеріалів, кг/м ³					
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	ВКП	З	Ц	В	П	Щ
1	0,3	0,56	0,41	0,32	52	113	179	189	715	1100
2	0,44	0,56	0,41	0,32	77	90	179	189	690	125
3	0,44	0,70	0,53	0,32	125	146	158	150	650	1165
4	0,37	0,63	0,47	0,37	97	152	199	196	650	1050
5	0	0,56	0,41	0,32	-	113	179	189	730	1120
6	0	0,63	0,47	0,37	-	152	199	196	700	1100

Примітка: При введенні суперпластифікатора склади бетону не змінювались.

Розрахункові параметри порової структури бетонів досліджених складів наведено в табл. 7.12.

Таблиця 7.12

Параметри порової структури бетонів

Склад бетону за табл. 5.11	Пористість, %		Показник середнього розміру пор	Показник однорідності пор за розмірами
	інтегральна	відкрита		
6	12,11	7,65	1,61	0,64
5	11,73	7,01	1,57	0,69
5 з доб. С-3	12,01	6,91	1,48	0,69
1	11,24	6,62	1,37	0,73
2	10,8	6,50	1,27	0,78
4	10,2	5,98	1,24	0,82
3	9,8	5,61	1,22	0,85
3 з доб. С-3	10,7	5,43	1,24	0,83

Аналіз даних табл. 7.12 показує, що введення добавки ВКП сприятливо впливає на параметри порової структури бетонів, зменшуючи як відкриту та інтегральну пористість, так і покращуючи розподіл пор за розмірами. При введенні в досліджені бетонні суміші до 100 кг/м^3 ВКП величина відкритої пористості, що характеризується максимальним водопоглинанням, зменшується на 22%. Інтегральна пористість бетонів зменшується приблизно на 16%. Подальше збільшення вмісту ВКП до 125 кг/м^3 практично незначно відбивається на параметрах порової структури бетонів.

Позитивний вплив ВКП на параметри пористості цементно-зольних бетонів можна пов'язати, очевидно, зі збільшенням обсягу гідратних новоутворень, що мають тонкопористу гелеву структуру. У досліджених малоцементних бетонах золоцементне відношення коливається від 0,51 до 0,92. При такому значному вмісті золи певне значення повинно мати з позицій поліпшення параметрів пористої структури бетону і розширення полізернового складу композиційного карбонатно-вапняно-зольного наповнювача в порівнянні з однокомпонентним зольним наповнювачем.

Деформативні властивості. Добавка карбонатного вапна, активно впливаючи на співвідношення концентрацій гелеподібної та кристалічної складової цементного каменю, параметри пористої структури бетонів істотно впливає і на деформативні властивості цементно-зольних бетонів.

Результати експериментів щодо визначення призмової міцності і початкового модуля пружності наведено в табл. 5.13.

Аналіз наведених у табл. 7.13 експериментальних даних показує, що для цементно-зольних бетонів з ВКП $R_{пр}=0,75...0,79R_6$ тобто співвідношення призмової і кубикової міцності перебуває у нормальних межах притаманних важким бетонам. Зі збільшенням значення X_1 за збереження значень $X_2...X_4$ незмінними збільшується зміст ВКП в об'ємі наповнювача. Збільшення кубикової і призмової міцності, що спостерігається при цьому, супроводжується також збільшенням модуля пружності. Зі збільшенням значення X_2 при постійних значеннях X_1 збільшується об'єм наповнювача, хоча

співвідношення витрат ВКП і золи залишається однаковим. Міцність бетону при постійному Ц/В так само як і модуль пружності можуть залишатися при цьому практично постійними.

Таблиця 7.13

Призмova міцність і початковий модуль пружності бетонів

№ складу	Параметри складу					Міцність в 28 діб, МПа		Модуль пружності бетону	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X _c	кубикова	призмova	експер.	розрах.
1	0,3	0,56	0,41	0,32	0	19	14,8	2,84	2,58
2	0,44	0,56	0,41	0,32	0	27,8	21,1	3,39	3,08
3	0,44	0,56	0,41	0,32	0,02	30,4	22,8	3,58	3,2
4	0,44	0,70	0,53	0,32	0	27,8	21,5	3,45	3,08
5	0,44	0,70	0,53	0,32	0,02	31,3	23,5	3,49	3,23
6	0,37	0,63	0,47	0,37	0	2,6	19,8	3,35	2,09
7	0	0,56	0,41	0,32	0	15	11,8	2,54	2,27
8	0	0,56	0,41	0,32	0,02	14,5	11,3	2,5	2,25
9	0	0,63	0,47	0,37	0	15,4	12	2,63	2,31

Одним із важливих критеріїв деформативності бетону, його тріщиностійкості є відношення міцності при розтязі до величини динамічного модуля пружності (умовна розтяжність ϵ_y) (табл.7.14). Звертає увагу, що для всіх складів з ВКП характерно збільшення з віком зразків величини умовної розтяжності, ϵ_y . Через 90 діб її значення зростає для бетонів досліджених складів на 1...11% а 180 діб на 1...15%. Враховуючи, що динамічний модуль пружності, як правило, однозначно пов'язаний з міцністю при стиску [23], збільшення ϵ_y можна пов'язати з випереджальним зростанням міцності при розтязі бетонів у порівнянні з міцністю їх при стиску в міру твердіння. І.М.Ахвердов вважає [27], що R_{ct}/R_p можна розглядати як критерій крихкості бетонів. Для звичайних важких бетонів у міру збільшення тривалості твердіння цей критерій зростає. Як показали дослідження [28], умовна розтяжність ϵ_y дуже близько збігається за величиною з

граничною розтяжністю бетонних зразків, визначеною безпосереднім виміром. Цей параметр можна використовувати для оцінки тріщиностійкості бетонів.

Збільшення ϵ_y для бетонів з добавкою ВКП особливо в пізньому віці порівняно з ϵ_y для цементно-зольних бетонів без ВКП відображає сприятливі зміни структури цементного каменю внаслідок більш інтенсивної гідратації, збільшення обсягу гелевої складової, зменшення відкритих пор.

Таблиця 7.14

Динамічний модуль пружності та умовна розтяжність бетонів

Параметри складу					Динамічний модуль пружності $E_{дин} \cdot 10^{-4}$, МПа, та умовна розтяжність $\epsilon_y \cdot 10^{-4}$ через діб		
X_1	X_2	X_3	X_4	X_c	28	90	180
0,33	0,56	0,41	0,32	0	0,53/3,22	0,59/3,7	0,61/3,93
0,44	0,56	0,41	0,32	0	0,57/3,86	0,59/4,6	0,62/4,87
0,44	0,56	0,41	0,32	0,02	0,60/4,15	0,62/4,94	0,63/5,43
0,44	0,70	0,53	0,32	0	0,56/3,93	0,58/4,68	0,62/5,15
0,44	0,70	0,53	0,32	0,02	0,72/4,01	0,73/4,77	0,73/5,36
0,37	0,63	0,47	0,37	0	0,53/3,58	0,55/4,18	0,57/4,39
0	0,56	0,41	0,32	0	0,54/2,94	0,54/3,33	0,53/3,77
0	0,56	0,41	0,32	0,02	0,52/2,31	0,53/2,64	0,51/2,94
0	0,63	0,47	0,37	0	0,53/2,64	0,52/3,08	0,51/3,33

Примітка: Над рискою наведено значення умовної розтяжності, під рискою – динамічного модуля пружності.

Для цементно-зольних бетонів, як відомо [16], у початкові терміни можливе зростання усадочних деформацій, у більш віддалені терміни твердіння усадка стає практично такою ж як у бетонах без добавки. Відомо також [15], що при додатковому введенні в цементі 5...10% СаО усадка їх при твердінні може практично звестися до нуля, а використання особливо жорстких бетонних сумішей з введенням тонкомеленого вапна-кіпільки і соляної кислоти призводить до самонапруження бетону. Наприклад, за даними В.І. Гуйтура [15] об'єм бетону з добавкою 15% СаО+1,5% НСІ максимально збільшується на 2,8%, а при додаванні 10% СаО+1,5% НСІ на 2,0...2,2%.

З іншого боку, кінцева усадка цементного каменю тим вище, чим більше в ньому адсорбційно-зв'язаної води. Введення ВКП сприяє збільшенню обсягу геля гідросилікатів кальцію в цементно-зольному камені, і, отже, кількості адсорбційно-зв'язаної води.

Для всіх досліджених бетонів усадочні деформації практично завершуються до 90-добового віку (рис. 7.11), при цьому 50...70% величини кінцевої усадки досягаються через місяць твердіння. Введення в бетонні суміші вже 52 кг/м^3 ВКП, що відповідає приблизно 9% CaO від маси цементу або 5% від маси цементно-зольного в'язучого, знижує усадку на 43%. Збільшення з добавкою ВКП вмісту CaO до 15% від маси цементу дозволяє отримати практично безусадочні склади, величина деформацій яких не перевищує $5 \cdot 10^{-5}$.

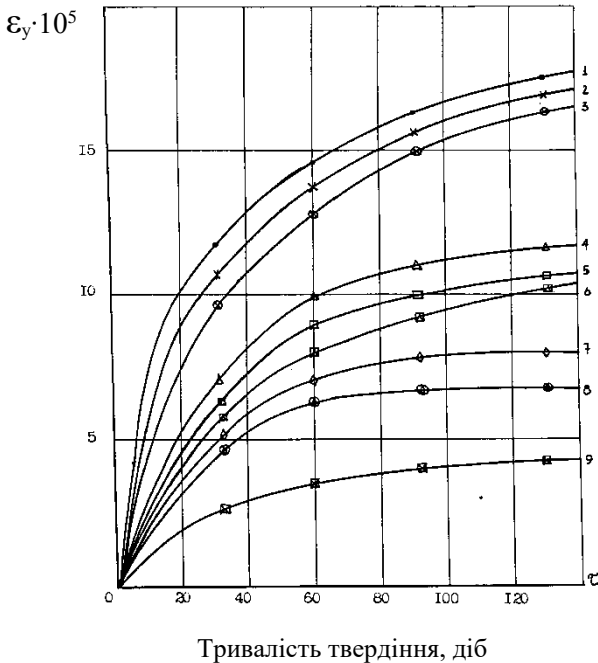


Рис. 7.11. Усадочні деформації бетонів: 1 – склад 9 (табл. 7.13); 2 – 8; 3 – 7; 4 – 1; 5 – 3; 6 – 2; 7 – 5; 8 – 6; 9 – 4

Корозійна стійкість. Однією з основних причин зниження морозо- та атмосферостійкості цементних бетонів при введенні значної кількості зольного наповнювача є різке збільшення обсягу відкритих капілярних пор [29].

Добавка ВКП, як показано раніше, збільшує кількість гідратної води в цементно-зольному камені через 28 діб нормального твердіння на 20...40%. Сприятливо змінюються також розміри пор, підвищується однорідність їх розподілу. З іншого боку ВКП може значно збільшувати водопотребу бетонних сумішей, що можна запобігти добавкою суперпластифікатора.

Бетони, склади яких наведені в табл. 7.11, випробовували на морозостійкість за діючим стандартом. Критерієм морозостійкості служив коефіцієнт морозостійкості K_F , який визначається як відношення границі міцності при стиску зразків бетону через певну кількість циклів заморожування та відтавання до міцності контрольних зразків в еквівалентному віці.

Зміна K_F у міру збільшення числа циклів заморожування та відтавання для бетонів досліджених складів наведено на рис.7.12. З аналізу отриманих експериментальних даних випливає, що в залежності від складу бетонних сумішей значення $K_F=0.95$, що нормується при встановленні марки по морозостійкості, досягається в діапазоні 15...75 циклів. Найменші значення морозостійкості характерні для бетонів, що не містять ВКП. Склади цих бетонів відрізняються низьким Ц/В та високим золо-цементним відношенням (0,63...0,76). Найбільш високу морозостійкість при незміненому Ц/В має бетон, що містить 97 кг ВКП. Подальше підвищення вмісту ВКП до 125 кг на 1 м³ призвело до деякого зниження морозостійкості, що можна пояснити надлишком вільного $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Крім того, збільшення високодисперсної, гідрофільної добавки ВКП вимагає збільшення кількості води на змочування, що призводить до зниження її повітрявтягуючих і повітряутримуючих функцій.

Водонепроникність бетонів вивчали з визначенням коефіцієнта фільтрації (табл. 7.15). Цементно-зольні бетони, як

впливає з експериментальних результатів, мають коефіцієнт фільтрації нижчий ніж цементні при відповідній витраті цементу, що узгоджується з відомими даними [29] і пояснюється активною участю золи в процесах гідратації особливо при пропарюванні, а також її ущільнюючим ефектом.

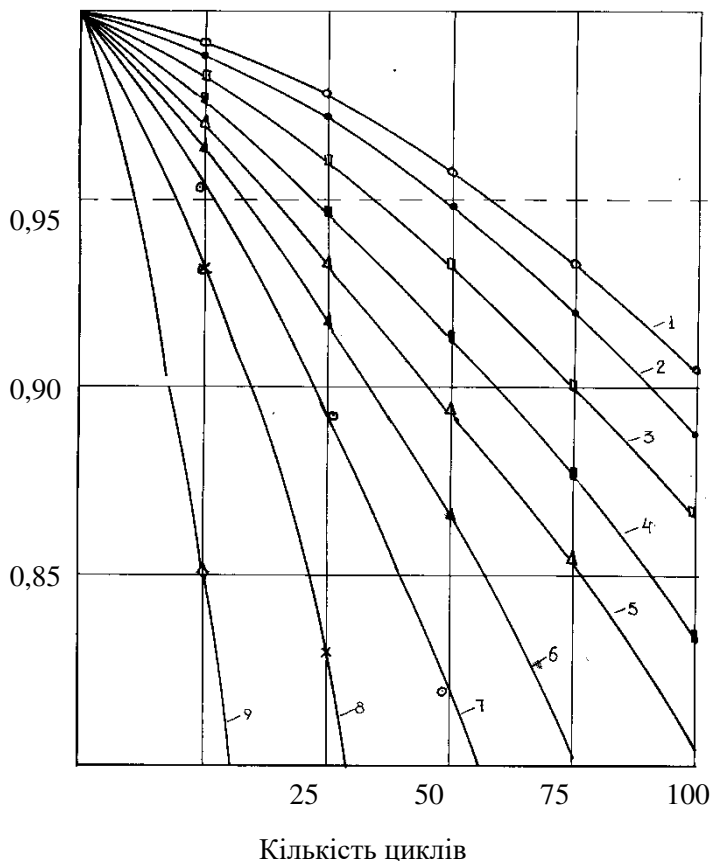


Рис. 7.12. Вплив кількості циклів попереминого заморожування та відтавання на морозостійкість бетонів:
 1 – склад 6 (табл. 7.13); 2 – 3; 3 – 2; 4 – 1; 5 – 5;
 6 – 4; 7 – 8; 8 – 7; 9 – 9

Таблиця 7.15

Водопроникність бетонів

№ складів за табл. 7.11	Витрата матеріалів, кг/м ³				Коефіцієнт фільтрації, см/с через, діб		
	ИКП	З	Ц	В	28	180	360
1	52	113	179	189	$5 \cdot 10^{-9} /$ $2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9} /$ $6 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-10} /$ $4 \cdot 10^{-10}$
2	77	90	179	189	$3 \cdot 10^{-9} /$ $8 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-10} /$ $5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10} /$ $4 \cdot 10^{-10}$
3	125	146	158	150	$7 \cdot 10^{-9} /$ $6 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9} /$ $4 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9} /$ $2 \cdot 10^{-9}$
4	97	152	199	196	$3 \cdot 10^{-9} /$ $7 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-10} /$ $4 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10} /$ $3 \cdot 10^{-10}$
5	-	113	179	189	$9 \cdot 10^{-9} /$ $7 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-9} /$ $2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9} /$ $2 \cdot 10^{-9}$
6	-	152	199	196	$8 \cdot 10^{-9} /$ $7 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9} /$ $3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9} /$ $2 \cdot 10^{-9}$

Примітка: Над межею коефіцієнт фільтрації бетонів без ВКП.

Величина коефіцієнта фільтрації для цементно-зольних бетонів (табл. 7.15) у віці 28 діб. відповідає марці W2, у віці 180 та 360 діб – W4. Додаток 52...97 кг/м³ ВКП підвищує водонепроникність бетонів віком 28 діб до W4...W6, в 180 до W6...W8 і в 360 діб до W8...W10. Відповідно до відомої класифікації [19] можна вважати, що введення добавки ВКП в цементно-зольні бетони з витратою цементно-зольного в'язучого 270...350 кг/м і водов'язучим відношенням близько 0,6 при витраті цементу 180...200 кг/м дозволяє перевести їх у 28 діб. в бетони нормальної щільності, а в пізнішому віці – бетони підвищеної щільності і особливо щільні. При активності ВКП близько 30% зміна її в зазначених межах забезпечує вміст СаО від 14 до 19% від маси золи тобто кількість оксиду кальцію достатня для інтенсивної гідратації золи-винесення, чим можна і пояснити істотне зниження пористості та водопроникності бетонів.

При збільшенні вмісту ВКП до 125 кг/м³ водонепроникність цементно-зольних бетонів зростає практично до значень характерних для вихідних цементно-зольних бетонів, що можна пояснити деяким надлишком СаО, вилуговування якого призводить до збільшення їх пористості.

В.М. Москвіним і Ф.М. Івановим для кількісної оцінки інтенсивності корозії 1-го виду і прогнозу довговічності бетону розроблена методика [19], що передбачає виконання розрахунків швидкості вилуговування вапна та допустимого коефіцієнта фільтрації води або терміну збереження бетоном міцності при фільтрації води через бетон або при омиванні нею поверхні бетону.

Для виконання цих досить простих розрахунків потрібно поряд з коефіцієнтом фільтрації бетону знати кількість вапна, що виноситься певною кількістю води.

Для подрібненого цементного каменю визначали за рекомендованою методикою [19] кількість вилуговуваного СаО при фільтруванні дистильованої води (табл. 7.16). Кількість води, що профільтрувалася, для всіх складів приймали однаковою і рівною 0.5 л на 1 кг.

Таблиця 7.16

Інтенсивність вилуговування.

№ складів за табл. 7.11	Кількість вилуженого СаО, г/кг цементу					
	нормальне твердіння, діб			після пропарювання, діб		
	28	180	360	28	180	360
1	0,68	0,47	0,36	0,56	0,37	0,33
2	0,95	0,66	0,44	0,73	0,53	0,42
3	1,17	0,75	0,54	0,94	0,68	0,55
4	0,87	0,66	0,37	0,75	0,54	0,37
5	0,43	0,32	0,25	0,34	0,31	0,24
6	0,45	0,31	0,26	0,35	0,30	0,21

Аналіз експериментальних даних табл. 7.16 показує, що для цементно-зольного каменю без добавки ВКП і з масовим

співвідношенням витрат золи та цементу близьким до одиниці кількість вилуженого СаО менше ніж для цементного каменю. Збільшення тривалості твердіння та тепловологісна обробка в результаті додаткового зв'язування золюю гідролітичного оксиду кальцію призводить до зниження кількості вилуженого СаО. Натомість для цементного каменю як нормального твердіння так і пропареного до 180 добового віку кількість вилуженого СаО практично вирівнюється.

Введення ВКП в цементно-зольні суміші у прийнятному діапазоні дозувань призводить закономірно до збільшення кількості вилуженого СаО. Однак після пропарювання і особливо зі збільшенням віку зразків, що твердіють, відмінність у вилуговуванні цементно-зольного і цементно-зольно-вапняно-карбонатного каменю згладжується. Якщо у 28 діб. віці вилуговування зразків нормального твердіння складів 1,2 і 4 більше ніж у зразках складів 5 і 6 в 1,58...2,2 рази, то в 360 діб. лише у 1,2...1,76 разу. Найбільш значне вилуговування зберігається для зразків складу 3, де початковий вміст СаО становить близько 25% маси золи.

Інтегральним параметром, що характеризує деструктивні зміни при корозії цементного каменю і бетонів, є міцність. При цьому найбільш чутливими до корозійного впливу є показники міцності при розтягуванні та згині [19]. Для оцінки стійкості бетонів досліджених складів до корозії вилуговування визначали міцність зразків-кубів розмірами 10x10x10 см на розтяг при розколюванні їх у воді. Результати випробувань наведено на рис.7.13. З них випливає, що для всіх складів характерне зростання міцності бетонів на розтяг розколюванням у віці 28...360 діб. Приріст міцності до 180 діб порівняно з 28 діб. становить 20...30%, до 360 діб – 40...50%. Абсолютна величина міцності бетонів з ВКП на розтяг розколюванням при твердінні у воді у всі досліджені терміни твердіння залишається на 20...30% вище, що дозволяє вважати їх досить стійкими до корозії вилуговування. При надлишку ВКП і відповідно СаО в цементно-зольному бетоні спостерігається деякий спад міцності, який можна пояснити розчиненням та вимиванням незв'язаного із золюю гідроксиду кальцію.

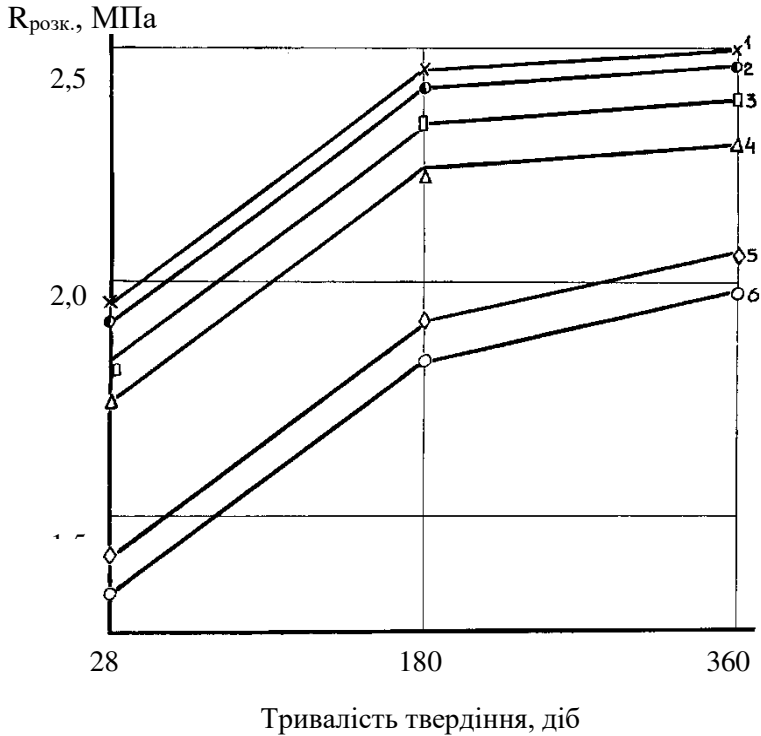


Рис. 7.13. Вплив тривалості твердіння зразків бетону у воді на міцність при розтязі розколюванням:
 1 – склад 4 (табл. 7.11); 2 – 2;
 3 – 3; 4 – 1; 5 – 6; 6 – 5

Для оцінки сульфатостійкості цементно-зольних бетонів з добавкою вапняно-карбонатного пилу (ВКП) визначали міцність на розтяг розколюванням зразків, що зберігалися в 5%-них розчинах Na_2SO_4 і MgSO_4 (табл. 7.17). Відповідно до загальноприйнятої класифікації середовище вважається сильноагресивним, якщо при експлуатації конструкцій у ній протягом року зниження міцності досягає більше 20%, середньоагресивної 5...20%, слабоагресивної менше 5% і неагресивної 0%. З підвищенням основності бетонних сумішей,

як закономірно впливає з даних табл. 7.17 агресивність 5%-ного розчину Na_2SO_4 зростає.

Таблиця 7.17

Сульфатостійкість бетонів

№ складів за табл. 5.11	Міцність на розтяг при розколванні R_p у 5%-ному розчині					
	Na_2SO_4 через, діб			MgSO_4 через, діб		
	28	180	360	28	180	360
1	1,8 /1,06	1,9 /1,12	1,6 /0,94	1,9 /1,12	1,8 /1,06	1,5 /0,88
2	2,0 /1,05	1,8 /0,95	1,6 /0,84	2,2 /1,15	1,9 /1	1,7 /0,89
3	1,9 /1	1,7 /0,89	1,5 /0,78	2,0 /1,05	1,9 /1	1,6 /0,84
4	1,8 /1	1,7 /0,94	1,6 /0,89	1,7 /0,94	1,6 /0,89	1,5 /0,83
5	1,6 /1,15	1,9 /1,35	2,0 /1,42	1,5 /1,07	1,3 /0,92	1,3 /0,92
6	1,5 /1	1,8 /1,2	1,9 /1,26	1,6 /1,06	1,4 /0,93	1,2 /0,8

Примітка: У знаменнику наведено коефіцієнт стійкості бетонів K_c . Як еталонні прийняті значення K_c через 28 діб твердіння у воді.

Цементно-зольні бетони без ВКП у 5%-ному розчині MgSO_4 тверднуть практично з такою ж інтенсивністю, як і у воді. Для складів 1, 2, 4 це середовище є середньоагресивним, а складу 3 – сильноагресивним. Розчин сульфату магнію виявився середньоагресивним середовищем для всіх досліджених складів. Ці дані відповідають висновкам, зробленим в монографії [19], відповідно до яких у розчині MgSO_4 руйнуванню цементного каменю сприяють не сульфат-іони, а обмінні реакції іонів магнію з іонами кальцію, що входять до структури цементного каменю. У цьому разі корозія йде за механізмом корозії II виду і розкладання гідросилікатів відбувається досить інтенсивно незалежно від їх основності".

Стійкість арматури. Захисні властивості цементно-зольних бетонів по відношенню до сталевій арматури залежать від хімічного складу зол, золо-цементних і водо-в'язучих відношень, витрати цементу та інших факторів [30].

Дослідження корозії арматури в бетонах, склади яких наведено в табл. 7.11, проводили за методикою НДІЗБ [19]. З цією метою в бетонні призми розмірами 70x70x210 мм при

формуванні закладали шліфовані стрижні зі сталі Ст5 діаметром 10 мм і довжиною 185 мм попередньо знежирені та зважені. Стан арматурних стрижнів визначали через 28, 180 та 360 діб. при витримуванні на повітрі з вологістю 90%. Визначалися ураження поверхні і втрати маси, для чого стрижні оброблялися 10%-ною соляною кислотою з інгібітором і зважувалися, вимірювали також глибину карбонізації бетону по фарбуванню розчином фенолфталеїну свіжого зламу зразків і рН водної витяжки. Результати випробувань наведено у табл. 7.18.

Таблиця 7.18

Стійкість арматури в цементно-зольних бетонах
із добавкою ВКП

№ складів за табл. 7.11	Витрата матеріалів, кг/м ³			Тривалість твердіння, діб	рН витяжки	Втрати маси	Площа ураження, %	Глибина карбонізації, мм
	ВКП	З	Ц					
1	52	113	179	28	12,1	0,01	8,5	5,6
				180	11,3	0,15	22,4	7,4
				360	11,1	0,39	36,5	11,5
2	77	90	179	28	12,8	0,01	6,5	4,7
				180	12,0	0,13	15,6	6,5
				360	11,7	0,31	21,4	9,4
3	125	146	158	28	13,1	-	-	2,5
				180	12,6	-	3,4	3,7
				360	12,3	-	4,5	3,9
4	97	152	199	28	12,9	-	-	2,6
				180	12,5	-	-	3,5
				360	12,1	-	2,1	3,8
5	-	113	179	28	11,1	0,14	14,1	6,8
				180	10,6	0,37	39,1	12,1
6	-	152	199	28	10,5	0,16	16,5	7,7
				180	9,4	0,39	38,3	12,5
				360	9,1	0,59	58,5	13,6

Як і слід було очікувати, експериментальні дані свідчать, що в цементно-зольних бетонах без карбонатного вапна при

витратах цементу 179...199 кг/м³ і витраті золи близько 40% помітна корозія арматури починається в 28 діб. Показник рН водної витяжки таких бетонів вже через 28 діб. твердіння знаходиться нижче безпечного рівня, що призводить до значного ураження арматурних стрижнів.

Про недостатню захисну здатність бетону свідчить і досить велика глибина його поверхневої карбонізації. Захисна здатність бетону наведених складів стає достатньою при вмісті ВКП 97...125 кг/м³, що відповідає додатковому введенню СаО в бетонну суміш у кількості 10...13% від маси змішаного в'язучого.

7.6. Особливості технології цементно-золиних бетонів з добавкою ВКП

ВКП – тонкодисперсний порошок, представлений переважно частинками крупністю до 35 мкм. Наявність у ВКП до 30% і більше оксиду кальцію істотно впливає не тільки на активність, але на технологічні властивості порошку: ущільнюваність, текучість, стискання та ін.

Зміна вмісту СаО_{акт} у ВКП у часі при зберіганні в нормально-сухих умовах при вологості 60% визначали за вмістом гідратної води при 700° С. Зміст гігроскопічної води при цьому не враховували, вважаючи, що вона повинна переходити до гідратної. Прожарюванням при 1000° С визначали також вміст поглиненого СО₂ і карбонізованість ВКП у часі.

Експериментальні дані свідчать про те, що при зберіганні ВКП у повітряно-сухих умовах мають місце процеси як гідратації, так і карбонізації порошку. При зберіганні на свіжому повітрі вже через 15 діб кількість СаО_{акт} зменшується більш ніж у 2 рази, через місяць зберігання у порошок залишається лише близько 20% від вихідного активного оксиду кальцію. При зберіганні у закритій ємності через 15 діб ВКП втрачає близько 30% активного СаО, за місяць – понад 50%. Практично повне хімічне зв'язування СаО як при відкритому, так і закритому зберіганні відбувається до двомісячного терміну зберігання.

Переважна частина СаО через 30...60 діб залишається у вигляді Са(ОН)₂. Близько 20% СаО при цьому карбонізується і перетворюється на СаСО₃.

У міру фазових переходів у ВКП при тривалому зберіганні змінюються швидкість гашення та насипна густина порошку. Вже через 15 діб. зберігання швидкість гашення ВКП сповільнилася в 2 рази від 20 до 40 хв, насипна густина ВКП зросла з 650 до 750 кг/м³.

Досліджували міцність при стиску цементно-зольних бетонів з добавкою ВКП, що зберігалася різний час у повітряно-сухих умовах (табл. 7.19). Застосовували характерні склади бетону, наведені у табл. 7.11.

Таблиця 7.19

Вплив тривалості зберігання ВКП на міцність бетонів

№ складів за табл. 7.11	Витрата матеріалів, кг/м ³				Границя міцності при стиску у 28 діб, МПа			
	ВКП	З	Ц	В	R ₆	R ₆ [*]	R ₆ ^{**}	R ₆ ^{***}
1	52	113	179	189	19	18	16	20
2	77	90	179	189	27	24	19	25
3	125	146	158	150	28	28	18	28
4	97	152	199	196	26	22	17	25
5	-	113	179	189	15	-	-	-
6	-	152	199	196	16	-	-	-

Примітка: R₆ – міцність бетону при використанні свіжої ВКП;

R₆^{*}, R₆^{**} – ВКП, що зберігалася 15 і 30 діб; R₆^{***} – ВКП у вигляді водної суспензії.

З наведених експериментальних даних випливає, що зберігання ВКП знижує її активуючу здатність, що особливо проявляється при зберіганні більше 15 діб. Встановлений негативний ефект значною мірою можна пояснити утворенням на поверхні частинок Са(ОН)₂ карбонізаційних плівок.

ВКП можна віднести до мікрогетерогенних седиментаційнонесійких систем. Гідратаційна активність ВКП повинна призводити до зниження в міру зберігання вільної енергії та злипання частинок. Для підтвердження цієї теоретичної передумови проводили розсівання ВКП на ситах 02

і 008 через певні терміни зберігання. При відкритому повітряно-сухому зберіганні залишки на ситах у % виявилися такими: сито 02 – свіжий порошок – 5; через 15 діб – 9; 30 діб – 12; 60 діб – 16. Сито 008 – свіжий порошок – 11; 15 діб – 21; 30 діб – 29; 60 діб – 35.

Висока міжзернова пористість, що становить понад 70%, обумовлює відповідно і значну ущільнюваність ВКП під навантаженням. Для підтвердження цього висновку проводили вимірювання насипної густини ВКП при дії різних статичних навантажень. Експериментальні дані показують, що з навантаженням на ВКП 1 МПа його густина зростає приблизно в 2 рази, а пористість знижується до 40%.

Ущільнюваність ВКП, що характеризується відношенням значень насипної густини в пухкому та ущільненому стані вище ніж для кам'яновугільної золи-винесення та портландцементу, що, очевидно треба враховувати при зберіганні ВКП у силосах та бункерах, призначенні режимів аерування та пневмотранспорту.

Введення ВКП як порошкоподібний матеріал у цементно-зольні бетони вимагає додаткової технологічної лінії прийому та дозування дисперсного матеріалу, що не завжди можливо і ускладнює виробництво бетону. Практично доцільним може бути введення ВКП у вигляді водної суспензії, що відкриває можливість використання обладнання для приготування та дозування вапняного молока на бетонорозчинових заводах. Для визначення можливості введення ВКП у вигляді водної суспензії вивчали її текучість та седиментаційну стійкість.

Текучість суспензії визначали за допомогою приладу ТН-2. Для транспортування самопливом і за допомогою насосів нормальна текучість суспензії за приладом ТН-2 повинна бути не менше 45 ± 2 мм [2]. На рис. 7.14 наведено зміну текучості водної суспензії ВКП залежно від вологості при різному вмісті у вапняно-карбонатному пилу активного оксиду кальцію. Достатня текучість суспензії ВКП забезпечується при вологості 60...80%. Необхідний вміст суспензії збільшується зі зростанням у ВКП вмісту $\text{CaO}_{\text{акт}}$ і відповідно хімічно зв'язаної води. Введення у водну суспензію ВКП суперпластифікатора дозволяє

суттєво (на 20...25%) зменшити необхідний з умови нормальної текучості водовміст.

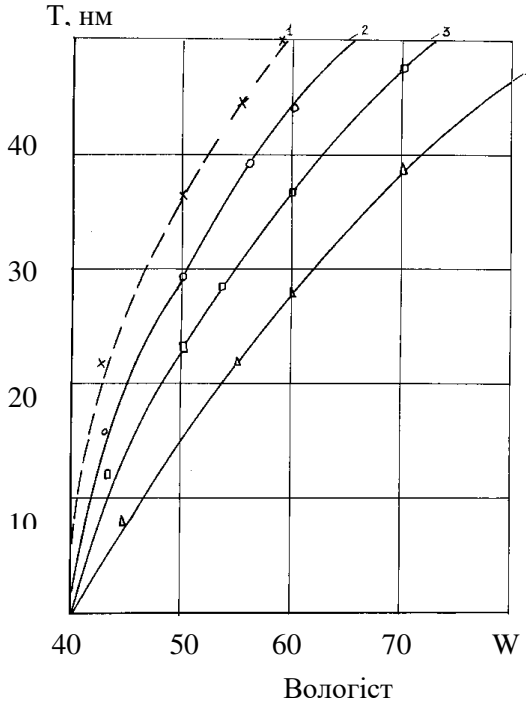


Рис. 7.14. Вплив вологості на текучість ВКП-суспензій:
 1 – ВКП з $\text{CaO}_{\text{акт}}=35\%$, С-3 – 1% маси сухої ВКП;
 2 – ВКП з $\text{CaO}_{\text{акт}}=28\%$; 3 – ВКП з $\text{CaO}_{\text{акт}}=32\%$;
 4 – ВКП з $\text{CaO}_{\text{акт}}=35\%$

Розшарування суспензій ВКП практично завершується вже через добу їх зберігання. Найбільш інтенсивне розшарування суспензій ВКП спостерігається при їх зберіганні до 4 годин, коли відокремлюється до 50% води. У міру подальшого витримування суспензії в статичному стані темп водовідділення уповільнюється. При короточасному механічному перемішуванні однорідність суспензій ВКП повністю відновлюється.

