

Л.Й. Дворкін
Заслужений діяч науки і техніки України
Академік Академії будівництва України
Доктор технічних наук, професор

ДОБАВКИ У БЕТОНАХ ТА РОЗЧИНАХ

Навчальний посібник

Київ 2025

УДК 693.542.4(075)

Д24

Рецензенти:

Толмачов С.М., доктор технічних наук, професор, Харківський національний автомобільно-дорожній університет;

Соболь Х.С., доктор технічних наук, професор, Національний університет "Львівська політехніка".

*Рекомендовано вченою радою Національного університету
водного господарства та природокористування
(Протокол № від 2025 р.)*

Дворкін Л.Й.

Д24 Додатки у бетонах та розчинах: навчальний посібник. –
Київ: Каравела, 2025. 204 с.

ISBN

У посібнику розглянуто характеристики основних видів мінеральних і хімічних добавок, що застосовуються у технології бетонів та розчинів. Розглянуто механізм дії добавок, методологія проектування складів бетонів з добавками, аналіз їх ефективності. Показана роль добавок при отриманні високоміцних швидкотверднучих, реакційно-порошкових, самоущільнювальних, а також фібробетонів.

УДК 693.542.4(075)

ISBN

© Дворкін Л.Й., 2025

© Видавництво «Каравела», 2025

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕДМОВА	4
1. ДИСПЕРСНІ МІНЕРАЛЬНІ ДОБАВКИ, ЇХ ВПЛИВ НА ТВЕРДІННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТНИХ СИСТЕМ	5
1.1. Структурування в системі цемент-мінеральні добавки.....	9
1.2. Активація мінеральних добавок.....	21
2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНИХ ВИДІВ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБАВОК. ВОЛОКНИСТІ ДОБАВКИ	33
2.1. Природні активні мінеральні добавки.....	33
2.2. Доменні шлаки і зола-виносу.....	36
2.3. Мікрокремнезем і метакаолін.....	53
2.4. Волокнисті добавки.....	59
3. ХІМІЧНІ ДОБАВКИ	66
3.1. Класифікація хімічних добавок	66
3.2. Пластифікуючі, повітрявтягувальні та газоутворюючі добавки.....	70
3.3. Добавки-регулятори швидкості твердіння. Комплексні та полімерні добавки.....	83
3.4. Комплексні та полімерні добавки.....	89
4. ПРОЕКТУВАННЯ СКЛАДІВ БЕТОНУ З ДОБАВКАМИ І АНАЛІЗ ЇХ ЕФЕКТИВНОСТІ	102
4.1. Метод математичного моделювання.....	102
4.2. Метод приведенного Ц/В.....	119
4.3. Аналіз ефективності добавок в бетонах.....	123
5. ЕФЕКТИВНІ ВИДИ БЕТОНІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ МІНЕРАЛЬНИХ ТА ХІМІЧНИХ ДОБАВОК	137
5.1. Високоміцні швидкотверднучі бетони.....	137
5.2. Реакційно-порошкові бетони.....	161
5.3. Самоущільнювальні бетони.....	179
5.4. Високоміцні сталевібетони.....	191
ЛІТЕРАТУРА	202

ПЕРЕДМОВА

Найбільш універсальним і ефективним способом модифікування структури і регулювання властивостей бетону є введення в бетонну суміш додаткових компонентів-добавок. В даний час в економічно розвинених країнах майже весь бетон, який випускається, виготовляється із застосуванням різноманітних добавок. Номенклатура відомих добавок надзвичайно різноманітна. Добавки, як правило, виконують поліфункціональний вплив на бетонні суміші і затверділий бетон.

У навчальному посібнику розглядаються основні види активних мінеральних, волокнистих і хімічних добавок до бетонних і розчинових сумішей, теоретичні уявлення щодо механізму їх дій, методи проектування складів бетонів з добавками і аналізу їх ефективності. В окремому розділі розглядаються високоміцні швидкотверднучі, реакційно-порошкові, самоущільнювальні бетони з добавками, а також фібробетони.

Посібник доповнює навчальну літературу з технології бетону і виробів на його основі. Автор намагався максимально доступно викласти питання, що відносяться до теми, якій присвячений даний посібник. Автор сподівається, що посібник буде корисним як студентам будівельних спеціальностей вищих навчальних закладів, так і аспірантам, а також практичним працівникам будівельних підприємств.

Автор вдячний рецензентам посібника Х.С. Соболю та Толмачову С.М. за цінні зауваження, що були враховані, а також інженерам Киц Г.В. та Мацько Л.А. за технічну підготовку посібника до видання.

1. ДИСПЕРСНІ МІНЕРАЛЬНІ ДОБАВКИ, ЇХ ВПЛИВ НА ТВЕРДІННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТНИХ СИСТЕМ

Мінеральними добавками прийнято називати тонкодисперсні добавки з мінеральних матеріалів, що вводять в бетонні суміші в кількості звичайно більше 5% для покращення або надання бетонам спеціальних властивостей. За походженням добавки цього типу бувають як природними, так і техногенними. Мінеральні добавки прийнято розділяти в залежності від їхньої пуцоланової активності на інертні й активні. У групу *активних добавок* або пуцолан, входять матеріали, здатні вступати при нормальній температурі в хімічну реакцію з гідроксидом кальцію з утворенням речовин, що володіють в'язучими властивостями. При твердінні бетонів джерелом гідроксиду кальцію є основні мінерали, що входять у портландцементний клінкер і зазнають гідролізу при впливі води.

Матеріали, що самоцементуються, які містять значну кількість оксиду кальцію поряд з кислотними оксидами (висококальцієві шлаки і золи) називають іноді активними гідралічними добавками, підкреслюючи їхню здатність повільно твердіти у водному середовищі. Для більш повної реалізації в'язучого потенціалу таких добавок необхідна додаткова кількість вапна від зовнішнього джерела, яким може бути портландцемент або товарне вапно.

В основу класифікації активних мінеральних добавок, прийнятої в європейських країнах і США, покладені їхня активність і хіміко-мінералогічний склад (табл. 1.1).

Активними мінеральними добавками вважають звичайно такими, якщо вони забезпечують кінець тужавлення цементного тіста, виготовленого на основі добавки і гашеного вапна не пізніше, чим через 7 діб після замішування водою, а зразки з цього тіста зберігають водостійкість через 3 доби після закінчення тужавлення. Активність добавок вимірюють по кількості СаО в мг, поглиненого 1 г добавки з водного розчину вапна протягом 30 діб. Вона коливається від 50...100 для золи-виносу до 350...400 мг СаО на 1 г високоактивних мінеральних

добавок (мікрокремнезем, метакаолін). Активність мінеральних добавок визначають також за допомогою мікрокалориметричного методу за значенням питомої теплоємності і тепловиділення при їхньому змочуванні в полярних і неполярних рідинах з врахуванням коефіцієнту гідрофільності і ряду інших параметрів.

Таблиця 1.1

Класифікація і характеристики мінеральних добавок

№	Класифікація		Хімічний і мінеральний склад	Характеристика
	Ознака	Матеріал		
1	В'язучі властивості	Швидкоохолоджені металургійні шлаки	Силікатне скло, що містить CaO, MgO, Al ₂ O ₃ . Кристалічні компоненти – в невеликій кількості	Гранули з 5...15% вологи. Після висушування подрібнюються до розміру <45 мкм. S _{питт.} – 350...500 м ² /кг (по Блейну)
2	В'язучі і пуцоланові властивості	Висококальцієва зола-виносу (CaO>10%)	Аморфний кремнезем, що містить CaO, MgO, Al ₂ O ₃ . Кристалічні компоненти можуть бути присутні в виді SiO ₂ , C ₃ A.	10...15% часток розміром >45 мкм. Більша частина – сферичної форми. S _{питт.} – 400 м ² /кг (по Блейну)
3	Висока пуцоланова активність	Мікрокремнезем	Мікрокремнезем аморфної модифікації	Порошок з часток сферичної форми d=0,1 мкм. S _{питт.} ≈ 20 м ² /кг (по БЕТ)

продовження табл. 1.1

№	Класифікація		Хімічний і мінеральний склад	Характеристика
	Ознака	Матеріал		
		Зола рисової лузги	Те саме	Частки <45 мкм з розвинутою комірчастою структурою. $S_{\text{пит}} \approx 60 \text{ м}^2/\text{кг}$ (по БЕТ)
4	Нормальна пуцоланова активність	Низкокальцієва зола-виносу ($\text{CaO} < 10\%$)	Силікатне скло, що містить Al_2O_3 , Fe_2O_3 , луѓи. Кристалічна речовина із SiO_2 , муліту, гематиту, магнетиту	Порошок із сферичних часток >45 мкм. Більшість часток >20 мкм. $S_{\text{пит}} \approx 250 \dots 350 \text{ м}^2/\text{кг}$ (по Блейну)
		Природні матеріали, опока	Крім алюмосилікатного скла, містять кварц, польовий шпат, слюду	Більшість часток размелена до розміру <45 мкм. Структура – гострокутна
5	Слабка пуцоланова активність	Повільно охолоджені шлаки, золи гідровидалення, золошлаки	Кристалічні силікатні матеріали. Мало некристалічних компонентів	Подрібнюються додатково для надання пуцоланових властивостей

Хімічні методи визначення активності мінеральних добавок не можна вважати достатніми для оцінки їхньої якості. Найбільш надійним методом порівняльної оцінки мінеральних добавок є визначення міцності при стиску портландцементу без і з добавками при нормальних умовах або при прискоренні твердіння шляхом тепловологісної обробки.

Технологія бетону на сьогодні має широкий набір прийомів, які дозволяють у конкретних умовах знижувати питому витрату цементу без погіршення технічних властивостей

бетону. З цією метою запропоновано також в пластифікованих бетонних сумішах використовувати активні мінеральні добавки. Ідея введення в цементні системи дисперсних мінеральних добавок пов'язана з роботами М.А. Белелюбського, В.М. Юнга, В.А. Кінда, В.Ф. Журавльова, П.П. Буднікова та ін. В технології бетону мінеральні добавки традиційно розглядалися як компоненти, що вводяться для запобігання перевитрати цементу в низькомарочних бетонах. У цьому напрямку накопичено значний практичний досвід застосування добавок – золи-винесення, шлаків, карбонатних матеріалів, кварцового піску.

На сучасному етапі показана ефективність введення активних мінеральних добавок в композиції з суперпластифікаторами для отримання високоміцних швидкотверднучих бетонів.

Спочатку мінеральні добавки використовувалися в змішаних в'язучих включеннях до портландцементу інертних або гідравлічно активних компонентів. Використання добавок суперпластифікаторів дозволило суттєво збільшити ефект, що досягається при введенні дисперсних добавок. Високодисперсні активні мінеральні добавки в пластифікованих цементних системах зі зниженим вмістом води впливають на умови структуроутворення та синтезу властивостей бетонів. В результаті відкрився новий напрямок у технології бетону, що реалізує значні резерви економії цементу, підвищення міцності, покращення інших властивостей бетону.

Спільне введення в цементні системи суперпластифікаторів і активних мінеральних добавок лежить в основі отримання та застосування в'язучих низької водопотреби, тонкомолотих багатоконпонентних цементів, є однією з умов ефективності інтенсивної роздільної технології бетонів.

1.1. Структурутворення в системі цемент-мінеральні добавки

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

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

При отриманні портландцементу, розчинів та бетону як добавки застосовують:

- тонкомелені кварцові піски, крейду, вапняки, доломіти;
- тонкомелені добавки магнезиту, хроміту, тальку, шамоту, сполук 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.

Дослідженню впливу різних видів дисперсних мінеральних добавок на властивості цементних розчинів і бетонів, присвячено значна кількість робіт. Отримані при цьому результати залежать від виду добавок, їх гідралічної, пуцоланової та поверхневої активності, дисперсності і зернового складу, способу їх введення і вмісту.

Формування структури цементних композиційних матеріалів – процес досить складний. Це результат процесів гідратації та структурутворення цементного тіста, послідовного переходу від коагуляційної структури до утворення просторового кристалічного каркасу.

Властивості розчинів і бетонів, що містять мінеральні добавки, залежать значною мірою від їх водопотреби, яка впливає на водопотребу сумішей, що необхідна для досягнення заданих показників легкоукладальності.

* ДСТУ БВ.2.7 – 128:2006 термін наповнювач рекомендує застосовувати для добавок, у яких відсутня пуцоланова активність. Разом з тим в багатьох літературних джерелах цей термін має загальне значення

Водопотреба мінеральних добавок залежить від багатьох факторів: водопоглинання, форми і особливостей поверхні зерен, дисперсності та ін. Більшість мінеральних добавок тою чи іншою мірою збільшують водопотребу розчинових або бетонних сумішей. Разом з тим така активна добавка як зола-виносу завдяки скловидній поверхні частинок, їх сферичній формі, може викликати при оптимальній концентрації пластифікуючий ефект. Цей ефект зменшується або зникає повністю при застосуванні більш грубодисперсних зол, що містять підвищену кількість незгорілих вуглецевих частинок із високим водопоглинанням, а також частинок неправильної форми.

Збільшення водопотреби активних добавок прямо залежить від вмісту в них пиловидної фракції. При визначенні водопотреби добавок по відомій методиці кожен її відсоток викликає підвищення водопотреби бетонної суміші орієнтовно на 3-5 л.

В системі цемент – вода мінеральна добавка утримується за допомогою коагуляційних контактів, міцність яких (f_k) описується формулою:

$$f_k = v f(F_p, \phi, S_{num}^2), \quad (1.1)$$

де v – постійна хімічної взаємодії;

F_p – результуюча сила взаємодії між частинками;

ϕ – ступінь наповнення;

S_{num} – питома поверхня частинок.

Утворення міцних коагуляційних контактів сприяє зниженню водовідділення наповнених цементно-водних сумішей.

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

Міцність наповненої цементної системи – результат синтезу процесів хімічної, фізико-хімічної, фізико-механічної

взаємодії, в яких мінеральні добавки беруть активну участь. Характер та величина ефекту можуть коливатися в широкому діапазоні залежно від того, якою мірою змінюється склад і структура матеріалу. При цьому важливе значення мають такі чинники як ступінь гідратації і фазовий склад цементного каменю, адгезійна міцність цементного каменю по відношенню до добавок, особливості кристалічної та порової структури.

Збільшення ступеня гідратації та обсягу гідратних новоутворень є основним результатом введення добавок, що мають досить високу пуцоланову активність таких як золи і шлаки. При введенні високодисперсних кремнеземистих добавок з високою поверхневою енергією, таких як мікрокремнезем і метакаолін, істотно змінюються умови утворення конденсаційно-кристалізаційної структури цементного каменю, прискорюється утворення зародків кристалів гідратних новоутворень, структура стає значно щільнішою, різко зростає адгезійна міцність і міцність цементного каменю в контактній зоні. Введення малоактивних добавок може бути ефективним як замість частини цементу, так і піску в результаті зменшення товщини клейового прошарку на зернах заповнювачів і зменшення їх пористості.

Оптимальна кількість дисперсних добавок у цементних системах коливається, як правило, в інтервалі від 10 до 70%.

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

Мікрорівень характеризується молекулярною взаємодією продуктів гідратації цементу з мінеральною добавкою. Важливою особливістю цього процесу є активна участь добавки у хімічних реакціях. Хімічно активні добавки зміщують спрямованість реакції у бік інтенсивного виділення продуктів гідратації, зв'язуючи останні у нерозчинні сполуки. Так, кремнеземисті добавки, 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 добавками та гідросилікатами кальцію.

Є суперечливі рекомендації щодо оптимальної дисперсності мінеральних добавок. У ряді робіт рекомендується при введенні в цемент інертних або малоактивних наповнювачів більш тонко подрібнювати клінкерну складову, більш активних добавок – навпаки. У роботах останніх років констатується, що підвищену міцність наповнені дисперсні системи (у присутності суперпластифікаторів) мають при використанні добавок з дисперсністю до 900...1200 м²/кг, тобто такої, що в 2...4 рази перевищує дисперсність цементу. Відома унікальна хімічна активність мікрокремнеземистих продуктів газоочищення феросиліцію, яка пояснюється їх надзвичайно високою дисперсністю – понад 20 тис. см²/г.

Маючи високу питому поверхню, мінеральні добавки, поряд 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 добавки.

Відповідно до теорії Гіббса-Фольмера, енергія утворення зародків кристалів значно зменшується за наявності центрів кристалізації, якими можуть служити частинки мінеральної добавки. Імовірність утворення зародків кристалів b_k може бути виражена рівнянням:

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

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

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;
 $\sigma_{т.жс}$ – поверхневий натяг на границі "кристал-рідка фаза";
 t – час.