При введенні ВКП у вигляді суспензії її вплив на міцність цементно-зольних бетонів за досягненням ефектом близький до впливу свіжого порошкоподібного продукту (табл. 7.19).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пантелеев А. С. Цементы с микронаполнителями: Сб. трудов ВХО им. Д. И. Менделеева. т.V1. №6.С. 362–367.
2. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1966. 407 с.
3. Пантелеев А. С., Колбасов В. Н. Цементы с минеральными добавками - микронаполнителями // *Новое в химии и технологии цемента*. М.: Стройиздат, 1971. С. 155–164.
4. Шварцзайд М. С., Сидоров Е. П., Виноградов В. Н. Сб. трудов ВНИИСМ. 1963. №8. С. 53–58.
5. Виноградов В. Н. Влияние заполнителей на свойства бетона. М.: Стройиздат, 1979. 224 с.
6. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1989. 188 с.
7. Влияние некоторых добавок на портландцемент // *Технические новости*. 1930. №17. С. 37–46.
8. Будников П. П., Колбасов И. М., Пантелеев А. С. О гидратации алюмосодержащих минералов портландцемента в присутствии карбонатных микронаполнителей // *Цемент*. 1961. №1. С. 13–16.
9. Мчедлов-Петросян О. П., Ольгинский А. Г. Особенности минералообразования кристаллогидрата в присутствии мономинеральных тонкодисперсных наполнителей // *Экспериментальное исследование минералообразования*. М.: Стройиздат, 1971. С. 51–57.
10. Бенштейн Ю. И., Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Кристаллизация гидратных новообразований цементного камня на карбонатной подложке // *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева*. М.: 1971. Вып. 68. С. 16–22.
11. Бутт М. Ю., Колбасов В. М. Влияние состава цемента и условий твердения на формирование структуры цементного камня // *Труды шестого международного конгресса по химии цемента*. Т.2. М.: Стройиздат, 1976. С. 281–283.
12. Бутт Ю. М., Тимашев В. В., Лукацкая Л. А. Ускорение твердения цементов при температурах 20-100⁰С // *Труды*

- международной конференции по проблемам ускорения твердения бетона*. М.: Стройиздат, 1968. С. 40–49.
13. Нерс Р. У. Генеральный доклад // *Труды международной конференции по проблемам ускорения твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций*. М.: Стройиздат, 1968. С. 9–17.
 14. Добавки в бетон // Рамачандран В. С., Фельдман Р. Ф., Колленарди М. и др. Под ред. В.С. Рамачандрана. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.
 15. Гуйтур В. И. Швидкотверднучі бетони. Ужгород: "Карпати", 1971. 104 с.
 16. Массачца Ф. Химия пуццолановых добавок и смешанных цементов. // *Труды шестого международного конгресса по химии цемента*. Т.3. М.: Стройиздат, 1976. С. 209–221.
 17. Кокубу М., Ямада Д. Цементы с добавкой золы. // *Труды шестого международного конгресса по химии цемента*. Т. III. М.: Стройиздат, 1976. С. 83–94.
 18. Дворкин Л. И., Соломатов В. М., Выровой В. Н., Чудновский С. М. Цементные бетоны с минеральными наполнителями. К.: Будівельник, 1991. 136 с.
 19. Москвин В. М., Иванов Ф. М., Алексеев С. К., Гузеев Е. А. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. М.: Стройиздат, 1980. 536 с.
 20. Ахвердов И. Н. Основы физики бетона. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.
 21. Писаренко А. П., Поспелова К. А., Яковлев А. Г. Курс коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1964. 247 с.
 22. Колбасов В. М. Исследование влияния карбонатных пород на свойства цементов различного минералогического состава. *Автореф. дисс. канд. техн. наук*. М.: МХТИ, 1960. 24 с.
 23. Баженов Ю. М. Технология бетона. М.: Высшая школа, 1987. 415 с.
 24. Дворкин Л. И., Кизима В. П. Эффективные литые бетоны. Львов: Вища школа, 1986. 144 с.
 25. Пунагин В. Н. Технология бетона в условиях сухого жаркого климата. Ташкент: "Фан", 1977. 227 с.

26. Дворкин Л. И. Оптимальное проектирование составов бетона. Львов: Вища школа, 1986. 160 с.
27. Ахвердов И. Н. и др. О характере разрушения бетона при различных напряженных состояниях // *Бетон и железобетон*. 1964. №7. С. 24–27.
28. Стольников В. В., Литвинова Г. Е. Трещиностойкость бетона. М.: Энергия, 1972. 113 с.
29. Дворкин Л. И., Пресман И. Г. Использование золы-уноса ТЭС для приготовления бетонов и растворов при строительстве АЭС. М.: Информэнерго, 1997. 52 с.
30. Алексеев С. Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне. М.: Стройиздат, 1968. 231 с.

8. РЕАКЦІЙНО-ПОРОШКОВІ БЕТОНИ

8.1. Загальна відомості

Найбільш ефективним різновидом дрібнозернистого бетону, котрий володіє підвищеною однорідністю, міцністю та деформативністю є розроблений у Франції у 90-х роках 20 століття реакційно-порошковий бетон (РПБ) (Reactive Powder Concrete (RPC)) [1]. Для такого бетону міцність при стиску досягає до 150...200 МПа, що в декілька разів перевищує міцність для звичайних бетонів. За даними [2; 3] РПБ при спеціальних умовах може досягнути міцності на стиск до 800...810 МПа. Як показують дані багатьох дослідників, для РПБ поряд з високою міцністю характерний також високий показник тріщиностійкості, що характеризується співвідношенням міцності при стиску до міцності при згині. Такий показник для РПБ знаходиться у межах від 3,5 до 5 [4], тоді як для традиційних високоміцних бетонів – 8...10 [1]. Поєднання надвисокої міцності та високої деформативності у реакційно-порошковому бетоні забезпечується додатково внаслідок дисперсного армування [5; 6].

У складі РПБ не міститься крупний заповнювач. Замість нього використовуються дрібні порошки, такі як кварцовий пісок і мелений кварц з розмірами частинок від 0,045 до 0,6 мм. Як показано у роботі [2] термін "реакційно-порошковий" відображає той факт, що дисперсні компоненти в РПБ при твердінні проходять відповідні хімічні перетворення.

Надвисокі механічні характеристики РПБ можна пояснити наступними їх особливостями:

- 1) підвищенням однорідності РПБ шляхом усунення крупних заповнювачів;
- 2) підвищенням щільності бетону шляхом оптимізації зернового складу суміші компонентів [5];
- 3) покращенням властивостей цементуючої матриці шляхом додавання високоефективних пуцоланових добавок, таких як мікрокремнезем та за рахунок зменшення за допомогою суперпластифікаторів вдов'язжучого відношення [5;6].

Ефективність РПБ підтверджується даними про його використання у відповідальних спорудах.

Завдяки підвищеній міцності, довговічності і радіаційній стійкості РПБ може бути використаний як надійний матеріал для контейнерів радіоактивних відходів атомних електростанцій [8]. Він також застосовується для термічного захисту будівельних конструкцій, оскільки забезпечує кращу вогне- та жаростійкість, ніж звичайний високоміцний бетон.

Висока деформативність і поглинання енергії забезпечують надійність конструкцій із застосуванням РПБ навіть при землетрусах [9].

Дослідження свідчать про те, що РПБ дозволяє розширити можливості використання бетону при виготовленні нових тонкостінних конструкцій, виробництво яких раніше було неможливим [9]. Незважаючи на те, що виробничі витрати на РПБ є, в цілому, вищими, ніж для звичайних бетонів, при його використанні існують економічні переваги. За рахунок застосування дисперсного армування короткими сталевими волокнами можливе повне або часткове усунення використання арматурних стержнів. За рахунок надвисоких механічних характеристик РПБ товщина бетонних елементів може бути зменшена, що призводить до економії матеріалів і витрат на виготовлення конструкції в цілому [10].

Існує ряд прикладів застосування РПБ для зведення елементів мостів (переважно пішохідних). Шербрукський пішохідний міст у Квебеку в Канаді був першою в світі великою спорудою, яка була побудована на основі РПБ [11]. Конструкція мосту являє собою ферму, що не містить звичайної арматурної сталі, натягнуту сталевими тросами. Ефективна товщина пішохідного мосту становить лише 150 мм. У роботі [12] показано, що така ж конструкція, яка була б побудована зі звичайного НРС, мала б товщину майже 400 мм.

Пішохідний міст в Кореї Суньюдо у Сеулі є найбільшим з РПБ мостом у світі з одним прольотом 120 м [8]. Міст також не містить звичайної арматури. Під час будівництва всі елементи конструкції були зібрані поруч з будівельним майданчиком в

зоні, яка містила дозувальні установки, сталеву опалубку та камеру термічної обробки [8].

Пішохідний міст Саката-Мірай в Японії зведений із застосуванням РПБ надзвичайно легкий з вагою всього 56 тонн, що становить приблизно одну п'яту від статичного навантаження еквівалентної звичайної попередньо напруженої залізобетонної конструкції [13].

Підвищена стійкість до стирання забезпечує тривалий термін служби поверхонь мостів та промислових підлог, в той час як підвищена корозійна стійкість забезпечує захист в районах із суворими кліматичними умовами [14].

Дисперсність компонентів РПБ дозволяє отримати високу якість обробки поверхні.

РПБ були запропоновані як нове покоління матеріалів для забезпечення безпеки, які мають надзвичайно високу динамічну стійкість і більшу економічність.



Рис. 8.1. Результат випробувань вибухом залізобетонних плит, підсилених і не підсилених за допомогою РПБ

Дисперсно-армований РПБ, відомий під комерційною назвою DUCON® [15;16] використовується у захисних бетонних елементах проти динамічних впливів, таких як вибухи, бомбардування, удари або землетруси. Для використання РПБ як захисного бетону вирішальне значення має взаємозв'язок деформативних та міцнісних властивостей. За допомогою

DUCON® можна ефективно підвищити захист будівель від руйнівних дій за рахунок використання тонкостінних елементів. Встановлено, що дисперсно-армований РПБ витримує вибухи, бомбардування, землетруси та їх поєднання при товщині не більше 4...5 см. Такі характеристики були підтверджені і продемонстровані у багатьох випробуваннях і дослідженнях відомих університетів і установ [15;16;17]. У той же час завдяки високій текучості суміші РПБ придатний для виготовлення виробів різноманітних форм, що адаптує його до загальної архітектурної картини. Матеріал, отриманий за технологією DUCON®, використано для захисту об'єктів критичної інфраструктури, таких як посольства, хмарочоси, громадські центри, центри обробки даних високого рівня безпеки та атомних електростанцій.

Використання дисперсно-армованого РПБ дозволяє також забезпечити захист людей від уламків бетонних конструкцій, що утворюються при вибухах чи інших динамічних впливах. Великі приміщення з самонесучими перекриттями, такі як спортивні зали, громадські та виробничі приміщення, будівлі вимагають високих вимог до безпеки конструкцій. Випробування показали, що захисні шари, виготовлені з дисперсно армованого РПБ DUCON®, можуть поглинати локальні руйнування залізобетонних елементів при товщині до 1,5 см (рис.8.2).



Рис. 8.2. Залізобетонна плита із захисним шаром РПБ, для захисту від утворення уламків при руйнуванні

Результати досліджень, що приведені в монографії, направлені на визначення і оптимізацію технологічних параметрів РПБ при застосуванні доступного техногенного матеріалу золи-виносу.

8.2. Аналіз впливу комплексу технологічних факторів на міцність РПБ

На даному етапі досліджень, було вивчено комплексний вплив на міцність реакційно-порошкових бетонів (РПБ) витрати цементу, вмісту активної мінеральної добавки та добавки суперпластифікатора.

Основні дослідження були виконані із застосуванням математичного планування експерименту. Для цього був реалізований трирівневий трифакторний план В₃ [33]. Умови планування експериментів наведені в табл. 8.1...8.3.

В якості сировинних матеріалів, для проведення експериментальних досліджень, було використано портландцемент ПЦ-І М500 виробництва ПАТ «Волинь-Цемент», м. Здолбунів. Кількість цементу варіювалась та складала 720, 840 та 960 кг/м³ бетонної суміші. Додатково до складу бетону вводились активні мінеральні добавки, вміст яких змінювався в діапазоні від 20 до 40% від маси цементу. В якості активних мінеральних добавок, було використано золу виносу Бурштинської ТЕС та доменний гранульований шлак Криворізького металургійного комбінату.

Таблиця 8.1

Умови планування експерименту

№	Фактори		Рівні варіювання			Інтервал
	Код	Натуральний вид	-1	0	+1	
1	X ₁	Витрата цементу (Ц), кг/м ³	720	840	960	120
2	X ₂	Відношення мінерального наповнювача золи-виносу до цементу (Н/Ц)	0,2	0,3	0,4	0,1
3	X ₃	Витрата суперпластифікатора (СП) Dynamon SP-3, %	1	1,5	2	0,5

Попередніми дослідженнями було встановлено, що введення даних добавок позитивно впливає на міцність реакційно-порошкових бетонів, а їх вартість порівняно із вартістю мікрокремнезему та метакаоліну, як основних компонентів таких бетонів, є суттєво нижчою. Більш сильний вплив даних добавок на міцність РПБ, порівняно із іншими використаними добавками (мелений кварцовий пісок та гранітний аспіраційний пил) пояснюється їх гідравлічною активністю.

В якості заповнювача при виготовленні РПБ було використано кварцовий пісок фракції 0,16...0,63 мм. Для максимального зменшення водопотреби і відповідного підвищення міцності РПБ, при замішуванні бетонних сумішей до їх складу вводилась добавка суперпластифікатора поліакрилатного типу Дунатон SP-3, вміст якої змінювався в діапазоні 1...2% від маси в'язучого у відповідності з прийнятими умовами планування експерименту. Витрати води в кожній точці плану визначалися із умови забезпеченості заданого розпливу 25...30 см по віскозиметру Суттарда.

Після проведення обробки і статистичного аналізу експериментальних даних отримані математичні моделі водопотреби, водоцементного відношення, та міцності РПБ на стиск та згин у віці 1, 7 та 28 діб у вигляді поліноміальних рівнянь регресії (табл. 8.2).

Таблиця 8.2

Експериментально-статистичні моделі властивостей РПБ

РПБ виготовлені із використанням золи виносу ТЕС	
Водопотреба бетону, л/м ³	$B = 234,7 + 23X_1 + 10,1X_2 - 10,1X_3 + 0,2X_1^2 + 1,7X_2^2 - 7,3X_3^2 + 1,5X_1X_2 - 1,5X_1X_3$ (8.1)
Водоцементне відношення	$B/C = 0,28 - 0,012X_1 + 0,012X_2 - 0,012X_3 + 0,002X_1^2 + 0,002X_2^2 - 0,008X_3^2$ (8.2)
Міцність на розтяг при згині у віці 1 доба, МПа	$f_{ctf}^1 = 7,94 + 0,722X_1 - 0,19X_2 + 0,5X_3 + 0,065X_1^2 - 0,318X_2^2 - 0,205X_3^2 - 0,1X_1X_2 - 0,113X_2X_3$ (8.3)
Міцність при стиску у віці 1 доба, МПа	$f_{cm}^1 = 35,28 + 3,82X_1 - 1,3X_2 + 1,72X_3 - 2,2X_1^2 - 3,03X_2^2 - 1,23X_3^2 - 0,075X_1X_2 - 0,05X_2X_3$ (8.4)
Міцність на розтяг при згині у віці 7 діб, МПа	$f_{ctf}^7 = 14,38 + 0,455X_1 - 0,66X_2 + 0,611X_3 + 0,292X_1^2 - 1,06X_2^2 - 0,338X_3^2 + 0,01X_1X_2 - 0,015X_1X_3 + 0,045X_2X_3$ (8.5)
Міцність при стиску у віці 7 діб, МПа	$f_{cm}^7 = 64,55 + 4,38X_1 - 1,32X_2 + 2,92X_3 + 1,48X_1^2 - 2,12X_2^2 - 2X_3^2 - 3,5X_1X_2 + 0,95X_2X_3$ (8.6)
Міцність на розтяг при згині у віці 28 діб, МПа	$f_{ctf}^{28} = 23,21 + 0,55X_1 - 0,25X_2 + 0,14X_3 + 0,4X_1^2 - 0,6X_2^2 - 0,13X_3^2 + 0,4X_2X_3$ (8.7)
Міцність при стиску у віці 28 діб, МПа	$f_{cm}^{28} = 112,9 + 3,1X_1 - 0,7X_2 + 5,5X_3 - 1X_1^2 - 5,3X_2^2 - 3,5X_3^2 + 0,2X_1X_2 + 0,4X_1X_3 + 0,4X_2X_3$ (8.8)

РГБ виготовлені із використанням доменного гранульованого шлаку	
Водопотреба бетону, л/м ³	$B = 246,3 + 23,3X_1 + 10,4X_2 - 10,5X_3 + 0,6X_1^2 + 2,1X_2^2 - 8,4X_3^2 + 1,5X_1X_2 - 2X_1X_3 - 0,8X_2X_3$ (8.9)
Водоцементне відношення	$B/C = 0,29 - 0,016X_1 + 0,013X_2 - 0,011X_3 + 0,006X_1^2 + 0,001X_2^2 - 0,009X_3^2$ (8.10)
Міцність на розтяг при згині у віці 1 доба, МПа	$f_{ctf}^1 = 7,21 + 0,56X_1 - 0,2X_2 + 0,48X_3 + 0,095X_1^2 - 0,375X_2^2 - 0,105X_3^2 - 0,15X_1X_3 - 0,2X_2X_3$ (8.11)
Міцність при стиску у віці 1 доба, МПа	$f_{cm}^1 = 27,16 + 4,2X_1 - 3,4X_2 + 2,1X_3 + 0,181X_1^2 - 5,02X_2^2 - 0,82X_3^2 + 0,05X_1X_2 - 0,1X_1X_3 - 0,03X_2X_3$ (8.12)
Міцність на розтяг при згині у віці 7 діб, МПа	$f_{ctf}^7 = 12,33 + 0,42X_1 + 0,45X_2 + 0,51X_3 + 0,3X_1^2 - 0,91X_2^2 - 0,3X_3^2 + 0,02X_1X_2 - 0,2X_1X_3 + 0,1X_2X_3$ (8.13)
Міцність при стиску у віці 7 діб, МПа	$f_{cm}^7 = 75,37 + 5,7X_1 - 4,1X_2 + 3,1X_3 + 0,84X_1^2 - 4,96X_2^2 - 0,96X_3^2 + 0,35X_1X_3 + 0,95X_2X_3$ (8.14)
Міцність на розтяг при згині у віці 28 діб, МПа	$f_{ctf}^{28} = 23,0 + 0,651X_1 + 0,35X_2 + 0,2X_3 + 0,457X_1^2 - 0,698X_2^2 + 0,123X_3^2 + 0,3X_2X_3$ (8.15)
Міцність при стиску у віці 28 діб, МПа	$f_{cm}^{28} = 109,5 + 6,9X_1 - 5,2X_2 + 3,25X_3 - 3,5X_1^2 - 6,6X_2^2 - 2,25X_3^2 - 0,1X_1X_2 + 0,25X_1X_3 + 0,3X_2X_3$ (8.16)

Графічні залежності отримані в результаті аналізу відповідних експериментально-статистичних моделей приведені на рис.8.3-8.6.

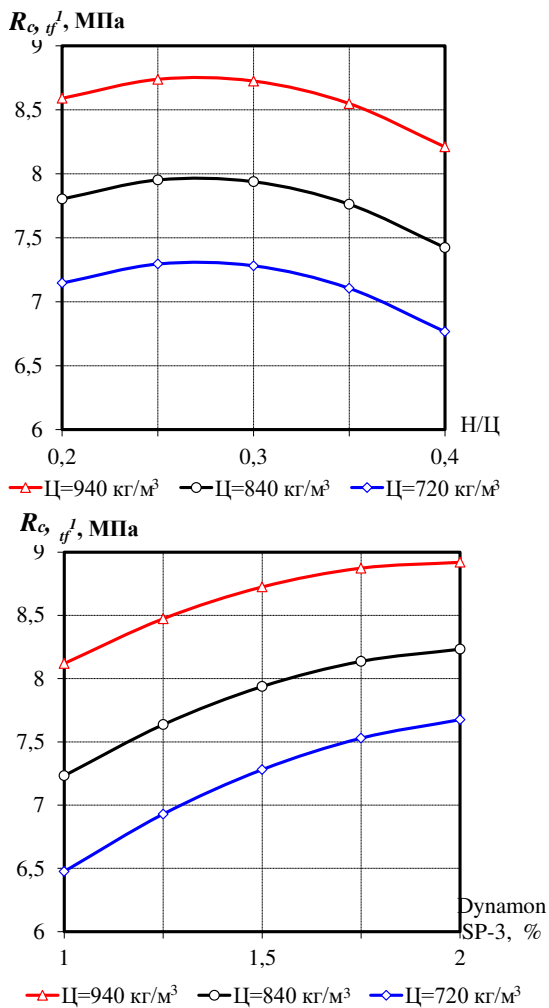


Рис. 8.3. Вплив технологічних факторів на міцність при згині РПБ у віці 1 доба РПБ із застосуванням золи виносу ТЕС

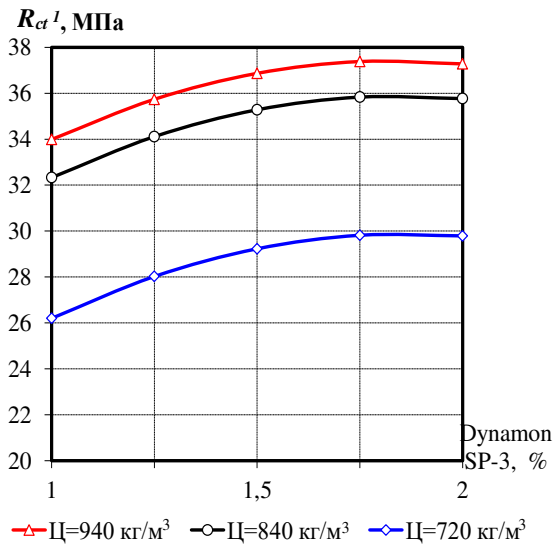
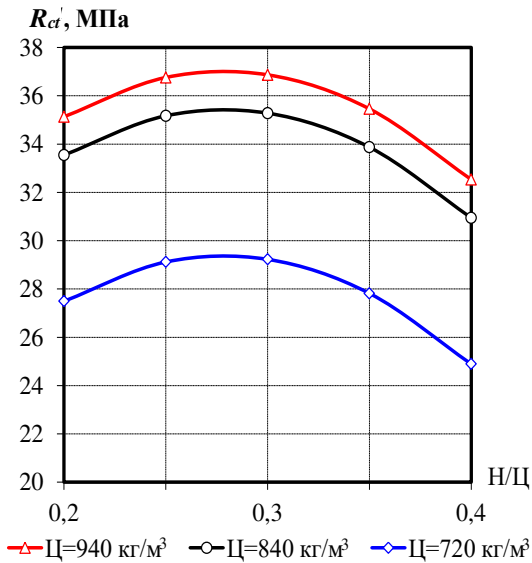


Рис. 8.4. Вплив технологічних факторів на міцність при стиску РПБ у віці 1 доба РПБ із застосуванням золи виносу ТЕС

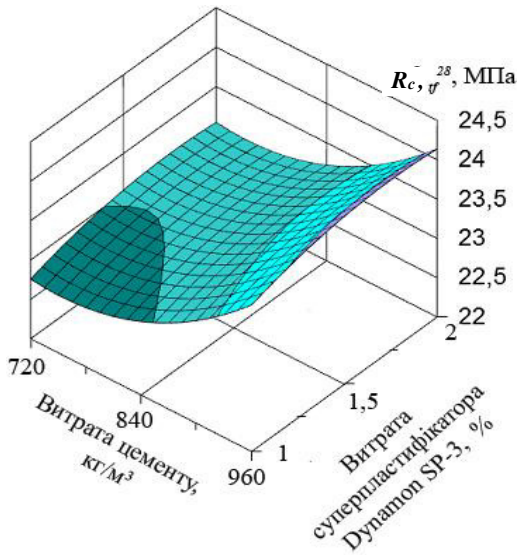
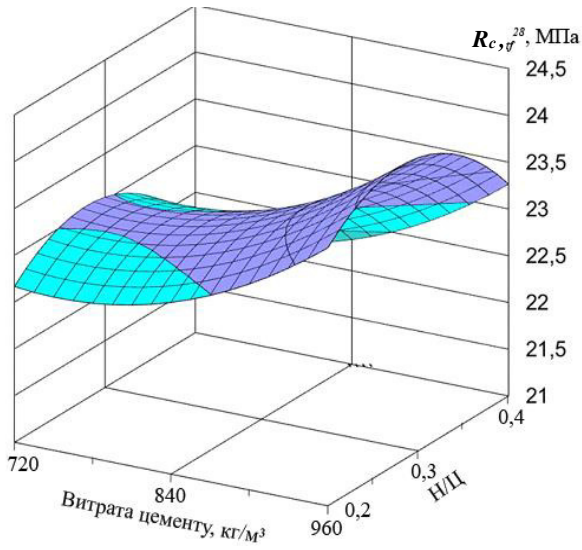


Рис. 8.5. Вплив технологічних факторів на міцність при згині РПБ у віці 28 діб РПБ із застосуванням золи виносу ТЕС

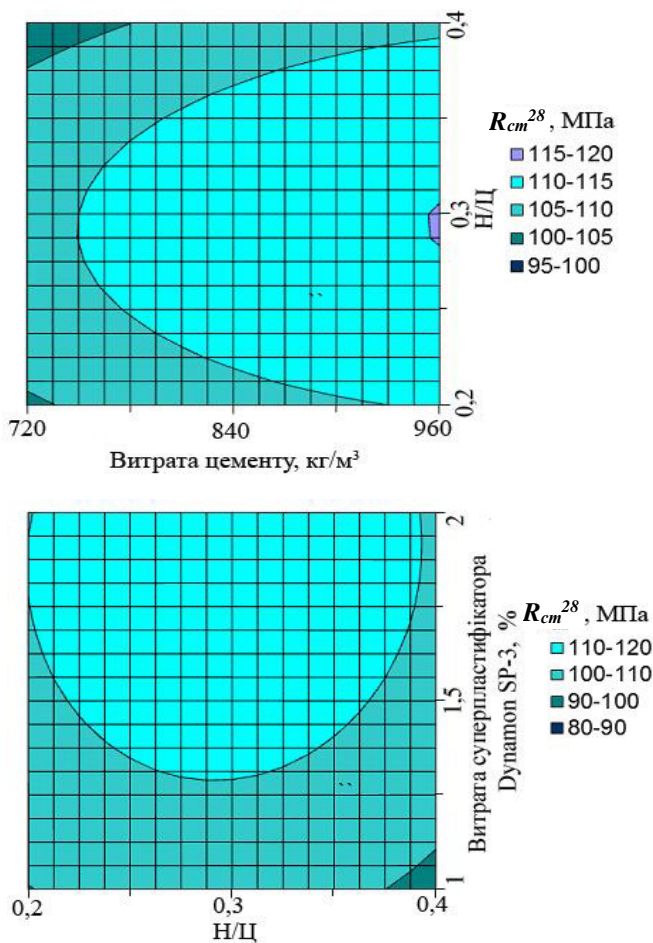


Рис. 8.6. Вплив технологічних факторів на міцність при стиску РПБ у віці 28 діб РПБ із застосуванням золи виносу ТЕС

Характер впливу варійованих факторів на міцнісні характеристики РПБ, як випливає з аналізу комплексу отриманих експериментально-статистичних моделей та побудованих на їх основі графічних залежностей, суттєво не змінюється при збільшенні тривалості твердіння бетону. До збільшення міцності бетону як на стиск так і на розтяг при згині призводить

збільшення витрати цементу та добавки суперпластифікатора Dунатон SP-3, що пов'язано із різким зниженням водоцементного відношення і відповідним збільшенням щільності зразків. Також до деякого зростання міцності призводить збільшення кількості активної мінеральної добавки в діапазоні від 20 до 30% від маси в'язучого. Подальше збільшення її кількості призводить до різкого зниження міцності, яке викликане зменшенням кількості активної клінкерної складової у загальній масі в'язучого. Вплив даного фактору на міцнісні характеристики РПБ носить екстремальний характер.

Заміна доменного гранульованого шлаку золою виносу ТЕС при однаковій кількості добавки призводить в середньому до незначного збільшення міцності зразків на 2...5%. При цьому максимальна міцність при стиску 115,2 МПа та при згині 24,1 МПа РПБ спостерігається при наступному співвідношенні варійованих факторів: витрата цементу на максимальному рівні – 960 кг/м³, співвідношення між кількістю золи виносу ТЕС та кількістю цементу на середньому рівні – 0,3; витрата суперпластифікатора Dунатон SP-3 на максимальному рівні – 2% від маси в'язучого.

На основі отриманих експериментально-статистичних моделей (табл. 8.2) побудовано номограми водопотреби та міцності реакційно-порошкових бетонів, виготовлених із застосуванням золи виносу ТЕС та доменного гранульованого шлаку (рис. 8.7, 8.8). Дані номограми в сукупності з комплексом отриманих моделей, можуть бути використані для проектування складів РПБ із заданою міцністю та рухомістю. При цьому методика розрахунку полягає в наступному:

1. Використовуючи номограму міцності наведену на рис. 8.7, залежно від виду використаної мінеральної добавки, почергово визначаємо витрату суперпластифікатора Dунатон SP-3, витрату цементу та вміст мінеральної добавки (наповнювача), які будуть забезпечувати задану міцність РПБ на стиск у віці 28 діб.

2. Використовуючи номограму водопотреби (рис.8.7, 8.8), при попередньо визначених витраті суперпластифікатора, цементу та мінеральної добавки, встановлюємо витрату води яка буде забезпечувати отримання бетонної суміші з рухомістю 25...30 см по віскозиметру Суттарда.

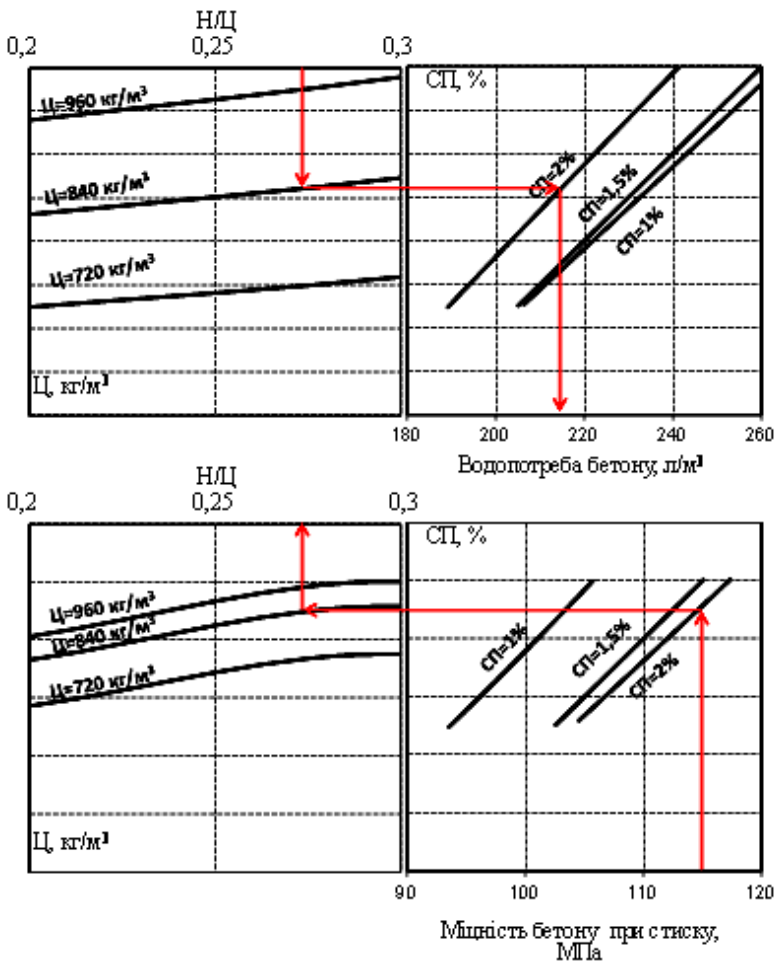


Рис. 8.7. Номограми водопотреби (а) та міцності (б) при стиску РПБ виготовленого із використанням золи виносв ТЕС

3. Витрату заповнювачів розрахуємо, знаючи об'єм цементного тіста ($V_{ц.м}$) в бетонній суміші.

Об'єм цементного тіста, л/м³:

$$V_{ц.м} = \frac{\Pi}{\rho_{ц}} + \frac{H}{\rho_{н}} + B. \quad (8.17)$$

Об'єм піску, л/м³:

$$V_n = 1000 - V_{u.m.} \quad (8.18)$$

Маса піску Π , кг/м³ :

$$\Pi = \rho_n V_n. \quad (8.19)$$

У наведених вище формулах $\rho_{ц}$, ρ_n , ρ_n – дійсна густина відповідно цементу ($\rho_{ц} \approx 3,1$ кг/л), наповнювача та піску.

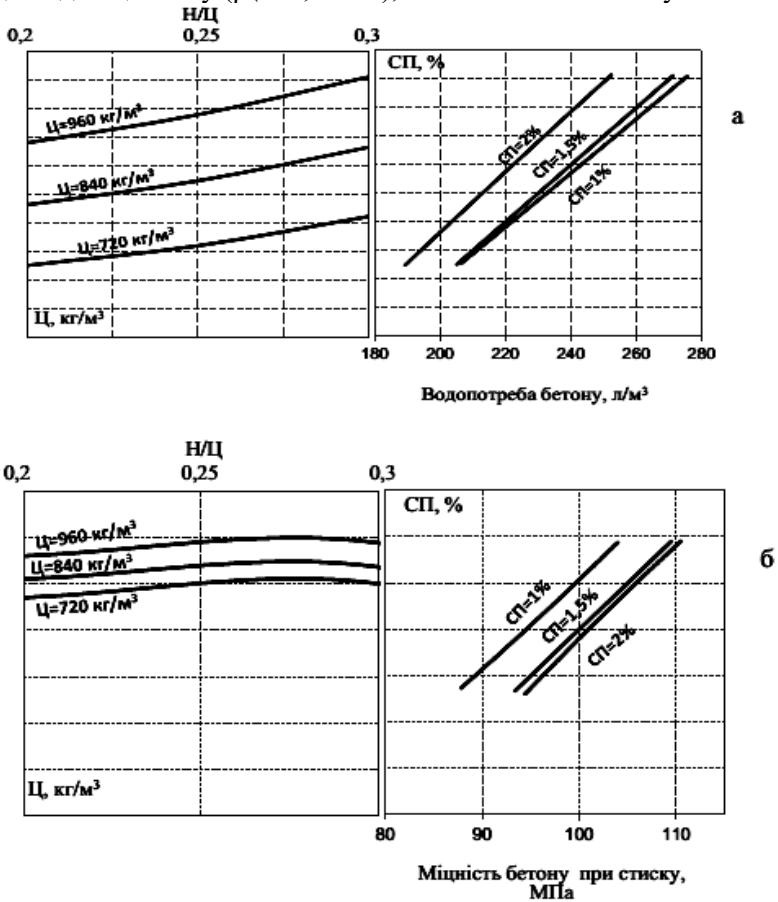


Рис. 8.8. Номограми водопотреби (а) та міцності (б) при стиску РГБ виготовленого із використанням доменного гранульованого шлаку

Приклад розрахунку.

Розрахувати склад РПБ, виготовленого із застосуванням в якості активного мінеральної добавки золи виносу ТЕС, з 28-добовою міцністю на стиск 115 МПа та рухомістю 25...30 см по віскозиметру Сутгарда. В якості пластифікуючої добавки використовується суперпластифікатор Dynapom SP-3. Дійсна густина цементу $\rho_c=3,1$ г/см³, золи виносу ТЕС $\rho_n=2,8$ г/см³, піску $\rho_n=2,65$ г/см³.

1. Використовуючи номограму міцності при стиску наведену на рис.8.7, б, встановлюємо, що для забезпечення заданої міцності при стиску 110 МПа мінімально можлива витрата цементу складатиме – 840 кг/м³, вміст мінеральної добавки – 27,5% від маси цементу, (231 кг/м³) витрата суперпластифікатора Dynapom SP-3 – 2% від маси в'язучого.

2. Використовуючи номограму водопотреби, наведену на рис.2.14а, встановлюємо, що при розрахунковому компонентному складі бетону мінімально можлива кількість води, при якій забезпечується задана рухомість бетонної 25...30 см по віскозиметру Сутгарда буде складати – 215 л/м³.

3. Витрату заповнювачів розраховуємо, знаючи об'єм цементного тіста ($V_{ц.т}$) в бетонній суміші.

Об'єм цементного тіста, л/м³:

$$V_{ц.т} = \frac{Ц}{\rho_c} + \frac{Н}{\rho_n} + B = \frac{840}{3,1} + \frac{231}{2,8} + 215 = 568,5 \text{ л/м}^3$$

Об'єм піску, л/м³:

$$V_n = 1000 - V_{ц.т} = 1000 - 568,5 = 431,5.$$

Маса піску Π , кг/м³ :

$$\Pi = \rho_n V_n = 2,65 * 431,5 = 1143 \text{ кг/м}^3$$

Отриманий за розрахунками бетон має наступний склад: цемент – 840 кг/м³, вода – 215 л/м³, пісок фракції 0,16...1,25 – 1143 кг/м³. Витрата суперпластифікатора Dynapom SP-3 складає 2% від маси в'язучого.

8.3. Вплив температурних режимів твердіння на міцність реакційно-порошкових бетонів

Дослідженнями [2] встановлено, що на властивості РПБ суттєвий вплив має застосування додаткового тиску при формуванні, зміна температурних умов твердіння, а також спільне використання тиску та температури.

Показано, що застосування тиску приводить до: зменшення об'єму втягнутого повітря, видалення надлишку води і компенсування хімічної усадки. Подібні явища були відмічені і у роботі [18], де досліджували міцність при стиску, коли зразки піддавалися заданому навантаженню. Як відомо суттєво збільшує міцність на стиск бетону його формування в сталевих трубах. Такий спосіб також ефективний і для РПБ. Встановлено, що твердіння РПБ в сталевих трубах значно підвищує його міцність на стиск, а також поздовжню деформацію. Аналогічний результат був отриманий у роботі [19] – міцність при стиску, а також ударна в'язкість бетону значно покращилися з використанням обойми зі сталеві труби.

Встановлено [18], що термічна обробка РПБ після формування є досить ефективною з позиції прискорення пуцоланової реакції, вона суттєво змінює мікроструктуру РПБ, а також позитивно впливає на процес видалення надлишкової води. Термічна обробка після тужавлення сприяє утворенню тобермориту (при температурах до 200° С), і ксоноліту (при температурі 250° С і вище). Присутність ксоноліту в РПБ при 250° С було підтверджено в роботах [2; 21; 22]. Помічено, що підвищення температури прискорює процес гідратації в ранньому віці і підвищує міцність матеріалу на стиск. Однак швидкий процес гідратації призводить до швидкого наростання аутогенної усадки бетону.

Була виконана серія досліджень з метою визначення впливу теплової обробки на процес твердіння і міцність РПБ з використанням золи-виносу та доменного шлаку. При виконанні всіх експериментальних досліджень склад РПБ не змінювався та був наступним: витрати цементу – 840 кг/м³, мінеральної добавки – 260 кг/м³, піску фракції 0,16...1,25 мм – 1200 кг/м³,

суперпластифікатора поліакрилатного типу Dynamon SP-3 – 2% від маси в'язучого. Витрати води визначалися із умови забезпеченості заданого розпливу 25...30 см за віскозиметром Суттарда. В якості мінеральних добавок на даному етапі досліджень було використано мелений кварцовий пісок (МКП), доменний гранульований шлак (ДГШ) та золу виносу ТЕС (ЗВ). Додатково до складу бетону вводились добавки метакаоліну в кількості 10% від маси цементу. Теплова обробка проводилась у лабораторній пропарювальній камері за наступним режимом: попереднє витримування – 2 год; підйом температури зі швидкістю 25°С/год; ізотермічна витримка – 8 год, охолодження. Після ТВО визначали міцність зразків при стиску через 2 год, у віці 7 та 28 діб. Результати визначення міцності наведені у табл. 8.3.

Таблиця 8.3

Вплив пропарювання на міцнісні характеристики РПБ

№	Вид мінеральної добавки, кг/м ³	В/Ц	Роз-плив, см	Міцність бетону у віці діб, МПа					
				$R_{c.tf}^{TBO}$	R_{cm}^{TBO}	$R_{c.tf}^7$	R_{cm}^7	$R_{c.tf}^{28}$	R_{cm}^{28}
Температура ізотермічної витримки 50°С									
1	Мелений кварцовий пісок (МКП)	0,29	30	13,89	45,1	19,44	86,8	19,62	111,0
2	Зола виносу ТЕС (ЗВ)	0,29	30	14,64	51,2	22,45	93,7	24,14	115,6
3	Доменний гранульований шлак (ДГШ)	0,29	30	14,63	47,3	21,52	89,1	22,42	112,4
4	Мелений кварцовий пісок (МКП) +метакаолін (МТК)	0,29	30	15,38	67,6	20,94	87,6	22,32	120,3
5	Зола виносу ТЕС (ЗВ) +метакаолін (МТК)	0,29	30	17,38	72,4	24,40	99,2	26,47	127,6

Продовження табл. 8.3

№	Вид мінеральної добавки, кг/м ³	В/Ц	Роз-плив, см	Міцність бетону у віці діб, МПа					
				$R_{c.tf}^{TBO}$	R_{cm}^{TBO}	$R_{c.tf}^7$	R_{cm}^7	$R_{c.tf}^{28}$	R_{cm}^{28}
6	Доменний гранульований шлак (ДГШ) +метакаолін (МТК)	0,29	30	16,71	71,4	22,37	94,4	23,74	126,8
Температура ізотермічної витримки 80°С									
1	Мелений кварцовий пісок (МКП)	0,29	30	14,46	67,1	22,21	88,3	22,53	114,7
2	Зола виносу ТЕС (ЗВ)	0,29	30	19,90	79,7	24,07	96,1	25,39	120,0
3	Доменний гранульований шлак (ДГШ)	0,29	30	19,90	78,3	23,30	93,8	24,83	116,5
4	Мелений кварцовий пісок (МКП) +метакаолін (МТК)	0,29	30	20,83	74,0	22,80	94,9	23,43	124,2
5	Зола виносу ТЕС (ЗВ) +метакаолін (МТК)	0,29	30	26,15	92,6	27,23	105,3	28,48	132,6
6	Доменний гранульований шлак (ДГШ) +метакаолін (МТК)	0,29	30	24,43	92,6	24,53	99,1	26,20	128,6

Поряд з пропарюванням у роботах багатьох дослідників для забезпечення максимальної гідратації і пуцоланової реакції

у РПБ застосовується твердіння РПБ у середовищі гарячої води [34]. Для визначення ефективності твердіння досліджуваних нами складів РПБ здійснювалось витримування зразків у воді при температурі 50 та 80° С.

Результати визначення міцності РПБ, що тверднули у гарячій воді наведені у табл. 8.4 та на рис. 8.9.

Пропарювання РПБ при температурі 50° С спричиняє підвищення міцності при стиску на 1 добу в середньому у 2,5...3р., на 28 добу – на 1,5...2%. Підвищення температури ізотермічного прогріву однозначно викликає підвищення міцності РПБ. Порівняно зі зразками, що тверділи у нормальних умовах, пропарювання при 80° С спричиняє підвищення міцності на 1 добу у 3,5...4 р., на 28 добу – на 4...5%. Як відомо [22], тепловолгісна обробка суттєво активізує пуцоланову активність різних мінеральних добавок. Отримані результати показують, що застосування пропарювання значно збільшує ефект підвищення міцності, що викликають добавки золи-виносу та доменного шлаку. Порівняно з цими добавками ефект меленого кварцового піску значно нижчий. У роботах [23,24] відмічається, що позитивний вплив термічної обробки на ефективність меленого кварцу як мінеральної добавки, викликає утворення гідросилікатів кальцію. При температурах 50...80° С теплова обробка сприяє прискоренню процесів взаємодії гідроксиду кальцію з золою та шлаком, що мають переважно скловидну структуру. Позитивний вплив пропарювання відображається також і на міцності при згині (табл. 8.3).

Максимальні значення міцності РПБ при випробуванні зразків отримані (табл. 8.4, рис.8.9) при твердінні у воді з температурою 80° С. РПБ, що містив комплексну мінеральну добавку – метакаолін 10% та золу-виносу (10%) на 28 добу твердіння досягнув міцності при стиску 145 МПа, при згині – 30,8 МПа, що на 15...17% вище ніж міцність бетону такого ж складу, що твердів при нормальних умовах.

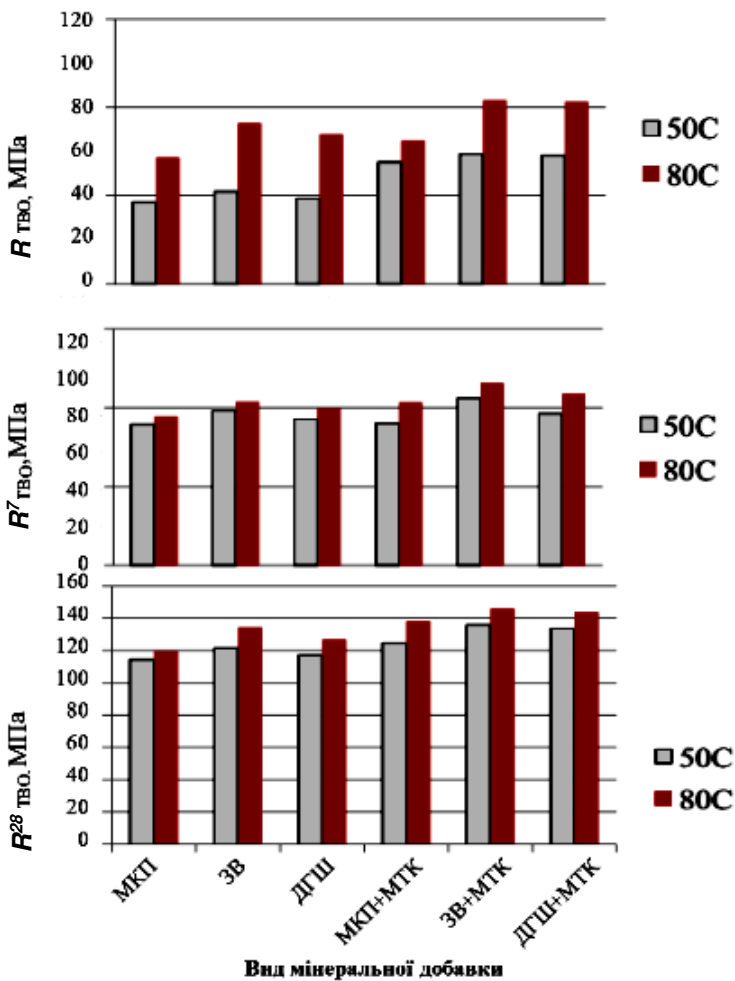


Рис. 8.9. Вплив температури витримування у воді та виду мінеральних добавок на міцність РПБ при стиску через 2 год ($f_{\text{ТВО}}$), 7 діб ($f^7_{\text{ТВО}}$) та 28 діб ($f^{28}_{\text{ТВО}}$)

Таблиця 8.4

Вплив тепловологісної обробки в гарячій воді на міцнісні характеристики РПБ

№	Вид мінеральної добавки, кг/м ³	В/Ц	Розп-лив, см	Міцність бетону у віці діб					
				$R_{c,tf}^{TBO}$, МПа	R_{cm}^{TBO} , МПа	$R_{c,tf}^7$, МПа	R_{cm}^7 , МПа	$R_{c,tf}^{28}$, МПа	R_{cm}^{28} , МПа
Температура ізотермічної витримки 50°C									
1	Мелений кварцовий пісок(МКП)	0,29	30	14,36	46,2	20,17	89,4	20,21	114,3
2	Зола виносу ТЕС (ЗВ)	0,29	30	15,44	52,2	23,48	98,4	25,17	121,7
3	Доменний гранульований шлак (ДГШ)	0,29	30	15,22	48,3	22,20	92,6	23,11	117,2
4	Мелений кварцовий пісок(МКП) + метаксаолін(МТК)	0,29	30	16,06	68,9	21,73	90,2	22,88	124,4
5	Зола виносу ТЕС+ метаксаолін (МТК)	0,29	30	18,42	73,6	25,85	106,2	27,66	135,8
6	Доменний гранульований шлак (ДГШ) +метаксаолін (МТК)	0,29	30	17,56	72,7	23,46	96,3	24,66	133,6
Температура ізотермічної витримки 80°C									
1	Мелений кварцовий пісок(МКП)	0,29	30	15,14	71,7	24,56	94,4	25,53	119,6
2	Зола виносу ТЕС (ЗВ)	0,29	30	21,64	91,0	26,92	103,9	27,21	134,4
3	Доменний гранульований шлак (ДГШ)	0,29	30	21,15	84,6	26,43	99,7	27,08	126,9
4	Мелений кварцовий пісок(МКП) + метаксаолін (МТК)	0,29	30	22,56	81,2	23,45	103,6	24,61	138,3
5	Зола виносу ТЕС+ метаксаолін (МТК)	0,29	30	28,91	103,9	29,09	115,7	30,82	145,9
6	Доменний гранульований шлак (ДГШ) +метаксаолін (МТК)	0,29	30	26,27	103,0	26,75	108,8	28,17	143,9

ЛІТЕРАТУРА

1. Kwan, A.H.K. (2003), "Development of High Performance Concrete for Hong Kong", Materials Science and Technology in Engineering Conference - Now, New and Next, website available at http://www.hkpc.org/hkiemat/mastec03_notes/03.pdf.
2. Richard, P. and Cheyrezy, M. (1995), "Composition of reactive powder concretes", Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 7, pp. 1501-1511.
3. Cyr, M.F. and Shah, S.P. (2002), "Advances in concrete technology", Advances in Building Technology, Vol. 1, pp. 17-27.
4. Aarsleff, L., Bredal-Joregensen, J. and Poulsen, E. (1985), "On the properties of ultra high strength concrete with particular reference to heat of hydration", Very High Strength Cement-Based Materials, Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol. 42, pp. 19-29.
5. Baache, H. H. (1981), "Superplasticizers in Concrete", Proceedings of the 2nd International Symposium in Denmark.
6. Shannag, M.J. (2000), "High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume", Cement & Concrete Composites, Vol. 22, pp. 399-406.
7. Dowd, W. (1999), "Reactive Powder Concrete – Ultra-High Performance Cement Based composite", NOVA award nomination, Construction Innovation Forum, website available at http://www.cif.org/nominations/nom_319.html.
8. Rebentrost, M. and Cavill, B. (2006), "Reactive Powder Concrete Bridge", AustRoads Conference, pp. 1-11.
9. Lee, N.P. and Chisholm, D.H. (2005), "Study Report Reactive Powder Concrete", BRANZ, Vol. 146, pp. 1-29.
10. Dauriac, C. (1997), "Special concrete may give steel stiff competition", The Seattle Daily Journal of Commerce, website available at <http://www.djc.com/special/concrete97/10024304.html>.
11. Blais, P.Y. and Couture, M. (1999), "Precast, Prestressed Pedestrian Bridge — World's First Reactive Powder Concrete Structure", PCI Journal, pp. 60–71.

12. Yazici, H., Yardimci, M.Y., Aydin, S. and Karabulut, A.S. (2009), "Mechanical properties of reactive powder concrete containing mineral admixtures under different curing regimes", *Construction and Building Materials*, Vol. 23, pp. 1223-1231.
13. Jungwirth, J. (2005), "Structural Behaviour of Tension Members Constructed of Ultra-high Performance Fibre Reinforced Concrete", PhD Thesis, Structural Concrete Laboratory, Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland.
14. Ji, W.Y., An, M.Z., Yan, G.P. and Wang, J.M. (2004), "Study on Reactive Powder Concrete used in the Sidewalk System of the Qinghai-Tibet Railway Bridge", *Proceedings of the International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology*, Beijing.
15. Colleparadi, M., Colleparadi, S., Troli, R. and Coppola, L. (2003), "Innovative Concretes (SCC, HPC and RPC) in the Field of Architectural, Civil and Environmental Engineering", *Proceedings of the Sixth CANMET / ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology Proceedings*.
16. Washer, G., Fuchs, P., Graybeal, B.A. and Hartmann, J.L. (2004), "Ultrasonic Testing of Reactive Powder Concrete. IEEE Transactions on ultrasonic, ferroelectrics and frequency control, Vol. 51, No. 2, pp. 193-201.
17. Yazici, H., Yardimci, M.Y., Aydin, S. and Karabulut, A.S. (2009), "Mechanical properties of reactive powder concrete containing mineral admixtures under different curing regimes", *Construction and Building Materials*, Vol. 23, pp. 1223-1231.
18. Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення міцності за контрольними зразками: ДСТУ Б В.2.7-214:2009 [Чинний від 2009-22-12]. – Київ: Мінрегіонбуд України.
19. Morin, V., Choen-Tenoudji, F., Feylessoufi, A. and Richard, P. (2002), "Evolution of the capillary network in a reactive powder concrete during hydration process", *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, No. 12, pp. 1907-1914.
20. Mehta, P.K. and Monteiro, P.J.M. (1993), "Concrete structure, properties and materials", (Second edition), Prentice Hall, New Jersey.

21. Cheyrezy, M., Maret, V. and Frouin, L. (1995), "Microstructural analysis of RPC (Reactive Powder Concrete)", *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No. 7, pp. 1491-1500.
22. Дворкин Л. И. Эффект активных наполнителей в пластифицированных цементных бетонах // *Изв. Вузов. Строво и архитектура*. – 1988. - №9. – С. 53 – 57.
23. Дворкин Л.И. Бетонovedение. Т.1. Цементный бетон. – М.: Инфра-Инженерия, 2021. – 692 с.
24. Дворкин Л.И., Бабич С.М., Житковский В.В., Бордюженко О.М., Філіпчук С.В., Кочкаръов Д.В., Ковалик І.В., Ковальчук Т.В., Скрипник М.М. Високоміцні швидкотверднучі бетони та фібробетони. Рівне: НУВГП, 2017.– 331 с.

9. МОДИФІКОВАНІ ЗОЛОВМІСНІ СУХІ БУДІВЕЛЬНІ СУМІШІ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

9.1. Загальні відомості. Вихідні матеріали.

Сучасне будівництво характеризується все більш широким застосуванням сухих будівельних сумішей – ретельно віддозованих і перемішаних в заводських умовах розчинових і бетонних сумішей, що заміщуються водою на будівельному майданчику [1...4].

При проведенні будівельних робіт ефективність сухих сумішей виявляється в підвищенні рівня механізації, суттєвому скороченні термінів будівництва, зниженні трудомісткості і виробничих витрат, забезпеченні високої якості.

Сухі будівельні суміші класифікують по:

- основному призначенню (виду робіт);
- виду в'язучого в суміші;
- ступені модифікації суміші добавками;
- найбільш характерній властивості в затверділому стані;
- умовам застосування.

За призначенням розрізняють мурувальні, облицювальні, шовні, шпаклювальні, штукатурні, клейові, герметизуючі суміші і ін.; за видом основного в'язучого – гіпсові, ангідритові, вапняні, магнезійні, цементні, цементно-вапняні, полімерні і ін.; за ступенем модифікації – економічні, стандартні, високоякісні; по характерній властивості в затверділому стані – адгезійні, атмосферостійкі, швидкотвердіючі, водонепроникні, морозостійкі, високоміцні, саморозтікаючі, еластичні і ін.; за умовам застосування – ручного і машинного нанесення, для пористих матеріалів і т.д. Одна і та ж суміш часто може бути використана при виконанні різних видів робіт.

Для економії портландцементу, регулювання та покращення властивостей розчинів в сухі суміші вводять дисперсні мінеральні наповнювачі, серед яких до найбільш поширених можна віднести кам'яновугільну золу-виносу. Активізація золи виносу як мінерального наповнювача, як показано в попередніх розділах монографії, досягається її

домелом, введенням поверхневоактивних і високодисперсних кремнеземистих добавок.

В монографії наведені експериментальні результати досліджень основних властивостей модифікованих розчинових сумішей на основі активованого зольного наповнювача.

В дослідженнях використано портландцемент ЦЕМ-1 заводу "Волинь-цемент" М500. Мінералогічний склад клінкеру: C_3S – 21,27 %; C_3A – 6,87%; C_4AF – 12,19%.

До складу сухих сумішей вводили золу Бурштинської ТЕС яка відноситься до золи II-го виду категорії Б з втратами при прожарюванні до 5%.

Як хімічні модифікатори сумішей застосовували нафталінформальдегідний суперпластифікатор (СП) СП-3, повітровтягувальну добавку (ПД) Mix-DH, водоутримуючу добавку ефір целюлози (ЕЦ) – Tylose. Для покращення властивостей розчинів використовували також редиспергований полімерний порошок (РПП) Mowilith Pulver.

9.2. Технологічні властивості цементно-зольних модифікованих розчинових сумішей

Водопотреба та водоутримуюча здатність. Технологічна ефективність розчинових сумішей значною мірою визначається їхньою водопотребою та стійкістю до розшарування, яка характеризується водоутримуючою здатністю. Важливе значення мають також "життєздатність" сумішей, тобто зберігання їхньої консистенції в часі, спроможність до повітровтягування в процесі перемішування і повітроутримання в процесі транспортування та ущільнення.

Для вивчення впливу вмісту і складу поліфункціональних модифікаторів (ПФМ), що представляють собою комплексні хімічні добавки на основні властивості модифікованих цементно-зольних сумішей були виконані алгоритмізовані експерименти відповідно до трьохрівневого трьохфакторного плану B_3 [5]. Як ПФМ застосовували композиції суперпластифікатора С-3 з повітровтягувальною (ПФМ)₁ та водоутримуючою (ПФМ)₂ добавками. Умови планування

експериментів по визначенню основних властивостей модифікованих цементно-зольних паст наведені в табл. 9.1. Статистична обробка експериментальних даних дозволила отримати відповідні рівняння регресії у кодованих змінних, що наведені у табл. 9.2.

Таблиця 9.1

Умови планування експерименту при дослідження нормальної густоти і ефективної в'язкості цементно-зольних паст із добавками ПФМ

Технологічні фактори		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
Натуральний вид	Кодований вид	-1	0	+1	
Пасти з добавкою ПФМ ₁ (СП-3 + ПД)					
Вміст повітровтравувальної добавки, % маси цементу	X ₁₍₁₎	0	0,02	0,04	0,02
Вміст суперпластифікатора СП-3, % маси цементу	X ₂	0	0,35	0,7	0,35
Золо-цементне відношення	X ₃	0	0,35	0,7	0,35
Пасти з добавкою ПФМ ₂ (СП-3 + ЕЦ)					
Золо-цементне відношення	X ₃	0	0,35	0,7	0,35
Вміст водоутримуючої добавки (ЕЦ), % маси цементу	X ₁₍₂₎	0,1	0,25	0,4	0,15
Вміст суперпластифікатора СП-3, % маси цементу	X ₂	0	0,35	0,7	0,35

Цементно-зольні розчинові суміші готували при постійній пластичності на струшуючому столику і визначали водопотребу сумішей, яка необхідна для досягнення розпливу конуса 170...180 мм. За стандартною методикою визначали об'ємний

коефіцієнт водовідділення (K_v , %) розчинових сумішей, який фактично дорівнює об'єму води, що відділилась:

$$K_v = \frac{a - v}{a} \cdot 100\%, \quad (9.1)$$

де a – початковий об'єм цементної суспензії, см^3 ; v – об'єм цементної суспензії, яка осіла, см^3 .

Водоутримуюча здатність суспензії:

$$B_{\text{ymp}}^c = 100 - K_v. \quad (9.2)$$

Таблиця 9.2

Експериментально-статистичні моделі властивостей
модифікованих цементно-зольних паст

Властивість	Рівняння регресії
Поліфункціональний модифікатор ПФМ ₁	
Водопотреба, л/м^3	$B = 265,7 - 3,10X_{1(I)} - 27,3X_2 - 1,20X_3 +$ $+ 0,74X_{1(I)}^2 - 5,26X_2^2 + 2,24X_3^2 + 0,88X_{1(I)}X_2 +$ $+ 2,13X_{1(I)}X_3 + 1,88X_2X_3 \quad (9.3)$
Водовідділення, %	$B_{\text{вд}} = 3,39 - 0,47X_{1(I)} + 0,11X_2 - 0,43X_3 +$ $+ 0,254X_{1(I)}^2 - 0,246X_2^2 + 0,45X_3^2 + 0,113X_2X_3 \quad (9.4)$
Поліфункціональний модифікатор ПФМ ₂	
Водопотреба, л/м^3	$B = 271,7 + 3,8X_{1(II)} - 25,6X_2 + 1,80X_3 +$ $+ 4,01X_{1(II)}^2 - 2,99X_2^2 - 1,99X_3^2 - 0,50X_{1(II)}X_2 +$ $+ 3,50X_{1(II)}X_3 + 2,50X_2X_3 \quad (9.5)$
Водовідділення, %	$B_{\text{вд}} = 0,70 - 1,79X_{1(II)} + 0,04X_2 - 0,26X_3 +$ $+ 1,703X_{1(II)}^2 - 0,147X_2^2 + 0,053X_3^2 +$ $+ 0,163X_{1(II)}X_3 + 0,138X_2X_3 \quad (9.6)$

Як і слід було очікувати з аналізу отриманих моделей найбільш суттєве зниження водопотреби має місце при переважанні у складі суперпластифікатора СП-3 (рис. 9.1, 9.2). При цьому найбільш суттєво вплив СП-3 позначається при його дозуванні 0,7% від маси цементу (зменшення водопотреби до 20...22%).

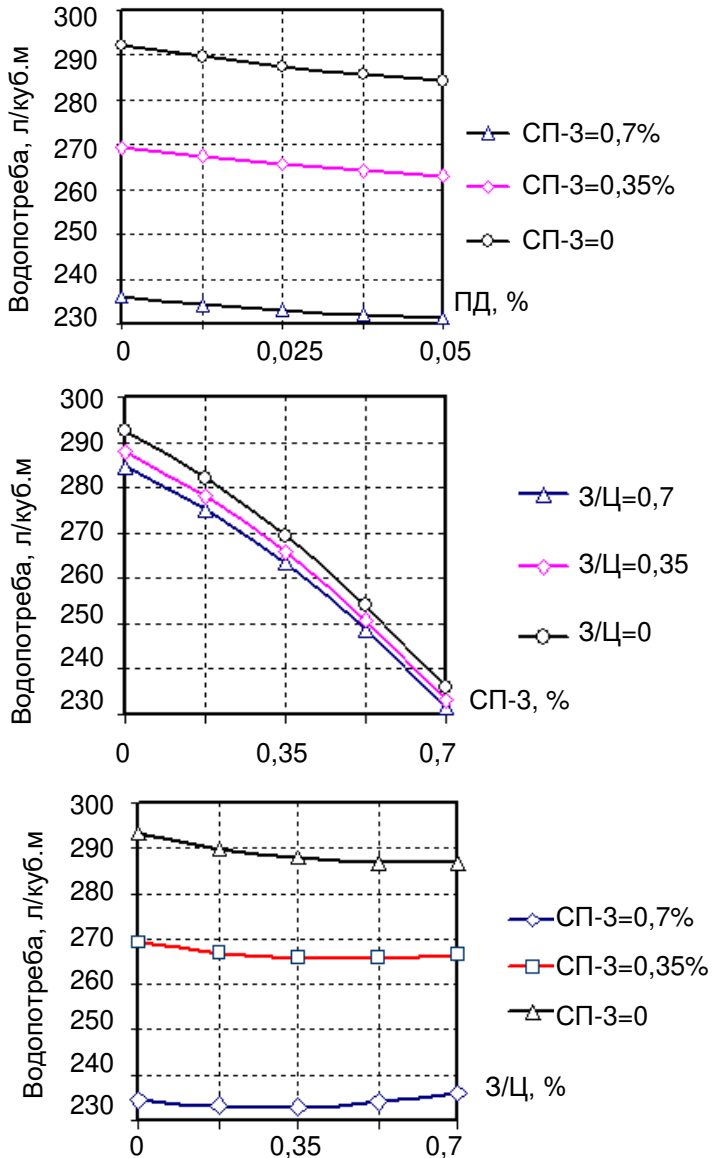


Рис. 9.1. Залежність водопотреби цементно-золинних сумішей від вмісту компонентів модифікатора ПФМ₁ та золю-цементного відношення

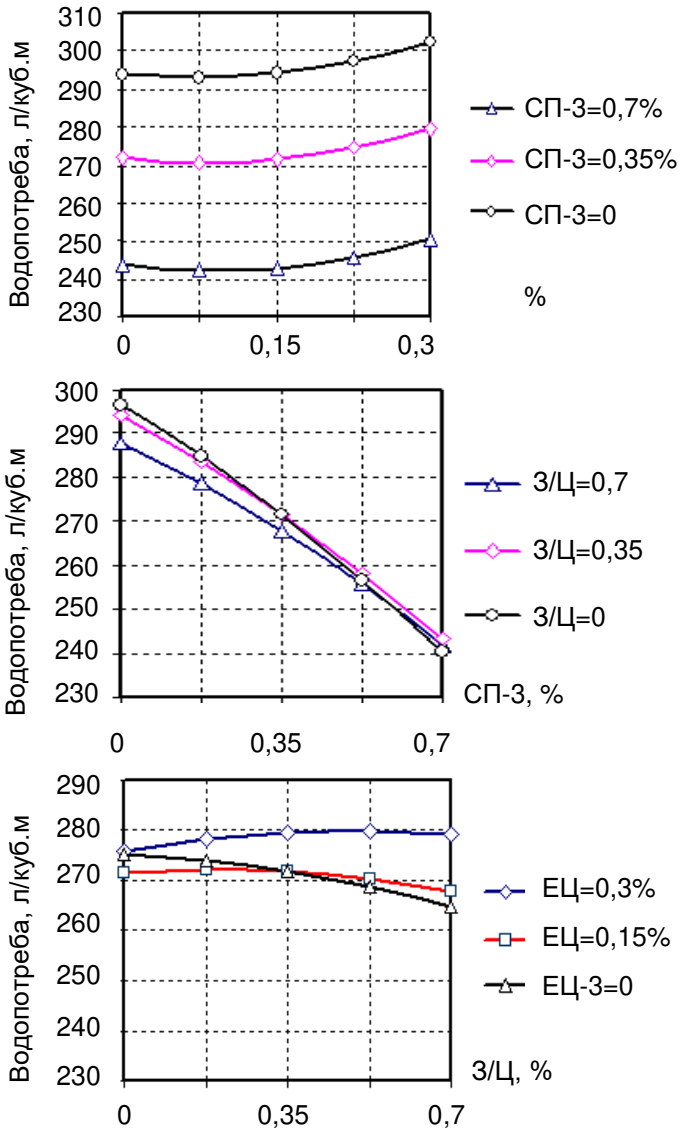


Рис. 9.2. Залежність водопотреби цементно-зольних сумішей від вмісту компонентів модифікатора ПФМ₂ та зола-цементного відношення

Повітровтягувальна добавка, будучи слабшим пластифікатором ніж СП-3, у композиції з останнім проявляє значний пластифікуючий ефект. Синергетичний пластифікуючий ефект суперпластифікатора СП-3 та повітровтягувальної ПАР проявляється ефектом взаємодії X_1 та X_2 в моделі водопотреби, що можна пояснити різним механізмом їх розріджуючої дії.

У механізмі дії суперпластифікатора СП-3, як відомо [6], переважає ефект електростатичного відштовхування частинок цементу, обумовлений тим, що адсорбційні шари з молекул СП збільшують величину дзета-потенціалу на поверхні зерен цементу. Пластифікуюча дія повітровтягувальних ПАР зумовлена, в основному, ефектом змащення повітряної емульсії, яка суттєво збільшує здатність системи деформуватись при прикладанні до неї зовнішніх зусиль. Об'єднання у ПФМ вказаних механізмів пластифікуючої дії його складових дозволяє забезпечити відповідний розріджуючий ефект.

Добавка ЕЦ будучи загущувачем цементних і цементно-зольних паст приводить до певного збільшення їх водопотреби. При введенні ПФМ, який містить поряд з ЕЦ суперпластифікатор СП-3 водопотреба сумішей зменшується, однак “загущуючий” ефект ЕЦ відчувається у всьому дослідженому діапазоні зміни вмісту СП-3.

Значне зниження рухомості розчинової суміші при використанні ефіру целюлози та суперпластифікатора нафталін-формальдегідного типу СП-3 обумовлене виникненням водневих зв'язків між макромолекулами ефіру целюлози та молекулами СП-3 (рис. 9.3), оскільки молекули нафталіну і целюлози характеризуються наявністю атомів водню, зв'язаних з атомами вуглецю, що утворюють кільця їх молекул [3]. Зокрема, саме водневі зв'язки обумовлюють колоїдні властивості ефіру целюлози та пластифікуючі властивості СП НФ типу.

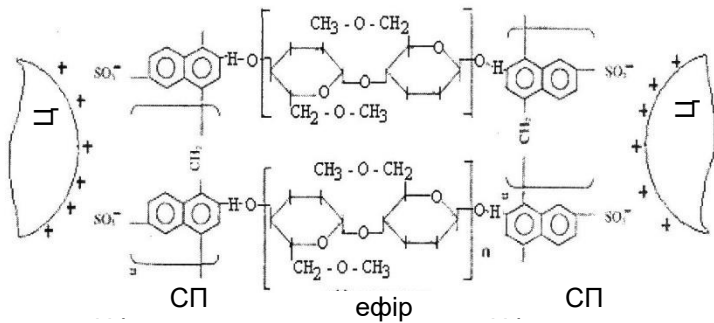


Рис. 9.3. Взаємодія частинок цементу, суперпластифікатора нафталінформальдегідного типу (СП НФ) та ефіру целюлози

Вплив золоцементного відношення на водопотребу розчинових сумішей, так як і на їх в'язкість, має екстремальний характер, який зберігається як при введенні одних добавок, так і подвійних комбінацій. При оптимальному золоцементному відношенні для досягнення мінімально можливої водопотреби сумішей необхідний менший вміст суперпластифікатора.

На водопотребу сухих сумішей поряд з водопотребою цементно-зольного в'язучого повинні помітно позначатись вміст та водопотреба піску. Це відоме положення технології бетонів та розчинів підтверджується і для модифікованих цементно-зольних сумішей.

На рис. 9.4 наведені отримані експериментальні дані щодо водопотреби розчинових сумішей різних складів без та з добавками ПФМ із використанням вихідних матеріалів, характеристика яких приведена раніше. Витрату води доводили до розпливу конуса розчинової суміші 170...180 мм. При такому розпливі конуса на струшуючому столику, як показали попередні досліди, рухомість суміші по зануренню конуса СтройЦНИИЛа складає 8...10 см. З рис. 9.4 очевидно, що по мірі зростання масового співвідношення піску і цементу (n), нормальної густоти цементу і водопотреби піску росте водопотреба сумішей, що узгоджується з відомими уявленнями [7].

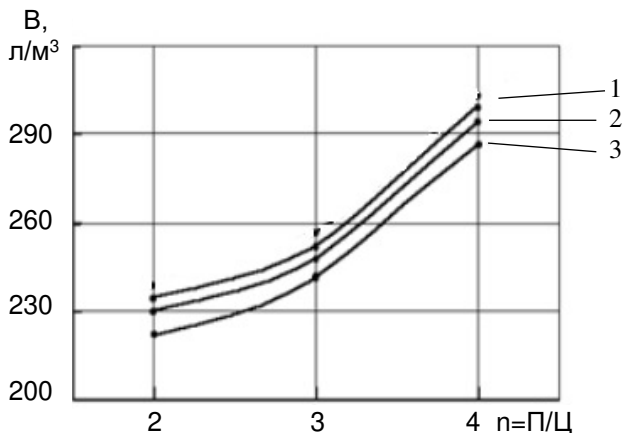


Рис. 9.4. Вплив піщано-цементного відношення (n) розчинової суміші на її водопотребу ($З/Ц=0,4$): 1 – ПФМ₂ (СП-3 – 0,3% ЕЦ-10%); 2 – ПФМ₁ (СП-3 – 0,3% ПД-0,03%); 3 – ПФМ₁ (СП-3 – 0,7% ПД-0,03%)

З отриманих даних можна також зробити висновок, що пластифікуюча дія суперпластифікатора СП-3 більш сильно позначається у “жирних” сумішах з більшою кількістю цементно-зольного в’язучого, а повітровтягувальної добавки – навпаки – у більш “пісних сумішах”. Якщо дія суперпластифікатора позначається переважно через адсорбційний ефект на зернах цементу та золи, то повітровтягувальна добавка забезпечує більший вміст пухирців втягнутого повітря і відповідне зниження в’язкості суміші при більшому вмісті піску. Певною мірою нівелює вплив долі піску на водопотребу також введення КН.

Водовідділення розчинових сумішей – результат седиментаційного ущільнення та осадження твердих частинок. Воно обумовлене водоутримуючою здатністю в’язучого та окремих його компонентів, а також залежить від водоутримуючої здатності заповнювачів та їх вмісту у суміші.

На основі модифікованих цементно-зольних паст виготовляли розчинові суміші складу 1:2, 1:3 та 1:4 при $З/Ц=0,4$ і розпливі конуса 170...180 мм. Водовідділення розчинових сумішей визначали після їх відстоювання у циліндрі.

Оцінка отриманих даних показує, що як і слід було очікувати, із введенням піску та збільшенням його вмісту у суміші і дисперсності (а відповідно і водопотреби)

водоутримуюча здатність розчинів збільшується (рис. 9.5...9.7).