Зменшуючи ΔW за рахунок енергії поверхневого розділу, мінеральна добавка 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 добавки 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. За оптимальної концентрації та дисперсності добавки 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 мінеральної добавки у систему «портландцемент-вода» швидкість твердіння і міцність зростають до того часу, поки всі її зерна залишаються оточеними продуктами гідратації. Для кремнеземистих часток ступінь наповнення можна визначити за кількістю СаО, яку може зв'язати 1 г добавки. Ступінь наповнення, розрахований таким чином, коливається від 5% до 10% маси цементу.

Теоретичні обґрунтування показали, що для цементно-водних систем, наповнених меленим кварцовим піском, оптимальне співвідношення між розмірами наповнювача і в'язучого повинно знаходитися в межах 8...10. Разом з тим, якщо поверхнева енергія зерен наповнювача істотно вища, ніж у зерен цементу, бажане співвідношення діаметрів їх часток наближається до 1.

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

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

де a – ступінь гідратації тверднучої ділянки в'язучого;

Δh – товщина шару з декількох молекул, що вклинюються в проміжок між кристалами і беруть участь у побудові кристалу;

R_m – міцність вільного кристалу;

ε_m – відносна деформація;

L – розмір кристалу.

Таким чином, при надлишку мінеральної добавки 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 добавок часток великих розмірів, при яких можливе утворення епітаксимальних контактів нового типу, заснованих на силах електростатичного та механічного походження.

Прогнозуючи вплив мінеральних добавок на міцність цементних композитів, необхідно враховувати хіміко-мінералогічний склад клінкеру. Стосовно, наприклад, таких активних добавок як зола-виносу встановлено, що в ранньому віці зростання міцності сприяє підвищений вміст в клінкері лугів, що прискорюють хімічну взаємодію добавки і цементу. При використанні всіх видів добавок, які володіють пуцолановою активністю, надають перевагу цементам із підвищеним вмістом аліту, що утворює при гідролізі $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Карбонатні наповнювачі хімічно активні по відношенню до гідроалюмінатів і гідросульфоалюмінатів, що утворюються при гідратації цементу.

Мезорівень характеризується фізичною взаємодією зерен мінеральної добавки як між собою, так і з зернами цементу, що гідратується. У гідратаційних системах на фізичній взаємодії часток істотно позначаються стиснені умови, які відрізняються різким збільшенням об'ємної концентрації твердої фази та переведенням частини об'ємної води в плівкову. Створення відповідних умов дозволяє технологічно обґрунтовано зменшити водовміст бетонної суміші. Застосування добавок 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 мінеральної добавки фіксуються в просторовій сітці силами коагуляційних контактів. При достатньо тонкому прошарку дисперсійного середовища вони взаємодіють одна з одною.

Сили зчеплення частинок:

$$F_3 = \frac{2}{3} \pi B r / H^3, \quad (1.5)$$

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 розуміють властивість частинок утримуватись поверхневими силами у зваженому стані, не осідаючи під дією сили тяжіння. Така стійкість забезпечується, якщо виконується умова:

$$mg \leq \sum_{i=1}^n F_{3,i}, \quad (1.7)$$

де m – маса зерен добавки;

n – кількість контактів;

$F_{3,i}$ – i -а сила зчеплення.

На рис.1.1 показано зміну сил при взаємодії двох частинок добавки в цементному тісті. Для того, щоб частинки потрапили в поле дії сил $F_{з1}$, необхідне виконання умови $F_{з1} > F_{ц.т}$ або щоб була прикладена зовнішня сила, яка в сумі з силою зчеплення виявилась би більшою за граничну в'язкість тіста. З іншого боку, F_3 за (1.5) – параметр, що залежить головним чином, від відстані H . Середня відстань між частинками добавки визначається відношенням середнього об'єму матриці v_M до сумарної площі поверхні часток добавки:

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

де V_0 – об'єм добавки;

S_{num} – питома поверхня добавки.

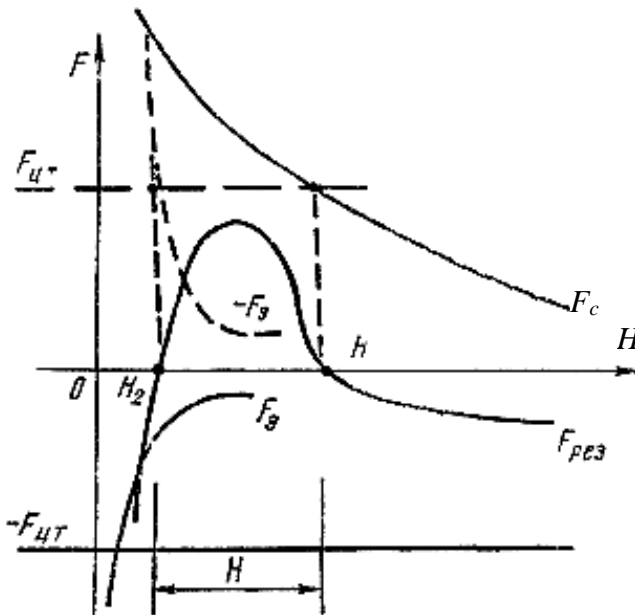


Рис. 1.1. Залежність сил коагуляційної взаємодії від відстані H між частками мінеральної добавки в цементній матриці

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

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

Підставляючи H_{cp} в (1.4), отримуємо значення середньої сили зчеплення для мінеральної добавки:

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

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 мінеральної добавки 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 добавки 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 добавки;

H – проміжок між ними. У разі застосування добавки:

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

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 високоефективних – суперпластифікаторів. Крім зменшення $\sigma_{т.ж.}$ молекули поверхнево-активних добавок, адсорбуючись на поверхні частинок мінеральних добавок, екранують їх, змінюючи або усуваючи електростатичну взаємодію. Реалізація цих процесів обумовлює агрегування частинок добавки при переведенні в'язучого в стан тонкої плівки.

Переходячи до розгляду n -ї кількості зерен добавки, 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 добавок чи кластерів. 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 мінеральної добавки $r_{кр}$, який у разі коагуляційного контакту (при $10^{-9}м < H < 10^{-7}м$) утворює кінетичні системи. За розрахунками Н.Б. Ур'єва, зробленими для колоїдно-цементних розчинів, з урахуванням електромагнітного запізнення дисперсійних сил, він може визначатися за формулою:

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

де ρ – густина наповнювача.

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) мінеральна добавка-цементне тісто.

На макрорівні добавка повинна 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 одним з основних структурних показників які 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 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 дисперсної мінеральної добавки 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 розрахунковими даними умовно необхідна для склеювання

зерен наповнювача мінімальна товщина цементного тіста становить приблизно $13 \cdot 10^{-6}$ м.

Залежно від виду мінеральної добавки, її хімічної та фізико-хімічної активності може змінюватися весь комплекс будівельно-технічних властивостей цементних композитів. Поряд із впливом активних добавок на міцність при стиску бетонів і розчинів відзначається їх позитивний вплив на відношення міцності на розтяг до міцності на стиск і, відповідно, на тріщиностійкість цементних композитів. Відомо, що більш високе співвідношення міцності бетону на розтяг до міцності на стиск має місце при введенні в цемент золи, шлаку, а також використанні карбонатних заповнювачів.

При можливому збільшенні ступеня гідратації цементу активними добавками та щільності бетонних сумішей можна очікувати зменшення повзучості бетону. Це підтверджено дослідними даними.

Вплив мінеральних добавок на усадочні деформації є неоднозначним. Усадка цементного каменю, як відомо, визначається кількістю адсорбційно-зв'язаної води, що випаровується і залежить від відносного вмісту гідросилікатів кальцію та їх питомої поверхні. Тому при введенні тонкодисперсних високоактивних добавок можна очікувати деякого збільшення усадочних деформацій. Разом з тим, при зниженій водопотреби відзначається можливе зниження усадочних деформацій наповнених цементних композитів. Це особливо характерно при використанні добавок із низькою хімічною активністю, які так само як і заповнювачі зменшують відносний вміст в тверднучій системі гідросилікатів кальцію.

Крім міцнісних та деформаційних властивостей, введенням в цементні системи певних мінеральних добавок можна управляти при необхідності їх корозійною стійкістю, екзотермією, жаростійкістю, водонепроникністю та ін.

Разом з тим, поряд з позитивним ефектом введення мінеральних добавок може викликати певні негативні наслідки. Наприклад, добавки, що містять розчинні луги, можуть викликати підвищення реакційної здатності в'язучого в бетонах і розчинах до заповнювачів з активним кремнеземом. У цьому

випадку при використанні реакційноздатних заповнювачів вміст лужних оксидів у наповненому в'язучому не повинен перевищувати 0,6%. У той же час деякі дослідження показали, що заміщення цементу такою добавкою як кам'яновугільна зола зменшує взаємодію між лугами та заповнювачами і допустима межа можливого вмісту лужних оксидів у цементно-зольному в'язучому може бути піднята.

Спеціальні експериментальні обґрунтування необхідні при введенні мінеральних добавок у цементні композити підвищеної морозостійкості, стійкості до стирання, при дії низьких температур та ін.

1.2. Активація мінеральних добавок

Під *активацією* мінеральних добавок розуміють різні фізичні, фізико-хімічні та хімічні способи впливу, як на окремі компоненти, так і на їх композиції, що призводять до інтенсифікації процесів структуроутворення, модифікації структури та властивостей бетонів та розчинів.

За К. Мейером активованими твердими тілами називають тіла з термодинамічно нестабільним розташуванням елементів кристалічної решітки, що відрізняються підвищеним значенням вільної ентальпії. Активуючі впливи призводять до зміни енергетичного стану речовини, інтенсивності їхньої взаємодії. Відповідно до рівняння Арреніуса константа швидкості хімічного процесу (K) визначається в основному енергією активації (E_a) і температурою (T):

$$K = S \exp(-E_a / RT). \quad (1.14)$$

Зменшення E_a досягається різними способами механічних, механохімічних, гідравлічних, магнітних та інших впливів.

У технології бетону багато досліджень присвячені питанням механічної та механохімічної активації, як вихідних компонентів, так і готової суміші. При цьому досягається істотна інтенсифікація процесів твердіння, збільшення міцності та поліпшення низки інших властивостей.

Аналіз механізмів контактних взаємодій у наповнених цементних системах дозволяє намітити шляхи активації мінеральних добавок 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 проміжної хімічної сполуки. При виборі добавок та визначенні шляхів їх активації бажано прагнути утворення хімічно нерівноважних систем з високою адгезійною міцністю.

Створення досить міцних адгезійних контактів у системі "цемент-мінеральна добавка" можливе лише в тому випадку, коли поверхнева енергія добавок значно вища, ніж цементу. Цей висновок базується на термодинамічній концепції адгезії, 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:

$$W_{ад} < W_{суб} \quad (1.15)$$

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 добавок інтерес представляють методи, засновані на вивченні змочування в системі «тверде тіло-рідина», зокрема, метод визначення критичного поверхневого натягу σ_p (метод Зісмана), який передбачає експериментальне визначення косинуса кута змочування твердого тіла θ залежно від поверхневого натягу рідини σ_r . Визначають кілька значень σ_r з використанням різних змочуючих рідин і будують графічну, зазвичай лінійну, залежність $\cos\theta = f(\sigma_r)$. При її екстраполяції при $\cos\theta = 1$ можна знайти умовний еквівалент поверхневої енергії твердого тіла, спираючись на рівняння Юнга:

$$W_m = \sigma_{m,p} + \sigma_p \cos\theta. \quad (1.16)$$

При $\theta \rightarrow 0$:

$$W_m = \lim_{\theta \rightarrow 0} \sigma_p \cos\theta + \lim_{\theta \rightarrow 0} \sigma_{m,p}, \quad (1.17)$$

де W_m – поверхнева енергія твердого тіла;

σ_p – поверхневий натяг змочуючої рідини;

$\sigma_{m,p}$ – міжфазний поверхневий натяг на границі «тверде тіло-рідина».

Приймаючи $\lim_{\theta \rightarrow 0} \sigma_{m,p} \rightarrow 0$, можна припустити, що:

$$W_m = \sigma_p = \lim_{\theta \rightarrow 0} \sigma_p \cos\theta. \quad (1.18)$$

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_m .

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 Дж/м² у води за нормальної температури до 1...2 Дж/м² у таких матеріалів, як алмаз або карбід кремнію.

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

$$W_{ad} = W_m - W_m^* (m + \cos\theta), \quad (1.19)$$

де W_{ad} – робота адгезії;

W_m^* – 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, вільна питома поверхнева енергія визначається з рівняння:

$$U = \sigma - T \partial \sigma / \partial T, \quad (1.20)$$

де U – повна поверхнева енергія;

$T \partial \sigma / \partial T$ – 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 мінеральних добавок 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-} .

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 хімічної активності, що також сприяє високій адгезійній міцності при контакті їх із в'язкими. Проте слід враховувати схильність мелених порошків 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} ... 10^{-6} с. 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 добавок ефективна при створенні на їх зернах первинного контактного шару структурованого в'язучого безпосередньо у процесі подрібнення. Позитивний досвід такої активації мінеральних порошків 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 мінеральних речовин 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 умови адитивності:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_{op} . \quad (1.21)$$

де α_e , α_i , α_{op} – відповідно електронна, іонна та орієнтаційна поляризованість.

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

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

$$a_e = e^2 / m \sum_{i=1}^n \omega_i^{-2}, \quad (1.22)$$

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 :

$$a_i = r_0^3 / (n-1). \quad (1.23)$$

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

$$a_{op} = p_0^2 / (3KT). \quad (1.24)$$

Загальна поляризованість a може бути представлена у вигляді:

$$a = e^2 / m \sum_{i=1}^n \omega_i^{-2} + r_0^3 / (n-1) + p_0^2 / (3KT). \quad (1.25)$$

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

$$\mu = aE, \quad (1.26)$$

де E – напруга електричного поля.

Енергія взаємодії двох дипольних молекул:

$$U_{in} = -\left(a_1\mu_2^2 + a_2\mu_1^2\right) / r^6. \quad (1.27)$$

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, трибозарядкою 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:

$$q = N_e / \pi \sqrt{S_e / \pi \varphi}, \quad (1.28)$$

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:

$$E_{кр} = U_{0\max} / r_{вн} \ln r_{зовн} / r_{вн}, \quad (1.29)$$

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:

$$q = \left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \bar{E}_{кр} r^2 \frac{\pi n e b_i t}{1 + \pi n e b_i t}, \quad (1.30)$$

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:

$$F = q^2 / (12rH), \quad (1.31)$$

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.

З рівняння (1.15) очевидно, що для досягнення високої адгезійної міцності важливо забезпечити необхідну змочуваність наповнювача в'язучим.

Змочування термодинамічно можливе за умови:

$$\sigma_m > \sigma_{m.p} \quad (1.32)$$

де σ_m – поверхнева енергія твердого тіла;

$\sigma_{m.p}$ – міжфазна поверхнева енергія.

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

Зменшення міжфазної поверхневої енергії при створенні адсорбційно-активного середовища визначається рівнянням:

$$\Delta W_{m,p} = KT \int_0^c n_s(c) d \ln c, \quad (1.33)$$

де $\Delta W_{m,p}$ – різниця міжфазної поверхневої енергії без ПАР та у присутності ПАР з концентрацією c ;

n_s – адсорбція, що визначена числом молекул ПАР, що адсорбувалися на 1 см^2 поверхні розділу фаз;

K – стала Больцмана;

T – абсолютна температура, °К.

При виборі ПАР має враховуватися хімічна природа як мінеральної добавки, так і в'язучого. Зокрема, якщо добавками 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 добавок. Для мінеральних добавок кислотного характеру найбільш ефективними є ПАР катіоноактивного типу. Вплив адсорбційно-активного середовища на значення ΔW зростає із підвищенням дисперсності мінеральної добавки та її вмісту, 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 добавки. Відповідно до правила Ребіндера $\sigma_{m,p}$ тим нижче, чим менша різниця в полярності твердого тіла та рідини. Підвищення хімічної спорідненості добавки 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 речовин. Наприклад, поверхню кварцового піску, силікагелю в полімерних композитах часто модифікують, використовуючи їхню здатність до реакції з різними силанами та силоксанами. В результаті цієї реакції відбувається щеплення до поверхні кремнеземистих речовин органосилоксанових груп, стає можливою хімічна взаємодія кремнезему з полімерним в'язучим.