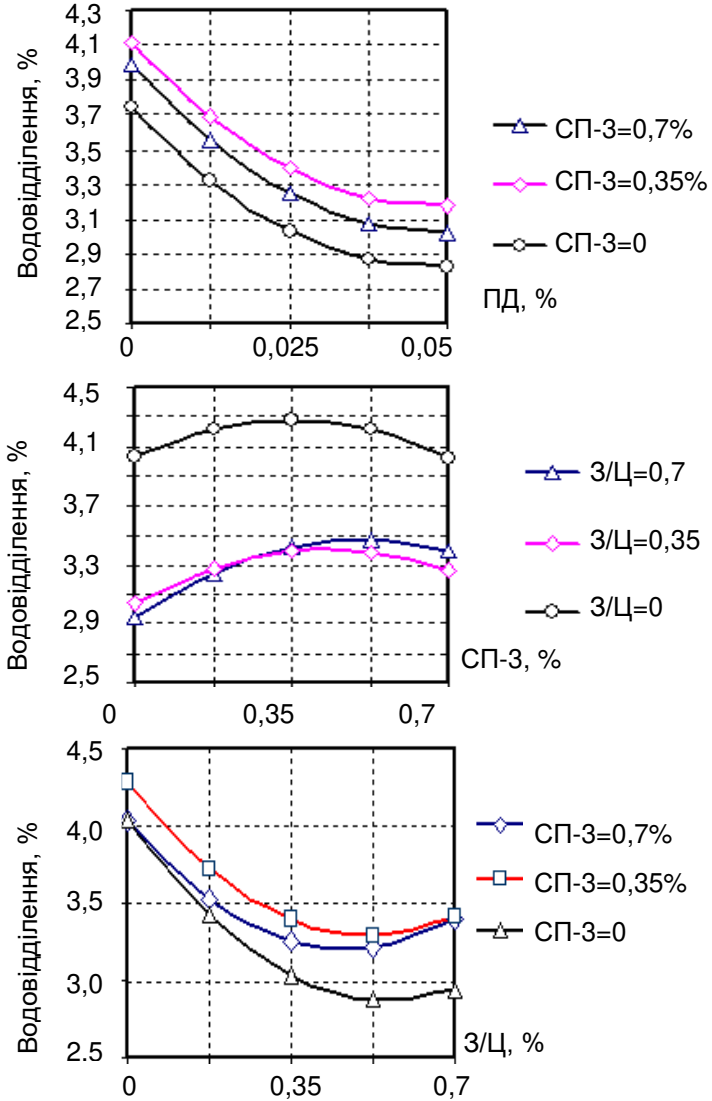


Рис. 9.5. Залежність водовідділення цементно-зольних сумішей від вмісту компонентів модифікатора ПФМ₁ та золю-цементного відношення

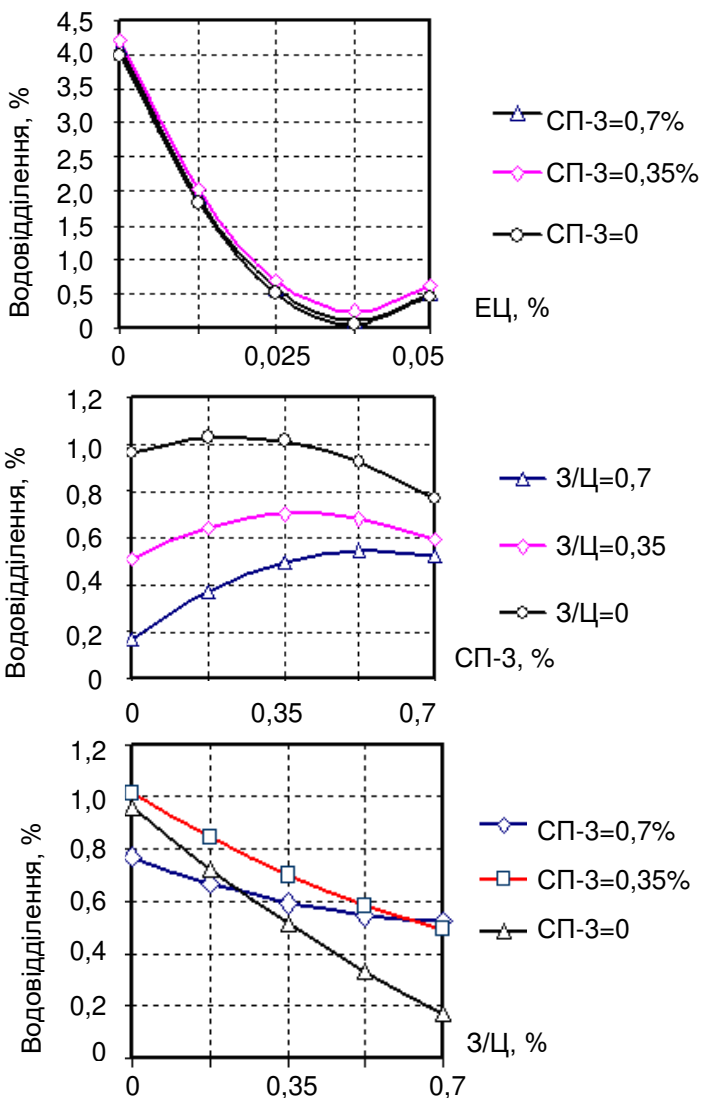


Рис. 9.6. Залежність водовідділення цементно-зольних сумішей від вмісту компонентів модифікатора ПФМ₂ та зола-цементного відношення

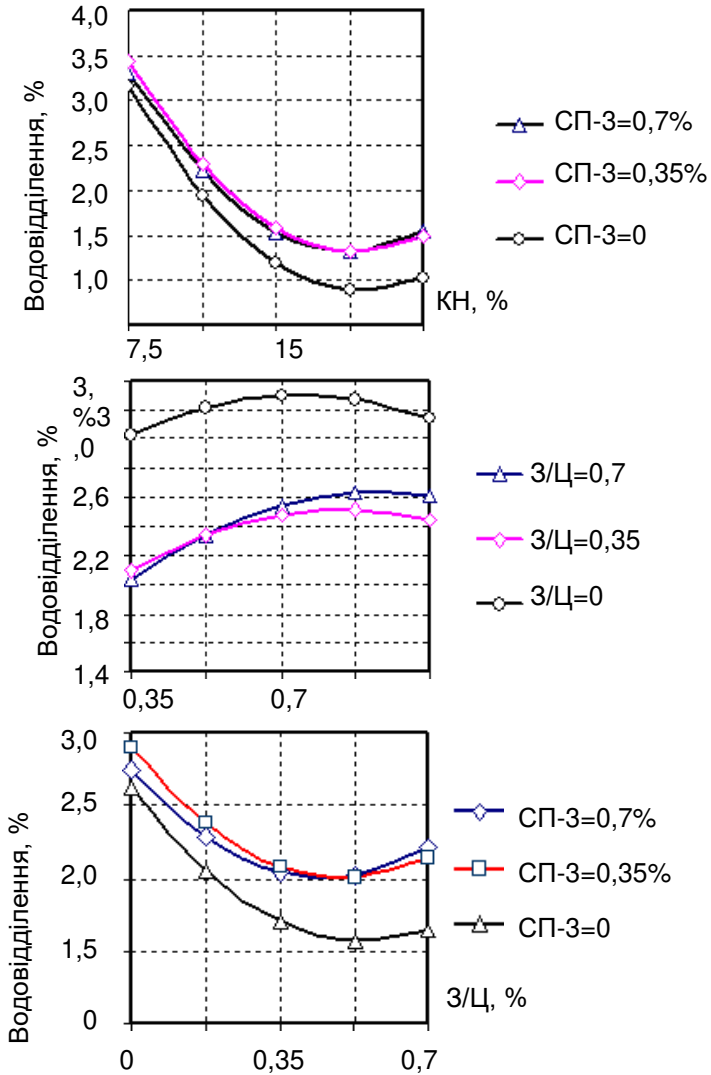


Рис. 9.7. Залежність водовідділення цементно-зольних сумішей від вмісту компонентів модифікатора ПФМ₃ та золю-цементного відношення

На водоутримуючій здатності розчинових сумішей очевидно позначається об'єм втягнутого повітря і особливо здатність ефірів целюлози утворювати аквакомплекси, які міцно утримують воду. Енергія утримання води молекулами целюлози знаходиться у межах 1250...2500 кДж/кг [3]. Як показує аналіз, розрахункова залежність для приблизної оцінки кількості води, яка утримується модифікованими цементно-зольними сумішами може бути представлена у вигляді рівняння:

$$V_{ym} = (1,35...1,65)K_{н.г} (Ц + 3) + B_n П + КР_{мод}, \quad (9.7)$$

де P_{mod} – параметр, який для досліджених ПФМ оцінюється вмістом ПД та ЕЦ;

$K_{н.г}$ – нормальна густина цементу;

B_n – водопотреба піску;

$П$ – вміст піску.

Легкоукладальність. Для дослідження впливу всієї сукупності факторів складу розчинових сумішей, наповнених золою та добавками ПФМ, на їх легкоукладальність за зануренням конуса СтройЦНИИЛа виконані алгоритмізовані експерименти відповідно до типового трьохрівневого плану $Н_{a5}$. Умови планування експерименту наведені у табл. 9.3, а отримані статистичною обробкою моделі легкоукладальності розчинових сумішей – у табл. 9.4.

Аналіз отриманих моделей показує, що (рис. 9.8) найбільше на зміну рухомості модифікованих розчинів впливають вміст суперпластифікатора (X_2) та витрата води (X_4). Звертає на себе увагу досить значний ефект взаємодії факторів $X_{1(0)}$ та X_2 , який показує, що одночасна зміна цих факторів (вмісту окремих компонентів модифікатора ПФМ₁) підсилює їх інтегральну дію. Певна взаємодія є між факторами X_3 та X_5 (золоцементним та водоцементним відношенням).

У всіх сумішах забезпечували постійне співвідношення цементу та піску за масою (1 : 3).

Таблиця 9.3

Умови планування експерименту при дослідженні
легкоукладальності розчинових сумішей з добавками ПФМ

Технологічні фактори		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
Натуральний вид	Кодований вид	-1	0	+1	
Вміст повітрягудувальної добавки, % маси цементу	$X_{1(I)}$	0	0,025	0,05	0,025
Вміст водоутримуючої добавки (ЕЦ), % маси цементу	$X_{1(II)}$	0	0,15	0,3	0,15
Вміст суперпластифікатора СП-3, % маси цементу	X_2	0	0,35	0,7	0,35
З/Ц	X_3	0	0,35	0,7	0,35
Витрата води В, кг/м ³	X_4	240	270	300	30
В/Ц	X_5	0,6	0,8	1,0	0,2

Таблиця 9.4

Експериментально-статистичні моделі легкоукладальності
(занурення конуса) модифікованих цементно-зольних
розчинових сумішей

Модифікатор	Рівняння регресії
ПФМ ₁ (суперпластифікатор СП-3+ повітрягудувальна добавка)	$Z_{\kappa(1)} = 9,73 + 1,08X_{1(I)} + 2,2X_2 + 0,62X_3 +$ $+ 1,25X_4 - 1,14X_1^2 + 0,37X_2^2 + 0,62X_3^2 + (9.8)$ $+ 0,37X_4^2 + 0,37X_5^2 + 0,28X_{1(I)}X_2 +$ $+ 0,28X_2X_4 + 0,41X_3X_5 - 0,59X_4X_5$
ПФМ ₂ (суперпластифікатор СП-3+ водоутримуюча добавка Tylose)	$Z_{\kappa(2)} = 8,44 - 0,56X_{1(II)} + 2,47X_2 +$ $+ 0,97X_4 + 0,07X_{1(II)}^2 + 0,82X_2^2 -$ $- 0,18X_3^2 - 0,18X_4^2 + 0,07X_5^2 - (9.9)$ $- 0,25X_{1(II)}X_2 + 0,38X_2X_5 -$ $- 0,50X_3X_4 - 0,69X_4X_5$

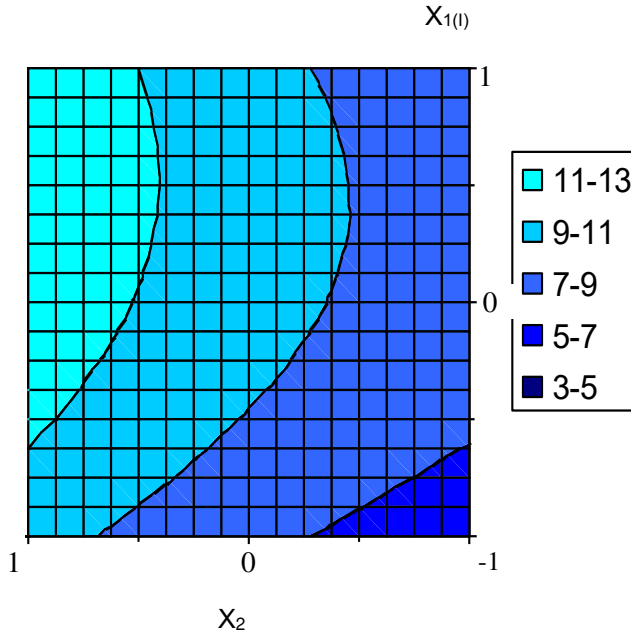


Рис. 9.8. Ізолінії занурення конуса СтройЦНИИЛ розчинових сумішей, модифікованих ПФМ₁ ($Z/C=0,35$ $V=270$ кг/м^3 $V/C=0,8$)

В отриманих поліноміальних моделях для занурення конуса у розчинову суміш виявився незначимим вплив фактора X_5 – водоцементного відношення в діапазоні $0,6...1,0$. З технології бетону відомо, що до певного критичного C/V зберігається правило постійності водопотреби, тобто із зміною C/V водопотреба залишається практично постійною. Очевидно, у даному випадку для розчинових сумішей також зберігається правило постійності водопотреби при різних дозуваннях компонентів ПФМ та золоцементних відношеннях. При цьому поряд з об'ємом наповненого тіста на рухомості помітно позначається золоцементне відношення та вміст карбонатного наповнювача.

Окремі досліди були проведені для вивчення зміни рухомості в часі золоцементних сумішей з добавками ПФМ.

Досліди проводили при температурі $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Суміші мали $V/C=0,6$, змінювали тип та витрату окремих компонентів ПФМ. Початкова рухомість за зануренням конуса СтройЦНИИЛ складала 11...13 см. Результати дослідів наведені у табл. 9.5. Вони показують, що літа консистенція суміші (глибина занурення конуса більша 10 см) у сумішах з добавкою СП-3 (0,3%) без золи зберігається 20 хв., з добавкою СП-3 (0,3%) + ПД (0,03%) – 60 хв., з добавкою СП-3 (0,3%) + ЕЦ (0,3%) – 100 хв. Введення золи-виносу при $Z/C < 0,4$ позитивно позначається на збереженні рухомості, при подальшому збільшенні золацементного відношення темп падіння рухомості дещо збільшується. Позитивний вплив золи на стабілізацію рухомості розчинових сумішей у присутності СП-3 можна пов'язати з їх підвищеною водоутримуючою здатністю. Про досить високу життєздатність розчинових сумішей з оптимальною добавкою золи та придатність їх до транспортування на великі відстані вказують і інші автори. Прискорення темпу падіння рухомості сумішей з підвищеним золацементним відношенням пояснюється прискоренням строків тужавлення цементу [8].

Таблиця 9.5

Зміна рухомості в часі розчинових сумішей з добавками ПФМ

№ складу	З/Ц	Рухомість сумішей за зануренням конуса, см, через, хв.				
		20	40	60	80	100
Добавка СП-3 (0,3%)						
1	0	10,8	7,3	5,2	2,4	-
2	0,35	11,4	8,5	6,1	3,7	-
3	0,7	9,5	6,5	3,7	1,5	-
Добавка ПФМ ₁ : СП-3 (0,3%) + ПД 0,03%						
4	0	12,2	10,5	9,9	6,8	3,2
5	0,35	11,6	10,6	10,2	7,5	4,5
6	0,7	11,2	10,0	8,6	5,8	3,4
Добавка ПФМ ₂ : СП-3 (0,3%) + ЕЦ 0,3%						
7	0	11,6	10,7	10,4	10,1	6,9
8	0,35	11,5	10,6	10,5	10,3	8,1
9	0,7	10,5	10,4	10,0	8,7	6,4

Стабілізуючий вплив на втрату рухомості чинить повітровтягувальна і, особливо, водоутримуюча добавка. Вони дозволяють суттєво подовжити живучість розчинових сумішей, які містять суперпластифікатор.

Кінетика втрати міцності модифікованими розчинами погоджується із зміною строків тузавлення та пластичною міцністю цементно-зольного тіста.

Криві падіння рухомості розчинових сумішей з добавками ПФМ можна розбити на етапи відносної стабільності та прогресуючого зниження рухомості. Як весь період зниження рухомості, так і період відносної стабільності (рис. 9.9) тісно корелюється з періодом формування структури на кривих пластичної міцності за інших рівних умов. На темп падіння рухомості у більшій мірі впливає добавка золи.

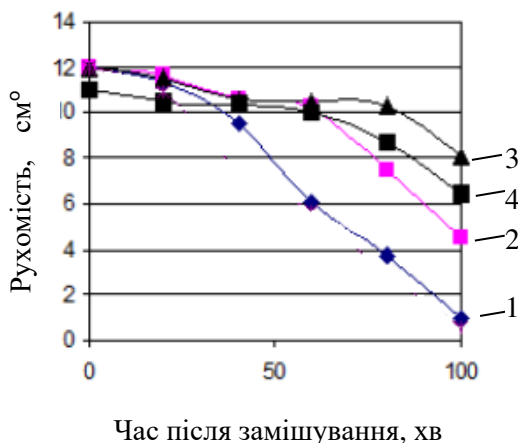


Рис. 9.9. Зміна рухомості розчинових сумішей у часі ($3/Ц=0,35$):
 1 – СП-3=0,3%; 2 – СП-3 (0,3%) + ПД 0,03%; 3 – СП-3 (0,3%) + ЕЦ 0,3%; 4 – СП-3 (0,3%) + ЕЦ 0,3% ($3/Ц=0,7$)

Кінетика зміни реологічних властивостей розчинових сумішей у часі суттєво залежить від температурного фактора. При температурах вищих 30°C період відносної стабільності рухомості сумішей з усіма дослідженими ПФМ (за винятком ПФМ₂) практично зникає, хоча початкова рухомість з добавками

ПФМ вища. При 40° С уже відмічене помітне зниження початкової рухомості розчинових сумішей – до 6-7 см для сумішей без добавок і до 7-8 см для сумішей з ПФМ. При 60° С початкова рухомість зменшується до 3-4 см, що робить використання розчинів практично неможливим.

Аналіз експериментальних даних показує, що рухомість розчинових сумішей у часі у загальному вигляді змінюється відповідно до рівняння:

$$S_{K\tau} = S_{K0}(1 - k\tau), \quad (9.10)$$

де S_{K0} – рухомість (занурення конуса) розчинової суміші, визначена безпосередньо після її перемішування ($\tau=0$); $S_{K\tau}$ – рухомість розчинової суміші через час τ , год, після замішування; k – коефіцієнт відносної зміни рухомості суміші, який залежить від температури навколишнього повітря та виду ПФМ.

На зміні рухомості в часі повинні позначатись, очевидно, всі фактори, які визначають швидкість гідратації цементу. Окрім В/Ц та температури, до таких факторів відносять активність та дисперсність цементу, від добавок, їх співвідношення.

Вплив дисперсних кремнеземистих компонентів. Для кількісної оцінки впливу дисперсних кремнеземистих компонентів ПФМ на рухомість розчинових сумішей виконані алгоритмізовані експерименти відповідно до плану На₆. В якості планованих факторів вибрані:

$$\begin{aligned} X_1 &= v_{MK} / (v_{MK} + v_3); \quad X_2 = (v_{MK} + v_3) / (v_{MK} + v_3 + v_4); \\ X_3 &= (v_{MK} + v_3 + v_4) / (v_{MK} + v_3 + v_4 + v_6); \\ X_4 &= (v_{MK} + v_3 + v_4 + v_6) / (v_{MK} + v_3 + v_4 + v_6 + v_n); \\ X_5 &= СП + РПП, \end{aligned} \quad (9.11)$$

де v_{MK} , v_3 , v_4 , v_6 , v_n – відповідно об'єми мікрокремнеземистої добавки (МК) чи добавки домеленої золи (ЗД – питома поверхня 435 м²/кг), золи-виносу (питома поверхня 290 м²/кг), цементу, води, піску, які витрачаються на виготовлення розчинової суміші, СП та РПП – вміст у суміші суперпластифікатора та

редиспергованого полімерного порошку, % маси цементу. Співвідношення СП : РПП = 1 : 2 за масою.

Вибір в якості планованих 4-х концентраційних факторів ($X_1...X_4$), представлених об'ємними співвідношеннями, дозволяє: по-перше, дослідити вплив на рухомість 5 параметрів складу – витрат високодисперсної добавки (МК чи ЗД), золи-виносу, цементу, води і піску (за умови $v_{МК}+v_3+v_{Ц}+v_В+v_{П}=1$), по-друге, застосувати поліструктурний метод технологічного аналізу, враховуючи, що кожний наступний фактор характеризує більш складний структурний рівень елементів розчинової суміші ніж попередній.

Перехід від об'ємних співвідношень до об'ємних і масових витрат окремих компонентів на 1 м³ розчинової суміші здійснюється за формулами:

$$v_{МК} = X_1 X_2 X_3 X_4; \quad МК (ЗД) = v_{МК} \rho_{МК} (\rho_{ЗД}); \quad (9.12)$$

$$v_3 = (1 - X_1) X_2 X_3 X_4; \quad З = v_3 \rho_3; \quad (9.13)$$

$$v_{Ц} = (1 - X_2) X_3 X_4; \quad Ц = v_{Ц} \rho_{Ц}; \quad (9.14)$$

$$v_В = (1 - X_3) X_4; \quad В = v_В \rho_В; \quad (9.15)$$

$$v_{зан} = 1 - X_4; \quad П = v_{зан} \rho_{зан}; \quad (9.16)$$

При розрахунках за формулами (9.12 - 9.16) приймали $\rho_{МК}=2100$, $\rho_3=2200$, $\rho_{Ц}=3100$, $\rho_В=1000$, $\rho_{П}=2650$ кг/м³.

В табл. 9.6 наведені умови планування експериментів при дослідженні впливу вказаних вище факторів на рухомість розчинових сумішей з добавками ПФМ.

В області варіювання факторів витрата МК та ЗД коливалась від 0 до 94 кг/м³, золи від 0 до 215, цементу від 139 до 338, води від 180 до 328 кг/м³.

Таблиця 9.6

Умови планування експериментів

Фактори	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
	-1	0	+1	
X ₁	0	0,25	0,5	0,25
X ₂	0,25	0,40	0,55	0,15
X ₃	0,40	0,50	0,60	0,10
X ₄	0,25	0,265	0,28	0,015
X ₅	0	1,5	3	1,5

Обробка отриманих експериментальних даних дозволила отримати математичні моделі рухомості розчинової суміші (по зануренню конуса):

- з добавкою МК у складі ПФМ:

$$P_1 = 8,51 - 2,42X_1 + 1,51X_2 - 2,19X_3 + 2,03X_4 + 3,51X_5 - 0,85X_1^2 + 0,61X_2^2 - 1,25X_3^2 - 0,68X_4^2 - 0,62X_5^2 - 1,43X_1X_2 - 1,74X_1X_5 + 0,83X_2X_5 - 0,38X_3X_4 \quad (9.17)$$

- з добавкою ЗД у складі ПФМ:

$$P_2 = 9,25 - 1,74X_1 + 1,63X_2 - 2,05X_3 + 2,05X_4 + 3,43X_5 - 0,83X_1^2 + 0,63X_2^2 - 1,33X_3^2 - 0,63X_4^2 - 0,63X_5^2 - 1,47X_1X_2 - 1,34X_1X_5 + 0,74X_2X_5 - 0,33X_3X_4 \quad (9.18)$$

Аналіз моделей (рис. 9.10, 9.11) дозволяє стверджувати, що найбільш впливовими на рухомість факторами є X₁ – об'ємна частка високодисперсної складової у мінеральному наповнювачі та X₅ – вміст комплексної хімічної добавки. При цьому стрімке падіння рухомості має місце при X₁ > 0,25 і, особливо, в сумішах з пониженим вмістом хімічних добавок. Звертає увагу наявність в моделі істотних ефектів взаємодії між факторами X₁ та X₂, X₁ та X₅, що вказує на необхідність тісного взаємозв'язку при призначенні складів розчинових сумішей витрат високодисперсного наповнювача, золи і хімічних добавок. При однаковій об'ємній концентрації цементного тіста в розчиновій суміші (X₄=0) зміна складу наповненого тіста при максимальному вмісті комплексної хімічної добавки в межах області варіювання призводить до зміни рухомості від 4,5 до 11,5 см для сумішей з МК та від 6 до 12 см для сумішей з МК.

Збільшення вмісту МК більш відчутно позначається на рухомості, ніж збільшення вмісту ЗД.

Характерно, що в межах $X_3=0,4\dots0,5$ рухомість розчинової суміші практично не змінюється, подальше збільшення об'ємної частки в'язучого в наповненому цементному тісті зменшує рухомість. Розрахунки доводять, що при $X_3=0,4\dots0,5$ в'язуче-водне відношення наповненої розчинової суміші не перевищує 2, тобто повинно бути справедливим правило постійності (сталості) водопотреби [9].

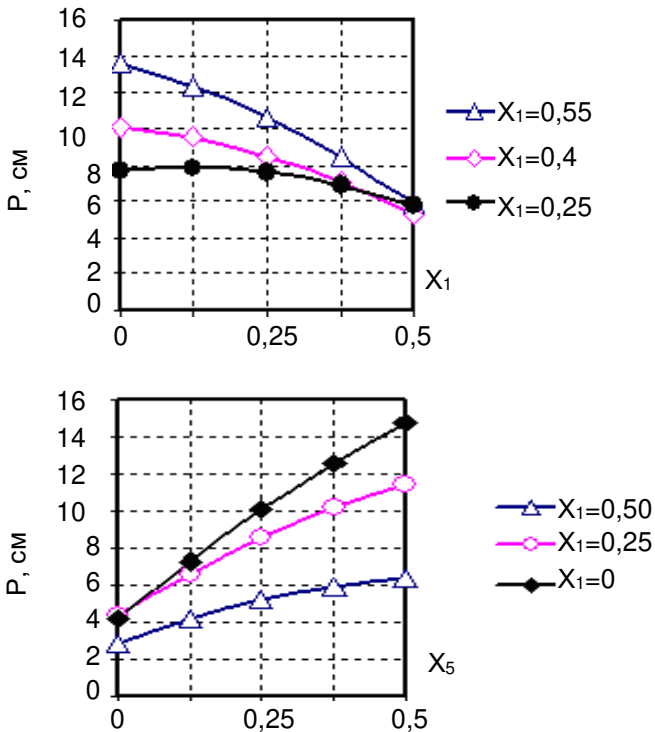


Рис. 9.10. Залежність рухомості розчинової суміші від частки мікрокремнезему у мінеральному наповнювачі X_1 (а) та вмісту органічних компонентів (X_5) у складі ПФМ (б).

Відома залежність коефіцієнта розсунення зерен і, відповідно, показника легкоукладальності бетонної суміші від об'єму цементного тіста. З моделі рухомості розчинової суміші також випливає, що, наприклад, при фіксуванні інших факторів на основному рівні зміна X_4 від -1 до $+1$ викликає зміну рухомості в межах 3...3, 5 см. Набагато більша зміна рухомості можлива при сумісній зміні факторів X_3 та X_4 , які характеризують вплив як кількості цементного тіста, так і його в'язкості, зумовленої вмістом у тісті наповненого в'язучого.

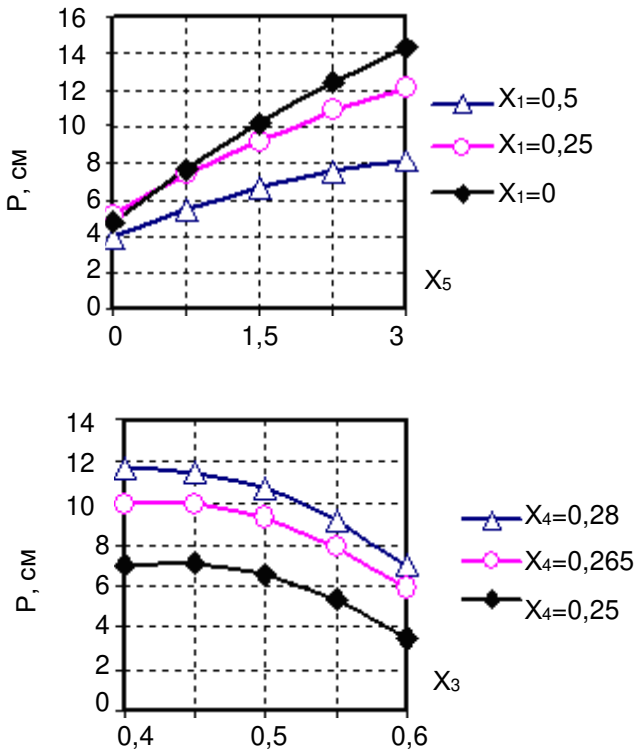


Рис. 9.11. Залежність рухомості розчинових сумішей, які містять ЗД, від вмісту органічних компонентів (X_5) у складі ПФМ (а) та частки в'язучого в наповненому цементному тісті X_3 (б)

В моделі рухомості не враховується вплив особливостей якісних показників вихідних матеріалів. В сукупності цих показників один із найбільш важливих – водопотреба піску.

Додатково були виконані досліді по дослідженню впливу масового співвідношення суперпластифікатора та полімерної добавки на рухомість суміші при значеннях $X_1...X_4$ на основному (нульовому) рівні. Результати дослідів наведені на рис. 9.12. Вони вказують на визначальний вплив на рухомість розчинових сумішей в складі органічної частини ПФМ добавки суперпластифікатора.

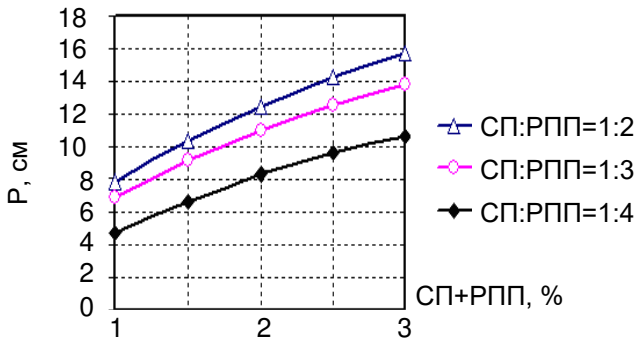


Рис. 9.12. Залежність рухомості розчинових сумішей від співвідношення органічних компонентів ПФМ

Для розчинових сумішей суттєве практичне значення має зберігання їх рухомості у часі. Вивчали зміну розчинових сумішей по зануренню стандартного конуса для сумішей із співвідношенням цемент : пісок = 1 : 3 при температурі $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Вміст суперпластифікатора приймали однаковим $СП=0,7\%$. Початкова рухомість суміші у всіх випадках становила 13,5...14см. Результати дослідів наведені в табл. 9.7 та на рис. 9.13.

Таблиця 9.7

Зміна рухомості розчинових сумішей у часі

№ з/п	Фактори складу розчинової суміші					Рухомість, см, після заповнення конуса через, хв:					
	В/Ц	З/Ц	В, кг/м ³	МК/З (ЗД/З)	РПП, %	20	40	60	80	100	120
1	0,82	0,4	277	0,3	3	14	14	13,5	13	12,5	12
2	0,79	0,4	271	(0,3)	3	14	13,5	13	13	12	11,5
3	0,83	0,4	278	0,3	0,5	13,5	13,5	12,5	12	11,5	10,5
4	0,80	0,4	273	(0,3)	0,5	14	13,5	12,5	12	11	10
5	0,85	0,4	281	0,3	-	13	12,5	11	10,5	9,5	8
6	0,83	0,4	278	(0,3)	-	13	13	11,5	10	9	7,5
7	0,82	0,4	277	0,15	-	13	13	11,5	10	8,5	7
8	0,81	0,4	275	(0,15)	-	13,5	12,5	11,5	9,5	8	6,5
9	0,75	0,4	270	-	-	12	11	10	7	6,5	6
10	0,80	-	250	-	-	12	11	9	6,5	6	5

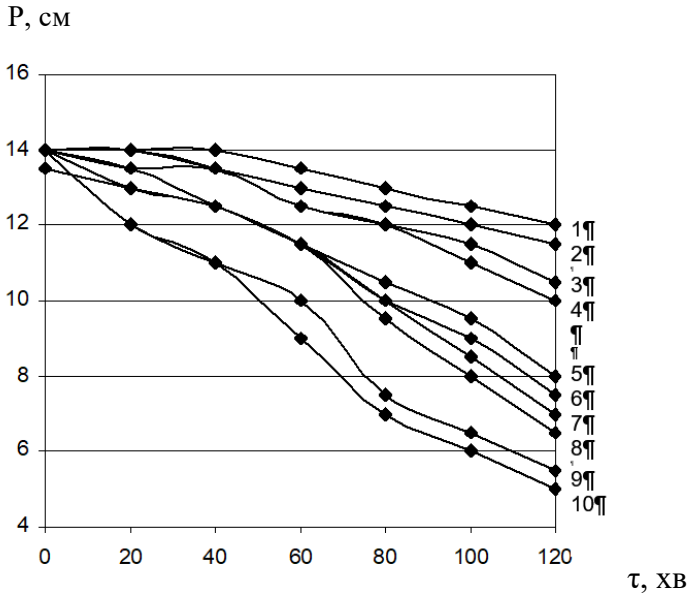


Рис. 9.13. Зміна рухомості розчинових сумішей в часі (нумерація кривих – за табл. 9.7)

Кращі клейові суміші, наприклад торгової марки “Ceresit”, мають “життєздатність” – тобто інтервал часу, на протязі якого практично зберігається їх консистенція, в межах 1,5...2 год. Вона призначається залежно від виду матеріалів, які наклеюються та особливостей виконання робіт.

Досліди показали, що введення добавки ПФМ дозволяє забезпечити “життєздатність” сумішей в необхідних межах і регулювати її при зміні кількості та складу добавок. Наповнення розчинової суміші МК та ЗД з одночасним введенням РПП суттєво впливає на темп падіння рухомості. Так, початкова рухомість суміші (12...14 см) у сумішах з добавкою тільки СП зберігається 20 хв., у сумішах з добавкою МК+СП+РПП – більше 100 хв. Введення золи-виносу при $3/\text{Ц} \leq 0,4$ також позитивно позначається на збереженні рухомості. Позитивний вплив золи на стабілізацію рухомості розчинових сумішей можна пов’язати з їх підвищеною водоутримуючою здатністю.

9.3. Адгезійні властивості модифікованих цементно-зольних розчинів

Сучасні уявлення про механізм адгезії і склеювання.

Однією з головних задач модифікування будівельних розчинів є збільшення їх адгезійної здатності, що сприяє підвищенню якості і довговічності кладки.

На теперішній час, ще немає загальноприйнятої теорії, яка б задовільно пояснювала процес склеювання. Внаслідок специфічності та різноманітності явищ, які виникають на різних етапах процесу склеювання, створення загальної теорії склеювання значно ускладнюється [10].

Однією з ранніх теорій, що була запропонована для пояснення процесу склеювання, є гіпотеза Мак-Бена [11], яка розглядає цей процес як механічне «заклинювання» клеючої речовини в пори (або в заглиблення) матеріалу який склеюють. Однак, положення, які висунув Мак-Бен, були спростовані в наступних роботах [12, 13]. Пізніше з’явилися міркування про так звану “специфічну” адгезію. Під адгезією прийнято розуміти зчеплення, яке виникає між двома приведеними до зіткнення

різнорідними матеріалами. У випадку клеєних з'єднань адгезія – це зчеплення між клеючою речовиною і поверхнею, що склеюється. При розгляді адгезійних явищ необхідно враховувати і когезію – зчеплення всередині склеєних матеріалів. Найбільше значення на теперішній час набули адсорбційна, електрична, дифузійна і хімічна теорії адгезії.

Адсорбційна теорія адгезії розглядає утворення зв'язку між клеючою речовиною (адгезивом) та склеюваним матеріалом (субстратом), як результат дії міжмолекулярних сил. Вперше на значення адсорбційних явищ для процесу адгезії було вказано [14] ще в 1926р. Однак основи адсорбційної теорії адгезії були розроблені значно пізніше Дебройном [15] і Мак-Лареном [16, 17].

У відповідності з уявленнями Мак-Ларена утворення клеючого шару відбувається у дві стадії. На першій стадії проходить переміщення (міграція) молекул адгезива до поверхні субстрата і полярні групи молекул адгезива наближуються до полярних ділянок субстрату, на другій стадії відбувається сорбція. При достатньо близькій відстані між молекулами адгезива і субстрата починають діяти молекулярні сили (дисперсійні, індукційні, електростатичні), які призводять до утворення різних зв'язків (диполь-диполь, диполь-наведений диполь, водневий зв'язок та ін.).

Величина адгезії рідини до твердого тіла виражається наступним рівнянням [18; 19]:

$$W_a = \sigma(1 + \cos \varphi), \quad (9.19)$$

де W_a – робота адгезії; σ – поверхневий натяг рідини; φ – кривий кут, утворений дотичною до поверхні краплі і твердої поверхні, на якій розміщена крапля.

Величина кривого кута обернено пропорційна адгезії. Адгезія двох твердих тіл визначається роботою, яка витрачається для роз'єднання твердих поверхонь.

Електрична теорія адгезії, яку розвинули Б.В.Дерягін і Н.А.Кротова, ґрунтується на уявленні про подвійний електричний шар, який утворюється при тісному контакті двох поверхонь.

В.В.Карасьов, Н.А.Кротова і Б.В.Дерягін [13] при відриві клеючих плівок виявили явище електронної емісії, яка підтверджує електричну теорію адгезії. Був також встановлений зв'язок між швидкістю електронів і величиною адгезії [12]. Адсорбційні явища вважають важливими тому що в їх результаті виникає перерозподіл електронів на границі розподілу, що призводить до утворення подвійного електричного шару.

На наступному етапі електрична теорія адгезії врахувала значення сил молекулярної взаємодії в явищах адгезії.

Електрична теорія адгезії не має універсального характеру і має певні недоліки [20]. З точки зору тільки цієї теорії важко, наприклад, пояснити збільшення адгезії у міру близькості природи матеріалів, які з'єднують один з одним. Якби тільки все зводилося до утворення подвійного електронного шару, повинна була б спостерігатися зворотна залежність, так як, чим ближче за своєю природою фази, які контактують, тим меншою повинна бути контактна різниця потенціалів.

У відповідності з хімічною теорією [10] адгезія різних матеріалів обумовлена виникненням хімічних зв'язків.

Склеювання можна пояснити утворенням хімічних зв'язків, наприклад електровалентних, або, як їх ще називають, іонних, в сотні разів більш міцних, ніж міжмолекулярні сили. При найбільш сприятливих умовах склеювання, може виникнути хімічний зв'язок іншого типу – ковалентний.

Механізм адгезії тіл може характеризуватися водневим зв'язком, який розглядається як побічна (друга) валентність водневого атома, що ним проявляється до від'ємних атомів (фтору, кисню, азоту). Таке проявлення воднем додаткової валентності можливе лише при умові, що основна валентність зв'язує його з атомом, також сильно від'ємним. Не зважаючи на те, що водневий зв'язок набагато слабший хімічного зв'язку, він може бути в кілька разів сильнішим ніж міжмолекулярні зв'язки.

Енергія зв'язків найбільш висока в хімічних, меншою мірою у водневих, електростатичних, дисперсійних та індукційних зв'язків.

Жодна з вказаних теорій склеювання не є універсальною. Хоча, на теперішній час, не віддають перевагу жодній з цих теорій, можна констатувати, що кожна з них вносить свій внесок у загальну теорію механізму склеювання.

При формуванні клеючої плівки відбуваються усадочні явища, які призводять, як правило, до виникнення внутрішніх напружень, які негативно впливають на міцність клеючих з'єднань.

Величина усадки та внутрішніх напружень залежить як від хімічної природи і властивостей сполук, що є основою клеючої композиції, так і від характеру і умов процесів, які відбуваються при утворенні клеєвого з'єднання.

Багатьма дослідженнями встановлено, що зі зменшенням товщини клеючої плівки [10] підвищується міцність клеєвого з'єднання. Тонкий клеючий шар міцніший, так як ймовірність появи дефектів в ньому менша, ніж у товстому клеєному шарі.

У відповідності з уявленнями [10] руйнування в клеючому шарі обумовлене граничним розвитком пластичних деформацій двома жорсткими склеюваними елементами; ця границя в тонких шарах значно більша, ніж в товстих. Вплив товщини клеючого шару на міцність пов'язаний з одночасною дією двох факторів – пластичної текучості та внутрішніх напружень [21].

Поряд із введенням полімерних добавок відомий ряд способів покращення клеючої здатності цементного каменя при обмеженні його вмісту в бетоні. Один з них заснований на концепції, що розглядає цементний камінь як мікробетон [22]. У відповідності до цієї концепції доцільно підвищувати дисперсність цементного клею, забезпечуючи його повну гідратацію. Зерна цементу крупністю більше 40 мкм, які практично не гідратуються, раціонально замінити наповнювачами. На цій концепції ґрунтуються технології сухого та мокрого домолу цементу сумісно з піском та іншими наповнювачами, одержання колоїдного цементного клею [23; 24]. Домол цементу, однак, не одержав розповсюдження в зв'язку з високою енергоємністю, недосконалістю конструкції помольних агрегатів, швидкою втратою активності. Застосування колоїдного цементного клею, який одержують з

використанням вібраційних млинів та змішувачів, обмежується дуже вузькою областю клеючих сумішей.

Значний розвиток одержали дослідження по активації цементного в'язучого, а також суміші цементу з наповнювачами [22-24].

Адгезійна міцність цементно-зольних розчинів з добавками ПФМ. Адгезійну здатність цементно-зольних розчинів визначали як міцність на відрив від бетонної основи зразка розміром 50×50 мм, випиляного з керамічної плитки. Вплив водоцементного (В/Ц) та золоцементного (З/Ц) відношення, а також виду та вмісту досліджуваних добавок вивчали за допомогою експериментів, алгоритмізованих відповідно до плану В₄. Умови планування експериментів наведені в табл. 9.8.

Таблиця 9.8

Умови планування експерименту при дослідженні адгезійних властивостей модифікованих цементно-зольних розчинів

Технологічні фактори		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
Натуральний вид	Кодований вид	-1	0	+1	
В/Ц	X ₁	0,6	0,8	1,0	0,2
З/Ц	X ₂	0	0,35	0,7	0,35
Вміст суперпластифікатора СП-3, % маси цементу	X ₃	0	0,35	0,7	0,35
Вміст повітровтягуювальної добавки, % маси цементу	X _{4(I)}	0	0,025	0,05	0,025
Вміст водоутримуючої добавки Tylose (ЕЦ), % маси цементу	X _{4(II)}	0	0,15	0,3	0,15

Математичною обробкою їх результатів отримані експериментально-статистичні моделі адгезійної міцності (9.20...9.23) наведені в табл. 9.9. Для аналізу отриманих моделей побудовані двофакторні графічні залежності та поверхні відгуку адгезійної міцності (рис. 9.14...9.16).

Таблиця 9.9

Математичні моделі адгезійної міцності цементно-зольних розчинів

Добавка	Математичні моделі адгезійної міцності
ПФМ ₁ (СП-3 + ПД)	$R_{ад,7} = 0,356 - 0,028X_1 + 0,035X_3 + 0,017X_4 - 0,0459X_1^2 - 0,0459X_2^2 - 0,0209X_3^2 - 0,0459X_4^2 - 0,004X_1X_2 \quad (9.20)$ $R_{ад,28} = 0,639 - 0,028X_1 + 0,018X_2 + 0,057X_3 + 0,026X_4 - 0,0792X_1^2 - 0,074X_2^2 - 0,0542X_3^2 - 0,0542X_4^2 + 0,004X_1X_2 + 0,004X_1X_4 + 0,011X_2X_3 \quad (9.21)$
ПФМ ₂ (СП-3 + ЕЦ)	$R_{ад,7} = 0,392 - 0,027X_1 + 0,007X_2 + 0,036X_3 + 0,034X_4 - 0,0574X_1^2 - 0,0424X_2^2 - 0,0224X_3^2 - 0,0424X_4^2 + 0,002X_1X_4 + 0,002X_3X_4 \quad (9.22)$ $R_{ад,28} = 0,706 - 0,030X_1 + 0,021X_2 + 0,060X_3 + 0,052X_4 - 0,097X_1^2 - 0,067X_2^2 - 0,067X_3^2 - 0,067X_4^2 + 0,006X_1X_2 + 0,006X_1X_4 + 0,016X_2X_3 + 0,003X_3X_4 \quad (9.23)$

Додатково вивчали вплив на величину адгезійної міцності домолу золи, а також співвідношення цементно-зольне в'яжуче : заповнювач. Результати дослідів наведені в табл. 9.10 та на рис. 9.17.

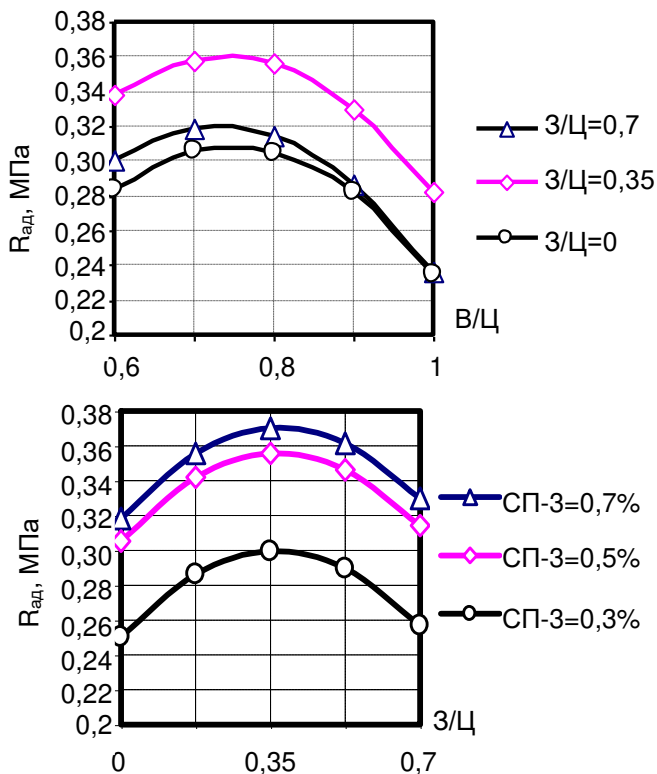


Рис. 9.14. Залежність адгезійної міцності (МПа) цементно-золинних розчинів, модифікованих ПФМ₁, від водо-та зоцементного відношення у віці 7 діб

Аналіз отриманих моделей адгезійної міцності показує, що вплив на неї як $В/Ц$, так і $З/Ц$ має екстремальний характер (рис. 9.14, 9.15). Так, при збільшенні $В/Ц$ розчину від 0,6 до 0,7...0,75 адгезійна міцність зростає на 8...10%, при подальшому збільшенні $В/Ц$ вона зменшується на 20...25% від максимального значення. При цьому максимум $R_{ад}$ спостерігається при $З/Ц = 0,35...0,4$. Такий вплив згаданих технологічних факторів на адгезію можна пояснити впливом не тільки пористості контактної шару, але й ступеня змочування розчином основи.

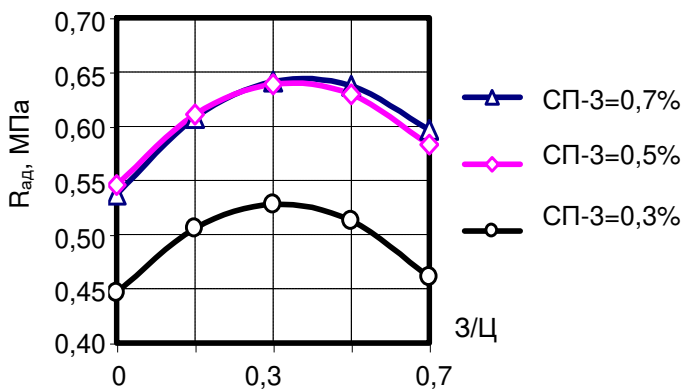
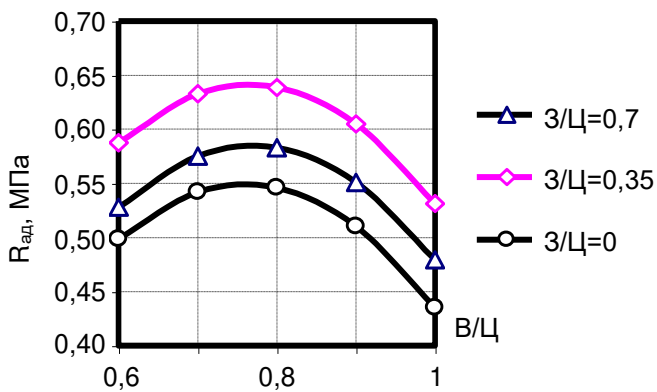


Рис. 9.15. Залежність адгезійної міцності (МПа) цементно-золяних розчинів, модифікованих ПФМ₁, від водо-та золяцементного відношення у віці 28 діб

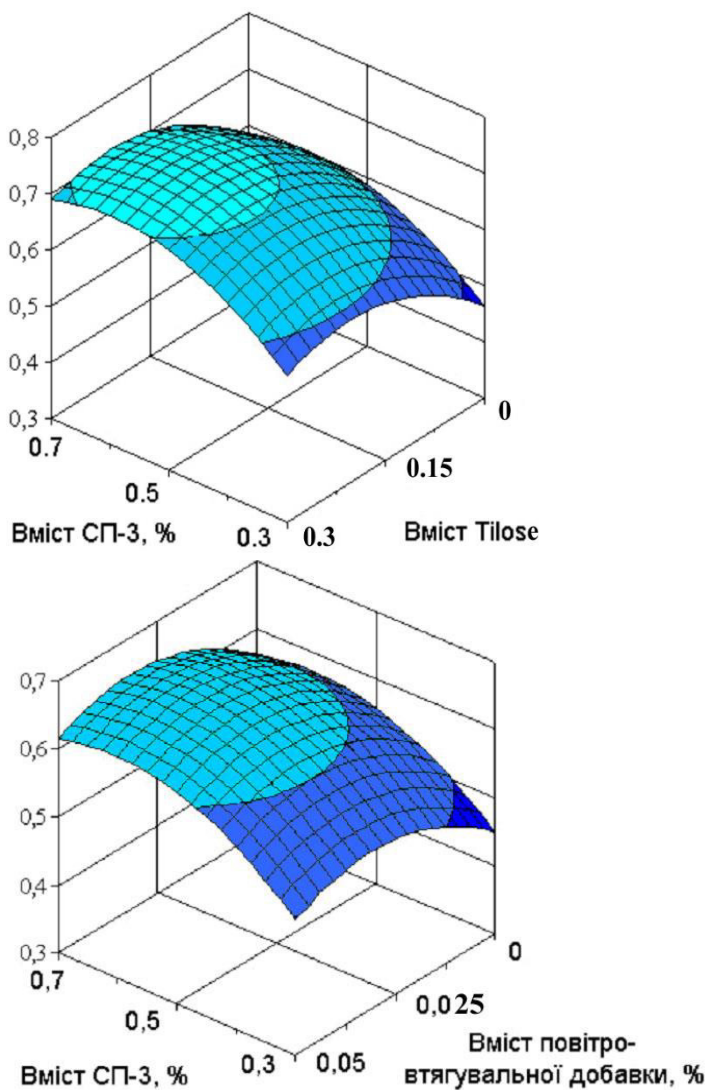


Рис. 9.16. Залежність адгезійної міцності (МПа) цементно-зольних розчинів у віці 28 діб від вмісту добавок-модифікаторів

Суперпластифікатор СП-3 та повітровтягувальна добавка Міх-ук позитивно впливають на адгезію розчинів (рис. 9.16) як в результаті зміни їх поверхневої енергії, так і в результаті зміни якісних характеристик контактного шару. Введення гідрофільної добавки СП-3 покращує характеристики контактного шару розчину, очевидно, насамперед збільшення його змочуваності і зменшення вмісту надлишкової вологи. При збільшенні вмісту суперпластифікатора з 0 до 0,35% від маси цементу адгезійна міцність зростає на 16...35% при В/Ц=0,6 та на 25...40% при В/Ц=1,0. Подальше збільшення вмісту СП-3 до 0,7% приводить до збільшення $R_{ад}$ ще на 13...20%.

Введення в розчини повітровтягувальної і, особливо, полімерної добавки Tylose забезпечує необхідну водоутримуючу здатність розчинної суміші і знижує товщину клеєвого шару, що також позитивно позначається на величині адгезії. За інших рівних умов збільшення вмісту повітровтягувальної добавки від 0 до 0,025% від маси цементу збільшує адгезійну міцність на 30...45%, при подальшому збільшенні вмісту ПВД адгезійна міцність дещо знижується. Збільшення вмісту водоутримуючої добавки Tylose від 0 до 0,15% приводить до зростання адгезійної міцності на 25...55%, подальше зростання вмісту добавки слабо впливає на адгезію золівмісних розчинів.

Додатковим фактором, який сприяє збільшенню адгезійної міцності розчинів, служить збільшення дисперсності золи-виносу (табл. 9.10, рис. 9.17). Так, домол золи до питомої поверхні 390 м²/кг дозволяє збільшити міцність зчеплення розчину з основою у віці 7 діб на 14...26%, у віці 28 діб – на 13...18%.

Відомо, що нові свіжоутворені поверхні мінеральних матеріалів мають значно вищі значення поверхневої енергії, що обумовлює їх вищу адгезійну активність. Механічні процеси при помелі мінеральних і органічних матеріалів викликають, поряд з збільшенням їх поверхневої енергії, зростання ізобарного потенціалу порошків і, відповідно, їх хімічної активності, що також сприяє високій адгезійній міцності при контакті їх з в'язучим. Слід, втім, враховувати схильність

молотих порошоків до швидкого дезактивування. Тривалість існування у повітряному середовищі радикалів, які виникають при механо-хімічній обробці, складає всього $10^{-3} \dots 10^{-6}$ с [25]. Адсорбція свіжомеленими порошками водяної пари та вуглекислого газу з повітря та насичення незкомпенсованих молекулярних сил приводить не тільки до “старіння” поверхні наповнювачів, але і служить додатковою перепоною для утворення надійних адгезійних контактів. Через це механо-хімічна активація наповнювачів ефективна при створенні на їх зернах первинного контактного шару структурованого в’язучого безпосередньо у процесі помелу.

Таблиця 9.10

Адгезійна міцність модифікованих цементно-зольних розчинів з використанням золи різної дисперсності

(Ц+З)/П	S _{з.пит}	Адгезійна міцність, МПа, у віці	
		7 діб	28 діб
Модифікатор ПФМ ₁ (В/Ц = 0,8; З/Ц = 0,6; СП-3 = 0,5%; ПД = 0,03%)			
1 : 3	290	0,34	0,60
	340	0,38	0,66
	390	0,43	0,71
1 : 4,5	290	0,28	0,53
	340	0,32	0,57
	390	0,35	0,62
Модифікатор ПФМ ₂ (В/Ц = 0,8; З/Ц = 0,6; СП-3 = 0,5%; ЕЦ = 0,3%)			
1 : 3	290	0,38	0,64
	340	0,42	0,69
	390	0,45	0,73
1 : 4,5	290	0,29	0,55
	340	0,31	0,59
	390	0,33	0,62

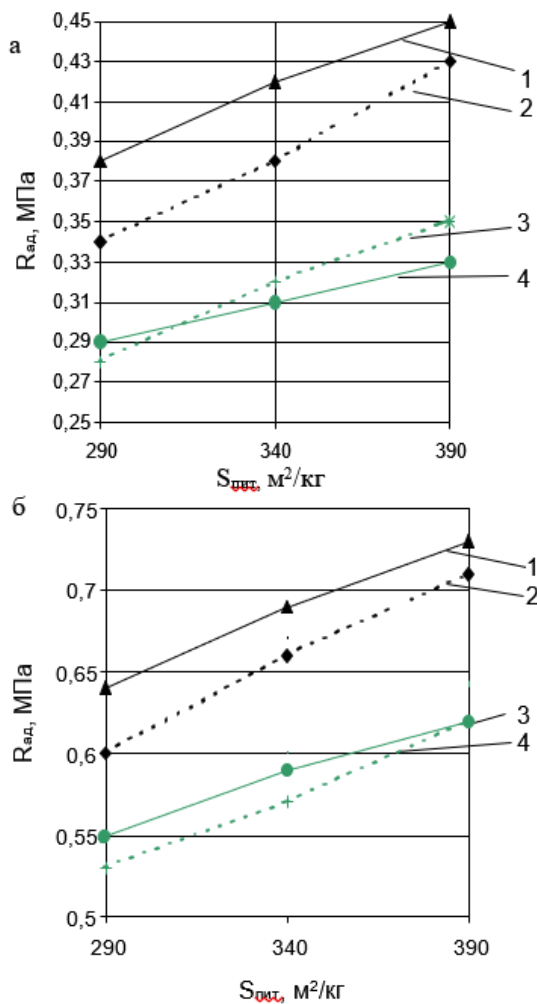


Рис. 9.17. Залежність адгезійної міцності модифікованих цементно-зольних розчинів від дисперсності золи та співвідношення в'язуче : пісок: а – у віці 7 діб, б – у віці 28 діб:
 1, 2 – (Ц+3) : П = 1 : 3; 3, 4 – (Ц+3) : П = 1 : 4,5; 1, 4 – ЕЦ=0,15%,
 пісок П₁; пісок П₂; 2, 3 – ПД=0,025%, пісок П₂

Зміна співвідношення цементно-зольного в'язучого та піску також впливає на величину адгезійної міцності (рис. 9.24). Збільшення співвідношення в'язуче : заповнювач приводить до збільшення адгезійної міцності, більш відчутному при використанні піску вищої крупності.

Вплив дисперсних кремнеземистих добавок на адгезійну міцність розчинів. Досліди з визначення впливу кремнеземистих наповнювачів на адгезійну міцність розчинів виконували відповідно до умов планування експериментів (табл. 9.11).

Водопотребу розчинової суміші підбирали для досягнення необхідної її рухомості 10...12 см.

Експериментально-статистичні моделі адгезійної міцності розчинів:

- з добавкою МК у складі ПФМ:

$$R_{ad,28(MK)} = 2,52 + 0,62X_1 + 0,31X_2 - 0,27X_3 + 0,33X_4 + 0,51X_5 + 0,35X_1^2 - 0,06X_2^2 - 0,13X_3^2 - 0,48X_4^2 - 0,23X_5^2 - 0,13X_1X_2 - 0,34X_1X_5 + 0,23X_2X_5 \quad (9.24)$$

- з добавкою ЗД у складі ПФМ:

$$R_{ad,28(ЗД)} = 2,15 + 0,59X_1 + 0,28X_2 - 0,26X_3 + 0,33X_4 + 0,40X_5 + 0,33X_1^2 - 0,09X_2^2 - 0,13X_3^2 - 0,43X_4^2 - 0,28X_5^2 - 0,15X_1X_2 - 0,27X_1X_5 + 0,25X_2X_5 \quad (9.25)$$

Аналіз отриманих моделей показує, що у діапазоні варіювання досліджуваних факторів величина адгезійної міцності розчинів з ПФМ, які містять мікрокремнеземисту добавку (МК), коливається в межах 0,3...4,0 МПа, домелену золу виносу – 0,3...3,1 МПа. Для порівняння можна відмітити, що величина адгезійної міцності розчинів марки “Ceresit” при лицюванні керамічною плиткою складає не менше 0,8 МПа, плиткою з природного каменю – 1,1 МПа.

Таблиця 9.11

Умови планування експериментів

№ з/п	Фактори	Кодоване позначення	Рівні варіювання		
			-1	0	+1
1.	Вміст редиспергованого полімерного порошку (РПП), % маси цементу	x_1	0,5	1,75	3
2.	Вміст С-3, % маси цементу	x_2	0	0,5	1,0
3.	Масове співвідношення піску і цементу	x_3	2	3	4
4.	Золо-цементне відношення	x_4	0	0,35	0,7
5.	Відношення маси дисперсної мінеральної добавки (мікрокремнезему (МК) або домеленої до $S_{\text{пит}} = 435 \text{ м}^2/\text{кг}$ золи (ЗД)) до маси золи-виносу	x_5	0	0,15	0,3

Досліджувані фактори за впливом на величину адгезійної міцності можна розмістити у наступний спадаючий ряд: РПП > МК (чи ЗД) > З/Ц > СП > Ц/П. Збільшення вмісту РПП у складі ПФМ з 0,5 до 3% за інших рівних умов дозволяє підвищити адгезійну міцність розчину на 1,5 МПа або на 60...85% (рис.9.18). Підвищення частки МК у мінеральному компоненті ПФМ збільшує міцність зчеплення на 0,6...1,5 МПа (рис. 9.19), а частки ЗД у тих же межах – на 0,4...1,4 МПа залежно від вмісту суперпластифікатора і РПП.

Можна відмітити суттєвий вплив ефектів взаємодії таких факторів, як вміст суперпластифікатора та РПП, суперпластифікатора і високодисперсної кремнеземистої добавки. Очевидно, що досягнення високої адгезійної міцності розчинів можливе при відповідній оптимізації складу розчину і, особливо, складу органімінеральних модифікаторів.

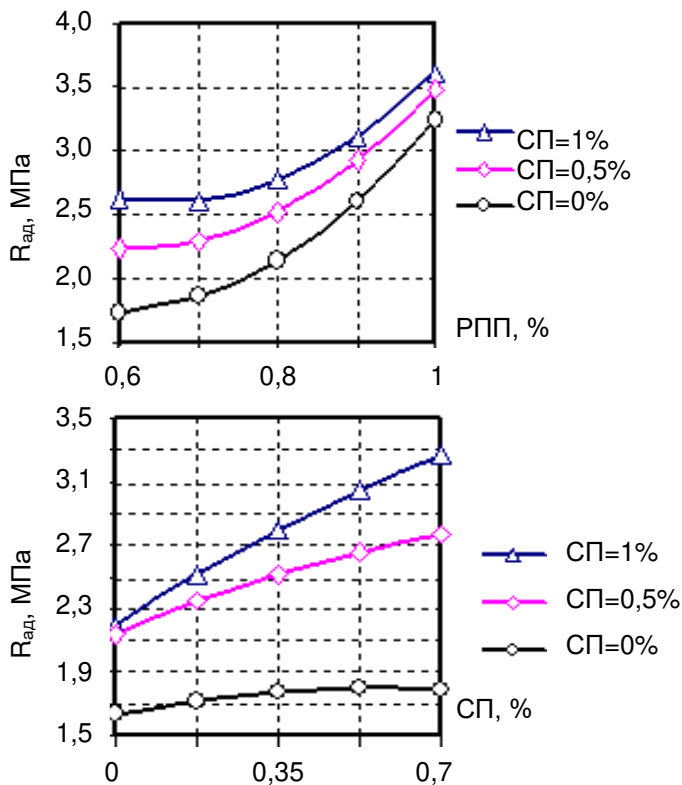


Рис. 9.18. Залежність адгезійної міцності розчинів від вмісту органічних компонентів ПФМ

Вказані висновки по характеру впливу досліджуваних факторів на адгезійну міцність розчинів при її стандартному визначенні справедливі і при визначенні міцності на зсув склеєних зразків ніздрюватого бетону. Досліди виконували з використанням зразків-кубів пінобетону з $\rho_0=830 \text{ кг/м}^3$ і $R_{ст}=3,5 \text{ МПа}$ розміром $7,07 \times 7,07 \times 7,07 \text{ см}$. Зразки склеювали розчином з товщиною шва $2 \dots 3 \text{ мм}$ і витримували в нормальних умовах на протязі 28 діб. Результати дослідів при використанні характерних складів розчинів наведені в табл. 9.12.

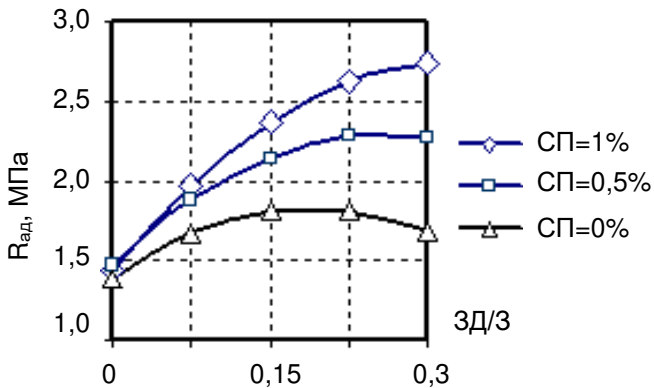
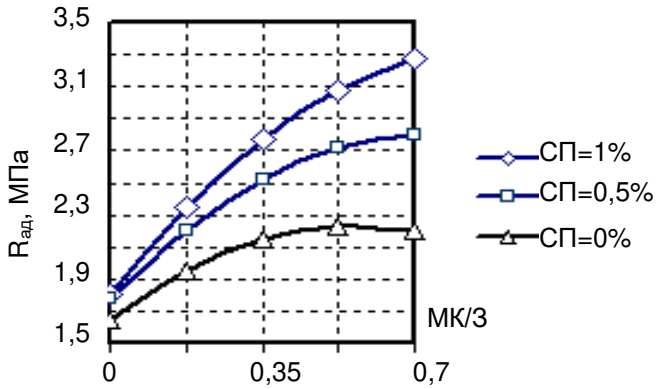


Рис. 9.19. Залежність адгезійної міцності розчинів від вмісту високодисперсних компонентів ПФМ

Для клейових розчинів, які працюють, наприклад, разом з кладкою в умовах поперемінного замороження і відтавання суттєве значення має зміна адгезійної міцності при дії знакозмінних температур. Для цієї мети склеєні зразки пінобетону піддавали 50 циклам поперемінного заморожування і відтавання відповідно до ДСТУ Б В.2.7-48 та ДСТУ Б В.2.7-239:2010.

Таблиця 9.12

Міцність на зсув клейового шва

№ скла-ду	Склад розчину						Границя міцності клейового шва на зсув, МПа у віці 28 діб	
	В/Ц	З/Ц	В, кг/м ³	МК/З	ЗД/З	РПП	при твердінні у нормальних умовах	після 50 циклів замороження - відтавання
1	0,8	-	250	-	-	-	2,8	2,4
2	0,75	0,4	270	-	-	-	3,1	2,5
3	0,82	0,4	277	0,15	-	-	3,8	3,3
4	0,85	0,4	281	0,3	-	-	4,5	4,1
5	0,81	0,4	275	-	0,15	-	3,5	2,9
6	0,83	0,4	278	-	0,3	-	4,1	3,6
7	0,83	0,4	279	0,3	-	0,5	5,1	4,7
8	0,82	0,4	277	0,3	-	3	5,8	5,3
9	0,80	0,4	273	-	0,3	0,5	4,8	4,5
10	0,79	0,4	271	-	0,3	3	5,5	5,1

Примітки: 1. У всі склади вводили СП у кількості 0,7% від маси цементу. 2. Співвідношення пісок : цемент прийняте рівним 3: 1 за масою. 3. Для отримання розчинових сумішей використовували пісок П₂

Наведені у табл. 9.12 результати випробувань показують, що зниження міцності на зсув клейового шва при випробуванні на морозостійкість коливається в інтервалі 5...20%, що можна вважати прийнятним [26] введення ПФМ позитивно впливає на адгезійну міцність розчинів як в нормальних умовах, так і при дії знакозмінних температур.

9.4. Міцнісні та деформативні властивості цементно-зольних розчинів

Міцність цементно-зольних розчинів з добавками ПФМ. Експлуатаційна надійність мурувальних та клеєних розчинів поряд з їх адгезією до поверхонь, на які вони наносяться, характеризується величиною когезії, яка визначає міцнісні показники розчину.

Дослідження міцності модифікованих розчинів виконані шляхом реалізації алгоритмізованих експериментів, умови планування яких наведені у табл. 9.8. Зразки-балочки, які тверділи у нормальних умовах, були випробувані у віці 28 діб. Статистичною обробкою результатів експериментів були отримані рівняння регресії міцності на стиск (R_{cm}) та міцності на згин (R_{3z}), наведені у табл. 9.13, а графічні залежності, які їх ілюструють – на рис. 9.20, 9.21, 9.22, 9.23.

Таблиця 9.13

Математичні моделі міцності модифікованих цементно-зольних розчинів

Д обавка	Рівняння регресії
П ФМ ₁ (СП-3 + ПД)	$R_{cm} = 24,8 - 8,04X_1 + 1,207X_2 + 2,49X_3 - 2,03X_4 + 1,04X_1^2 - 0,458X_2^2 + 0,342X_3^2 + 2,71X_4^2 + 0,33X_1X_2 + 0,66X_1X_3 + 0,23X_2X_3 + 0,44X_2X_4 - 0,18X_3X_4 \quad (9.26)$ $R_{3z} = 3,74 - 0,986X_1 + 0,353X_3 - 0,252X_4 + 0,401X_1^2 - 0,151X_2^2 - 0,051X_3^2 - 0,449X_4^2 - 0,044X_1X_2 + 0,056X_1X_4 \quad (9.27)$
П ФМ ₂ (СП-3 + ЕЦ)	$R_{cm} = 25,5 - 8,4X_1 + 1,106X_2 + 2,61X_3 - 1,62X_4 + 1,83X_1^2 - 1,62X_2^2 + 1,03X_3^2 - 1,87X_4^2 + 0,32X_1X_2 + 1,77X_1X_3 + 1,21X_2X_3 - 0,18X_3X_4 \quad (9.28)$ $R_{3z} = 3,93 - 0,935X_1 - 0,017X_2 + 0,291X_3 - 0,289X_4 + 0,459X_1^2 - 0,267X_2^2 + 0,009X_3^2 - 0,491X_4^2 - 0,069X_1X_2 - 0,044X_1X_4 - 0,031X_3X_4 \quad (9.29)$

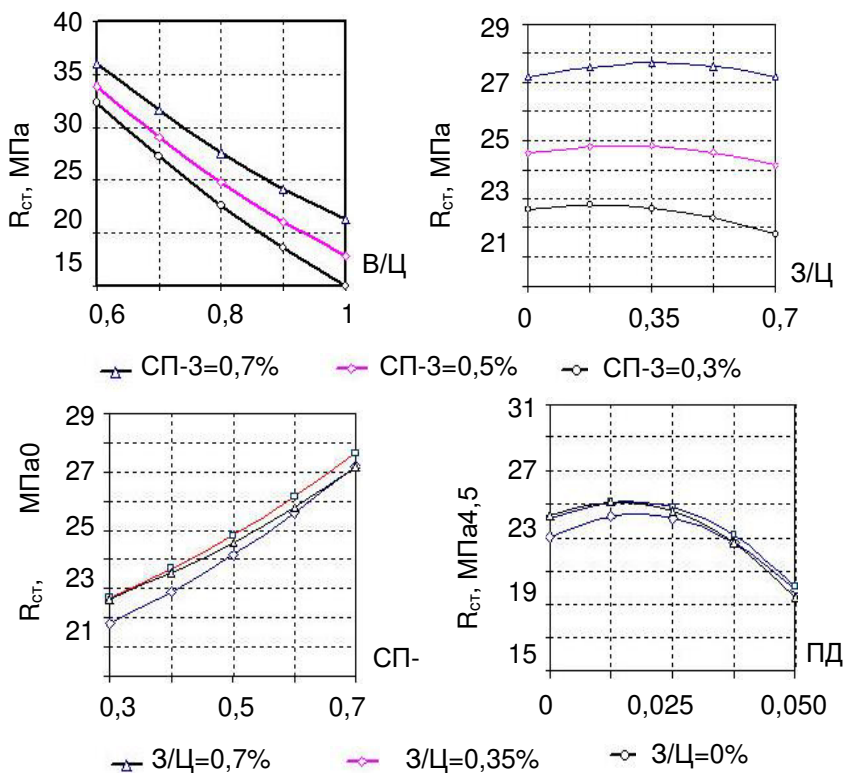


Рис. 9.20. Залежність міцності на стиск цементно-зольних розчинів, модифікованих добавкою ПФМ-1 від технологічних факторів

Аналіз отриманих рівнянь та графіків показує, що в досліджених цементно-зольних розчинах визначальний вплив на міцність як при стиску, так і при згині чинить $V/Ц$. Наступним за значимістю фактором є вміст суперпластифікатора. Помітну роль також відіграє золоцементне відношення, вплив якого як на міцність при стиску, так і на міцність при згині є екстремальним. Для усіх досліджених складів близьким до оптимального є $З/Ц=0,35...0,4$.