Поліпшення змочуваності мінеральних добавок 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 у вогневій установці при температурі 800° С 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 добавкою та в'язучим, посилюється структуруюча роль добавки.

Одним із шляхів активації мінеральних добавок є створення оптимального рельєфу їх 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 :

$$\cos \theta' = k \cos \theta. \quad (1.34)$$

Рідина, що змочує, розтікається по твердій поверхні за умови:

$$k \cos \theta > 1. \quad (1.35)$$

Сприятливий вплив розвиненого рельєфу поверхні мінеральної добавки 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 мелених добавок та рельєф їхньої поверхні залежить від типу помольних агрегатів та природи матеріалів. Так, при подрібненні піску у вібромліні 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 мінеральних речовин досягається при травленні їх поверхні хімічними реактивами та, зокрема, кислотними чи лужними розчинами. Перспективною в цьому плані є ультразвукова обробка.

Разом із шляхами активації адгезійної взаємодії мінеральних добавок із в'язучим, безсумнівний інтерес становлять і способи активації добавок з метою інтенсифікації епітаксильної кристалізації в'язучого. Відзначено, наприклад, стосовно цементних систем, що мінеральні добавки є кращими підкладками для утворення зародків гідратних новоутворень, ніж частки вихідного цементу. Двовимірні зародки гідратів міцно фіксуються на поверхні добавки та інтенсифікують організований ріст структури цементного каменю у напрямку, перпендикулярному поверхні часток добавки.

Ефективність добавок як підкладок спрямованого кристалоутворення збільшується в міру підвищення їх дисперсності, 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.

З найбільш ранніх робіт з активації мінеральних добавок для цементів органічними ПАР можна віднести роботи з активації карбонатного наповнювача милонафтом. Для активації добавок застосовували мікродози органічних речовин, достатні лише для покриття окремих ділянок поверхні часток твердої фази.

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

Як активатори меленого піску досліджена значна кількість мінеральних та органічних добавок, у тому числі анілін, фурфурол, кубові залишки синтетичних жирних кислот та ін. При механо-хімічній активації кварцового та зольного наповнювачів показано ефективність добавки суперпластифікатора С-3.

При виборі способу активації мінеральних добавок необхідно враховувати поряд з ефектом підвищення їх активності технологічність і енергоємність процесу обробки порошкоподібного компонента, 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 добавок 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.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНИХ ВИДІВ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБАВОК. ВОЛОКНИСТІ ДОБАВКИ

2.1. Природні активні мінеральні добавки

До цієї групи мінеральних добавок відносяться осадові (опока, діатоміт, трепел) та вулканічні (туф, цеоліт, трас, пемза) породи, які складаються переважно з аморфного кремнезему і скловидної фази.

Активні добавки з осадових гірських порід. *Опока* – осадова мікропориста порода, складена на 90% з аморфного кремнезему (опалу) з домішками глинистої речовини, і невеликої кількості домішок скелетів дрібних морських організмів, діатомей, радіолярій та спікул кременевих губок, мінеральних зерен (кварцу, польових шпатів, глауконітів). Вміст SiO_2 досягає 92-98%. Колір – від ясно-сірого до темно-сірого, майже чорного.

Опока є одним із варіантів осадових кременистих порід, і її формування відбувається в результаті накопичення кремнеземного матеріалу з мікроскопічних організмів, таких як діатомові водорості або спонгії. Опоки входять до групи опал-кристобалітових порід разом з діатомітами, радіоляритами, спонголітами та трепелами. Опоки, на відміну від діатомітів, спонголітів і трепелів, щільно зцементовані, але мають високу пористість.

Основні властивості опал-кристобалітових порід наступні:

- здатність поглинати з розчинів колоїдні речовини й утримувати при фільтрації рідин механічні домішки;
- висока пористість і значна термостійкість;
- відносно невелика твердість і здатність легко роздрібнюватися до тонкого порошку;
- хімічна стійкість до дії кислот і лугів;

В Україні родовища опоки розташовані в декількох регіонах. З використанням опоки Рава-Руського родовища як активної мінеральної добавки працює Миколаївський цементний завод, продукція якого представлена портландцементом різного призначення.

Діатоміт – землиста легка пориста пухка або зцементована гірська порода білого, світло-сірого або жовтуватого кольору, яка більш ніж на 50% складається із залишків діатомових водоростей. Часто утворюється як осадок в озерах, розміщених в межах вулканічних областей. Розмір часток діатоміту знаходиться в межах від 3 мк до 1 мм, але частіше він складає 10-200 мк. У різних кількостях у діатоміті зустрічаються кульки (глобули) опалу, уламкові і глинисті мінерали. Склад сухого діатоміту: кремнезем 80-90%; глинозем 2-4%; 0,2-2% оксид заліза.

Трепел – це осадова гірська порода, що також, як і діатоміт, складається переважно з кремнезему, зазвичай у вигляді опалу, халцедону або кварцу. Він, як і діатоміт, утворюється в результаті накопичення залишків діатомових водоростей, які багаті на кремнезем, але відрізняється структурою, високою мікропористістю і більш низькою густиною. Трепел має високу термо- і хімічну стійкість.

Активні добавки з порід вулканічного походження.

Вулканічний туф – магматична гірська порода, утворена вулканічним попелом та іншими уламками, викинутими при виверженні вулкану. Його склад включає дрібні частки попелу, пісків та інших вулканічних матеріалів, що об'єднуються під час виверження. Хімічний склад туфів залежить від складу конкретного виверження. Виділяють ліпаритові, андезитові, дацитові та базальтові туфи. За розміром переважаючих обломків вулканічні туфи поділяються на грубо-, крупно-, середньо- та тонкоуламкові. Уламки скріплюються цементуючими мінералами: цеолітами, смектитами, халцедоном та ін.

До групи вулканічних туфів належить також *трас* – магматична порода з переважним вмістом аморфного кремнезему.

Поряд з вулканічним до туфів відносять зцементовані пористі осадові і вулканогенно-осадові породи: вапняковий туф або *травертин*, що утворився внаслідок осідання карбонату кальцію з гарячих і холодних джерел, і кремнистий туф – внаслідок осідання сполук кремнію з гарячих джерел (гейзерів) у вигляді опалу або халцедону.



Рис. 2.1. Вулканічний попіл

Пемза – магматична гірська порода, що утворилася з насиченого газами силікатного розплаву. Пемза має пористу губчато-ніздрювату структуру, її пористість – 64-85%, об’ємна маса – 300-900 кг/м³.

У хімічному складі пемзи переважає SiO₂ – 68-75%. Як активну добавку до цементів і бетонів використовують дрібнозерністі різновиди пемзи.

Цеоліти – група мінералів, що відносяться за складом до водних алюмосилікатів лужних і лужноземельних металів. Вони мають унікальні структури, що дозволяють їм адсорбувати молекули води і газів, а також обмінювати іони.

Для цеолітів характерні пори діаметром від 3 до 10 ангстрем. Більшість цеолітів може витримувати температури 700-800° С без зміни структури. Достатньо висока механічна стійкість дозволяє використовувати їх в умовах високого механічного навантаження. Для цеолітів характерні каталітична активність, стійкість до слабких кислот і лугів. Цеоліти використовують в багатьох галузях. Одним із напрямків їх застосування у будівництві є використання як активної мінеральної добавки і покращення комплексу властивостей бетону.



Рис. 2.2. Цеоліт

2.2. Доменні шлаки і зола-виносу

Найбільш поширеними активними мінеральними добавками є доменні гранульовані шлаки і кам'яновугільна зола-виносу.

Доменні шлаки. З металургійних шлаків доменні шлаки є найбільш поширеними. Цей вид шлаків є також найбільш поширеною активною мінеральною добавкою для цементів, бетонів та розчинів. вихід доменних шлаків на 1 т чавуну складає 0,6...0,7 т. При виплавці сталі вихід шлаків на 1 т значно менше: при мартенівському способі – 0,2...0,3, бесемерівському і томасівському – 0,1...0,2; при виплавці сталі в електropечач – 0,1...0,04 т.

Доменні шлаки є продуктами взаємодії флюсів (карбонатів кальцію і магнію) з «пустою» породою залізної руди і золюю коксу. Різниця в складах залізних руд і коксу в різних регіонах обумовлюють відповідну різницю в складі шлаків.

Найбільш розповсюдженим способом переробки шлаків є *грануляція*, сутність якої полягає в різкому охолодженні шлакових розплавів водою, парою або повітрям і утворенні внаслідок цього склоподібних зерен розміром до 10 мм. Застосовують два способи грануляції: мокрий і напівсухий.

Мокра грануляція полягає в різкому охолодженні розплавленого шлаку зазвичай в залізобетонних резервуарах об'ємом до 800 м³, наповнених водою, і диспергуванні парою, яка утворюється, а також газами, що виділяються з розплаву. Установки мокрої грануляції нескладні, мають високу продуктивність, а виконання технологічного процесу вимагає невеликих витрат праці. Однак шлаки мокрої грануляції мають високу вологість (10...30%), що призводить до замерзання їх у зимовий час, підвищення вартості транспортування, викликає необхідність значних витрат тепла на їх сушіння.

Більш ефективна напівсуха грануляція, заснована на комбінованому охолодженні шлаків: спочатку водою, а потім повітрям. Кінцева вологість гранульованого шлаку при цьому досягає 4...7%.

З багаточисельних установок для напівсухої грануляції найбільш поширені на даний час гідрожолобні (рис. 2.3), які можна будувати як поза доменним цехом, так і безпосередньо біля доменної печі.

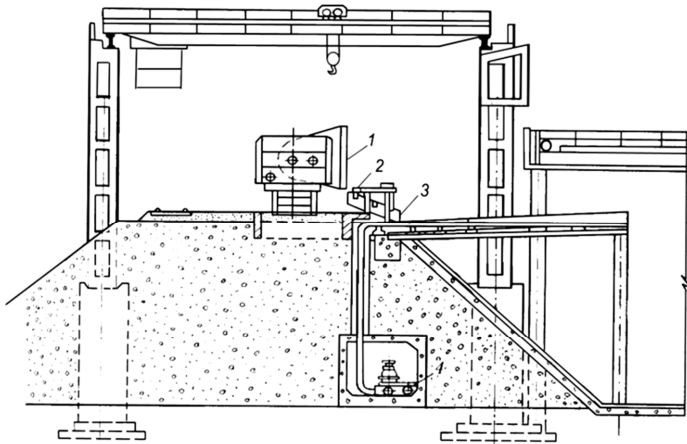


Рис. 2.3. Гідрожолобна установка для напівсухої грануляції шлаків:
1 – шлаковозний ківш; 2 – прийомна ванна; 3 – похилий жолоб;
4 – відцентровий насос

Доменний шлак у виробництві цементів на основі клінкеру застосовують як основний компонент сировинної суміші і як активну мінеральну добавку. Економічна ефективність застосування гранульованого шлаку в якості активної мінеральної добавки в цемент у кілька разів вище, ніж як сировинного компоненту.

Хімічний склад доменних шлаків представлений, переважно, трьома оксидами – SiO_2 , Al_2O_3 і CaO , що можуть знаходитися в різних співвідношеннях. Для шлаків більшості заводів України вміст зазначених оксидів знаходиться в межах, %: SiO_2 – 36...40; Al_2O_3 – 4...17; CaO – 33...47. У шлаках в значній кількості може міститися також MgO . Сумарний вміст оксидів SiO_2 , Al_2O_3 , CaO і MgO в шлаках досягає 90...95%.

Порівняно у невеликій кількості знаходяться FeO , MnO , а також сірчисті сполуки.

Хімічний склад значною мірою впливає на фізичні властивості шлакових розплавів, структуру і властивості затверділих шлаків. Так, збільшення вмісту оксиду кальцію в шлаках обумовлює підвищення температури їх плавлення і зниження текучості.

Оксиди, що входять у шлаки, при їх повільному охолодженні утворюють різноманітні мінерали. В результаті аналізу діаграм стану відповідних систем оксидів встановлена можливість існування у шлаках до сорока подвійних і потрійних сполук, провідне місце серед яких займають силікати, алюмосилікати, алюмінати та ферити.

У повільно охолоджених кислих доменних шлаках основними мінералами є *анортит* $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, *диопсид* $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, у нейтральних і основних – *геленит* $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, *окерманит* $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, *мервинит* $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, *двокальцієвий силікат* $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, тверді розчини окерманиту і гелениту – *мелітиту* та ін. Такі компоненти шлаків як оксиди заліза і марганцю, сірка та ін. утворюють тверді розчини з основними мінералами, а при значному вмісті можуть виділятися у виді самостійних фаз – залізистих, сульфідних, марганцевих сполук.

При повільному охолодженні шлаків поряд з утворенням мінералів можуть відбуватися й їх поліморфні перетворення, що призводить до розпаду і перетворення шлаку на порошок. Відомі силікатний, залістий та інші види розпаду шлаків.

Силікатний розпад є наслідком поліморфного перетворення β -2CaO-SiO₂ у γ -2CaO-SiO₂ при температурі нижче 525° С, що супроводжується збільшенням об'єму приблизно на 10%. Ця форма розпаду спостерігається при вмісті оксиду кальцію в шлаках, що перевищує 44...46%. Запобігти цьому можна швидким охолодженням шлаків і їх грануляцією.

Залістий і марганцевий розпади викликаються збільшенням об'єму при взаємодії сульфідів заліза або марганцю з водою й утворенням гідроксидів. Так розпадаються шлаки, що містять більше 3% FeO і 1% сульфідної сірки.

Розсипання шлаків можливо в результаті гідратації вільних CaO і MgO (*вапняний і магнезіальний розпади*).

Практично у всіх металургійних шлаках у тій або іншій кількості поряд із продуктами кристалізації міститься склоподібна фаза. У відвальних повільно охолоджених основних шлаках кількість скла незначна, а в гранульованих доменних досягає 98%.

У загальному випадку основні шлакові стекла має більшу хімічну активність, ніж кислі. Активність шлаку залежить від коефіцієнту якості K , який встановлюється за наступними формулами:

- при вмісті MgO до 10 %:

$$K = \frac{CaO + Al_2O_3 + MgO}{SiO_2 + TiO} \quad (2.1)$$

- при вмісті MgO більше 10 %:

$$K = \frac{CaO + Al_2O_3 + 10}{SiO_2 + TiO + (MgO - 10)} \quad (2.2)$$

Доменні гранульовані шлаки як компонент цементів поділяють на три сорти (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Параметри якості доменних шлаків

Показник	Сорт		
	1	2	3
Коефіцієнт якості, не менше	1,65	1,45	1,2
Al ₂ O ₃ , %, не менше	8	7,5	не нормується
MgO, %, не менше	15	15	15
TiO ₂ , %, не менше	4	4	4
MnO, %, не менше	2	3	4

Максимальний вміст склофази спостерігається в шлаках мокрої грануляції, отриманих на басейнових і жолобних установках із розплавів (температура більше 1600° С). Такі шлаки мають і найбільш високу активність. При напівсухій грануляції шлакових розплавів відбувається уповільнене охолодження розплаву з відповідним зменшенням кількості скла й активності шлаків.

Спосіб переробки і режим охолодження шлаків впливають на їх фізико-механічні властивості.

Менша механічна міцність гранульованих шлаків порівняно з відвальними пояснює їх кращу розмелюваність. На тонке подрібнення гранульованих шлаків потрібно в 1,3...1,5 рази менше енергії, ніж на подрібнювання відвальних шлаків.

У більшості країн гранулюють, переважно, доменні шлаки. Основна маса гранульованих доменних шлаків надходить у виробництво шлакопортландцементу. Їх застосовують також для отримання місцевих безклінкерних в'язучих, шлаколужних в'язучих і бетонів, мінеральної вати, шлакоситалових виробів, як заповнювач у цементних і асфальтових бетонах.

Пуцоланову (гідравлічну) *активність* шлаків характеризують кількістю СаО в мг, поглиненим 1 г шлаку на протязі 28 діб, у гранульованих доменних шлаках вона може досягати зазвичай близько 100 мг СаО на 1 г шлаку.

Здатність тонкомелених шлаків взаємодіяти з водою і тверднути залежить від структури, мінералогічного складу, дисперсності, присутності активних компонентів. Звичайний шлак повітряного охолодження практично не має або має незначні в'язучі властивості. Це пояснюється тим, що більшість мінералів, що входять до складу шлаку, мають кристалічну структуру і практично не взаємодіють або дуже повільно взаємодіють із водою при звичайних температурах.

Із мінералів шлаку здатність до повільної гідратації при звичайних температурах має лише β – двокальцієвий силікат (β – C_2S), що входить у шлаки в незначній кількості. Такі характерні для доменних шлаків мінерали як геленіт $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, окерманіт $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ є практично інертними при звичайних температурах і гідратуються при тепловологісній обробці в автоклаві при температурі 175...200°C. При наявності вапна та гіпсу ці мінерали активуються й утворюють вже в звичайних умовах гідратні сполуки – гідрогеленіт, гідроалюмосилікати (гідрогранати), гідросилікати та гідросульфоалюмінати кальцію. При тепловологісній обробці, особливо при підвищених температурі і тиску, утворення цементуючих гідратних новоутворень істотно прискорюється.

Інші мінерали, що входять до шлаку – монтичелліт, воластоніт, анортит, діопсид, перовскит та ін. Кристали цих мінералів після тривалого перебування у воді покриваються лише тонкою (< 1 мкм) плівкою гелевидної маси. За присутності вапна і сульфату кальцію ці мінерали активізуються незначно.

Гранульовані шлаки складаються, переважно, зі склоподібної фази. Швидке охолодження шлакового розплаву призводить до того, що він зберігає структуру, яку мав у розплавленому стані.

Шлакове скло відповідно до сучасних теоретичних уявлень являє собою мікронеоднорідний матеріал, що складається з ділянок упорядкованої структури, зв'язаних прошарками аморфної, неупорядкованої речовини. Шлакове скло з певним ступенем наближення можна розглядати як

переохоложену рідину, що характеризується підвищеною внутрішньою енергією і гідравлічним потенціалом.

Висока внутрішня хімічна енергія скла забезпечує його підвищену розчинність, результатом чого є утворення перенасичених розчинів, їх кристалізація і, як наслідок, тверднення й утворення штучного каменю. Зі збільшенням у шлаках вмісту скла активність шлакових в'язучих зростає практично лінійно (рис. 2.4).

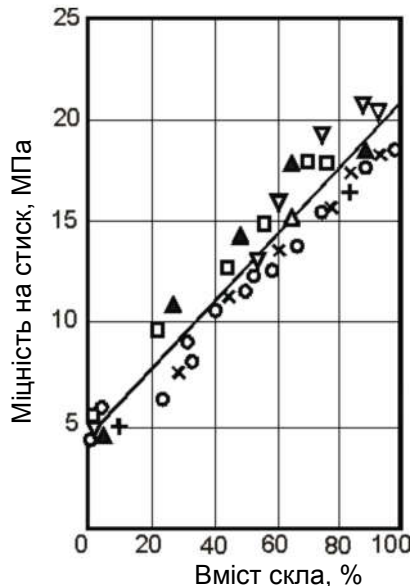


Рис. 2.4. Вплив вмісту скла у шлаку на міцність затверділого каменю у віці 3 доби

Механізм гідрації шлакового скла полягає у проникненні в скло негативно заряджених гідрофільних іонів, що порушує електростатичну рівновагу системи і призводить до руйнування структури шлаку. При звичайних умовах, без активуючих добавок гідрації перешкоджає утворення на поверхні часточок скла плівок гідратованого кремнезему. Руйнуванню цих плівок і оголенню нових поверхонь шлакових

зерен сприяє введення у водний розчин лужних сполук і сульфатів, що містять іони Ca^{2+} , $(\text{OH})^-$ і $(\text{SO}_4)^{2-}$. При *лужній активізації* гідратований кремнезем зв'язується в гідросилікати і гідроалюмосилікати кальцію, при *сульфатній* – сульфат кальцію безпосередньо взаємодіє з глиноземом, гідратом оксиду кальцію і водою з утворенням гідросульфалюмінатів. Ефект лужної і сульфатної активізації збільшується з підвищенням основності шлаків. При сульфатній активізації активність шлаків зростає також у міру збільшення їх алюмінатності. Роль лужних активаторів можуть виконувати вапно, луѓи, сода й інші солі лужних металів і слабких кислот. Найбільш сильний ефект активізації доменних гранульованих шлаків має місце при введенні сполук лужних металів (натрію, калію), менший – вапна. В якості сульфатних активаторів шлаку можуть служити двоводний або напівводний гіпс, ангідрит, сульфат натрію.

При змішуванні шлаку з портландцементом характерна змішана *луго-сульфатна* активізація шлаків.

Підвищенню гідравлічної активності шлаків сприяють їх тонке подрібнення і збільшення в зв'язку з цим реагуючої поверхні зерен.

Зола-виносу. 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 вловлюючими пристроями з димових труб (рис. 2.5). 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.

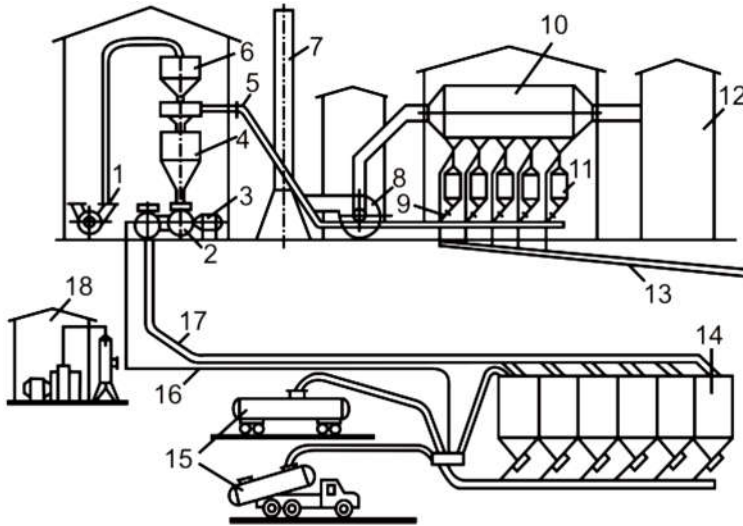


Рис. 2.5. Схема установки сухого відбору золи:

1 – вакуум-насос; 2 – пневмогвинтовий насос; 3 – електродвигун;
 4 – бункер-накопичувач; 5 – водопровід вакуумний; 6 – осаджувальна камера; 7 – димар; 8 – димосос; 9 – пневматичні засувки; 10 – електрофільтри; 11 – золозбірники; 12 – котел ТЕС; 13 – шламопровід на відвал золи та шламу; 14 – силосний склад золи; 15 – відвантаження золи на залізничний і автотранспорт; 16 – трубопровід стиснутого повітря; 17 – водопровід напірний; 18 – компресорна

Зола-виносу складається в основному з частинок розміром 5...100 мм. 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 невпорядковані глиноземисто-кремнеземисті прошарки між ними. Здатність склоподібної фази до гідратації та гідролізу пояснюється її субмікроструктурою та відносно високою проникністю аморфітів, зумовленою пустотами між іонними угрупованнями. 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 золи входять домішки: вільні оксиди кальцію та магнію, сульфати, сульфіди 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 він 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. 2.6). 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%.

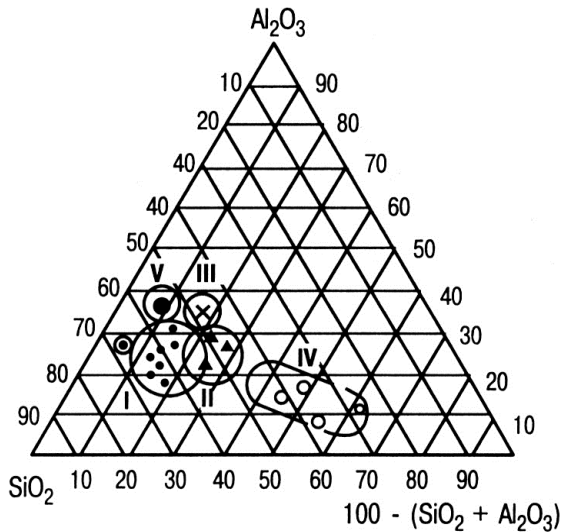


Рис. 2.6. Хімічний склад зол електростанцій у %, що працюють на вугіллі різних басейнів:

I...V – відповідно Кузнецького, Донецького, Підмосковного, Кансько-Ачинського, Екібастузького

Важливими показниками якості золи є її *дисперсність та гранулометричний склад*. Дисперсність золи-виносу виражається

зазвичай питомою поверхнею, яка вимірюється 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 частинки 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:

$$m = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} . \quad (2.3)$$

Для основних зол $m > 0,9$, кислих – 0,6...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- ($S_3 > 4000$ см²/г), середньо – ($S_3 = 2000...4000$ см²/г) та

грубодисперсні ($S_3 < 2000 \text{ см}^2/\text{г}$). При насипній густині менше 800 кг/м^3 золи вважаються легкими; $800 \dots 1000 \text{ кг/м}^3$ – середньої густини та понад 1000 кг/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:

A – не більше 2,0;

B – не більше 5,0;

B – 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. 2.2.

Таблиця 2.2

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, не більше	Буре	10	10	10	10

Продовження табл. 2.2

Показник	Вид вугілля, що спалюється	Значення показника для золи, вид			
		I	II	III	IV
Вміст вільного оксиду кальцію CaO_b , не більше – 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
Вміст лужних оксидів у перерахунку на Na_2O , % за масою, не більше:					
– для кислої золи	Різне	3	3	3	3
– для основної золи	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 Кам'яне	20 10	25 15	10 7	10 5
Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{кг}$, не менше:					
– для кислої золи	Різне	250	150	250	300
– для основної золи	Буре	250	200	150	300
Залишок на ситі №, % за масою, не більше:					
– для кислої золи	Різне	20	30	20	15
– для основної золи	Буре	20	20	20	15

Вологість золи-виносу повинна бути не більше 1% за масою.

Стандарт США встановлює склад і вимоги до трьох класів мінеральних добавок, в т.ч. золи-виносу, що вводять в бетонну суміш (табл.2.3):

- клас N – сирі й випалені натуральні пуцолани (діатоміти, сланці, туфи, попели, пемза);
- клас F – зола-виносу, яку отримують при спалюванні антрациту або бітумінозного вугілля;
- клас C – зола-виносу, яку отримують із бурого вугілля.

Таблиця 2.3

Вимоги до пуцоланових добавок і золи-виносу
(стандарт США)

Показники	Клас мінеральної добавки		
	N	F	C
Мінімальний вміст $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, %	70	70	50
Вміст SO_3 , %, не більше	4	5	5
Вологість, %, не більше	3	3	3
Втрати при прожарюванні, %, не більше	10	6	6
Залишок на ситі з розміром отворів 45 мкм, %, не більше	34	34	34
Величина активності, %, не менше в 7 діб	75	75	75
Автоклавне розширення або усадка, %, не більше	0,8	0,8	0,8

Пуцоланова активність золи-виносу в значній мірі залежить від її дисперсності, хімічного та фазового складу і особливо від вмісту скловидної фази. 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.

Результати досліджень пуцоланової активності золи-виносу та композицій її зі шлаком при різній дисперсності і комплексними хімічними добавками наведенні в табл. 2.4. та на рис. 2.7

Таблиця 2.4

Пуцоланова активність золи-виносу і композицій зола-шлак

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

Примітки: * – 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%).

Згідно графічної залежності (рис.2.7), отриманої за даними табл. 2.4 кінетику поглинання CaO золю-виносу і її композицій можна умовно розділити на два періоди: перший, який відповідає різкій початковій зміні концентрації Ca(OH)₂, і другий, що характеризується більш повільною швидкістю процесу. Отримані експериментальні дані свідчать про те, що перший період цього процесу – адсорбція Ca(OH)₂ на частинках SiO₂. Кількість адсорбованого Ca(OH)₂ приблизно відповідає шару іонів Ca²⁺ на поверхні часток SiO₂. Подальше довготривале зниження концентрації гідроксиду кальцію відбувається внаслідок осадження з розчину гідросилікату кальцію, який утворився в результаті хімічної реакції.

Введення комплексних хімічних добавок, як видно з табл. 2.4, не впливає суттєво на абсолютну величину пуцоланової активності, але разом з тим змінює кінетику поглинання вапна золю-виносу. Збільшення дисперсності збільшує кількість поглинутого CaO золю-виносу та композиціями зола-виносу + доменний шлак.

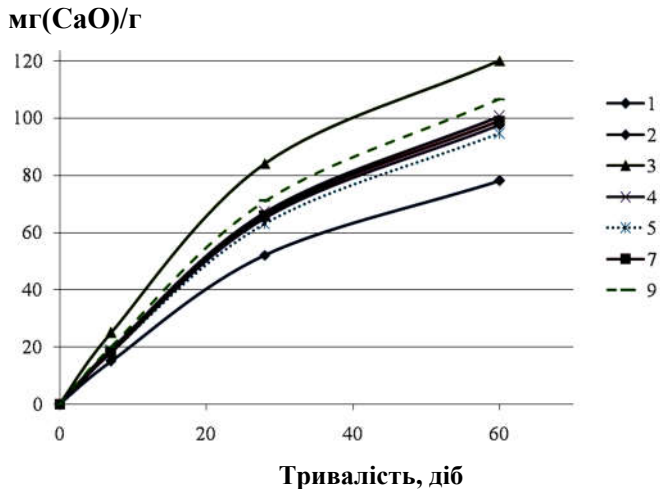


Рис. 2.7. Кінетика поглинання CaO золю-виносу та композиціями зола-виносу + доменний шлак (позначення згідно табл. 2.4)

2.3. Мікрокремнезем і метакаолін

Мікрокремнезем і метакаолін відносяться до найбільш ефективних активних мінеральних добавок, що дозволяють отримати високоміцні, найбільш щільні і довговічні бетони та розчини, скоротити енергоємність виробництва бетонів і залізобетонних конструкцій, а також суттєво скоротити витрати цементу на їх виробництво.

Мікрокремнезем. Мікрокремнезем (МК) являє собою конденсований аерозоль, що вловлюється фільтрами систем газоочистки плавильних металургійних печей. Він містить частки сферичної форми із середнім діаметром 0,1 мкм (рис. 2.8) і питомою поверхнею 15...25 м²/г і вище. Його насипна густина – 150...250 кг/м³. За хімічним складом МК представлений в основному некристалічним кремнеземом, вміст котрого звичайно перевищує 85 і досягає 98%. Мікрокремнезем як добавка в бетони був уперше запропонований на початку 50-х, а почав масово використовуватися з початку 70-х років минулого сторіччя в Норвегії, а потім і інших країнах. Відповідно до норвезьких норм, кількість діоксиду кремнію в МК повинна бути не менше 85%, а дозування добавки в бетон – не вище 10% маси цементу. Унікальна питома поверхня у сполученні з аморфізованою структурою часток, наявністю таких домішок як карбід кремнію, що мають високу поверхневу енергію, обумовлюють високу структуруючу і реакційну здатність цього матеріалу в порівнянні з іншими активними мінеральними добавками. Вміст МК у бетонах рекомендується в кількості 20...50 кг/м³.

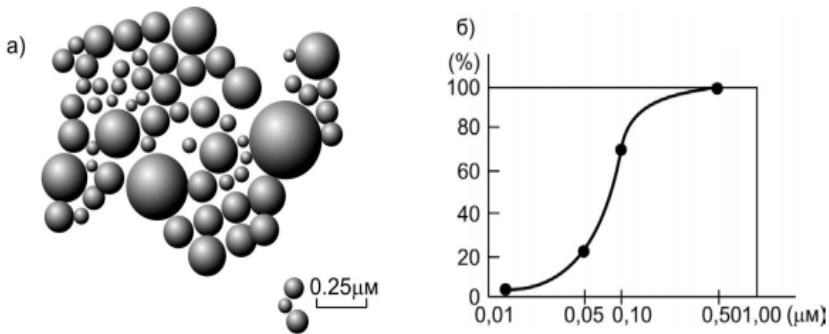


Рис. 2.8. Основні характеристики мікрокремнезему:
а – форма і розмір зерен; б – крива зернового складу

Мікрокремнезем із-за надзвичайно високої дисперсності й аморфної структури часток викликає істотне збільшення водопотреби бетонних сумішей, тому його застосовують у комбінації із суперпластифікаторами.

Виконані дослідження показали, що з позицій коефіцієнта ефективності, що враховує витрату цементу, суперпластифікатора і МК із різних видів мікрокремнеземистих добавок, найкращими є відходи виробництва кристалічного кремнію і феросиліцію, які містять SiO_2 у кількості вище 89%. Менш ефективні відходи виробництва силікомарганцю і ферохрому.

Транспортувати МК в неущільненому пиловидному стані досить складно, тому його звичайно гранулюють або застосовують у вигляді водної суспензії (пасти).