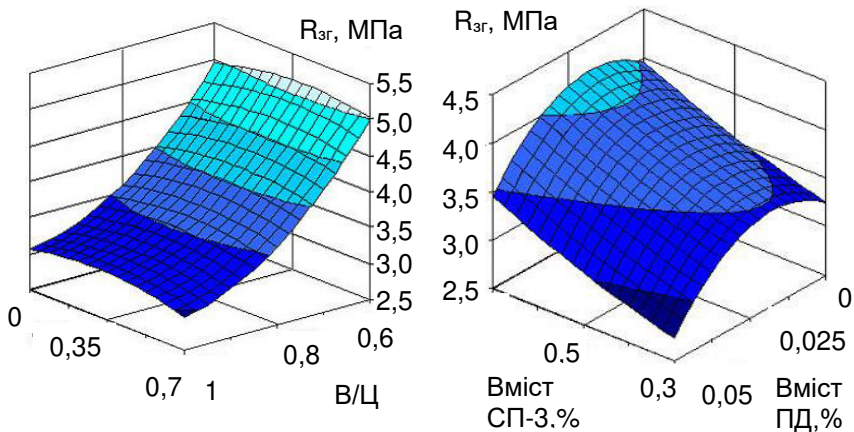


Рис. 9.21. Залежність міцності на згин цементно-зольних розчинів, модифікованих добавкою ПФМ₁ від технологічних факторів

Позитивний вплив добавки золи на міцність у ряді робіт [27, 28] характеризується “цементуючою ефективністю” – економією цементу, яка досягається при введенні у розчин 1кг золи при постійному В/Ц.

Для золоцементних систем запропонована [9] формула міцності на стиск, яка є модифікацією відомої формули Боломея-Скрамтаєва:

$$R_{cm} = AR_{ц} \left(\frac{Ц + K_{ц.е}З}{B} \right), \quad (9.30)$$

де $K_{ц.е}$ – коефіцієнт цементуючої ефективності.

Як витікає з отриманих даних, величина $K_{ц.е}$ буде суттєво залежати від прийнятого золо-цементного відношення, а при заданій витраті цементу – від витрати золи. Очевидно, як витікає з рис. 9.20, 9.22, позитивний вплив золи на міцність розчинів може бути суттєво зменшений чи зведений до нуля при неоптимальному цементно-зольному відношенні і витраті золи.

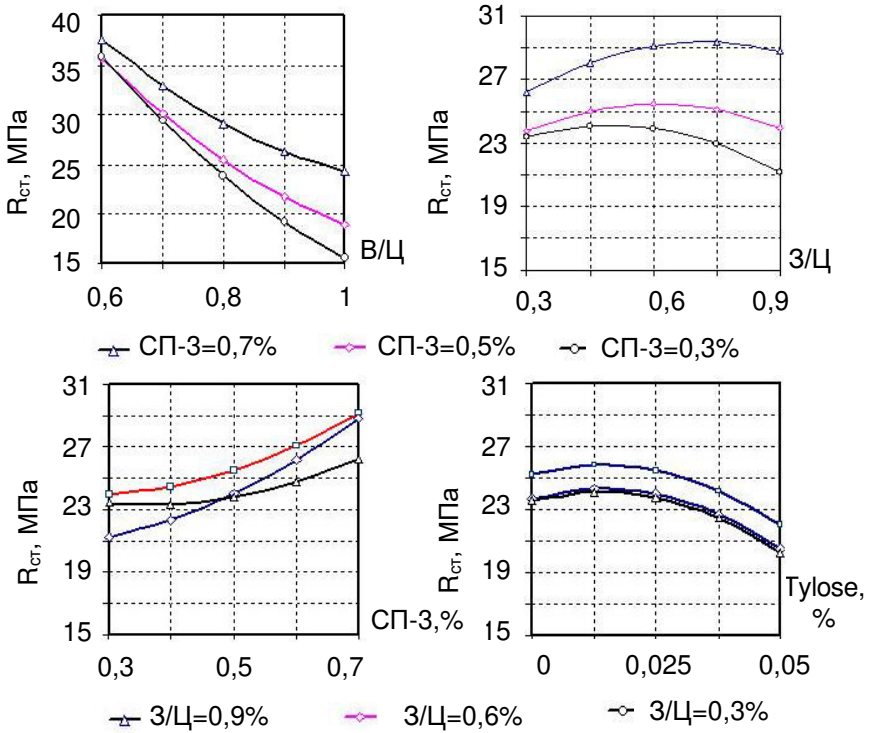


Рис. 9.22. Залежність міцності на стиск цементно-зольних розчинів, модифікованих добавкою ПФМ₂ від технологічних факторів

Вплив добавок – поліфункціональних модифікаторів (ПФМ) на міцність розчинів залежить від їх складу та вмісту. При постійній рухомості збільшення вмісту суперпластифікатора СП-3 у складі ПФМ закономірно приводить до збільшення міцності. Зокрема, при збільшенні вмісту СП-3 від 0,3 до 0,7% міцність розчину на стиск зростає на 23...34%, на згин – на 18...24% за інших рівних умов. Збільшення вмісту водоутримуючої і, особливо, повітровтягувальної добавки приводить до зниження міцності на 10...14% у першому та на 14...21% у другому випадку. Найбільш помітне зниження міцності спостерігається при вмісті

добавки Tylose понад 0,3%, а добавки Міх-ук – понад 0,04% від маси цементу. Однак при оцінці впливу цих добавок варто врахувати той факт, що при укладанні на пористі основи негативний вплив цих добавок на міцність модифікованих розчинів нівелюється підвищеною легкоукладальністю розчинових сумішей та високою якістю розчинового шва.

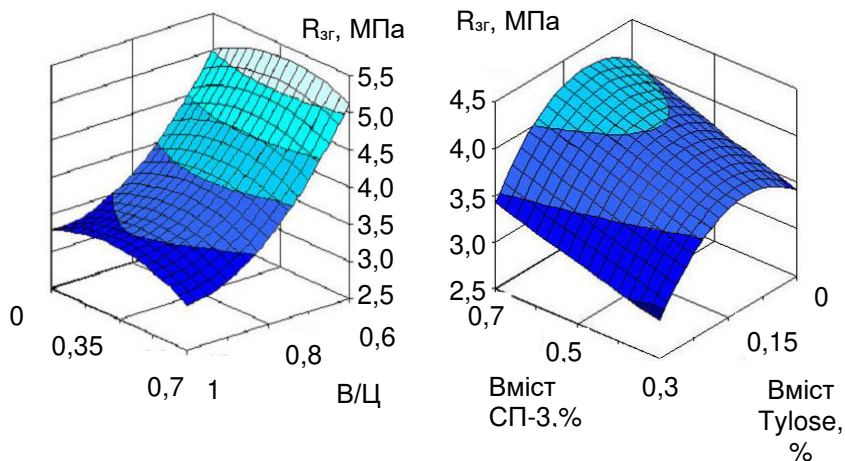


Рис. 9.23. Залежність міцності на згин цементно-зольних розчинів, модифікованих добавкою ПФМ₂ від технологічних факторів

Модифікування розчинів добавками ПФМ позитивно позначається на співвідношенні міцностей на розтяг і стиск, яке є одним з критеріїв тріщиностійкості розчинів. На рис.9.24 дані, які ілюструють зміну співвідношення $R_{p,з}/R_{ст}$ у віці до 180 діб для розчинів, модифікованих ПФМ.

Як впливає з рис. 9.24, модифікування розчинів органічними та органо-мінеральними добавками позитивно позначається на заданому критерії тріщиностійкості. Збільшення його значень характерне для модифікованих розчинів як у віці 28 діб, так і в інші строки твердіння.

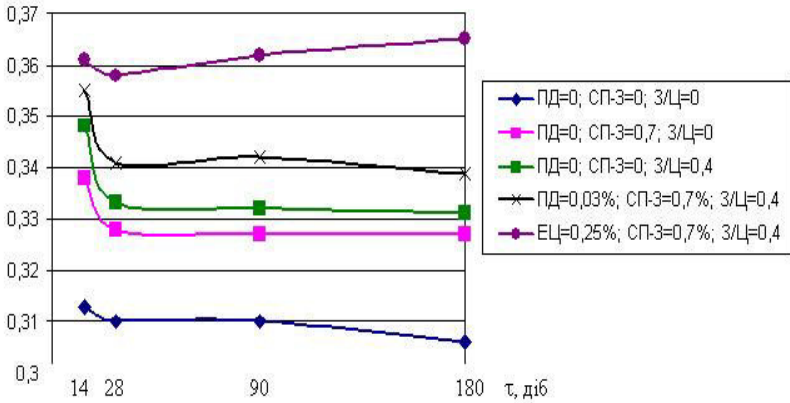


Рис. 9.24. Залежність критерія тріщиностійкості (R_{3r}/R_{cr}) від строку твердіння розчину, модифікованого ПФМ₁ та ПФМ₂ ($B/C=0,7$)

Вплив дисперсних кремнеземистих наповнювачів на міцність розчинів. Вплив дисперсних кремнеземистих компонентів у складі ПФМ на міцність цементно-зольних розчинів досліджували в залежності від факторів, які представлені співвідношеннями:

$$\begin{aligned}
 X_1 &= V_{кд} / (V_{кд} + V_3); & X_2 &= (V_{кд} + V_3) / (V_{кд} + V_3 + V_ц); \\
 X_3 &= (V_{кд} + V_3 + V_ц) / (V_{кд} + V_3 + V_ц + V_в); & & \\
 X_4 &= (V_{кд} + V_3 + V_ц + V_в) / (V_{кд} + V_3 + V_ц + V_в + V_n); & (9.31) & \\
 X_5 &= СП + РПП, & &
 \end{aligned}$$

де $V_{кд}$, V_3 , $V_ц$, $V_в$, V_n – відповідно об'єми кремнеземистої добавки (КД) – мікрокремнезему (МК) чи домеленої золи (ЗД), золи-виносу, цементу, води, піску, які витрачаються на виготовлення розчинової суміші, СП та РПП – вміст у суміші суперпластифікатора та редиспергованого полімерного порошку, % маси цементу. Співвідношення СП : РПП = 1 : 2 за масою. Ці співвідношення всебічно характеризують структуру модифікованих розчинів.

Вплив вказаних факторів на міцність розчинів досліджували за допомогою типового плану Na_5 відповідно до умов планування, наведених у табл. 9.14. В результаті обробки експериментальних результатів отримані поліноміальні

математичні моделі у кодованих змінних міцності на стиск та згин у віці 28 діб розчинів, які тверділи у нормальних умовах (табл. 9.15). Моделі міцності дозволяють проаналізувати вплив досліджуваних факторів, виконати інтерполяційні та оптимізаційні розрахунки, а також проектувати склади розчинових сумішей.

Таблиця 9.14

Умови планування експериментів

Фактори	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
	-1	0	+1	
X ₁	0	0,25	0,5	0,25
X ₂	0,25	0,40	0,55	0,15
X ₃	0,40	0,50	0,60	0,10
X ₄	0,25	0,265	0,28	0,015
X ₅	0	1,5	3	1,5

Таблиця 9.15

Математичні моделі міцності модифікованих клеючих розчинів

Вид ПФМ	Рівняння регресії
МК+ СП+ РПП	$R_{cm} = 26,5 + 2,34x_1 + 2,63x_2 + 5,44x_3 + 1,86x_4 + 0,97x_5 - 0,948x_1^2 - 1,85x_2^2 - 0,98x_3^2 - 0,24x_4^2 - 0,15x_5^2 + 0,29x_1x_2 + 1,26x_1x_5 + 0,38x_2x_4 + 0,64x_2x_5 + 0,41x_3x_5 \quad (9.32)$
	$R_{3z} = 4,19 + 0,18x_1 + 0,44x_2 + 0,86x_3 + 0,14x_4 + 0,33x_5 - 0,13x_1^2 - 0,57x_2^2 - 0,27x_3^2 - 0,09x_4^2 + 0,13x_4 + 0,63x_1x_5 - 0,038x_1x_3 + 0,15x_2x_5 + 0,09x_3x_5 \quad (9.33)$
ЗД+ СП+ РПП	$R_{cm} = 23,9 + 2,13x_1 + 2,37x_2 + 5,13x_3 + 1,83x_4 + 0,93x_5 - 0,647x_1^2 - 1,733x_2^2 - 0,98x_3^2 - 0,21x_4^2 - 0,14x_5^2 + 0,19x_1x_2 + 1,11x_1x_5 + 0,33x_2x_4 + 0,57x_2x_5 + 0,41x_3x_5 \quad (9.34)$
	$R_{3z} = 3,81 + 0,15x_1 + 0,41x_2 + 0,86x_3 + 0,13x_4 + 0,33x_5 - 0,13x_1^2 + 0,43x_2^2 - 0,23x_3^2 - 0,09x_4^2 + 0,13x_4 + 0,53x_1x_5 - 0,033x_1x_3 + 0,23x_2x_5 + 0,09x_3x_5 \quad (9.35)$

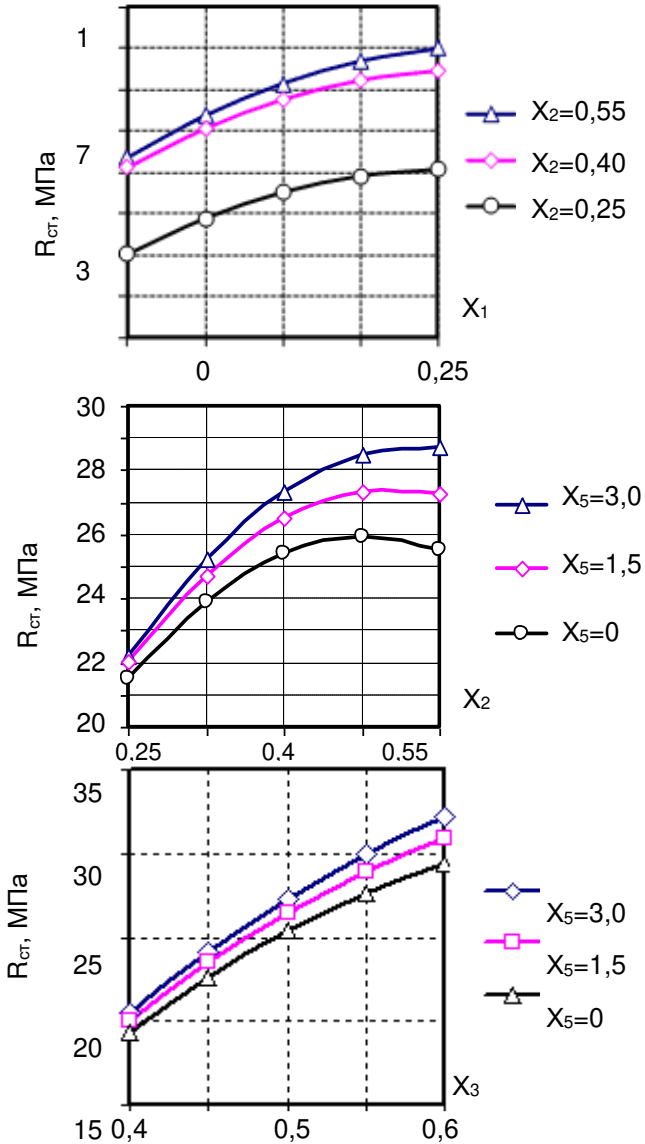


Рис. 9.25. Залежність міцності розчинів, які містять МК, на стиск від факторів складу ($X_1 = V_{МК} / (V_{МК} + V_3)$; $X_2 = (V_{МК} + V_3) / (V_{МК} + V_3 + V_{II})$; $X_3 = (V_{МК} + V_3 + V_{II}) / (V_{МК} + V_3 + V_{II} + V_B)$)

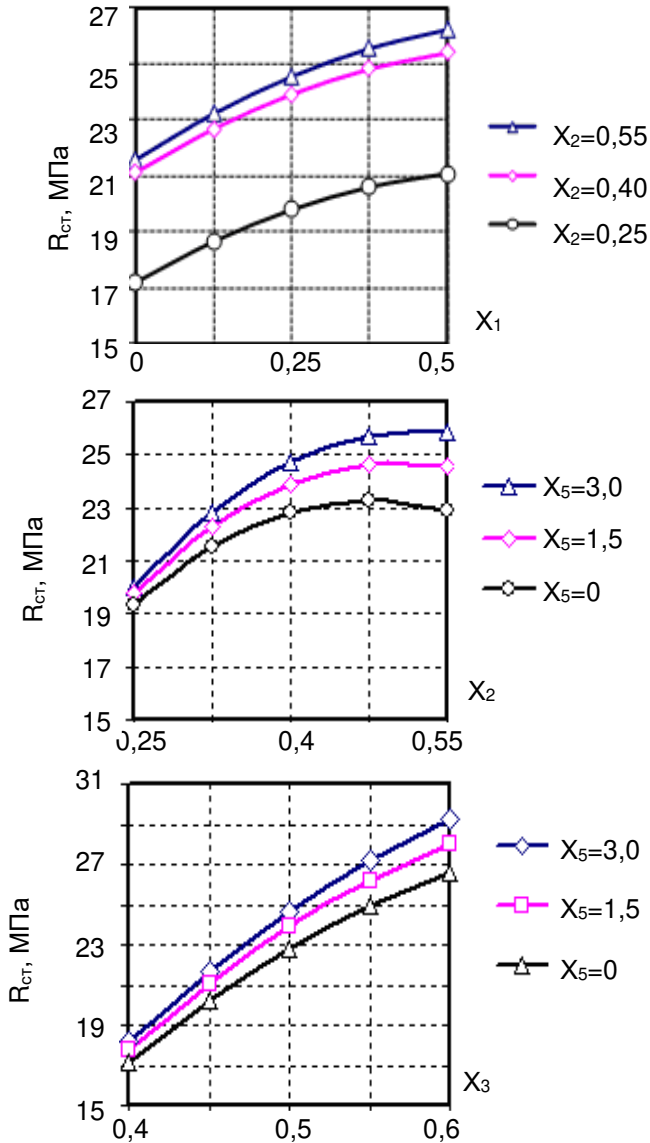


Рис. 9.26. Залежність міцності розчинів, які містять ЗД, на стиск від факторів складу ($X_1 = V_{зд} / (V_{зд} + V_з)$; $X_2 = (V_{зд} + V_з) / (V_{зд} + V_з + V_{ц})$; $X_3 = (V_{зд} + V_з + V_{ц}) / (V_{зд} + V_з + V_{ц} + V_в)$)

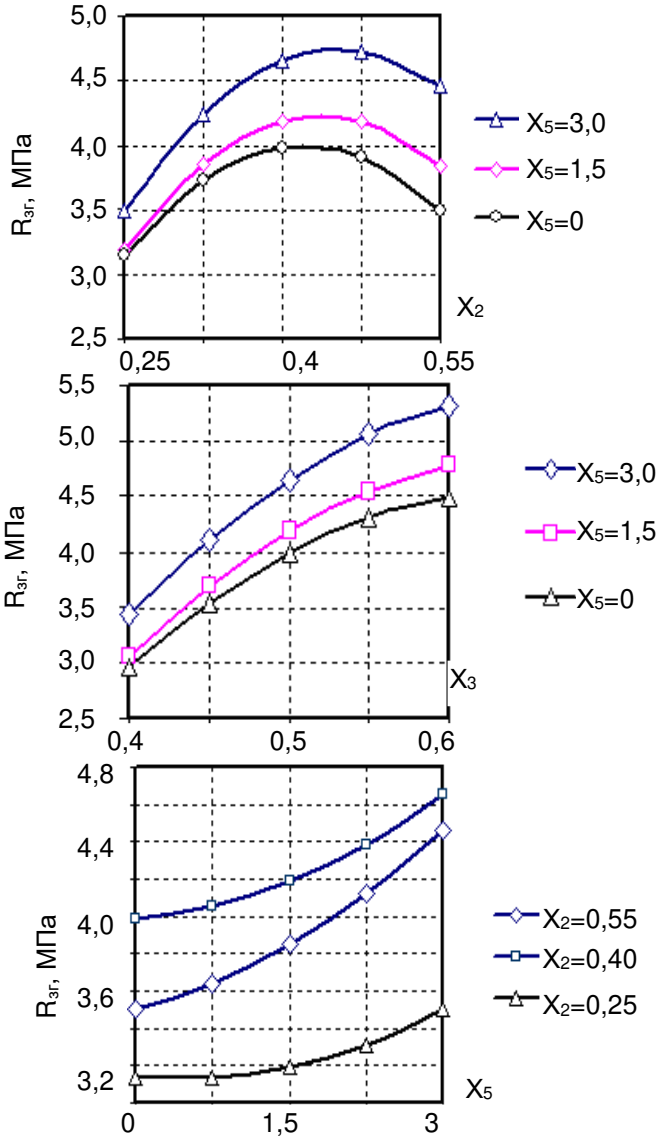


Рис. 9.27. Залежність міцності розчинів, які містять МК, на згин від факторів складу ($X_1 = V_{MK} / (V_{MK} + V_3)$; $X_2 = (V_{MK} + V_3) / (V_{MK} + V_3 + V_{II})$; $X_3 = (V_{MK} + V_3 + V_{II}) / (V_{MK} + V_3 + V_{II} + V_B)$)

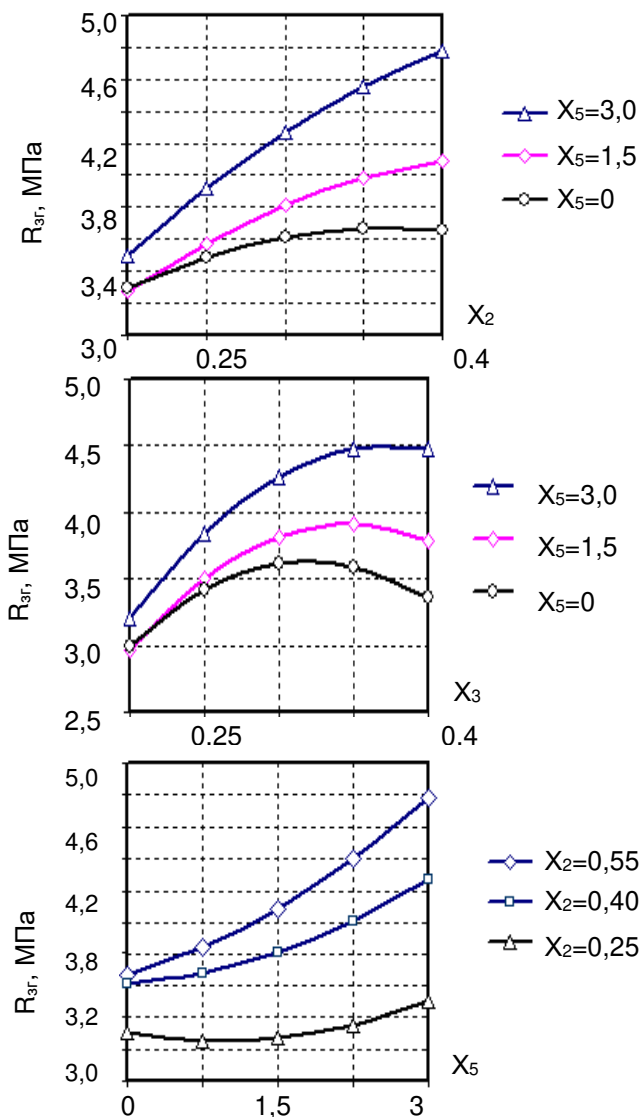


Рис. 9.28. Залежність міцності розчинів, які містять 3Д, на згин від факторів складу ($X_1=V_{3д}/(V_{3д}+V_3)$; $X_2=(V_{3д}+V_3)/(V_{3д}+V_3+V_{II})$; $X_3=(V_{3д}+V_3+V_{II})/(V_{3д}+V_3+V_{II}+V_V)$)

Найбільший вплив на міцність фактора X_3 (рис. 9.25...9.28) можна пояснити тим, що він характеризує вплив щільності зв'язуючої матриці і, відповідно, відношення в'язуче : вода. Суттєвий вплив на міцність при стиску мають також фактори X_2 та X_1 , які характеризують відповідно вміст активних мінеральних добавок (активних наповнювачів) у в'язучому та високодисперсних кремнеземистих компонентів у складі мінеральних добавок.

Позитивний вплив активних мінеральних добавок на міцність розчину в умовах постійного водовмісту і, особливо, високодисперсних компонентів, які входять до складу ПФМ, обумовлений збільшенням ступеня гідратації, виникненням т.зв. "стиснених умов" твердіння за М.М.Сичовим [29]. Звертає на себе увагу також наявність помітних взаємодій ефектів впливу різних факторів на міцність і, особливо, факторів, визначаючих вміст основних компонентів та фактора X_5 , який визначає вміст органічних добавок – суперпластифікатора та редиспергованого полімера. Як видно з наведених на рис. 9.29, 9.30 номограм, досягнення певних значень міцносних показників розчинів можливе при різних співвідношенні факторів, які характеризують вміст основних компонентів та факторів, які визначають вміст та склад органо-мінеральних модифікаторів.

Позитивно оцінюючи вплив на міцність розчинів добавок МК та ЗД, слід однак враховувати деяке підвищення водопотреби розчинових сумішей, які містять високодисперсні компоненти. Втім, таке підвищення значною мірою нівелюється при введенні до складу ПФМ суперпластифікатора. При цьому спільне введення СП та високодисперсних кремнеземистих компонентів позитивно позначається на міцності розчину навіть при незмінному водовмісті, що можна пояснити створенням кращих умов для ущільнення та взаємодії між частинками у твердіючому бетоні.

При постійній витраті води концентрація органічних компонентів ПФМ – суперпластифікатора та редиспергованого полімера, порівняно слабо впливає на міцність при стиску і в той же час суттєво впливає на міцність при згині. Даний висновок пояснюється перш за все впливом полімерної добавки.

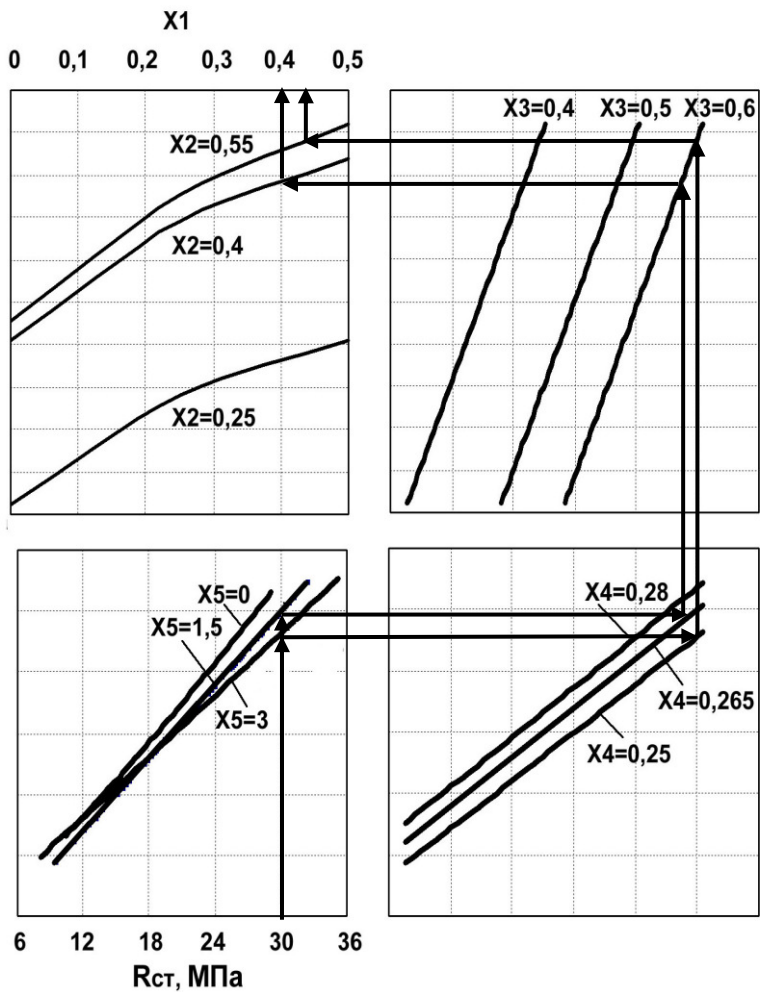


Рис. 9.29. Номограма міцності на стиск клеючих розчинів з ПФМ, який містить домелену золу

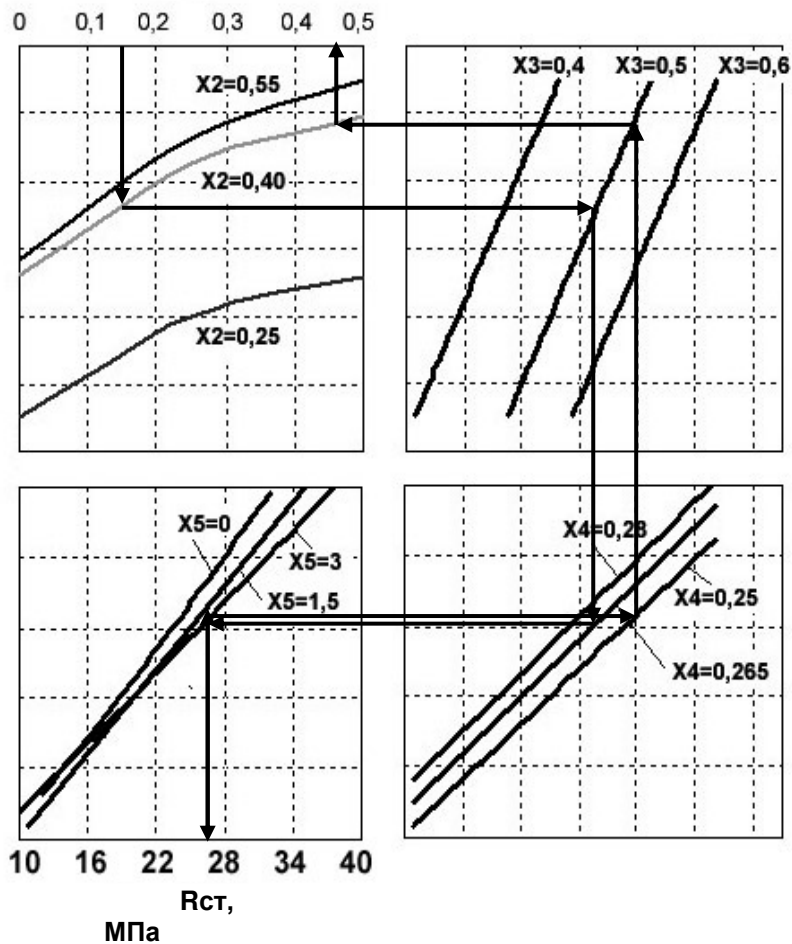


Рис. 9.30. Номограма міцності на стиск клеючих розчинів з ПФМ, який містить мікрокремнезем

Склади розчинів поряд з їх умовами твердіння повинні визначати і кінетику зміни їх міцносних показників у часі. Для оцінки впливу складу та вмісту ПФМ на зміну міцності розчинів у часі виконані спеціальні досліді. Зразки-куби з ребром 7,07 см

тверділи у нормальних умовах. За результатами випробувань розраховували коефіцієнти зростання міцності у часі, наведені у табл. 9.16.

Таблиця 9.16

Коефіцієнти зростання міцності модифікованих розчинів у часі

№ з/п	Склад розчину						Коефіцієнти зростання міцності $K_t = R_n / R_{28}$ у віці			
	В/Ц	З/Ц	В, кг/м ³	МК/З	ЗД/З	РПП	7 діб	28 діб	60 діб	90 діб
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0,8	-	250	-	-	-	0,60	1	1,13	1,24
2	0,75	0,4	270	-	-	-	0,62	1	1,14	1,24
3	0,82	0,4	277	0,15	-	-	0,64	1	1,18	1,23
4	0,85	0,4	281	0,3	-	-	0,69	1	1,16	1,27
5	0,81	0,4	275	-	0,15	-	0,63	1	1,15	1,25
6	0,83	0,4	278	-	0,3	-	0,67	1	1,18	1,26
7	0,83	0,4	279	0,3	-	0,5	0,71	1	1,17	1,26
8	0,82	0,4	277	0,3	-	3	0,72	1	1,18	1,25
9	0,80	0,4	273	-	0,3	0,5	0,66	1	1,15	1,24
10	0,79	0,4	271	-	0,3	3	0,69	1	1,17	1,27

Примітки: 1. У всі склади вводили СП у кількості 0,7% від маси цементу. 2. Співвідношення пісок : цемент прийняте рівним 3 : 1 за масою. 3. Для отримання розчинових сумішей використовували пісок П₂

Як впливає з отриманих експериментальних даних, коефіцієнти росту міцності модифікованих розчинів $K_t = R_n / R_{28}$ мають вище значення у 7-добовому віці. У більш пізні строки твердіння вони практично вирівнюються.

Для оцінки порівняльної тріщиностійкості розчинів може бути використаний критерій К, який характеризує відношення міцносних показників на згин та стиск ($R_{зг} / R_{ст}$).

Для аналізу впливу факторів складу модифікованих розчинів на вказаний критерій за отриманими експериментальними значеннями міцності розраховані поліноміальні моделі відношення $R_{зг} / R_{ст}$ у кодованих змінних, наведені нижче.

Для розчинів з добавкою МК у складі ПФМ:

$$R_{зг}/R_{ст} = 0,159 + 0,009x_1 - 0,002x_2 + 0,002x_3 - 0,005x_4 + \\ + 0,013x_5 + 0,001x_1^2 - 0,015x_2^2 - 0,004x_3^2 + 0,003x_4^2 + \\ + 0,006x_5^2 - 0,002x_1x_2 - 0,007x_1x_3 + 0,021x_1x_5 - 0,007x_2x_4. \quad (9.36)$$

Для розчинів з добавкою ЗД у складі ПФМ:

$$R_{зг}/R_{ст} = 0,157 + 0,011x_1 - 0,002x_2 - 0,009x_4 + 0,011x_5 - \\ - 0,004x_1^2 - 0,005x_2^2 - 0,004x_3^2 + 0,003x_4^2 + 0,004x_5^2 + \\ + 0,003x_1x_2 + 0,006x_1x_3 - 0,014x_1x_5 - 0,005x_3x_5 - 0,015x_4x_5. \quad (9.37)$$

Графічний аналіз моделей наведених на рис. 9.31, 9.32. Він показує, що із підвищенням ступеня модифікування розчинів (збільшення значень факторів X_1 та X_5), а також збільшення золоцементного відношення до 0,4...0,5 величина $R_{зг}/R_{ст}$ збільшується.

На типових складах також вивчали зміну критерія тріщиностійкості в часі. У табл. 9.17 наведені отримані експериментальні значення.

Для всіх досліджених складів, як випливає з даних табл.9.17 характерне зменшення критерія $K_{тр}$ в часі. Як відомо [30, 9, 21], ця закономірність характерна для всіх цементних бетонів і розчинів. Однак темп зниження вказаного критерія в часі для розчинів, модифікованих добавками ПФМ суттєво менший, особливо при збільшенні вмісту РПП та мікрокремнеземистої добавки.