Розроблені технічні умови на мікрокремнезем, в яких для неущільненої (МК) та ущільненої (МКУ) добавки встановлені марки в залежності від мінімально допустимої кількості SiO_2 (МК-85, МК-65, МКУ-85, МКУ-65).

Показники якості конденсованого мікрокремнезему наведені у табл. 2.5.

Таблиця 2.5

Показники якості конденсованого мікрокремнезему

Найменування показника	Нормативне значення показника якості			
	неущільненого мікрокремнезему марки		ущільненого мікрокремнезему марки	
	МК-85	МК-65	МКУ-85	МКУ-65
Зовнішній вигляд	Ультрадисперсний порошок сірого кольору		Дрібнозернистий порошкоподібний матеріал сірого кольору	
Вологість, %, не більше	3	3	3	3
Втрати при прожарюванні (в.п.п.), %, не більше	3	5	3	5
Питома поверхня, м ² /кг, не менше	12000	12000	12000	12000
Насипна густина, кг/м ³	150-300	150-300	310-600	310-600
Вміст оксиду кремнію SiO ₂ , %, не менше	85	65	85	65
Вміст вільних лугів (у перерахунку на Na ₂ O), %, не більше	2	2	2	2
Вміст оксиду кальцію CaO, %, не більше	3	5	3	5
Вміст оксиду сірки SO ₃ , %, не більше	0,6	0,6	0,6	0,6
Індекс активності, %, не менше	95	90	95	90

Формування структур цементних систем із МК залежить як від фізичних, так і хімічних факторів. Ультрадисперсні частки МК заповнюють простір між порівняно грубодисперсними частками цементу і утворюють численні коагуляційні контакти. При цьому за рахунок збільшення об'єму адсорбційно-зв'язаної води

зменшується об'єм вільної води, підвищуються зв'язність і тиксотропність сумішей. Взаємодія МК із гідроксидом кальцію (рис.2.9) сприяє збільшенню в складі цементного каменю найбільш міцних і стійких низькоосновних гідросилікатів кальцію. У бетонах відбувається істотне збільшення об'єму гелевих пор і зменшується об'єм капілярних пор.

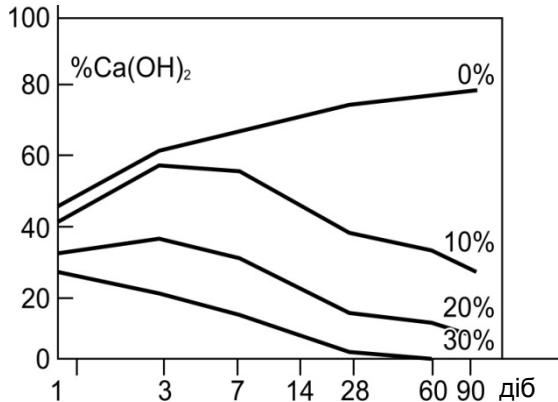


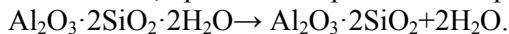
Рис. 2.9. Зміна вмісту $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в розчинах, які містять МК

Модифікування бетонів комплексами, що містять МК і суперпластифікатори, дозволило одержувати на звичайному портландцементі при його витраті $500 \dots 550 \text{ кг/м}^3$ і гранітному щебені бетони з міцністю $80 \dots 120 \text{ МПа}$, водонепроникністю $W16 \dots W20$ і високою корозійною стійкістю. Для досягнення високої морозостійкості (до $F1000$) у бетони додатково вводять газоутворюючу або повітрявтягувальну добавку.

Введення у цементну систему мікрокремнезему суттєво змінює характер кристалізації продуктів гідратації, які стають більш дисперсними і набувають підвищену міцність. Взаємодія частинок МК з продуктами гідратації цементу починається на ранніх стадіях гідратації цементу і практично закінчується у 28-добовому віці. В умовах підвищених температур взаємодія SiO_2 і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ може повністю завершитись у процесі тепловологісної обробки.

Введення добавки мікрокремнезему дозволяє економити витрату цементу до 40%.

Метакаолін. Метакаолін – продукт випалу осадових гірських порід – каолінів. Його отримують в інтервалі температур 500...800° С, при яких іде реакція дегідратації:



Метакаолін стабільний до 925° С, при подальшому підвищенні температури він переходить у кристалічний малоактивний муліт.

За складом і технічними показниками метакаолін повинен відповідати вимогам, наведеним в табл.2.6.

Таблиця 2.6

Технічні показники метакаоліну

№ п/п	Назва показника	Значення показника
1	Вміст Al_2O_3 , не менше, %	40
2	Вміст SiO_2 , не менше, %	50
3	Вміст Fe_2O_3 , не більше, %	2
4	Втрати при прожарюванні, не більше, %	1
5	Насипна густина, кг/м^3	не менше 350 не більше 600
6	Вологість, не більше, %	1
7	Тонкість помелу (залишок на ситі №0063), не більше, %	2
8	Індекс активності (I_a), не менше, %	90
9	Зниження водовідділення бетонної суміші (порівняно з контрольним складом)	не менше 50%
10	Зниження розчиновідділення бетонної суміші (порівняно з контрольним складом)	не менше 50%
11	Зниження міцності бетону чи розчину (порівняно з контрольним складом)	не менше 80%

Індекс активності (I_a) метакаоліну визначають як відношення результатів випробувань за міцністю на стиск після пропарювання зразків-балок цементно-піщаного розчину розмірами 4×4×16 см, з використанням 90% цементу і 10%

метакаоліну (від маси в'язучого), і стандартних цементних зразків. Індекс активності (I_a) розраховують за формулою (2.4):

$$I_a = \frac{R_{cm1}}{R_{cm2}} \times 100\%, \quad (2.4)$$

де R_{cm1} – міцність при стиску зразків розчину, виготовлених з використанням 90% цементу і 10% метакаоліну (від маси в'язучого), МПа;

R_{cm2} – міцність при стиску зразків розчину, виготовлених з використанням 100% цементу, МПа.

Перші відомості про використання метакаоліну в якості пуцоланової добавки в цементні системи відносяться до 1962 р. Метакаолін додавали в бетон при будівництві гребель в Бразилії, щоб запобігти можливому руйнуванню в результаті реакції між лугами в цементі і діоксидом кремнію в заповнювачах. У ряді країн промисловістю виробляється метакаолін зі стабілізованим хімічним складом ("комерційний метакаолін"). "Комерційний метакаолін" використовується в основному при виробництві архітектурного бетону та декоративних будівельних сумішей з поліпшеними технологічними властивостями і високою архітектурною виразністю, а також у сумішах для відновлювальних робіт.

Дослідження показали, що метакаолін реагує з гідроксидом кальцію протягом 28 діб. Порівняння пуцоланової активності метакаоліну, доменного гранульованого шлаку і золи-виносу, показали, що метакаолін володіє найвищою пуцолановою активністю.

Позитивний вплив добавки метакаоліну в зниженні загальної пористості цементного каменю супроводжується зменшенням водопоглинання, швидкості дифузії солей і висолоутворення. Це підтверджується дослідженнями, відповідно до яких, при вмісті в портландцементі до 20% метакаоліну, максимальний розмір пор зменшується майже в 10 разів. Зниження загальної пористості і розміру пор супроводжується зменшенням проникності розчину і відповідно більш ніж в 2 рази коефіцієнта водопоглинання.

Внаслідок активного зв'язування метаксаоліном $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та утворення дрібнокристалічної щільної структури спостерігається зростання міцності бетону. Однак, при високих витратах метаксаоліну частинки метаксаоліну, які не вступають у реакцію, блокують ріст гідратних новоутворень, що призводить до зменшення міцності.

2.4. Волокнисті добавки

Поряд з порошкоподібними в бетонні суміші вводять волокнисті добавки – *фібру*. З застосуванням фібри здійснюють дисперсне армування бетону і виготовляють фібробетони.

До фібри відносяться сталеві, скляні, базальтові, поліпропіленові та інші види волокнистих добавок, що дозволяють покращити механічні властивості бетону і, перш за все його міцність на розтяг і згин і підвищити тріщиностійкість конструкцій, стійкість до ударних і вібраційних впливів.

Найбільш поширені фібробетони на портландцементі, армовані сталевим волокном – *сталеві фібробетони*. Сталеве волокно звичайно представлене відрізками дроту, у тому числі з відпрацьованих канатів. Фібра може мати різний поперечний переріз – круглий, овальний й ін. діаметром від 0,2 до 1,6 мм і довжиною від 10 до 160 мм. Поверхня фібри може бути профільована, оброблена травленням і, як виключення, гладкою. Кількість фібри, що вводиться в бетон, у більшості випадків коливається від 0,5 до 2% за об'ємом. Введення в бетон сталевих фібр у кількості 1...1,5% збільшує його міцність на розтяг до 100%, міцність на згин на 150...200%, міцність на стиск підвищується на 10...25%.

Основні напрямки застосування різних видів фібри у виробках з цементу наведені в табл. 2.7.

Таблиця 2.7

Застосування різних видів фібри у виробах з цементу

Тип волокна	Галузь застосування
Скло	Збірні панелі, облицювання стін, каналізаційні труби, тонкі бетонні покриття дахів, суха штукатурка для бетонних блоків
Сталь	Ніздрюваті бетонні елементи, дорожні покриття, мостові настили, вогнетривкі матеріали, бетонні труби, злітно-посадочні смуги аеродромів, ємності високого тиску, вибухостійкі споруди, основи верстатів, портові споруди, облицювання тунелів, конструкції корабельного корпусу
Поліпропілен, нейлон	Фундаментні палі, попередньо напружені палі, лицевальні панелі, плавучі елементи для проходів і причалів у портах, дорожній ремонтний матеріал, привантажі для підвідних труб
Вуглецеві	Гофровані елементи перекриттів, одинарні і подвійні вигнуті мембранні структури, корпуси човнів, настили будівельних лісів
Поліамід	Аналогічно вуглецевим волокнам
Бамбук	Будівельні настили
Слюдяні луски	Частково заміщають азбест у цементних настилах, бетонних трубах; ремонтні матеріали
Рослинні волокна: кокосової пальми, сизаля, джуту та інш.	Дешеві покрівельні матеріали і лицевальні панелі

Запропоновано використовувати в якості параметра фібрового армування величину:

$$K = \mu_o \frac{l}{d} , \quad (2.5)$$

де μ_o – коефіцієнт об'ємного армування; l – довжина фібри, мм;
 d – діаметр фібри, мм.

Експериментально встановлено, що однаковим значенням K , при інших рівних умовах, відповідають однакові значення міцності сталевібробетону незалежно від абсолютних значень діаметрів фібр. За даними авторів зазначених робіт це є наслідком збільшення коефіцієнта орієнтації K_{op} за рахунок збільшення довжини фібри і поліпшення умов її анкеровки зі збільшенням діаметру внаслідок надання фібри періодичного профілю. На підставі проведених досліджень рекомендується для конструкцій, граничний стан яких лімітується несучою здатністю, застосовувати фібру діаметром 1,0...1,2 мм.

Незалежно від середньої густини матриці й виду застосовуваних волокон, ударостійкість бетону в результаті дисперсного армування зростає у кілька разів. При цьому ступінь підвищення опірності ударним та іншим динамічним впливам певним чином залежить від геометричних характеристик використовуваних волокон, їх кількості в суміші, дисперсності мінеральних компонентів у складі матриці, а також від технології виготовлення виробів.

Найбільш ефективним видом фібри для підвищення ударостійкості бетону є високомодульні волокна. Одночасно встановлено, що при певному об'ємному насиченні важкого бетону дисперсною арматурою (у межах $\mu_f=1...3\%$) застосування низькомодульних синтетичних волокон забезпечує одержання матеріалу, що не поступається за ударостійкістю сталевібробетону і при цьому більш економічного.

За рахунок більш високої тріщиностійкості сталевібробетон відрізняється підвищеною в 1,5...2 рази морозо-, жаро- і вогнестійкістю, водонепроникністю. Цінними якостями сталевібробетону є підвищена зносостійкість, ударна і динамічна стійкість. Так, зносостійкість сталевібробетону збільшується на 30...50%, а опір удару в 10...12 разів.

При значних прольотах і навантаженнях у конструкціях доцільне об'єднання фібрового і стержневого армування, тобто застосування комбінованого армування.

Сталевими, як і неметалічними волокнами, армують, як правило, дрібнозернисті бетони або цементний камінь. Дисперсне армування ефективно запобігає розвитку волосяних

тріщин тільки при відстані між волокнами не більше 10...12 мм. Для розрахунку коефіцієнта відстані між волокнами (S) для дисперсноармованих композитів запропонований ряд формул. Найбільш проста з них наведена нижче:

$$S = \sum V_1 / V_f , \quad (2.6)$$

де V_1 – об'єм одного волокна; V_f – об'ємний відсоток волокна.

Зі зменшенням значення коефіцієнта S збільшується міцність композитів при розтягу і згині.

Важливою проблемою при використанні сталеві фібри у бетоні є можливість утворення так званих "їжаків" та нерівномірний розподіл сталеві фібри, що вимагає необхідність спеціальних пристосувань для рівномірної подачі фібри в бетонну суміш. Проблема підвищеного "комкування" у структурі бетону сталеві фібри вирішується шляхом застосування фрезерованої фібри, конфігурація якої, її розміри й технічні характеристики забезпечують ефективну роботу в дисперсно-армованому бетоні.

Незважаючи на очевидні переваги сталеві фібробетону можна відзначити ряд важливих проблем, що виникають в процесі його виготовлення та формуванні виробів та конструкцій:

- висока вартість сталеві фібри, особливо малих діаметрів;

- достатньо високі витрати при порівняно низькому ступені насичення бетонних матриць фібрами такого типу, що обмежує подальше покращення фізико-механічних і експлуатаційних властивостей сталеві фібробетону;

- складність забезпечення однорідності структури фібробетону та недопущення розшарування суміші в процесі її транспортування та укладання.

Альтернативним варіантом сталеві фібрі можуть слугувати мінеральні та органічні волокна, що володіють високими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями. Найбільшого поширення набули скляні, базальтові і полімерні волокна, зважаючи на їх доступність і прийнятну вартість. Основні властивості і показники металічних та неметалічних волокон наведені в табл. 2.8.

Таблиця 2.8

Характеристики волокон, що використовуються для виготовлення фібробетону

Фібра	Густина, г/см ³	Міцність на розтяг, R _f , МПа×10 ³	Модуль пружності, E _f , МПа×10 ³	Подовження при розриві, %
Металева				
Сталева	7,8	0,5-1,50	190-210	2-6
Неметалева високомодульна				
Скляна	2,6	1,8-3,9	70-80	1,5-3,5
Базальтова	2,6	1,6-3,2	100-130	1,4-3,6
Арамідна	1,4	2,9-3,5	75-110	1,4
Вуглецева	2	2,5-4	200-700	1,0-1,6
Карбонова	1,63	1,2-4,0	280-380	2-2,2
Полімерна низькомодульна				
Поліамідна	0,90	0,72-0,9	1,9-5	5-20
Поліпропіленова	0,9	0,4-0,77	3,5-8	10-25
Нейлонова	1,1	0,77-0,84	4,2-4,5	16-20
Віскозна	1,20	0,66-0,7	5,6-5,8	14-16

Найважливішою характеристикою фібри є її жорсткість, яка характеризується модулем пружності E_f. За величиною модуля пружності всю фібру доцільно класифікувати за двома групами. Перша група – високомодульна фібра з E_f=(70...250)·10³ МПа, що включає сталеву і неметалеві види фібри на основі базальтових, азбестових і скляних волокон. До першої групи належать також такі специфічні модифікації, що знайшли в останні роки застосування у виробництві фіброармованих пластиків (ФАП), тканинних рулонних матеріалів, композитних стрічок, як вуглецеві, арамідні, карбонові волокна з E_f=(200...700)·10³ МПа. Вони застосовуються для посилення і ремонту будівельних конструкцій, в першу чергу залізобетонних. Високомодульна фібра є одночасно високоміцною, і вона здатна забезпечити значне зміцнення фібробетону порівняно з вихідним бетоном-матрицею при відповідному підвищенні тріщиностійкості як за

рахунок високого співвідношення модулів пружності фібри і бетону $E_f/E_b \sim 7...30$, так і за рахунок високого співвідношення їх міцностей (10...100 для міцності бетону на стиск, 100...1000 для міцності на розтяг). Фіробетон на основі високомодульної фібри забезпечує також підвищену ударну стійкість, морозостійкість, водонепроникність, стиранність.

Друга за жорсткістю група – низькомодульна фібра виготовляється на полімерній основі. Вона має модуль пружності $(2...10) \cdot 10^3$ МПа, що нижче за жорсткість фібри першої групи приблизно на два порядки. Ця фібра чинить мінімальний позитивний вплив на статичну міцність, але забезпечує в значній мірі зниження усадки, підвищує ударну в'язкість і морозостійкість бетону, забезпечує водоутримуючу здатність бетонної суміші.

Перспективною з мінеральних різновидів фібри є фібра, що виготовлена зі скляного волокна. Властивості *скловолокна* залежать від багатьох факторів, у тому числі від способів їх отримання і хімічного складу вихідного матеріалу. За своїм хімічним складом промислові види скловолокна діляться на дві групи:

- безлужні (вміст лужних оксидів не більше 1...2%);
- лужні (вміст лужних оксидів 10...15%).

Визначено, що скляні нитки діаметром до 10 мкм по міцності відповідають високовуглецевому холоднотягнутому дроту, при цьому легші за нього в 3,5 рази. Однак, основною причиною, яка стримує використання скляних волокон в якості армуючого матеріалу для бетонних матриць, є їх порівняно низька стійкість до впливу середовища гідратуєчого цементу. Досліди доводять, що всі силікатні стекла активно вступають у взаємодію з розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поглинаючи з нього CaO . Тому проблема оптимізації хімічного складу скловолокна і збільшення його лугостійкості залишається актуальною.

Широке поширення серед синтетичних волокон одержала *поліпропіленова фібра*. Поліпропіленове фіброволокно виготовляється безперервним методом з гранул чистого поліпропілену шляхом екструзії і витяжки при нагріванні. Поліпропіленові волокна не піддаються корозії під впливом

лужного середовища при гідратації портландцементу. Однак волокна даного тину мають низьку змочуваність, отже, і погану адгезію до цементного каменю. Забезпечення зчеплення поліпропіленової фібри з бетоном досягається більшою мірою тільки за рахунок сил механічного заанкерування.

Дослідження показують, що застосування синтетичних волокон в якості армуючого матеріалу зазвичай призводить до зменшення усадочних деформацій цементної матриці, підвищенню морозостійкості, стиранності, атмосферостійкості і значного збільшення міцності бетонів на всіх структурних рівнях.

Одним з ефективних різновидів мінеральних волокон для дисперсного армування бетонів є *базальтове волокно*. Основними особливостями фібробазальтобетону є його висока міцність при всіх видах напружених станів і здатність витримувати значні деформації в пружному стані. При цьому відносна деформація цементного каменю без утворення тріщин досягає 0,7...0,9%, що в 35...45 разів перевищує граничне видовження неармованого каменю. Значне збільшення деформативності і міцності цементного каменю відбувається за рахунок усунення базальтовими волокнами впливу концентрації напружень в місцях, ослаблених структурними дефектами (раковинами, мікротріщинами). Бетони, армовані базальтовими волокнами, застосовують при будівництві морських споруд, в архітектурному і декоративному бетонах. У дорожніх покриттях базальтове волокно захищає бетон і арматуру від проникнення агресивних речовин, а також підвищує залишкову міцність і стійкість до заморожування-відтавання, підвищує шорсткість поверхні.

3. ХІМІЧНІ ДОБАВКИ

3.1. Класифікація хімічних добавок

У технології бетону під "хімічними" розуміють зазвичай добавки різного хімічного складу та функціонального призначення, що вводяться в бетонну суміш зазвичай у меншій кількості порівняно з мінеральними.

Останніми роками термін "добавки" дедалі частіше замінюється чи ототожнюється з терміном "модифікатори". Під *модифікаторами* розуміються речовини, що покращують (модифікують) і регулюють технологічні властивості бетонних сумішей і технічні властивості бетону.

Існує кілька систем класифікації хімічних добавок – за механізмом їх дії, хімічним складом, основним технологічним ефектом.

Найбільш зручною класифікацією хімічних добавок за механізмом їхньої дії є класифікація, запропонована В.Б. Ратіновим і Т.І. Розенберґ. Вона поділяє добавки на 4 класи:

1. добавки, що змінюють розчинність в'язучих речовин;
2. добавки, що реагують із в'язучими речовинами з утворенням важкорозчинних або малодисоційованих сполук;
3. готові центри кристалізації (кристалічні затравки);
4. органічні поверхнево-активні речовини.

Кожний із класів добавок ділиться на окремі групи. Так, добавки першого класу поділяють на такі, що містять і не містять однойменні з в'язучими іони. В добавках другого класу виділяють добавки, що вступають із в'язучими речовинами в реакції приєднання й в обмінні реакції. У добавках четвертого класу – ПАР – можна виділити чотири групи: що утворюють важкорозчинні або малодисоціюючі продукти, що коагулюють у присутності іонів електроліту, хімічно не взаємодіючі і взаємодіючі з гідроксидом кальцію, алюмінатами і лугами цементу. Всі добавки ПАР розділяють на добавки гідрофілізуючого та гідрофобізуючого типів.

За основним ефектом дії поширена класифікація пропонує виділяти 4 класи добавок-модифікаторів: 1-ий – регулятори реологічних властивостей бетонних сумішей, їхньої здатності до збереження у часі; 2-ий – регулятори тужавлення і твердіння бетонних сумішей, кінетики тепловиділення; 3-ій – регулятори пористості бетону, що забезпечують його корозійну стійкість, морозостійкість, водонепроникність; 4-ий – що додають бетону спеціальні властивості (гідрофобні, електропровідні, біоцидні і т.д.).

Інша класифікація добавок за технологічним ефектом, що досягається запропонована Асоціацією стандартизації й випробувань матеріалів (ASTM) (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Класифікація хімічних добавок за ASTM

Тип	Технологічний ефект	Номер стандартів
A	Водозниження	C494
B	Уповільнення твердіння	C494
C	Прискорення твердіння	C494
D	Водозниження / уповільнення твердіння	C494
E	Водозниження / прискорення твердіння	C494
F	Значне водозниження Значне водозниження / уповільнення твердіння	C494
	Пластифікування для литого бетону	C1017
	Пластифікування / уповільнення твердіння литого бетону	C1017
	Повітрявтягування	C260
	Добавки для торкрет-бетону	C1141

В європейських нормах (EN934-2) хімічні добавки пропонується розділяти як в залежності від технологічного ефекту, так і призначення (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Класифікація добавок за EN934-2

Призначення	Технологічний ефект
Зменшення кількості води – пластифікатори*	Зниження водовмісту в даній бетонній суміші без зміни консистенції або збільшення легкоукладальності без зміни водовмісту
Значне зменшення кількості води – суперпластифікатори**	Значне зниження водовмісту в даній бетонній суміші без зміни консистенції або значне збільшення легкоукладальності без зміни водовмісту
Зменшення водовідділення в бетонній суміші	Запобігання втрат води за рахунок водовідділення
Повітрявтягування	Втягування в процесі перемішування бетонної суміші певної кількості дрібних, рівномірно розподілених бульбашок повітря, які залишаються в структурі затверділого бетону
Прискорення тужавлення	Скорочення тривалості періоду переходу суміші із пластичного в твердий стан
Прискорення твердіння	Збільшення швидкості зростання міцності бетону із зміною чи без зміни строків тужавлення
Уповільнення тужавлення / зниження водовмісту	Комбінація дій пластифікатора – зниження водовмісту (основний ефект) із уповільненням тужавлення (додатковий ефект)
Уповільнення тужавлення / значне зниження водовмісту	Комбінація дій суперпластифікатора – значне зниження водовмісту (основний ефект) із уповільненням тужавлення (додатковий ефект)

Призначення	Технологічний ефект
Прискорення тужавлення / зниження водовмісту	Комбінація дій добавки – зниження водовмісту (основний ефект) з прискоренням тужавлення (додатковий ефект)
Комплексні добавки	Вплив на декілька властивостей бетонної суміші і бетону

Примітки:

* пластифікатор знижує водовміст бетонної суміші на 5...12 %;

** суперпластифікатор знижує водовміст бетонної суміші на 12...30 % і більше.

Одні й ті самі добавки можуть відноситися до різних класів залежно від мети, з якою вони вводяться в бетонну суміш, дозування та ін.

До *добавок першого класу* відносяться добавки:

- пластифікуючі, які дозволяють підвищити рухомість бетонної суміші при зниженні міцності бетону у всі терміни твердіння не більше, ніж на 5%, такі добавки зазвичай є і водоредукуючими, що знижують водопотребу бетонних сумішей;
- стабілізуючі, що зменшують розчино- та водовідділення і запобігають розшаруванню бетонної суміші;
- регулюючі збереження рухомості бетонних сумішей у часі;
- повітрявтягувальні, газо-, піноутворюючі добавки.

До *добавок другого класу* відносяться добавки:

- що регулюють кінетику твердіння бетону – прискорювачі та сповільнювачі;
- що підвищують міцність;
- що знижують проникність;
- що підвищують захисні властивості щодо сталеві арматури;
- що підвищують морозостійкість;
- розширювальні;
- що підвищують корозійну стійкість.

До *добавок третього класу* зазвичай відносяться:

- протиморозні (прискорювачі твердіння, які застосовуються у

дозах залежно від значення від'ємної температури, а також хлорид натрію, аміачна вода, поташ та ін);

- гідрофобізуючі;
- фотокаталітичні.

3.2. Пластифікуючі, повітрявтягувальні та газоутворюючі добавки

Найбільш поширеними в технології бетону можна вважати добавки на основі поверхнево-активних речовин (ПАР), які викликають зниження поверхневого натягу на межі розділу фаз, що зумовлено адсорбцією.

Органічні ПАР поділяють на *іоногенні* та *неіоногенні*. Перші дисоціюють у воді і водних розчинах на поверхнево-активний іон і вуглеводневу частину молекули (рис. 3.1), другі такої властивості не мають.

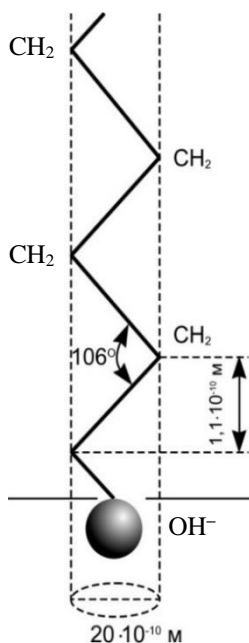


Рис. 3.1. Схема молекули поверхнево-активної речовини

Добавки ПАР поділяють також на *гідрофілізуючі* та *гідрофобізуючі*. З гідрофілізуючих добавок широко відомі аніоноактивні ПАР: лігносульфонати, гідроксікарбонові кислоти та їх солі, вуглеводи та їх похідні, а також синтетичні речовини. Ці добавки водорозчинні, тому їх можна вводити з водою замішування. Гідрофілізуючі ПАР покращують змочування цементного тіста водою.

Для гідрофобізуючих ПАР на відміну від гідрофілізуючих характерна різка асиметрія молекул. Вони адсорбуються на поверхні твердих фаз, утворюючи своєрідний "частокіл" (рис. 3.2), що зменшує змочування цементу водою.

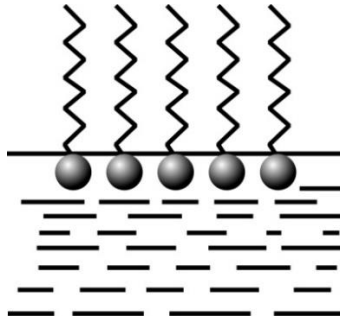


Рис. 3.2. Адсорбційний шар гідрофобізуючих ПАР на твердій поверхні

При введенні добавок ПАР внаслідок їх адсорбції переважно на гідратних новоутвореннях зменшується міжфазова енергія і полегшується дезагрегація (дефлокуляція) частинок. При цьому вивільняється більша частина води, іммобілізованої флокулами частинок, що гідратуються, це і обумовлює пластифікуючий ефект. Окрім того, адсорбційні шари ПАР згладжують мікрорельєф частинок, зменшуючи коефіцієнт тертя між ними.

У механізмі дії ПАР важливе значення має виникнення на частинках твердої фази в результаті адсорбції електродинамічного потенціалу (ξ -потенціалу), що призводить до відштовхування частинок і запобігає їх коагуляції. Для цементів з різним мінералогічним складом значення ξ -потенціалу

відрізняються, що зумовлює і різний ступінь пластифікації цементного тіста. Величина ξ -потенціалу, що має від'ємний знак, залежить від адсорбційної здатності ПАР. Ефект електростатичного відштовхування частинок цементу, обумовлений ξ -потенціалом на поверхні частинок, переважає в механізмі дії суперпластифікаторів нафталіно- та меламіноформальдегідної дії, модифікованих лігносульфатів. Для деяких добавок типу полікарбоксилатних суперпластифікаторів взаємне відштовхування частинок цементу і пластифікуючий ефект обумовлені значною мірою так званим *стеричним ефектом*, викликаним формами ланцюгів макромолекул і характером зарядів на поверхні зерен цементу і гідратів.

Ступінь адсорбції ПАР на цементах зростає пропорційно їх дозуванню до певної межі, після якої інтенсивність адсорбції знижується. Зазвичай, добавки ПАР швидше і повніше адсорбуються на продуктах гідратації C_3A . Найменшу адсорбційну активність має $\beta-C_2S$.

Підвищення адсорбції ПАР має місце також в міру збільшення товщини помелу в'язучого.

Адсорбуючись на частинках цементу, що гідратується, добавки ПАР виявляють певний стабілізуючий ефект, сповільнюючи процеси гідратації і тверднення цементу. При введенні суперпластифікаторів їх стабілізуючий ефект перекривається збільшенням активної поверхні цементу в результаті дезагрегації флокул, виникаючих у початковий період гідратації цементу.

Важливим для направленої зміни будівельно-технічних властивостей цементу є вплив ПАР на дисперсність гідратних фаз. Екрануючи виникнення зародків кристалізації, добавки ПАР сприяють збільшенню перенасичення у тверднучому цементному тісті і формуванню більш дисперсних структур (ефект *адсорбційного модифікування структури*).

Поряд з адсорбційними та колоїдно-хімічними явищами, при введенні ПАР у цементні системи, можливі хімічні взаємодії, що також позначається на процесах тверднення і властивостях цементного каменю.

Завдяки хемосорбції гідрофобізуючих ПАР, на поверхні твердої фази міцно фіксуються вуглеводневі радикали, що дає можливість надати цементу гідрофобні властивості при введенні добавок в процесі його помелу. При гідрофобізації цементу вводять переважно високомолекулярні нафтові і жирні кислоти та їх солі, що викликають помірне повітрявтягування і утворюють сітчасті гідрофобні оболонки, які здираються при перемішуванні розчинів та бетонних сумішей. В бетонні суміші та розчини вводять також емульсії бітумів, алкілгідросилоксанів і нерозчинних кремнійорганічних сполук, а також водні розчини алкілсилікатів і різноманітних продуктів хімічної обробки деревини, синтетичні ПАР, що відносяться до групи повітрявтягувальних добавок.

Гідрофобізуючі добавки також пластифікують бетонні суміші, але цей ефект виражений значно слабше, ніж гідрофілізуючих і, значною мірою, забезпечується бульбашками газової фази.

Пластифікуючі добавки покращують рухомість бетонної суміші без збільшення водовмісту. Збереження витрати води без погіршення легкоукладальності бетонних сумішей дозволяє поліпшити ряд властивостей бетонів - міцність, стійкість, непроникність і ін. Відповідно до ефективності пластифікуючої дії, тобто збільшення рухомості бетонної суміші без зниження міцності бетону, пластифікатори поділяють на 4 категорії (табл.3.3).

Таблиця 3.3

Класифікація пластифікаторів бетонних сумішей

Категорія	Найменування	Збільшення ОК із 2...4 см	Зменшення кількості води, %
I	Суперпластифікатори	До 20 і більше	не менше 20
II	Пластифікатори	14...19	не менше 10
III	Пластифікатори	9...13	не менше 5
IV	Пластифікатори	8 і менше	менше 5

До перших пластифікаторів в технології бетону відносяться ПАР на основі лігносульфонатів (рис. 3.3), що, як правило, являють собою побічні продукти промисловості. Широке застосування одержали продукти гідролізного виробництва – лігносульфонати технічні (ЛСТ), які вводять в бетонні суміші звичайно в кількості 0,15...0,25 % маси цементу. При введенні 0,8...1% ЛСТ може досягатися приблизно таке ж розрідження як і при звичайних дозах суперпластифікатора, однак міцність бетону зменшується в 1,5 рази і більше. Це є наслідком відповідного зменшення ступеню гідратації цементу і збільшення в 2...2,5 разу об'єму втягнутого повітря. Стабілізуюча дія ЛСТ на процеси твердіння цементу зростає із збільшенням вмісту т.зв. редукуючих речовин (РР), представлених цукрами або вуглеводами як ксилоза, глюкоза, галактоза й ін. Очищення ЛСТ від РР можна робити за рахунок їхньої карамелізації при термічній обробці по спеціальному режиму або за допомогою екстракції кислим розчином ацетону.