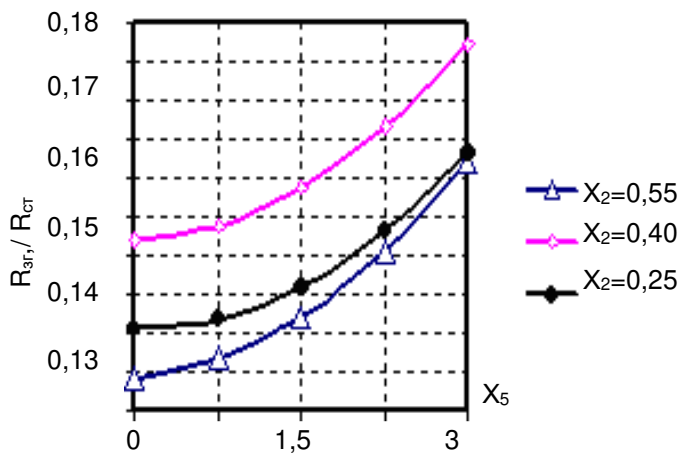
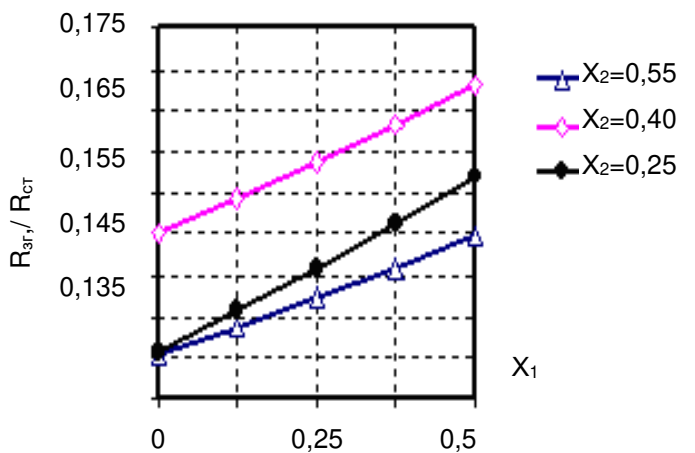


Рис. 9.31. Залежність критерія тріщиностійкості $K_{тр}=R_{тр}/R_{ст}$ для розчинів, які містять МК, від вмісту компонентів ПФМ

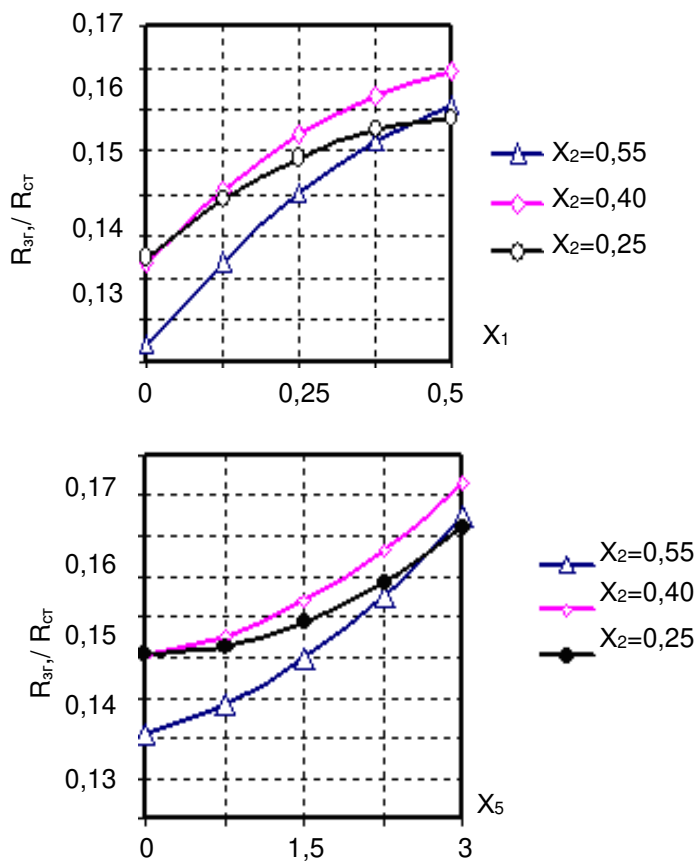


Рис. 9.32. Залежність критерія тріщиностійкості $K_{тр}=R_{тр} / R_{ст}$ для розчинів, які містять ЗД, від вмісту компонентів ПФМ

Таблиця 9.17

Зміна критерія тріщиностійкості модифікованих розчинів у часі

№ з/п	Склад розчину						Критерій тріщиностійкості $K_{тр}=R_{зг} / R_{ст}$ у віці		
	В/Ц	З/Ц	В, кг/м ³	МК/З	ЗД/З	РПП	28 діб	60 діб	90 діб
1	0,8	-	250	-	-	-	0,140	0,136	0,132
2	0,75	0,4	270	-	-	-	0,143	0,139	0,135
3	0,82	0,4	277	0,15	-	-	0,145	0,142	0,139
4	0,85	0,4	281	0,3	-	-	0,149	0,147	0,145
5	0,81	0,4	275	-	0,15	-	0,147	0,145	0,142
6	0,83	0,4	278	-	0,3	-	0,150	0,147	0,144
7	0,83	0,4	279	0,3	-	0,5	0,155	0,152	0,150
8	0,82	0,4	277	0,3	-	3	0,175	0,173	0,173
9	0,80	0,4	273	-	0,3	0,5	0,160	0,157	0,156
10	0,79	0,4	271	-	0,3	3	0,164	0,162	0,161

Деформативні властивості розчинів з модифікуючими добавками. Значення модуля пружності обчислювали за формулою:

$$E_p = \sigma / \varepsilon_p, \quad (9.38)$$

де σ – прикладені напруження; ε_p – подовжні відносні деформації.

Значення міцності і модуля пружності досліджених розчинів наведені в табл. 9.18. Співвідношення цемент: пісок прийняте з умови досягнення розчином рухомості, які відповідає зануренню конуса 7...9 см.

Таблиця 9.18

Вплив поліфункціональних модифікаторів на призмову міцність та модуль пружності розчинів

№ з/п	Водоцементне відношення	Золоцементне відношення	Вміст ПД або ЕЦ, % маси в'язучого	Вміст СП-3, % маси в'язучого	Міцність на стиск, МПа, у віці 28 діб		Модуль пружності $E_p \times 10^4$ МПа
					кубикова	призмова	
Цементно-зольний розчин з ПФМ ₁ (СП-3+ПД)							
1	0,6	-	-	-	26,9	22,7	2,11
2	0,6	-	-	0,7	28,7	24,2	2,26
3	0,6	0,4	-	-	31,3	27,2	2,45
4	0,6	0,4	0,03	0,7	29,8	25,0	2,33
5	0,7	-	-	-	24,9	20,1	2,11
6	0,7	-	-	0,7	26,2	22,2	2,16
7	0,7	0,4	-	-	27,8	24,7	2,28
8	0,7	0,4	0,03	0,7	25,7	22,2	2,04
9	0,8	-	-	-	23,0	19,4	2,00
10	0,8	-	-	0,7	25,6	21,7	2,07
11	0,8	0,4	-	-	26,4	22,6	2,21
12	0,8	0,4	0,03	0,7	24,9	21,2	2,03
Цементно-зольний розчин з ПФМ ₂ (СП-3+ЕЦ)							
13	0,6	0,4	0,25	0,7	32,9	28,0	7,3
14	0,7	0,4	0,25	0,7	30,6	26,2	8,0
15	0,8	0,4	0,25	0,7	28,5	24,0	8,5

Аналіз даних табл. 9.18 показує, що призмова міцність досліджених розчинів лежить в межах 0,81...0,88 від $R_{ст}$ і її можна орієнтовно знайти з рівняння:

$$R_{пр} = 0,85 R_{ст}. \quad (9.39)$$

Як відомо, для важких бетонів справедлива кореляційна залежність $R_{пр}=0.783R_6$ [31]. Вищі співвідношення призмової і кубикової міцності зафіксовані для розчинів та піщаних бетонів і іншими авторами [32].

При прогнозуванні модуля пружності важкого бетону при навантаженні його у віці τ найчастіше застосовуються [82] залежності типу:

$$E_{\sigma} = \frac{E_m R_{\tau}}{S + R_{\tau}}, \quad (9.40)$$

де R_{τ} – кубикова міцність бетону на стиск; E_m і S – емпіричні константи. У будівельних нормах рекомендуються значення $E_m = 52000$; $S = 23$.

Аналіз експериментальних значень модуля пружності розчинів (табл. 9.18) показує, що вони орієнтовно на 20% нижче розрахованих по формулі (9.40) для важкого бетону.

Комплексною оцінкою деформативності бетонів та їх тріщиностійкості є відношення границі міцності при розтягу чи при згині до статичного чи динамічного модуля пружності [33, 9]. Ці параметри досить близькі. Як показано в роботі [9], для дрібнозернистого бетону формули для розрахунку міцності на розтяг при розколюванні ($R_{p,p}$) і міцності на розтяг при згині ($R_{p,z}$) відрізняються лише коефіцієнтами:

$$R_{p,p} = 0,57 R_{\sigma}^{2/3}; R_{p,z} = 0,99 R_{\sigma}^{2/3}. \quad (9.41)$$

Порівняння експериментальних значень статичного і динамічного модулів пружності показує, що співвідношення $E_{ст}/E_{дин}$ для бетонів і розчинів знаходиться в інтервалі 0.87...0.95. При цьому менші значення характерні для матеріалу з границею міцності при стиску меншою 25 МПа [9]. Відношення $R_{p,p}/E_{дин}$ близьке до величини граничної розтяжності й отримало назву умовної розтяжності (ε_y). Неважко показати, що:

$$\varepsilon_y = \frac{R_{p,p}}{E_{дин}} \approx \frac{0,57 R_{p,z}}{0,99 \cdot 1,1 E_{ст}} \approx 0,52 \frac{R_{p,z}}{E_{ст}}. \quad (9.42)$$

У табл. 9.18, 9.20 наведені значення параметра ε_y для досліджених розчинів у віці 28 діб, розраховані за формулою (9.42).

Умовна розтяжність немодифікованих розчинів зі збільшенням тривалості твердіння, має тенденцію до зниження, у той час, як для модифікованих вона зростає. Очевидно, знак

зміни умовної розтяжності розчину і, відповідно, тріщиностійкості в міру збільшення віку пов'язаний з характером зміни співвідношення міцності при розтягу (R_p) і міцності при стиску ($R_{ст}$). Для розчинів з добавками ПФМ це співвідношення вище, ніж для немодифікованих розчинів як у 28 діб, так і в наступні терміни твердіння. Більш високе відношення міцності на розтяг до міцності на стиск для бетонів і розчинів з активними мінеральними добавками відзначається і у роботах інших дослідників [34].

Таблиця 9.19

Умовна розтяжність модифікованих розчинів

№ з/п	Водоцементне відношення	Золоцементне відношення	Вміст ПД або ЕЦ, % маси в'язучого	Вміст СП-3, % маси в'язучого	Міцність на розтяг при згині $R_{p,з}$, МПа	$\frac{R_{p,з}}{R_{ст}}$	Модуль пружності $E_p \times 10^4$ МПа	Умовна розтяжність, $\varepsilon_y \times 10^4$
Цементно-зольний розчин з ПФМ ₁ (СП-3+ПД)								
1	0,6	-	-	-	8,34	0,31	2,11	2,06
2	0,6	-	-	0,7	9,76	0,34	2,26	2,25
3	0,6	0,4	-	-	10,02	0,32	2,45	2,13
4	0,6	0,4	0,03	0,7	9,83	0,33	2,33	2,19
5	0,7	-	-	-	7,72	0,31	2,11	1,90
6	0,7	-	-	0,7	8,65	0,33	2,16	2,08
7	0,7	0,4	-	-	9,17	0,33	2,28	2,09
8	0,7	0,4	0,03	0,7	8,74	0,34	2,04	2,23
9	0,8	-	-	-	7,36	0,32	2,00	1,91
10	0,8	-	-	0,7	8,70	0,34	2,07	2,19
11	0,8	0,4	-	-	8,71	0,33	2,21	2,05
12	0,8	0,4	0,03	0,7	8,96	0,36	2,03	2,30
Цементно-зольний розчин з ПФМ ₂ (СП-3+ЕЦ)								
13	0,6	0,4	0,25	0,7	11,84	0,36	2,57	2,40
14	0,7	0,4	0,25	0,7	11,02	0,36	2,44	2,35
15	0,8	0,4	0,25	0,7	9,98	0,35	2,34	2,22

Усадку зразків-призм розмірами 40×40×160 мм розчинів з добавками ПФМ заміряли за допомогою штативного приладу, оснащеного індикатором годинникового типу (мессурою) з ціною поділки 0,001 мм. Репери в торцьові грані призм встановлювали через 8 год. після ущільнення їх у формах. Зразки зберігали при температурі $20 \pm 2^0 \text{ C}$ і відносній вологості $75 \pm 5\%$. Криві усадочних деформацій наведені на рис. 9.33.

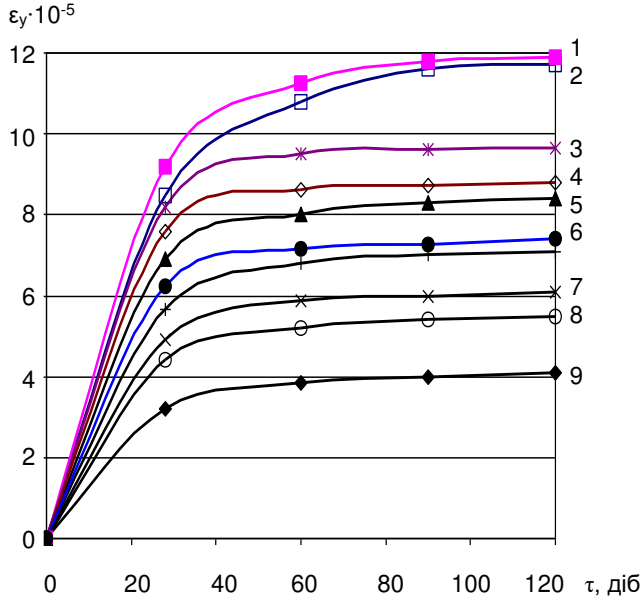


Рис. 9.33. Усадочні деформації модифікованих цементно-зольних розчинів

1-5, 8 – В/Ц=0,8: 1 – розчин без ПФМ, З/Ц=0,4; 2 – розчин без ПФМ, З/Ц=0; 3 – З/Ц=0,4, СП-3=0,7%, ЕЦ=0,1%; 4 – З/Ц=0,4, СП-3=0,7%, ЕЦ=0,4%; 5 – З/Ц=0,4, СП-3=0,7%, ПД=0,01%; 8 – З/Ц=0,4, СП-3=0,7%, ПД=0,05%; 6, 7, 9, 10 – В/Ц=0,6: 6 – розчин без ПФМ, З/Ц=0,4; 7 – розчин без ПФМ, З/Ц=0; 9 – З/Ц=0,4, СП-3=0,7%, ЕЦ=0,4%; 10 – З/Ц=0,4, СП-3=0,7%, ПД=0,04%

Аналіз їх показує, що для всіх досліджуваних складів усадочні деформації стабілізуються до віку 100 діб. Найвищі значення усадки мають розчини без добавок ПФМ. Їхня усадка

до моменту затухання коливається в діапазоні 0,7...1,5 мм/м, характерному для дрібнозернистих бетонів при аналогічних В/Ц [32]. У ранні строки твердіння добавка золи-виносу збільшує усадочні деформації, які потім вирівнюються з деформаціями розчинів без золи. Добавка ПФМ₂ зменшує граничні усадочні деформації на 20...35%, добавка ПФМ₁ – на 30...50%. Ступінь зменшення усадочних деформацій зростає по мірі збільшення пластифікуючого ефекту ПФМ. Найбільш суттєве зменшення усадки спостерігається при введенні повітровтягувальної добавки – на 40...60%.

9.5. Корозійна стійкість модифікованих розчинів

Водопоглинання, водонепроникність і сульфатостійкість розчинів з добавками ПФМ. Водопоглинання розчинів значною мірою характеризує їх капілярну всмоктуваність, водонепроникність і корозійну стійкість.

Вплив добавок-модифікаторів та зола-цементного відношення на водопоглинання вивчали на зразках – призмах 40×40×160 мм у віці 28 діб. Результати дослідів наведені на рис. 9.34. Вони показують, що для всіх досліджених розчинів збільшенням З/Ц до 0,4 не приводить до суттєвого збільшення водопоглинання, при подальшому підвищенні З/Ц водопоглинання помітно зростає. При цьому із збільшенням пластифікуючого ефекту ПФМ інтенсивність зростання водопоглинання при З/Ц>0,6 стає меншим, несприятливий вплив високих З/Ц загладжується.

Зміна водопоглинання розчинів з добавками ПФМ корелює з міцністю на стиск, що, звичайно, пояснюється близькою залежністю обох властивостей від відкритої пористості бетону.

Сумарний вплив як якісних особливостей компонентів розчинових сумішей, так і їхнього кількісного співвідношення на корозійну стійкість значною мірою проявляється на водонепроникності розчину.

Водонепроникність розчинів визначали за “микрою плямою” на розчинових дисках відповідно до вимог ДСТУ.

Сульфатостійкість розчинів визначали за зміною міцності на згин в 5% розчині Na_2SO_4 .

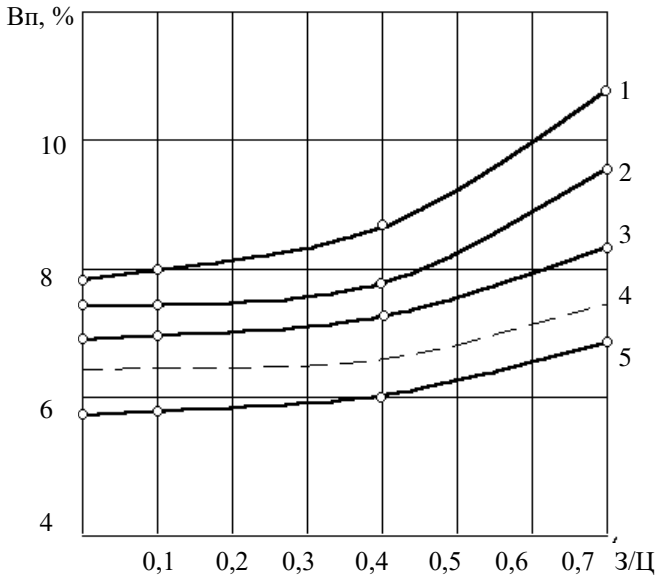


Рис. 9.34. Вплив золо-цементного відношення на водопоглинання розчинів ($V/C=0,6$):

1 – розчин без добавок ПФМ; 2 – ПФМ₃ (СП-3=0,7%; КН=100 кг/м³); 3 – ПФМ₂ (СП-3=0,7%; ЕЦ=0,25%); 4 – ПФМ₁ (СП-3=0,7%; ПД=0,03%); 5 – ПФМ₁ (СП-3=0,7%; ПД=0,05%)

Результати вимірювань наведені в табл. 9.21. Вони в цілому узгоджуються з наведеними раніше даними по водопоглинанню і параметрами пористості розчинів.

Як відомо, водонепроникність бетонів і розчинів особливо знижують пори седиментаційного характеру, які є шляхами фільтрації води. Седиментаційні процеси в розчиновій суміші і викликане ними водовідділення досить чутливі до вмісту дисперсного наповнювача, у т.ч. золи.

Багатьма дослідженнями показано, що водонепроникність набагато більше, ніж міцність, підвищується з віком розчину за умови запобігання висушування при твердінні. Цей ефект “самоущільнення” пов’язаний із заповненням по мірі гідратації

частини пор гелем, об'єм якого в декілька разів більший об'єму негідратованого цементу. За даними В.Б.Судакова [35] коефіцієнт підвищення водонепроникності бетонів у віці 90 і 360 діб на портландцементі дорівнює відповідно 2...3 і 3...4, на пуцолановому портландцементі 3...4 і 5...6. Для модифікованих розчинів, за нашими даними, ці коефіцієнти виявилися нижчі, хоча і досить значними (табл. 9.20).

Таблиця 9.20
Водонепроникність та сульфатостійкість
модифікованих розчинів

№ склади	Водоцементне відношення	Золоцементне відношення	Вміст ПД або ЕЦ, % маси в'язучого	Вміст СП-3, % маси в'язучого	Водонепроникність, МПа, через, діб			Міцність на згин в 5%-вому розчині Na ₂ SO ₄ у віці 180 діб, % від початкової
					28	180	360	
Цементно-зольний розчин з ПФМ ₁ (СП-3+ПД)								
1	0,7	-	-	-	0,3 (100%)	0,7 (233%)	0,9 (300%)	0,78
2	0,7	-	-	0,7	0,5 (100%)	0,9 (180%)	1,2 (240%)	0,92
3	0,7	0,4	-	-	0,4 (100%)	0,9 (225%)	1,3 (325%)	0,96
4	0,7	0,4	0,03	0,7	0,6 (100%)	1,2 (200%)	1,5 (250%)	1,02
Цементно-зольний розчин з ПФМ ₂ (СП-3+ЕЦ)								
5	0,7	0,4	0,1	0,7	0,6 (100%)	1,3 (217%)	1,8 (300%)	1,04
6	0,7	0,4	0,4	0,7	0,7 (100%)	1,4 (200%)	1,9 (271%)	1,05

Оцінка корозійної стійкості бетону по зміні міцності на стиск, будучи прийнятною при дослідженні корозії першого і другого виду, небажана як критерій при корозії третього виду. Це пов'язане з тим, що в першій стадії цієї корозії міцність на стиск може навіть трохи зростати за рахунок ущільнення розчину продуктами корозії.

Відповідно до відомої класифікації, середовище вважається сильноагресивним, якщо при експлуатації конструкцій у ньому протягом року зниження міцності досягає більше 20%, середньогресивним – 5...20%, слабоагресивним – менше 5% і неагресивним – 0%. З даних, наведених у табл. 9.20, видно, що 5% водний розчин Na_2SO_4 виявився сильноагресивним середовищем для розчину без наповнювача. Для розчинів, наповнених лише золою, воно виявилось слабоагресивним, а для модифікованих розчинів неагресивним. Для них відзначається не зниження міцності в 5%-вому розчині Na_2SO_4 , а навіть її деякий ріст.

Ще більшою мірою, ніж золи, перспективними з позиції стійкості бетонів у мінералізованих водах є висококремнеземисті добавки, у тому числі мікрокремнеземи (МК). Наповнювачі, багаті активним кремнеземом, зменшують утворення гідроалюмінатів кальцію, зв'язуючи гідролітичне вапно, і знижують загальний зміст оксиду алюмінію в наповненому в'язучому.

Найменший показник водонепроникності розчинів характерний (табл. 9.21) для бетонів без добавок, а найбільший – для бетонів з максимальним вмістом ПФМ. Характерно, що заміна до 50% СП у складі ПФМ полімерною добавкою не зменшує водонепроникність бетонів. Повна заміна суперпластифікатора РПП може викликати незначне зменшення водонепроникності бетону. Позитивний вплив добавки СП на водонепроникність досліджуваних бетонів закономірно пояснюється її сильним пластифікуючим ефектом. Для добавки РПП, як показано раніше, величина пластифікуючого ефекту значно менша, однак вона може викликати кольматуючу дію за рахунок набрякання у воді [34, 36, 37]. При постійному вмісті і складі ПФМ, оптимальних значеннях золо-цементного відношення (табл. 9.21) спостерігається помітне підвищення водонепроникності, що узгоджується з відомими даними [9, 38]. Підвищення золо-цементного відношення понад 0,4 привело до зменшення як граничного тиску, який витримується зразками (з 1,1 до 0,9 МПа), так і показника водонепроникності, який

характеризується відношенням тиску до глибини фільтрації води, що можна пов'язати з деяким ростом водопотреби.

Таблиця 9.21

Вплив параметрів складу на водонепроникність модифікованих розчинів

№ складу	Склад розчину						Тиск, МПа	Глибина фільтрації, b, см	Показник непроникності, Р/б
	В/Ц	З/Ц	В, кг/м ³	МК/З	ЗД/З	РПП			
1	0,8	-	250	-	-	-	0,3	4,5	0,07
2	0,75	0,4	270	-	-	-	0,5	3,9	0,13
3	0,85	0,4	281	0,3	-	-	0,7	3,5	0,20
4	0,83	0,4	278	-	0,3	-	0,6	3,9	0,15
5	0,83	0,4	279	0,3	-	0,5	0,8	3,5	0,23
6	0,83	0,4	279	0,3	-	2,65	1,1	3,3	0,33
7	0,84	0,4	280	0,3	-	3	1,1	3,4	0,32
8	0,80	0,4	273	-	0,3	0,5	0,8	3,6	0,22
9	0,79	0,4	271	-	0,3	3	1,0	3,3	0,30
10	0,85	0,7	282	0,3	-	2,65	0,9	3,3	0,27
11	0,82	0,7	282	-	0,3	2,65	0,8	3,5	0,23

Примітки: 1. У всі склади, окрім 7 та 9 вводили СП у кількості 0,7% від маси цементу. У складах 7 та 9 вміст СП=0,35%. 2. Співвідношення пісок : цемент прийняте рівним 3 : 1 за масою. 3. Для отримання розчинових сумішей використовували пісок П₂

З табл. 9.21 видно, що розчинові суміші, які містять ПФМ, можуть досягати досить високої водонепроникності.

Як було показано раніше, мікрокремнеземисті і золомікрокремнеземисті наповнювачі істотно підвищують ступінь гідратації цементу в перші терміни твердіння, у більш пізні приріст ступеня гідратації йде, в основному, за рахунок взаємодії з водою композиції цементу і золи.

Інтегральним параметром, який характеризує деструктивні зміни при корозії цементного каменю, бетонів і розчинів, є міцність. При цьому найбільш чутливими до корозійного впливу є показники міцності при розтягу і згині [9]. Для оцінки стійкості розчинів досліджених складів до корозії вилуговування визначали міцність зразків-балочок на згин при

зберіганні їх у воді. Результати дослідів наведені на рис. 9.35. З них випливає, що для всіх складів характерний ріст міцності розчинів на згин у віці 28...360 діб. Приріст міцності до 180 доби у порівнянні з 28 добою складає 20...30%, до 360 доби – 40...50%. Абсолютна величина міцності розчинів з ПФМ на згин при твердінні у воді в усі досліджені терміни твердіння залишається на 20...30% вищою, що дозволяє вважати їх достатньо стійкими до корозії вилуговування.

Для дослідження морозостійкості модифікованих розчинів були виконані алгоритмізовані експерименти відповідно до плану В₄. Умови планування наведені у табл. 9.22.

Кінетику зміни міцності розчину по мірі циклічного заморожування і відтавання визначали випробуванням контрольних та основних зразків з визначенням коефіцієнта морозостійкості. Випробування проводили через кожні 25 циклів заморожування і відтавання. У результаті статистичної обробки отриманих експериментальних даних були отримані поліноміальні моделі морозостійкості модифікованих розчинів (табл. 9.23). Їх графічний аналіз представлений на рис.9.36...9.38.

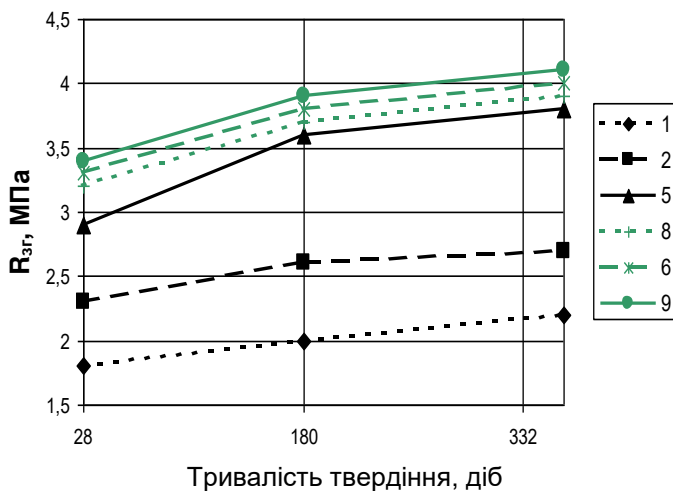


Рис. 9.35. Зміна міцності модифікованих розчинів на згин у часі при зберіганні зразків у воді (нумерація складів розчинів за табл. 9.21)

Таблиця 9.22

Умови планування експерименту при дослідження морозостійкості цементно-зольних розчинів, модифікованих органічними добавками

Технологічні фактори		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
Натуральний вид	Кодований вид	-1	0	+1	
В/Ц	X ₁	0,6	0,8	1,0	0,2
З/Ц	X ₂	0	0,35	0,7	0,35
Вміст суперпластифікатора СП-3, % маси в'язучого	X ₃	0	0,35	0,7	0,35
Вміст повітровтягувальної добавки (ПД), % маси в'язучого	X _{4(I)}	0	0,025	0,05	0,025
Вміст водоутримуючої добавки (ЕЦ), %	X _{4(II)}	0	0,15	0,3	0,15

Таблиця 9.23

Математичні моделі морозостійкості модифікованих розчинів

Вид ПФМ	Математичні моделі морозостійкості
СП-3 + ПД	$F = 149,9 - 67,1X_1 - 4,46X_2 + 11,6X_3 + 28,7X_{4(1)} - 36,6X_1^2 - 2,95X_2^2 + 1,95X_3^2 + 3,95X_{4(1)}^2 + 1,125X_1X_2 - 11,6X_1X_{4(1)} - 2,37X_2X_{4(1)} + 2,75X_3X_{4(1)}$ (9.43)
СП-3 + ЕЦ	$F = 135,8 - 60,4X_1 - 2,30X_2 + 10,7X_3 + 7,93X_{4(2)} - 33,4X_1^2 + 2,06X_2^2 + 2,06X_3^2 + 2,06X_{4(2)}^2 - 0,688X_1X_2 - 0,688X_1X_3 - 5,44X_1X_{4(2)} + 0,688X_3X_{4(2)}$ (9.44)

Аналіз отриманих даних показує, що марка за морозостійкістю досліджених розчинів ($K_{\text{мрз}} \geq 0,95$) коливається в діапазоні F25...F250. Найвищу морозостійкість мають розчини, які містять повітровтягувальну добавку. Темп падіння міцності

таких розчинів по мірі заморожування і відтавання виявився також більш низьким, ніж для розчинів без добавки. Позитивно впливають на морозостійкість розчинів, хоча і меншою мірою, добавки СП-3 та ефіру целюлози. Для наповнених розчинів з мінімальним вмістом органічних добавок та низькою витратою цементу ($V/C=1,0$) морозостійкість виявилась в межах 25...75. Нижчу морозостійкість мають розчини з найвищим співвідношенням зола: цемент.

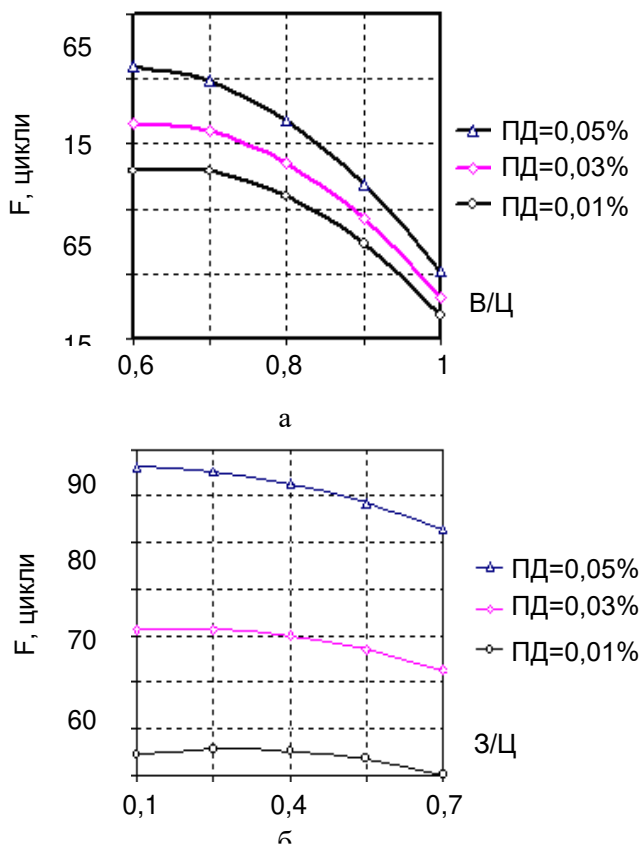


Рис. 9.36. Залежність морозостійкості розчинів, модифікованих ПФМ₁ від:

а – водоцементного відношення; б – золацементного відношення

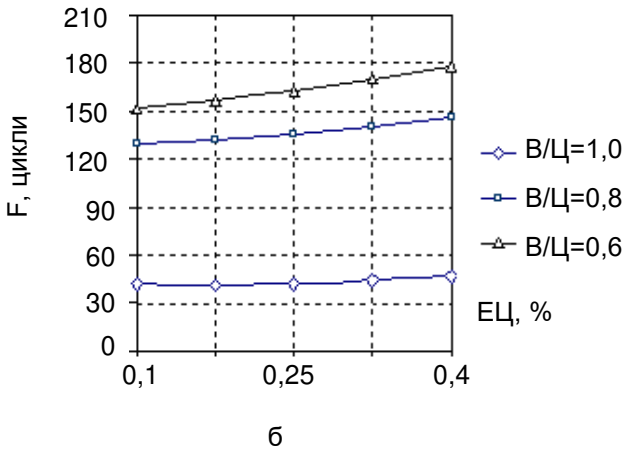
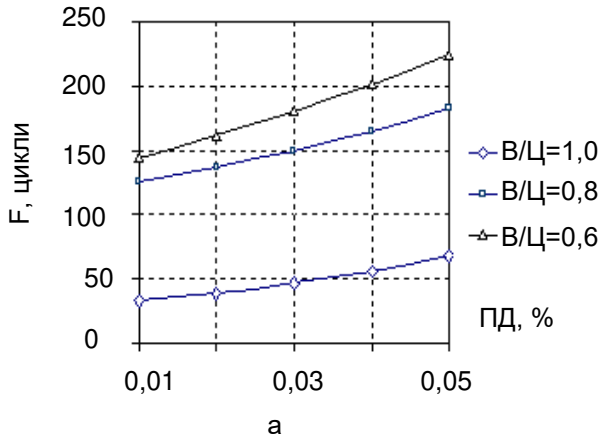
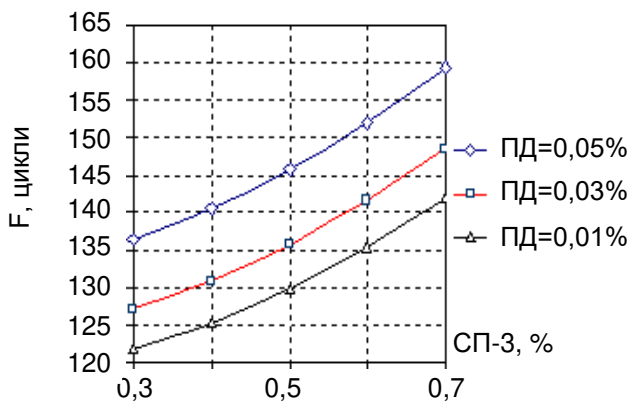
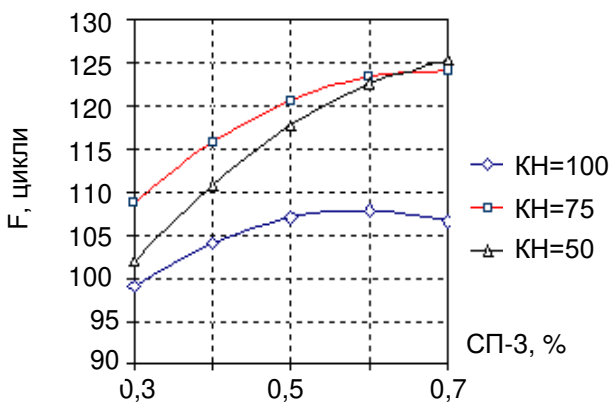


Рис. 9.37. Залежність морозостійкості модифікованих розчинів від вмісту:
 а – повітрявтягувальної добавки;
 б – ефіру целюлози



а



б

Рис. 9.38. Залежність морозостійкості модифікованих розчинів від вмісту суперпластифікатора СП-3

Для пояснення впливу усіх досліджених добавок на морозостійкість розчинів визначили компресійним методом для характерних складів об'єм втягнутого повітря. Результати вимірювань наведені в табл. 9.25.

Таблиця 9.24

Вміст втягнутого повітря в модифікованих розчинах
характерних складів

Склад розчинної суміші						Об'єм втягнутого повітря, %
В/Ц	З/Ц	Вміст добавок				
		СП-3, % (Ц+З)	ПД, % (Ц+З)	ЕЦ, % (Ц+З)	КН, кг/м ³	
1,0	0,4	0,3	0,01	-	-	0,7
1,0	0,7	0,3	0,01	-	-	0,6
1,0	0,4	0,7	0,05	-	-	3,8
1,0	0,4	0,7	-	0,4	-	2,1
1,0	0,1	0,5	-	-	100	1,5
1,0	0,7	0,5	-	-	50	0,9
0,6	0,4	0,3	0,01	-	-	1,4
0,6	0,4	0,7	0,05	-	-	5,3
0,6	0,4	0,7	-	0,4	-	2,0
0,6	0,1	0,5	-	-	100	1,9
0,6	0,7	0,5	-	-	50	1,1

З отриманих даних випливає, що у наповнених розчинових сумішах, які містять 0,7% СП-3 повітровтягування досягає 2%.

Найменша кількість втягнутого повітря виявилась у сумішах з максимальним вмістом золи-виносу. Введення повітровтягувальної добавки підвищує вміст втягнутого повітря в розчинах до 5...7% і суттєво підвищує морозостійкість.

Включення МК до складу ПФМ сприяє зменшенню обсягу відкритих макропор, які насичуються водою. При однаковому водовмісті розчинових сумішей зменшення обсягу капілярних пор може бути пов'язане зі збільшенням витрати цементу і ступеня його гідратації. У розглянутих складах розчинів, мабуть, треба враховувати сумарну витрату цементу, золи і ПФМ, тобто загальну витрату в'язучого, яке взаємодіє з водою. Як показано раніше, ПФМ не тільки збільшує зміст в'язучого у розчині, але й забезпечує його більш високий ступінь гідратації. Для розчинів з добавками ПФМ, як і для розчинів з МК характерне також більш високе співвідношення загального

об'єму пор і об'єму відкритих пір, що також повинно сприяти підвищенню морозостійкості.