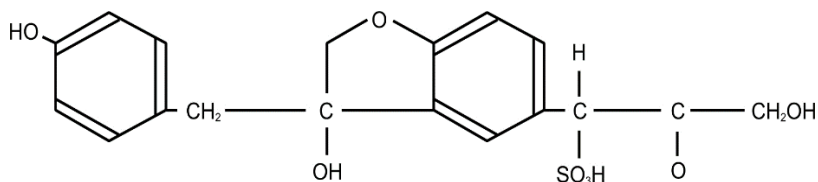


Рис. 3.3. Структурна формула молекули лігносульфонату

Існує багато способів підвищення ефективності технічних лігносульфонатів як пластифікаторів бетонної суміші:

- фракціонування за молекулярною масою;
- зміна складу функціональних груп;
- конденсація з формальдегідом у кислотному або лужному середовищі;
- окислювання речовинами, що вміщують азот;
- механохімічна обробка.

В табл. 3.4 наведений склад деяких відомих і успішно апробованих в промисловості з виробництва бетону і збірного залізобетону модифікованих технічних лігносульфонатів.

Таблиця 3.4

Модифіковані технічні лігносульфонати

Скорочене найменування	Склад	Скорочене найменування	Склад
ЛТМ	Суміш ЛСТ із натрієвими або кальцієвими солями мінеральних кислот	ЛСТМ-2	Продукт, який отримується шляхом хімічного модифікування ЛСТ карбамідною смолою
		ЛСТМ-1	Продукт хімічної модифікації ЛСТ аміновміщуючими речовинами
ХДСК-1	Продукт обробки ЛСТ лугом при одночасному інтенсивному механічному впливі	МТС-1	Суміш ЛСТ і протиспінювача, в якості якого використовують вищі жирні спирти або кубові залишки їхнього виробництва
НЛЛ-20	Суміш ЛСТ і продуктів гідратації портландцементу у вигляді тонкодисперсної суспензії	НЛЛ-21	Модифікація ЛСТ протиспінювачем, що вводиться у водний розчин в процесі емульгування

Для послаблення впливу пластифікаторів типу ЛСТ на гідратацію цементу, крім зазначених вище способів їх хімічного і фізико-хімічного модифікування, широко застосовують композиції пластифікаторів з електролітами-прискорювачами твердіння – сульфатом натрію, формиатом кальцію, триетаноламіном і ін.

Поряд із технічними лігносульфонатами до пластифікаторів бетонних сумішей відносяться гідроксікарбоніві кислоти, гідроксиліровані полімери і ряд інших ПАР.

Суперпластифікатори (СП) почали застосовувати у виробництві бетону на початку 1970-х років. Завдяки їм виявилось можливим істотно покращити властивості бетону без збільшення витрати цементу, одержувати бетони з литих та самоущільнювальних сумішей з ОК > 20 см при помірному водовмісті, високоміцні бетони на звичайних портландцементях і заповнювачах з низькою проникністю, високою корозійною стійкістю і т.д. (рис. 3.4).

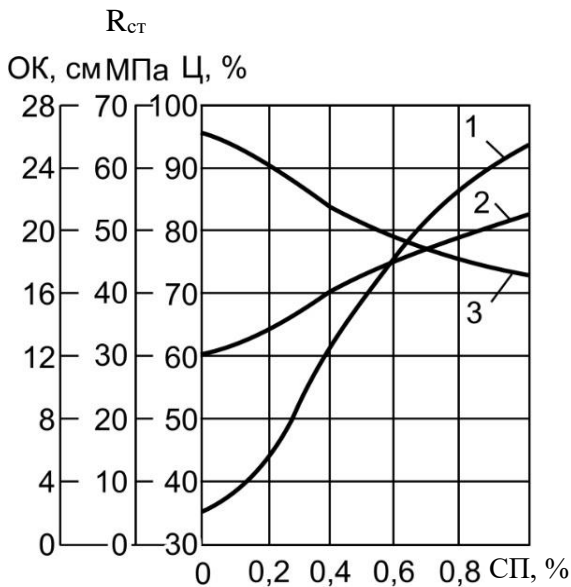


Рис. 3.4. Вплив вмісту суперпластифікатора на властивості бетону і бетонної суміші (за Ю.М. Баженовим):

- 1 – зміна рухомості суміші при введенні суперпластифікатора і постійних витратах цементу і води;
- 2 – підвищення міцності бетону при постійній рухомості суміші і витраті цементу за рахунок скорочення витрати води;
- 3 – зменшення витрати цементу в рівноміцних бетонах при однаковій рухомості бетонної суміші

Введення СП є в даний час обов'язковою умовою виробництва високоякісних, високотехнологічних бетонів (High Performance Concrete, HPC).

Прийнята в даний час класифікація суперпластифікаторів (табл. 3.5) розділяє їх за складом і механізмом дії.

Механізм дії СП (рис. 3.5) обумовлений комплексом фізико-хімічних процесів у системі цементне тісто-добавка визначається головним чином:

1. адсорбцією моно- або полімолекулярних ПАР на поверхні в основному гідратних новоутворень;
2. колоїдно-хімічними явищами на межі поділу фаз.

Таблиця 3.5

Класифікація суперпластифікаторів

Позначення	Склад СП	Механізм дії
НФ	На основі сульфованих нафталінформальдегідних поліконденсатів	Електростатичний
МФ	На основі сульфованих мелаїноформальдегідних поліконденсатів	Електростатичний
ЛСТМ	На основі очищених від цукрів лігносульфонатів	Електростатичний
П	На основі полікарбоксилатів і поліакрилатів	Стеричний

Ряд суперпластифікаторів на відміну від звичайних ПАР типу лігносульфонатів, значно знижуючи міжфазову енергію на границі тверда фаза – рідина, практично не змінює поверхневий натяг на границі рідина – повітря. В результаті, вони практично не втягують повітря, діючи як хороші дезагрегуючі добавки.

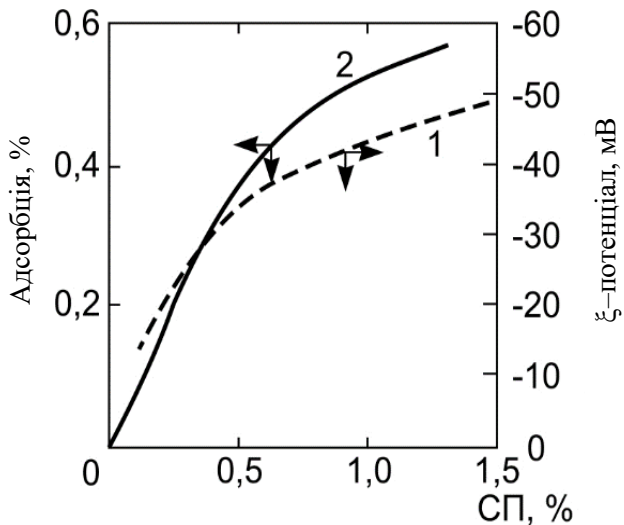


Рис. 3.5. Залежність ξ -потенціалу (1) і ступеня адсорбції (2) цементного тіста від концентрації суперпластифікатора

В складі суперпластифікаторів знаходяться фракції з різною молекулярною масою. Найбільший пластифікуючий ефект мають більш «важкі» фракції. Однак зі зростанням довжини ланцюга сповільнюються строки тужавлення і швидкість гідратації клінкерних мінералів. "Легка" фракція, слабо пластифікуючи цементні розчини (рис. 3.6), може виступати як прискорювач тверднення і обумовлювати приріст міцності в ранні терміни. На стадії виробництва ефективних пластифікуючих добавок здійснюють їх направлений синтез або розділяють на фракції.

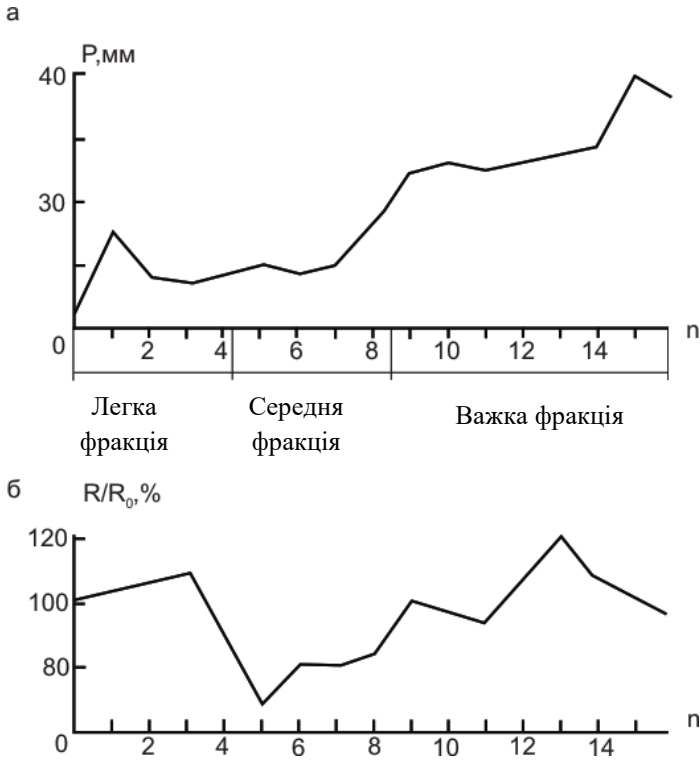


Рис. 3.6. Залежності: а – розпливу (Р) і б – міцності (R) цементного розчину від ступеня поліконденсації (n) полінафталінсульфонатів (R₀ – міцність розчину без добавки)

В механізмі дії ЛСТ, а також СП типів НФ, МФ (табл. 3.5) переважає ефект електростатичного відштовхування часток цементу, обумовлений тим, що адсорбційні шари з молекул СП підвищують величину дзета-потенціалу на поверхні цементних часток. Величина дзета-потенціалу, що має негативний знак, залежить від адсорбційної спроможності добавок. Збільшенню адсорбційної спроможності СП сприяє збільшення довжини вуглеводневого ланцюга і молекулярної маси. Адсорбція СП пропорційна концентрації їх у водному розчині.

Електрокінетичний потенціал поверхні часток цементу при введенні СП змінюється від +11 до -(25...35) мВ, що викликає взаємне відштовхування однозначно заряджених часток.

У механізмі дії СП типу П роль дзета-потенціалу менше, а взаємне відштовхування часток цементу забезпечується за рахунок стеричного ефекту.

Широко поширений СП "Розріджувач С-3" належить до групи СП нафталін-формальдегідного типу (НФ). Його виготовляють як у виді 20...40% - них розчинів, так і порошку. При дозуванні добавки 0,5...1% маси цементу він дозволяє збільшити рухомість бетонної суміші від 2...4 см до 20...22 см. В умовах рівної рухомості сумішей бетони із СП С-3 в результаті зменшення В/Ц мають міцність у віці 28 діб на 30...50% вище, ніж бетони без добавки. При цьому істотно зростають щільність і водонепроникність, покращується ряд інших властивостей бетону.

Добавки СП нового покоління типу П на основі полікарбоксилатів забезпечують збільшення осадки конуса бетонної суміші від 3 см до 21...24 см при дозуванні всього 0,17...0,22% від маси цементу. Якщо бетонні суміші з добавками традиційних СП швидко втрачають рухомість, то суміші з добавками полікарбоксилатів знаходяться в пластичному стані 1,5...2 год. Висока здатність до зберігання бетонних сумішей із СП типу П робить їх особливо привабливими для монолітного будівництва і при тривалому транспортуванні. Як і інші СП, вони з успіхом застосовуються і при тепловологісній обробці бетону в індустрії збірного залізобетону.

До пластифікуючих за механізмом дії наближаються повітрявтягувальні і газовиділяючі добавки, що також відносяться до поверхнево-активних речовин (ПАР).

Повітрявтягувальні добавки забезпечують втягування у бетонну суміш пухирців повітря. Повітрявтягувальні (мікропіноутворюючі) добавки збільшують вміст і сприяють зменшенню розмірів пухирців повітря в бетонних сумішах завдяки адсорбції на поверхні поділу "повітря-рідина" і зменшенню поверхневого натягу останньої. Молекули ПАР орієнтуються полярними групами у бік води, а неполярними – у

бік пухирців повітря, що перешкоджає їхній коалесценції (злипання). В результаті забезпечується також гідрофобізація твердих часток. Із збільшенням вмісту добавок кількість втягнутого повітря зростає звичайно за параболічною залежністю.

Повітрявтягувальні добавки залежно від хімічної природи розділяють на шість груп:

- 1) солі, одержувані з деревної смоли;
- 2) синтетичні мийні засоби;
- 3) солі лігносульфонових кислот;
- 4) солі нафтових кислот;
- 5) солі, які отримують з протеїнів;
- 6) солі органічних сульфокислот.

Накопичено великий досвід застосування в бетоні добавки першої групи, що отримується при нейтралізації їдким натром деревної смоли після екстракції з неї скипидару. Ця добавка представлена переважно абіетатом натрію, відома за назвою нейтралізований вінсол або смола нейтралізована повітрявтягувальна (СНП).

Основне призначення повітрявтягувальних добавок - радикальне підвищення морозостійкості бетону в результаті створення раціональної системи повітряних пухирців для вижимання частини води при заморожуванні. Добавки цього класу були запропоновані наприкінці 30-х років минулого сторіччя після виявлення ефекту підвищення морозостійкості дорожніх плит, виготовлених на цементі, при помелі якого вводилися присадки відповідних ПАР.

Поряд із підвищенням морозостійкості бетону повітрявтягувальні добавки покращують легкоукладальність бетонних сумішей, зменшують їхнє розшарування і водовідділення, підвищують сульфатостійкість і непроникність бетону.

Повітрявтягувальні добавки з високою піноутворюючою здатністю, застосовуються для виготовлення легких поризованих і пінобетонів. Об'єм втягнутого повітря в бетони в залежності від його функціонального призначення може знаходитися в широкій області: від 2...3 % для важких до 70...80 % для пінобетонів. На

об'ємний вміст втягнутого повітря впливають багато чинників, обумовлених складом бетонної суміші і технологічними параметрами.

З підвищенням вмісту добавок, що вводяться у важкий бетон звичайно в межах 0,01...0,3 %, вміст втягнутого повітря збільшується в степеневій залежності. Він зростає також із збільшенням до визначеної межі рухомості бетонної суміші, зменшенням крупності крупного заповнювача, збільшенням частки піску в суміші заповнювачів. Встановлено, що максимальний вміст повітря забезпечують фракції піску від 150 до 600 мкм. Наявність в бетонній суміші високодисперсних матеріалів, таких як зола-виносу, пилюватих фракцій піску, а також підвищення температури бетонної суміші приводить до зниження повітрявтягування і вимагає збільшення вмісту ПАР. Знижують вміст повітря в бетонній суміші також тривале перемішування і вібрування.

Газоутворюючі добавки представлені в основному полігідросілоксанами, що відносяться до кремнійорганічних сполук (ГКР-94, ГКР-94М і ін.), а також алюмінієвою пудрою. В результаті взаємодії цих добавок із гідроксидом кальцію виділяється водень у вигляді дрібних газових пухирців. Із зростанням концентрації добавки, кількість утвореного газу збільшується практично лінійно. Кількість газу, що виділився, збільшується із зростанням вмісту лугів у цементі і водоцементного відношення.

Поряд з утворенням дрібних, рівномірно розподілених пор в бетоні при введенні полігідросілоксанів має місце гідрофобізація внутрішньої поверхні пор і капілярів. Вона особливо важлива для підвищення стійкості бетону в умовах капілярного підсмоктування, випаровування розчинів солей, а також періодичного зволоження і висушування, заморожування й відтавання.

Стабілізуючі добавки забезпечують зниження розчино- та водовідділення бетонних сумішей у 2 рази і більше. Ці добавки також підвищують однорідність і знижують проникність бетону. До них відносять поліоксіетилен (ПОЕ), метилцелюлозу (МЦ-100), карбоксиметилцелюлозу (КМЦ) та ін. Добавки на

основі ефірів целюлози (під фірмовою назвою Tylose) набули широкого поширення у виробництві сухих будівельних сумішей. Стабілізаторами реологічних властивостей бетонних сумішей є високодисперсні порошки каоліну, бентонітової глини та ін.