Кінетику зміни міцності розчинів по мірі циклічного заморожування і відтавання визначали випробуваннями контрольних і основних зразків з визначенням коефіцієнта морозостійкості. Випробування проводили через кожні 25 циклів заморожування і відтавання. Експериментальні результати наведені на рис. 9.39.

Аналіз отриманих даних показує, що марка за морозостійкістю досліджених розчинів ($K_{\text{МРЗ}} \geq 0,95$) коливається в діапазоні F50...F150. Найвищу морозостійкість мають розчини, які містять 15% МК чи ЗД, 40% золи-виносу при максимальному вмісті органічних компонентів ПФМ. Темп падіння міцності таких розчинів по мірі заморожування і відтавання виявився більш низьким, ніж розчинів без ПФМ чи з мінімальною витратою органічних добавок. Більш низьку морозостійкість мають також розчини з максимальним вмістом зольного наповнювача.

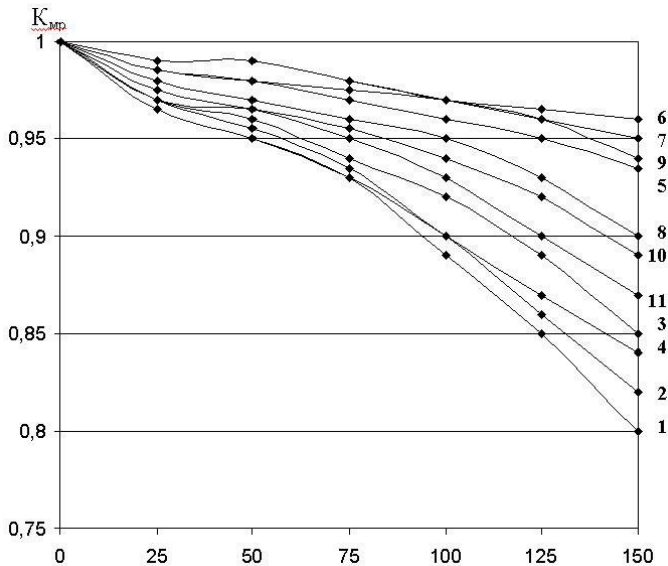


Рис. 9.39. Вплив складу розчинових сумішей на коефіцієнт морозостійкості ($K_{\text{МРЗ}}$) (нумерація кривих за табл. 9.21)

Для пояснення впливу складу ПФМ на морозостійкість для дослідних складів розчинових сумішей визначали вміст втягнутого повітря об'ємним методом. Результати вимірювання повітровтягування наведені нижче:

№ складу за табл. 9.21	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Об'єм втягнутого повітря, %	1,7	1,2	0,9	1,0	1,2	1,7	1,5	1,5	1,4	1,2	1,1

З них випливає, що в ненаповнених розчинових сумішах, що містять 0,7% СП, повітровтягування досягло 1,7%. Приблизно така ж кількість повітря втягнута й у розчинові суміші з ПФМ. Найменша кількість втягнутого повітря виявилася у розчинових сумішах з максимальним вмістом високодисперсних добавок. Понижене повітровтягування в сумішах з високим вмістом мікрокремнезему чи домеленої золи погоджується з відомими теоретичними уявленнями [39].

9.6. Оптимізація технологічних параметрів одержання модифікованих цементно-зольних розчинів

Особливості проектування складів розчинів. Найбільш важливими показниками якості мурувальних та клейових розчинів є міцність на стиск, розтяг, адгезійна міцність, морозостійкість, рухомість, а основними факторами складу, які їх визначають – водоцементне та золоцементне відношення, співвідношення пісок : цемент, вміст добавок-модифікаторів. Необхідні показники якості сухих сумішей СБС можна отримати при різних співвідношеннях цих факторів. Тому при проектуванні складу суміші виникає необхідність вибрати таке співвідношення компонентів, при якому забезпечуються не тільки необхідні міцність і рухомість розчину, але і мінімальна собівартість сухої суміші. При цьому також повинні забезпечуватись інші нормовані показники мурувального розчину та розчинової суміші. Зокрема для мурувальних розчинів це зчеплення з основою кладки, морозостійкість, термін придатності та час коригування.

У найбільш загальному вигляді задачу проектування складу СБС можна сформулювати як систему рівнянь:

$$\begin{aligned}
 y_1 &= f_1(P_1, P_2, \dots, P_{n-1}) \geq y_1^0; & (\text{чи } < y_1^0) \\
 y_2 &= f_2(P_1, P_2, \dots, P_{n-1}) \geq y_2^0; & (\text{чи } < y_2^0) \\
 &\dots\dots\dots; & \\
 y_{n-1} &= f_{n-1}(P_1, P_2, \dots, P_{n-1}) \geq y_{n-1}^0; & (\text{чи } < y_{n-1}^0) \\
 Cr &= f(P_1, P_2, \dots, P_{n-1}) \rightarrow \text{opt},
 \end{aligned}
 \tag{9.45}$$

де y_1^0, y_2^0, y_{n-1}^0 – задані показники властивостей суміші та розчину; P_1, P_2, \dots, P_{n-1} – фактори складу суміші; Cr – критерій оптимізації.

Знаходження необхідних факторів складу розв'язанням системи (9.45) практикується звичайно при можливості використання лінійних рівнянь. При використанні квадратичних рівнянь $y_i = f(P_i)$ необхідно визначити можливість включення в систему лінійних рівнянь $\partial y_i / \partial P_i = 0$, отриманих диференціюванням вихідних параметрів по факторах, які оптимізуються. В окремих випадках можливі інші прийоми розв'язання системи (9.45).

Виконані експериментальні дослідження золівмісних СБС дозволили отримати квадратичні математичні моделі усіх нормованих властивостей. У такому випадку проектування складів золівмісних мурувальних СБС можна виконувати в наступному порядку:

Задаємось близькими до оптимальних значеннями вмісту золи-виносу та добавок-модифікаторів. Аналіз викладених вище результатів експериментальних досліджень дозволяє рекомендувати вміст золи виносу, рівний 35...40% від витрати цементу для розчинів марок М100 і вище та 60...70% для розчинів нижчої міцності. Для збільшення водоутримуючої здатності розчинів та зменшення висолоутворення витрату золи у всіх випадках слід приймати не меншою 100 кг/м³.

Витрату суперпластифікатора СП-3 слід приймати 0,25...0,3% від витрати цементу для модифікатора ПФМ₁,

0,45...0,5% для модифікатора ПФМ₂. Більші значення приймаються при використанні дуже дрібного піску.

Оптимальна витрата повітровтягувальної добавки у складі модифікатора ПФМ₁ становить 0,04% від витрати цементу.

Витрату водоутримуючої добавки Tylose у складі ПФМ₂ слід приймати 0,2...0,25% від витрати цементу. Більше значення приймається при використанні піску з $M_{кр} > 1,5$.

Знаходимо необхідне В/Ц з рівнянь регресії, які описують нормовані властивості розчинів. Згідно ДСТУ [37] це міцність розчину на стиск, міцність його зчеплення з основою кладки (адгезійна міцність) та морозостійкість. Тому для знаходження В/Ц використовуються математичні моделі міцності (9.26), (9.28), адгезійної міцності (9.21), (9.23), морозостійкості (9.45, 9.46). При наявності вимог до інших властивостей розчинових сумішей чи розчинів використовують інші отримані вище рівняння регресії. З усіх отриманих значень В/Ц вибирають найменше, як таке що задовільняє усім умовам.

1. Розв'язуючи модель рухомості розчинової суміші (9.8...9.9) відносно X_4 та перейшовши від кодованих до натуральних факторів, знаходимо витрату води ($\text{кг}/\text{м}^3$), яка забезпечує необхідну рухомість розчинової суміші.

2. Знаходимо витрату цементу ($\text{кг}/\text{м}^3$)

$$Ц = B : (B/Ц). \quad (9.46)$$

3. За відомою витратою цементу знаходимо витрату золи та добавок - компонентів поліфункціонального модифікатора за вказаними рекомендаціями.

4. Витрату піску знаходимо з умови абсолютних об'ємів

$$\frac{Ц}{\rho_{ц}} + \frac{З}{\rho_{з}} + \frac{B}{\rho_{в}} + \frac{П}{\rho_{п}} + V_n = 1000, \quad (9.47)$$

де V_n – об'єм втягнутого в суміш повітря, л; $\rho_{ц}$, $\rho_{з}$, $\rho_{в}$, $\rho_{п}$ – дійсна густина цементу, золи, води та піску у $\text{кг}/\text{л}$.

Звідси:

$$П = \left(1000 - \frac{Ц}{\rho_{ц}} + \frac{З}{\rho_{з}} + \frac{B}{\rho_{в}} + V_n \right) \rho_{п}. \quad (9.48)$$

Розрахуємо для прикладу склад золівмісної розчинової суміші на основі поліфункціонального модифікатора ПФМ₁ для мурувального розчину марки М100 за міцністю на стиск, F50 за морозостійкістю, з міцністю зчеплення з основою не менше 0,2 МПа. Використовуємо дрібний пісок з $M_{кр}=1,6$ та дійсною густиною 2,65 кг/л.

1. Витрату золи приймаємо 40%, суперпластифікатора СП-3 – 0,25%, повітровтягувальної добавки – 0,04% від маси цементу. Тоді у моделях адгезійної міцності (9.21), міцності на стиск (9.26) та морозостійкості (9.45) слід приймати

$$X_2 = \frac{0,4 - 0,35}{0,35 - 0} = 0,14; \quad X_3 = \frac{0,25 - 0,35}{0,35 - 0} = -0,28;$$

$$X_4 = \frac{0,04 - 0,025}{0,025 - 0} = 0,6.$$

2. Розв'язавши рівняння (9.21), (9.25) та (9.45) відносно X_1 та перейшовши від кодованих до натуральних факторів, отримаємо з умови міцності $(В/Ц)_1=1,07$; адгезійної міцності $(В/Ц)_2=1,03$; морозостійкості $(В/Ц)_3=1,25$. Остаточню приймаємо $(В/Ц)=(В/Ц)_2=1,03$.

3. З моделі легкоукладальності (9.8) при

$$X_{1(l)} = \frac{0,04 - 0,025}{0,025 - 0} = 0,6; \quad X_2 = \frac{0,25 - 0,35}{0,35 - 0} = -0,28; \quad X_3 =$$

$$X_3 = \frac{0,4 - 0,35}{0,35 - 0} = 0,14 \text{ та } X_5 = \frac{1,03 - 0,8}{1,0 - 0,6} = 1,15 \text{ отримуємо}$$

$$X_4 = -0,32, \text{ або } B = 270 + (-0,32) \cdot 30 = 260 \text{ кг/м}^3.$$

4. Витрата цементу $Ц=260:1,03=252 \text{ кг/м}^3$.

5. Витрата золи $З=0,4Ц=0,4 \cdot 252=101 \text{ кг/м}^3$.

Витрата повітровтягувальної добавки $ПД=0,0004 \cdot 252=0,1 \text{ кг/м}^3$.

Витрата суперпластифікатора $СП=0,0025 \cdot 252=0,63 \text{ кг/м}^3$.

6. Об'єм втягнутого повітря $V_{п}=6\%=60 \text{ л/м}^3$.

Тоді витрата піску: $П=1476 \text{ кг/м}^3$.

Остаточний склад розчинової суміші: Ц=252 кг/м³, З=101кг/м³, П=1476 кг/м³, ПД=0,1 кг/м³, СП-3=0,63 кг/м³.

Даний склад близький до оптимального з технологічних міркувань, однак не враховує співвідношення вартості отриманих матеріалів. Задача вибору оптимального складу мурувальної суміші з урахуванням вартості матеріалів строго може бути вирішена методами математичного програмування. Можливі різні умови оптимальності: мінімізація вартості розчинової суміші, мінімізація витрати цементу без або з обмеженнями по витраті одного чи двох компонентів добавок і ін. В усіх випадках обов'язковими обмеженнями є забезпечення необхідного комплексу нормованих властивостей розчину.

При мінімізації собівартості мурувальної суміші (C_p) критерій оптимізації може бути виражений лінійним рівнянням:

$$C_p = C_d D + C_m H + C_c C + C_n P, \quad (9.49)$$

де C_d , C_m , C_c , C_n – ціна відповідно добавки-модифікатора, наповнювача, цементу і піску, D , H , C і P – їх витрати.

Для проектування складу при прийнятому критерії оптимальності може бути використаний метод послідовних наближень. На першому етапі перевіряється можливість забезпечення нормованих властивостей з мінімальним вмістом добавок, потім з визначеним кроком по вмісту добавок розрахунок повторюється. У кінцевому рахунку, такі розрахунки, виконувані з застосуванням ЕОМ, дозволяють вибрати оптимальний склад.

До виконання розрахунків по визначенню складів суміші доцільне виконання аналізу математичних моделей графічним або дисоціативно-кроковим методом [40]. Відповідно до останнього для факторів із квадратичними коефіцієнтами моделей $b_{ii} < 0$ екстремум незалежно від зони експерименту визначається з рівності нулю першої часткової похідної функції:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^K b_i X_i + \sum_{i=1}^K b_{ii} X_i^2 + \sum_{i \neq j} b_{ij} X_i X_j; \quad (9.50)$$

$$\frac{dy}{dX_i} = \left(b_i + \sum_{i \neq j}^K b_{ij} X_j \right) + 2b_{ii} X_i; \quad (9.51)$$

Місце екстремуму X_{ie} визначається лінійною залежністю:

$$X_{ie} = -\frac{b_i + \sum b_{ij} X_j}{2b_{ii}} = -\frac{b_i}{2b_{ii}} - \frac{\sum b_{ij} X_j}{2b_{ii}}. \quad (9.52)$$

Для того, щоб X_{ie} завжди знаходився в зоні експерименту ($X_{ie} \leq 1$) необхідно, щоб виконувалися умови:

$$\left(|b_i| + \sum_{i \neq j} |b_{ij}| \right) \leq 2|b_{ii}|. \quad (9.53)$$

У тому випадку, коли має місце нерівність:

$$\left(|b_i| + \sum_{i \neq j} |b_{ij}| \right) \geq 2|b_{ii}|, \quad (9.54)$$

то необхідна перевірка додаткових умов:

$$\left(|b_i| - \sum_{i \neq j} |b_{ij}| \right) \geq 2|b_{ii}|; \quad (9.55)$$

$$\left(|b_i| - \sum_{i \neq j} |b_{ij}| \right) \leq 2|b_{ii}|. \quad (9.56)$$

У випадку виконання умови (9.54) $X_{i,opt}$ завжди знаходиться поза зоною експерименту і дорівнює граничному значенню ± 1 , визначаємому за знаком b_i .

За запропонованою методикою були розраховані склади мурувальних золівмісних сумішей для розчинів марок 50...125

для співвідношення цін на вихідні матеріали. У табл. 9.25 наведені склади розчинових сумішей з використанням поліфункціональних модифікаторів ПФМ₁...ПФМ₃.

Таблиця 9.25

Склади мурувальних розчинів на основі сухих будівельних сумішей

Марка розчину	Витрата компонентів на 1 м ³ розчину, кг						n = П/В'яж	
	цемент	зола	СП-3	ПД	ЕЦ	вода	пісок	
1	2	3	4	5	6	8	9	10
150	340	136	0,850	0,136	-	255	1374	2,9
	320	128	1,600	-	0,8	250	1468	3,3
	305	122	1,220	-	-	232	1587	3,4
100	255	102	0,638	0,102	-	255	1485	4,2
	240	96	1,200	-	0,6	247	1578	4,7
	230	92	0,920	-	-	242	1659	4,7
75	215	129	0,538	0,086	-	247	1510	4,4
	190	114	0,950	-	0,48	224	1662	5,5
	180	108	0,720	-	-	212	1761	5,6
50	150	105	0,375	0,06	-	225	1651	6,5
	140	98	0,700	-	0,35	217	1741	7,3
	135	94,5	0,540	-	-	204	1837	7,2

Розрахунки, пов'язані з проектуванням складів модифікованих клеючих сумішей можна вести і за допомогою номограм, отриманих при графічній інтерпретації математичних моделей міцності (рис. 9.29, 9.30).

Сухі будівельні суміші (СБС) можна рекомендувати до виробництва у двох варіантах. Найбільш доцільним є виготовлення у заводських умовах суміші, цілком готової до використання, тобто разом з піском. У більш простому варіанті можливе виготовлення суміші без піску. У такому випадку в заводських умовах виготовляють СБС, яка містить цемент, золу та добавки-модифікатори, а в умовах будівельного майданчика змішують цю СБС у пропорціях, вказаних у табл. 9.25 (параметр n=П/В'яж). Втім, у останньому випадку на властивості розчину будуть впливати особливості піску, який застосовується, що

може привести до певної нестабільності експлуатаційних властивостей.

Оптимізація технологічних параметрів одержання розчинів з добавками ПФМ. На прикладі модифікатора ПФМ₁ (СП-3 + ПД “Міх-ук”), витрата компонентів якого найменша при одній і тій же марці розчину, вивчали вплив способу приготування сухої суміші, а також умов зберігання на міцність розчину на стиск у віці 28 діб. Витрату води приймали такою, щоб рухомість розчинової суміші становила 8...10 см за зануренням конуса СтройЦНИИЛ.

Добавку ПФМ₁ вводили при одно- двох- і трьохступінчатому перемішуванні (табл. 9.27). При першому способі попередньо змішані добавки, що входять до складу модифікатора, вводили у змішувач примусової дії одночасно з іншими компонентами – цементом, золою і піском. При другому способі добавки-модифікатори попередньо перемішували з золою, яку потім перемішували з цементом і піском. Третій спосіб полягав у змішуванні попередньо приготовленої золи з добавкою ПФМ₁ і цементно-піщаною суміші. Загальна тривалість перемішування змінювалася від 3 до 15 хв. Склад суміші відповідає марці М100 за табл. 9.26: Ц=255 кг/м³, З/Ц=0,4; СП-3 –0,25% від витрати цементу; ПД – 0,04% від витрати цементу; $n=П/В'яж=4,2$ (П/Ц=5,9).

При одночасному введенні всіх компонентів сухої суміші необхідна однорідність досягається через 10 хвилин перемішування, про що свідчить стабілізація досягаємої міцності і відповідно водопотреба розчинової суміші.

При попередньому приготуванні золи з добавкою ПФМ тривалість перемішування сухої суміші може бути скорочена до 5 хв, а при використанні однорідної готової цементно-піщаної суміші – до 3 хв. Реалізація двох-, а тим більше трьохступеневої технології виготовлення сухих сумішей можлива при використанні додаткових змішувачів, призначених для змішування золи з добавкою ПФМ, цементу і піску, готової суміші. Тому при виборі варіанту технології слід враховувати економічний чинник. Швидше за все, багатоступенева технологія виправдана при великих обсягах виробництва, коли

скорочення тривалості перемішування є дуже бажаним і виправдовує застосування додаткового обладнання.

Таблиця 9.26

Вплив способу введення ПФМ₁ і тривалості перемішування СБС на міцність мурувального розчину на стиск

№ досліду	Спосіб №1		Спосіб №2			Спосіб №3		
	Тривалість перемішування СБС, хв	Міцність розчину, МПа / Витрата води кг/м ³	Тривалість перемішування, хв		Міцність розчину, МПа / Витрата води кг/м ³	Тривалість перемішування, хв		Міцність розчину, МПа / Витрата води кг/м ³
			ПФМ із золю	сухої суміші		ПФМ із золю	сухої суміші	
1	3	9,5/264	3	3	9,6/256	3	3	10,5/253
2	5	9,7/258	3	5	10,4/253	3	5	10,6/251
3	7	10,1/255	3	7	10,6/251	3	7	10,5/251
4	10	10,5/252	5	3	10,0/255	5	3	10,6/250
5	15	10,6/252	5	5	10,7/252	5	5	-
6			5	7	10,6/252	5	7	-

Примітка. За способом №3 цементно-піщану суміш перемішували протягом 3 хв.

Досліджували також ефективність введення компонентів ПФМ₂ у процесі домелу золи і цементу. Результати дослідів наведені в табл. 9.27. Склад суміші аналогічний, тривалість перемішування склала 5 хв. Аналіз даних табл. 9.27 показує, що за рахунок введення ПФМ у кульовий млин при домелі золи або цементу можливе додаткове підвищення активності суміші на 10...20% за рахунок деякого підвищення тонкості помелу дисперсних матеріалів і однорідного розподілу в них добавок ПАР. Найбільш високий ефект досягається при спільному домелі золи і цементу з добавкою ПФМ.

При практичному використанні сухих будівельних сумішей важливими їхніми технологічними характеристиками є сипучість і стабільність активності в часі.

Таблиця 9.27

Вплив домелу золи і цементу з добавками ПФМ на активність сухої суміші

Спосіб введення ПФМ	Водопотреба кг/м ³	Міцність розчину, МПа	Тривалість помелу, хв	Питома поверхня, м ² /кг
Домел золи-виносу у кульовому млині з добавкою ПФМ ₂	252	11,1	30	360
	246	11,5	60	385
Домел цементу з добавкою СП-3 і введенням ЕЦ у змішувач	250	11,2	30	350
	260	11,9	60	378
Домел золи-виносу з добавкою СП-3 і введенням ЕЦ у змішувач	254	10,9	30	355
	250	11,4	60	384
Спільний домел золи і цементу з добавкою ПФМ	250	11,6	30	345
	252	12,4	60	375

Сипучість сухих сумішей і схильність їх до утворення грудок, а також зависанню в бункерах і інших ємностях залежить від спроможності їх до гігроскопічного зволоження, яке визначали по збільшенню маси зразків при збереженні – Δm (рис.9.50). Цементно-зольні суміші без добавки ПФМ до 90 діб при вологості 90% адсорбують приблизно 11% вологи, (по відношенню до маси цементно-золяного в'язучого) із добавкою ПФМ₂ – 9% і з добавкою ПФМ₁ – 8%. Вміст грудок крупніших 1

мм у сумішах без ПФМ склав біля 50%, із ПФМ – 15-30%. При відносній вологості 60% суміші без ПФМ адсорбували 7,5% води, із ПФМ₂ – 6%, із ПФМ₁ – 5%. Кількість грудок у суміші складала 10-20%.

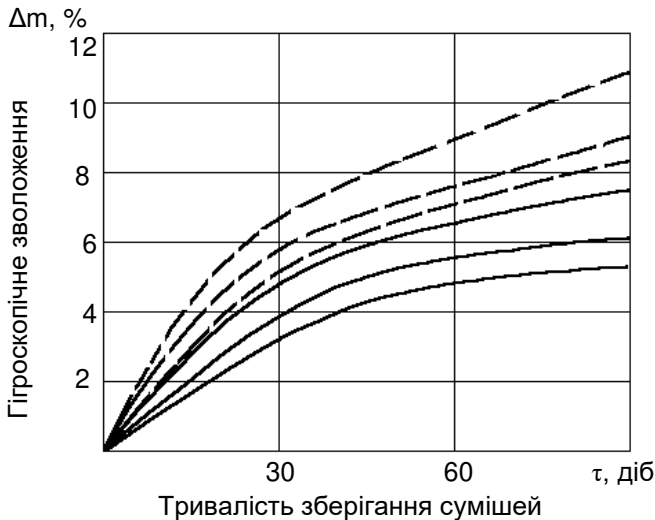


Рис. 9.40. Вплив тривалості зберігання сухих сумішей на їхнє гігроскопічне зволоження: – вологість 90%; – вологість 60%:
 1 – без ПФМ; 2 – ПФМ₂; 3 – ПФМ₁; 4 – без ПФМ; 5 – ПФМ₂; 6 – ПФМ₁

Зниження сорбційної спроможності цементів і будівельних сумішей із добавками ПАР неодноразово відзначалося дослідниками [41]. Воно пов'язане з утворенням адсорбційних прошарків ПАР на зернах в'язучих. Зменшення типу ПФМ не викликало різкої зміни сорбційної спроможності цементно-зольного в'язучого в сухих сумішах досліджуваного складу. Сорбційне зволоження цементно-зольного в'язучого при відкритому зберіганні сухих сумішей веде до зниження їх активності, яке зменшується в сумішах із добавками ПФМ (табл. 9.28).

Таблиця 9.28

Вплив тривалості зберігання сухих сумішей
на зміну їх активності

№ до-сліду	Вологість,	Тип ПФМ	Міцність розчину на стиск, МПа, при тривалості зберігання суміші, діб			
			1	30	60	90
1	60	-	9,4	8,4	7,5	5,9
2	90	-	9,7	8,0	6,9	5,1
3	60	ПФМ ₁	10,6	9,7	8,9	8,2
4	90	ПФМ ₁	10,8	9,4	8,6	8,0
5	60	ПФМ ₂	10,7	10,1	8,8	8,0
6	90	ПФМ ₂	11,2	9,7	8,4	7,9

Особливості технології одержання розчинів з введенням кремнеземистих добавок. Мікрокремнезем, який вловлюється в рукавних фільтрах на металургійних підприємствах – заводах феросплавів, повинен за хімічним та зерновим складом, а також фізико-механічним властивостям відповідати ТУ 21 України 01273310-27-92. Відповідно до цих умов МК на 75...95% складається зі сферичних часток аморфного діоксиду кремнію, як домішки можлива присутність до 1...3% карбіду кремнію.

Фізико-механічні властивості МК різних виробництв знаходяться у наступному діапазоні: дійсна густина 2100...2300кг/м³; насипна густина у пухкому стані 270...350 кг/м³, в ущільненому стані (вібропресування на протязі 5...10 хв) 400...600 кг/м³, кут природного укосу 40...45⁰; питома поверхня 1500...4000 м²/кг; вологість – 0,5...1%.

Використання МК можливе в двох станах – порошку чи гранулах.

Порошкоподібний МК – типова дисперсна система з газоподібним дисперсним середовищем. Середній розмір часток

МК 0,15...0,30 мкм. Визначення зернового складу показує, що на частку фракцій 0,1...0,4 мкм припадає більше 60% маси МК, менші частки складають близько 8%, а частки від 1 до 50 мкм близько 20%. Як відомо, аерозолі – седиментаційно стійкі системи – мають колоїдний ступінь дисперсності (менше 10^{-5} см). Таким чином, мікрокремнеземи по дисперсності займають проміжне положення між аерозолями і мікрогетерогенними системами. Аерозолі, також як і дими меншої дисперсності, є агрегатно нестійкими й у них завжди йде самовільна коагуляція, швидкість якої залежить від початкової концентрації твердої фази і підкоряється рівнянню швидкої коагуляції Смолюховського.

Здатність до швидкої коагуляції викликає інтенсивне злипання й ущільнення часток МК. Значне ущільнення часток МК у бункерах і силосних ємкостях повинне йти також під впливом сил вологи. Цьому сприяє висока початкова міжзернова пористість МК, яка перевищує 80%. Даний висновок підтверджується результатами дослідів і розрахунків насипної густини і пористості МК по мірі зростання навантажень.

Здатність МК до агрегування та ущільнення у порошкоподібному стані – фактори несприятливі для пневмотранспорту його по трубопроводах і аерування в силосах.

Критеріальні рівняння коефіцієнта тертя потоку, який включає газоподібну і тверду фази, залежать від швидкості витання твердих часток і їхнього еквівалентного діаметра, що для МК істотно змінюються в міру його ущільнення. Зі збільшенням щільності твердої фази збільшується також статичний тиск стовпа пневмосуміші, від якого залежить надлишковий тиск газової фази, необхідний для безперешкодного переміщення матеріалу по трубопроводу.

При застосуванні МК у порошкоподібному стані в якості базової може бути прийнята технологічна лінія для прийому і транспортування порошкоподібних матеріалів розглянута раніше і наведена на рис. 5.22.

Вивчали здатність МК до гранулювання способом окатування в барабані, у якості якого використовували

гравітаційний бетонозмішувач ємністю 30 л. Змінювали вологість МК і час перебування в барабані. Гранули після підсушування до вологості не більше 5% випробували на міцність по величині руйнівного навантаження. Результати дослідів наведені в табл. 9.29.

Аналіз їх показує, що при оптимальній вологості 20...25% на протязі 2...4 хв у барабанному грануляторі можливе утворення гранул, до 80% яких представляють зерна фракції 5...20 мм. Міцність гранул зростає більше, ніж у 1,5 рази при додаванні до МК до 5% вапняного молока.

Таблиця 9.29

Вплв технологічних факторів на зерновий склад і міцність гранул МК

Вологість МК, %	Тривалість гранулювання, хв.	Зерновий склад гранул, %				Міцність гранул, Н
		<5мм	5-20 мм	10-20 мм	>20 мм	
10	2	65	28	7	-	8,5
10	4	61	33	6	-	9,4
15	2	35	44	15	6	12,3
15	4	31	47	13	9	13,4
20	2	22	51	18	9	13,8
20	4	19	48	23	10	13,5
25	2	11	42	35	12	16,1
25	4	7	41	40	12	17,5
30	2	1	15	32	52	15,4
30	4	2	11	31	56	13,8
25	2	10	45	33	12	26,5
25	4	8	40	45	7	27,7

* – вводилось вапняне молоко у кількості 5% від маси МК

Досліджували вплив способу приготування сухої суміші, яка містить мікрокремнезем, а також умов її зберігання на міцність розчину на стиск у віці 28 діб. Витрату води приймали такою, щоб рухомість розчинової суміші становила 10...12 см за зануренням конуса СтройЦНИИЛ при використанні піску П₂.

Добавку ПФМ вводили при одно- двох- і трьохступінчатому перемішуванні (табл. 9.30). Склад суміші наступний: В=277 кг/м³, В/Ц=0,82; З/Ц=0,4; МК/З=0,3; СП=0,7% від витрати цементу; РПП=3% від витрати цементу.

При одночасному введенні всіх компонентів необхідна однорідність досягалась через 10...15 хвилин перемішування, про що свідчить стабілізація міцності розчину. При дво- та триступеневій схемі тривалість перемішування можна скоротити до 3...5 хв., однак враховуючи необхідність використання додаткових змішувачів для змішування золи з компонентами ПФМ використання багатоступеневої технології як і у випадку клейових сумішей виправдане тільки при великих обсягах виробництва.

Таблиця 9.30

Вплив способу введення компонентів ПФМ і тривалості перемішування СБС на міцність клейового розчину на стиск

№ до-слід у	Спосіб №1		Спосіб №2			Спосіб №3		
	Тривалість перемішування СБС, хв	Міцність розчину, МПа	Тривалість перемішування, хв		Міцність розчину, МПа	Тривалість перемішування, хв		Міцність розчину, МПа
			ПФМ із золюю	сухої суміші		ПФМ із золюю	сухої суміші	
1	3	26,5	3	3	26,6	3	3	26,5
2	5	26,7	3	5	26,4	3	5	26,6
3	7	27,1	3	7	26,6	3	7	27,5
4	10	27,5	5	3	27,0	5	3	27,6
5	15	27,6	5	5	27,7	5	5	-
6			5	7	27,6	5	7	-

Примітка: За способом №3 цементно-піщану суміш перемішували протягом 3 хв.

ЛІТЕРАТУРА

1. Рунова Р. Ф., Носовський Ю. Л. Технологія модифікованих будівельних розчинів. К: Видавництво КНУБіА, 2007. 256 с.
2. Безбородов В. А., Белан В. И. Сухие смеси в современном строительстве. Новосибирск, 1998. 95 с.
3. Сучасні композиційні будівельно-оздоблювальні матеріали/ Захарченко П. В., Долгий Е. М., Галаган Ю. О. та ін. К. : 2005. 512 с.
4. Сухие строительные смеси / Карапузов Е. К., Лутц Г., Герольд Х. и др. К. : “Техника”, 2000. 226с.
5. Вознесенский В. А., Ляшенко Т. В., Огарков Б. Л. Численные методы решения строительно–технологических задач. К. : Вища шк., 1989. 328 с.
6. Добавки в бетон / Рамачандран В. С., Фельдман Р. Ф., Коллепарди М. и др. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.
7. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. М.: Стройиздат, 1990. 400 с.
8. Дворкин Л. И., Макаренко Р. Н., Кизима В. П. Цементно-зольные бетоны с добавками полифункциональных модификаторов (ПФМ) для покрытия полов промышленных и гражданских зданий. Ровно : УГУВХП, 2002. 110 с.
9. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Основы бетоноведения. С-П.: ООО «Стройбетон», 2006. 691 с.
10. Карданов А.В. Синтетические клеи. М.: Химия, 1968. 584 с.
11. Mc Bain J.W., Adhesive Research Committee Reports, 1, 2, 3 (H.M. Stationery Office, London, 1922, 1926, 1932).
12. Дерягин Б.В., Кротова Н.А. Адгезия. Изд. АН СССР, 1949. 12 с.
13. Кротова Н.А. О склеивании и прилипанию. Изд. АН СССР, 1956. 91 с.
14. Bancroft M.D., Applied Colloid Chemistry, McGraw - Hill, New York, 1926. 81 p.
15. De Bruyne N.A., Aircraft Eng., 16, 115 (1944), 18, 1 (1947).
16. Mc Laren A.D., Seiler C.J., J. Polymer Sci., 4, 63 (1949).

17. Mc Laren A.D., Symposium "Adhesion and Adhesives", John Wiley and Sons, 1954. 57 p.
18. Гиббс Д. Термодинамические работы. М.: Гостехиздат, 1950. 492 с.
19. Дебройна Н., Гувинкаб Р. Адгезия, клеи, цементы, припои. Издательство, 1954.
20. Москвин Н.И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания. Изд. "Лесная промышленность", 1964.
21. Ахвердов И. Н. Основы физики бетона. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.
22. Соломатов В.И., Дворкин Л.И., Чудновский С. М. Пути активизации наполнителей композиционных строительных материалов. // *Изв. вузов: Строительство и архитектура*. 1987. N1 – С. 60 – 63.
23. Соломатов В. И., Сецев В. П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. М.: Стройиздат, 1987. 264 с.
24. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Л. И. Дворкин, В. И. Соломатов, В. Н. Выровой, С. М. Чудновский. Под ред. Л. И. Дворкина. К.: Будивельник, 1991. 136 с.
25. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных систем. М.: Наука, 1966. 400 с.
26. ДСТУ Б.2.7-126:2010 Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови.
27. Дворкин Л. И., Пресман И. Г. Использование золы-унос ТЭС для приготовления бетонов и растворов при строительстве АЭС. Информэнерго. М.: 1987. 52 с.
28. Дворкин Л. И. Эффект активных наполнителей в пластифицированных цементных бетонах // *Изв. вузов. Строительство и архитектура*. 1988. N9. С. 53–57.
29. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия, 1974. 156 с.
30. Баженов Ю. М. Бетонополимеры. М.: Стройиздат, 1983. 472 с.
31. Перспективы использования ПГПФ в технологии сборного железобетона / Мчедлов-Петросн О. П., Ушеров-Маршак А.

- В., Москаленко С. Б. и др. // *Бетон и железобетон*. 1986. – №9. – С. 32 – 33.
32. Баженов Ю.М. Высокопрочный мелкозернистый бетон для армоцементных конструкций. М.: Стройиздат, 1963. 183 с.
 33. Стольников В. В., В. В. Кинд. Гидротехнический бетон с добавкой топливной золы-уноса. Л.: Госэнергоиздат, 1963. 124 с.
 34. Черкинский Ю. С. Гидратационное твердение цемента в присутствии полимеров / Черкинский Ю. С., Слипченко Г. Ф. // *Шестой международный конгресс по химии цемента*. Т.3. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 305-307.
 35. Судаков В. Б. Рациональное использование бетона в гидротехнических сооружениях. М.: Энергия, 1976. 240 с.
 36. Соломатов В. И. Полимерцементные бетоны и пластбетоны. М.: Стройиздат, 1967. 184 с.
 37. Попова О. С. Коррозионная стойкость бетонов с добавками водорастворимых смол // *Бетон и железобетон*. 1983. №8. С. 17–19.
 38. Кокубу И. М. Зола и зольные цементы // *Пятый международный конгресс по химии цемента*. М.: Стройиздат, 1973. С. 405 – 416.
 39. Building mortar, Carston. Building Research Establishment Digest (BRE 362). 1991. 8 p.
 40. Пантелеев А. С. Цементы с микронаполнителями // *Сб. трудов ВХО им. Д. И. Менделеева*. т.VI. №6. С. 362–367.
 41. Влияние СП на твердение цемента / Калашников В. И., Баженов Ю. М., Демьянов В. С и др. // *Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века*. 2001, №1. С. 28–29.