Добавки, що регулюють збереження рухомості бетонних сумішей дозволяють змінити тривалість стабільності їх початкової рухомості в 1,5 рази і більше. Вони впливають також на кінетику зростання міцності та тепловиділення бетонів. До цієї групи добавок входять переважно сповільнювачі та прискорювачі тужавлення цементу, які часто застосовують у комплексах з пластифікуючими добавками.

3.3. Добавки-регулятори швидкості твердіння. Комплексні та полімерні добавки

Хімічні добавки застосовують для прискорення твердіння, уповільнення тужавлення, а також забезпечення твердіння бетону при низьких температурах.

В групу *прискорювачів твердіння* входять, як правило, солі-електроліти. З прискорювачів твердіння бетону в найбільшій мірі досліджений хлорид кальцію. Ця добавка була запропонована ще в 1885 р. У. Міллером і С. Ніколсом. Дія хлориду кальцію пояснюється підвищенням розчинності клінкерних мінералів цементу, утворенням комплексних малорозчинних речовин, каталітичним і модифікуючим впливом при гідратації цементу. Застосування його в бетоні, однак, обмежено через прискорення корозії сталеві арматури і зниження стійкості цементного каменю в сульфатному середовищі. В деяких країнах застосування цієї добавки заборонено.

Для запобігання корозії сталеві арматури запропоновані композиційні добавки, що об'єднують інгібітори з прискорювачами твердіння, наприклад, у вигляді нітрит-нітрату-хлориду кальцію й ін.

В якості прискорювачів тужавлення і твердіння застосовують також сульфати натрію і калію, нітрати натрію і

кальцію, хлорне залізо, хлорид і сульфат алюмінію й інші солі-електроліти.

Встановлена прискорююча дія на твердіння цементу і бетону тіосульфату і роданіду натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і NaSCH), що подібна з дією CaCl_2 . Міцність бетону в ранні терміни твердіння зростає пропорційно концентрації цих добавок. Добавки тіосульфату і роданіду натрію не викликають корозії арматури в залізобетоні. Як тіосульфат, так і роданід натрію є порівняно дорогими добавками, тому практичний інтерес представляють суміші цих солей на базі промислових відходів, зокрема переробки коксового газу. Ці суміші в Україні відомі як добавки системи "Релаксол". Було встановлено, що комбінація промислової суміші тіосульфату і роданіду натрію із суперпластифікатором С-3 приводить до певного синергізму, тобто до посилення їх індивідуального прискорюючого і пластифікуючого впливу. Це дозволило запропонувати комплексні добавки "Реламікс" (табл. 3.6).

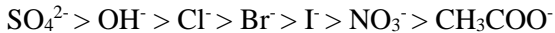
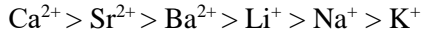
Таблиця 3.6

Порівняльна ефективність добавок "Реламікс"
(дані НДІЗБ)

Добавка	Дозування, % маси цементу	Зберігання бетонної суміші, год	Підвищення міцності при нормальному твердінні, %		Показники довговічності	
			1...3 доби	7...28 діб	морозостійкість	водонепроникність
С-3	0,6	0,75...1,0	10...20	5...10	F300	W8
Реламікс-1	0,5	0,75...1,0	20...40	10...15	F400	W10
Реламікс-2	0,5	0,75...1,0	30...45	20...25	F500	W10
Реламікс-3	1,0	1,5...2,0	40...50	20...25	F500	W12

Прискорення твердіння портландцементу викликається в основному прискоренням гідратації алітової фази.

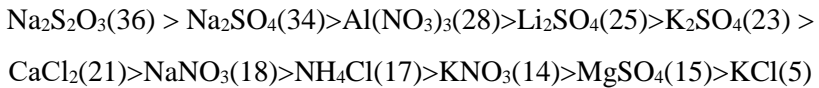
За даними В.С. Рамачандрана, за прискорюючим впливом на гідратацію C_3S катіони й аніони розташовуються в ряди:



Інші автори (Х. Мураками і Х. Танака) вважають, що за прискорюючим впливом найсильнішим з аніонів є Cl^- , йому декілька поступається $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

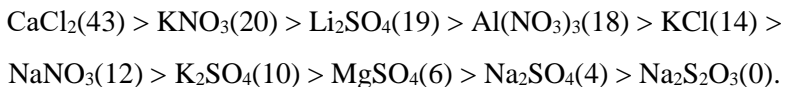
Хімічні добавки - прискорювачі вводять для підвищення ранньої міцності бетону, зменшення витрати цементу, скорочення часу теплової обробки виробів, зниження температури прогрівання і часу попереднього витримування. Ефективність введення прискорювачів твердіння тим вища, чим коротший цикл тепловологісної обробки, нижче марка цементу і клас бетону, температура ізотермічного прогріву для отримання бетону із заданими властивостями.

За даними В.В. Чистякова, Ю.М. Дорошенко і І.Г. Гранковського за ефективністю впливу на міцність цементного каменю відразу після пропарювання добавки можна розташувати наступним рядом:



(В дужках наведене збільшення міцності цементного каменю у відсотках в порівнянні з еталоном).

У віці 28 діб після пропарювання ефективність дії добавок наступна:



Багато добавок-прискорювачів твердіння є також *протиморозними*, що забезпечують твердіння бетону при знижених, у тому числі і від'ємних температурах. Ефективне суміщення солей - прискорювачів твердіння бетону і речовин, що володіють антифрізними властивостями. Як протиморозні широко застосовують добавки на основі хлориду кальцію - суміші хлориду кальцію з хлоридом натрію, нітритом натрію, нітрит-нітратом кальцію й ін. Введення самого хлориду кальцію

незначно знижує температуру замерзання води. В якості протиморозних добавок застосовують як електроліти, так і неелектроліти, що не чинять помітного прискорюючого впливу на твердіння бетону або належать до числа сповільнювачів тужавлення і твердіння: аміак, спирти, карбамід і ін.

Добавки можна віднести до протиморозних при зниженні ними температури замерзання води, їхнє дозування можна призначати у відсотках стосовно маси води замішування, концентрація протиморозних добавок призначається в залежності від розрахункової температури твердіння бетону (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Рекомендована концентрація протиморозних добавок

Розрахункова температура твердіння бетону, °С	Концентрація добавок, % до маси води замішування					
	нітрит натрію (НН)	суміш хлоридів кальцію і натрію (ХК+ХН)	нітрит-нітрат кальцію (ННК)	суміш нітриту кальцію і сечовини (НК+С)	нітрит-нітрат хлорид кальцію (ННХК)	поташ (П)
0...-5	8	(6+0)...(6+4)	9	8	6	10
-6...-10	12	(7+3)...(8+5)	16	15	12	12
-11...-16	16	(6+9)...(7+10)	-	18	15	16
-17...-20	-	(5+12)...(6+14)	-	22	18	20
-21...-25	-	-	-	-	22	25...30

Знижені дози протиморозних добавок застосовують при проведенні бетонних робіт з використанням утеплювачів і метода раннього заморожування. Останній дозволяє використовувати міцність бетону в замороженому стані (при $t \leq -15^\circ \text{C}$) із наступним набором проектної міцності в міру підвищення температури. Ефективним є застосування протиморозних добавок в сполученні з електрообігрівом бетону. При такій технології зимового бетонування добавки-електроліти разом з прискоренням твердіння бетону підвищують електропровідність рідкої фази, що дозволяє вести електропрогрів при температурі нижче 0°C .

Бетони з протиморозними добавками, що містять хлориди, а також поташ, не допускається застосовувати для попередньо напружених конструкцій. Хлоридні добавки забороняється застосовувати також для залізобетонних конструкцій із ненапруженою робочою арматурою діаметром до 5 мм, а також для конструкцій, що мають випуски арматури, як без спеціального захисту, так і з цинковими або комбінованими покриттями. Їх також не можна застосовувати в конструкціях, призначених для роботи в агресивних газових і водних середовищах, в зоні перемінного рівня води, при дії блукаючих постійних струмів і при наявності в заповнювачі включень реакційноздатного кремнезему.

В технологічній практиці поряд із прискоренням твердіння в ряді випадків виникає необхідність в *сповільнювачах тужавлення* (бетонування в жарку погоду, зберігання "життєздатності", транспортування бетонної суміші на далекі відстані й ін.). Одна з перших класифікацій сповільнювачів тужавлення запропонована Л. Форсеном у 1938 р. На основі вивчення концентрацій різних іонів у розчині в процесі реакції цементу з водою Форсен прийшов до висновку, що дія доданих солей тісно зв'язана з розчинністю глинозему. По теорії Форсена до сповільнювачів тужавлення відносяться речовини, що зменшують розчинність алюмінатів і утворюють напівпроникні покриття, які оточують частинки цементу.

Форсен розділив сповільнювачі тужавлення на чотири групи відповідно до їхнього впливу на початок тужавлення (рис. 3.7).

Основні види солей, що входять у ці групи:

1. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, CaS_2 .
2. CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaBr_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
3. Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 .
4. Na_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_7$, Na_3AsO_4 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

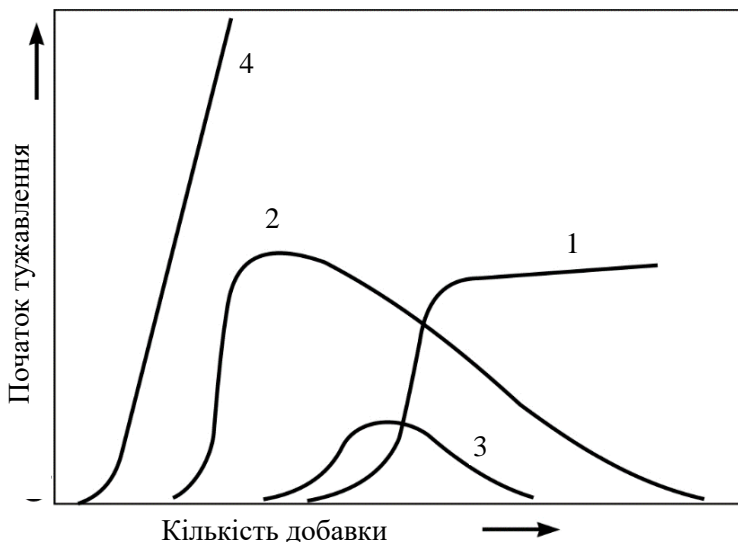


Рис. 3.7. Дія різних сповільнювачів тужавлення (за Форсеном)

При застосуванні сповільнювачів першої групи розчинність глинозему залишається низькою, навіть якщо добавка вводиться у великій кількості. Добавки другої і третьої груп можуть діяти як сповільнювачі тужавлення лише при низьких концентраціях. Наприклад, невелика добавка хлориду кальцію діє в якості сповільнювача. При цьому можливо утворення подвійної солі $3\text{Ca}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. При більш високому вмісті хлорид кальцію прискорює тужавлення і твердіння. Сповільнювачі тужавлення четвертої групи можуть затримувати тужавлення і твердіння цементу на невизначено довгий час, Форсен їх назвав "руйнівниками цементу". До них відносяться бура, різні цукри, гумусові речовини. До добавок цієї групи прирівнюють також продукти взаємодії протеїнів і альбумінів або триетаноламінових солей із розчинними кальцієвими солями лігносульфонової кислоти. Дослідження і практичний досвід показують, що "руйнівники" при оптимальних дозуваннях можна з успіхом використовувати для уповільнення тужавлення бетонних сумішей.

Багато пластифікуючих водознижуючих добавок, є одночасно і сповільнювачами тужавлення цементу. Відносячись до класу ПАР, ці добавки адсорбуються на поверхні цементних зерен і продуктах їхньої гідратації, що викликає певний екрануючий ефект і гальмує початкові процеси взаємодії цементу з водою.

Відповідно до класифікації добавок, запропонованої В.Б. Ратіновим і Т.І. Розенберг, сповільнювачами тужавлення можуть бути добавки першого, другого і четвертого класів. Добавки першого класу є сповільнювачами в тому випадку, якщо вони знижують імовірність виникнення при гідратації цементу зародків нових фаз, другого класу - утворюють екрануючі плівки із продуктів їхньої взаємодії з цементом. При застосуванні добавок четвертого класу – ПАР в результаті адсорбції гальмується розчинення зерен, виникає дифузійний опір процесам гідратації.

3.4. Комплексні та полімерні добавки

Комплексні добавки. Прагнення універсалізувати дію добавок і посилити їх технічний ефект зумовили широке поширення *комплексних (композиційних) добавок*. Комплексні добавки можна поділити на дві категорії. Перші представлені сумішами добавок, що належать до одного класу, а другі – різних класів.

Усі комплексні добавки або *поліфункціональні модифікатори (ПФМ)* можна розбити на чотири групи: I – суміші електролітів; II – суміші ПАР; III – суміші електролітів та ПАР; IV – суміші хімічних та мінеральних добавок.

ПФМ першої групи дозволяють регулювати строки тужавлення, темпи твердіння, захисні властивості бетону по відношенню до арматури. Широке застосування ПФМ першої групи знаходять під час виконання бетонних робіт у зимовий час.

ПФМ другої групи застосовують для посилення пластифікуючого ефекту, додаткового повітрявтягування або газовиділення, гідрофобізації, економії дорогих суперпластифікаторів (рис. 3.8).

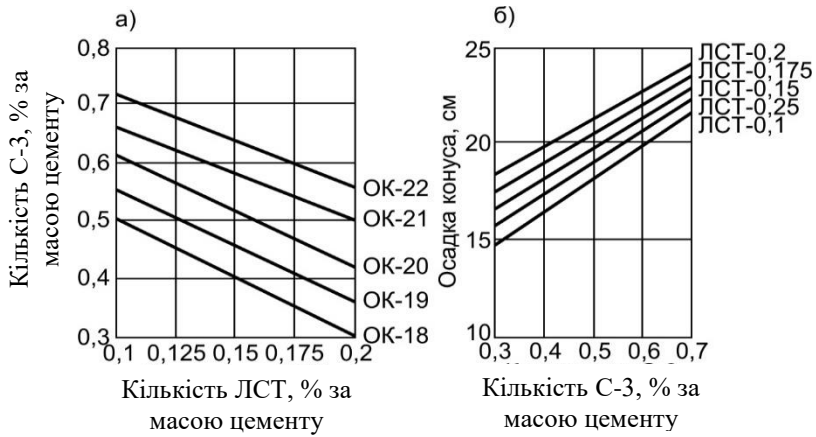


Рис. 3.8. Вибір оптимального співвідношення компонентів, що пластифікують, у складі поліфункціонального модифікатора (ПФМ):
 а – залежність витрати суперпластифікатора С-3 у складі ПФМ від вмісту лігносульфонатів (ЛСТ) у рівнорухомих бетонних сумішах;
 б – залежність рухомості бетонних сумішей від вмісту С-3 у складі ПФМ

ПФМ третьої та четвертої груп надають комплексний ефект пластифікації та регулювання темпу твердіння бетону, інших його будівельно-технічних властивостей. На рис. 3.9 наведено діаграму, запроповану О.В. Ушеровим-Маршаком, як одну з можливих схем формування комплексних добавок, що містять пластифікатори.

При отриманні комплексних ПФМ поряд з можливим адитивним і синергетичним впливом окремих компонентів необхідно враховувати можливість хімічної взаємодії між ними, протікання коагуляційних та інших процесів, що ускладнюють або унеможливають застосування таких добавок.

Полімерні добавки. Одним із ефективних напрямів модифікування цементних розчинів та бетонів є введення полімерних добавок. Вони дозволяють підвищити тріщиностійкість, хімічну стійкість, покращити адгезійні властивості, опір стиранню та низку інших властивостей цементних систем.

У 1906 р. американський хімік Бакеланд – винахідник першого синтетичного реактопласту – фенолформальдегідної смоли (бакеліту) – запропонував вводити її як добавку для підвищення непроникності розчинів та бетонів. У 1911 р. у Франції з цією ж метою використовували натуральний каучук, а трохи пізніше в Англії *латекс* – водну дисперсію натурального каучуку. Перший патент застосування цементно-полімеру на основі цементу з добавкою каучукового латексу був виданий Кресону в 1923 р.

Модифікація цементних бетонів полімерами реалізується в основному за рахунок введення *полімерних добавок* і просочення. Властивості бетону можна також суттєво покращити армуванням полімерними волокнами, застосуванням полімерних заповнювачів та мікронаповнювачів.

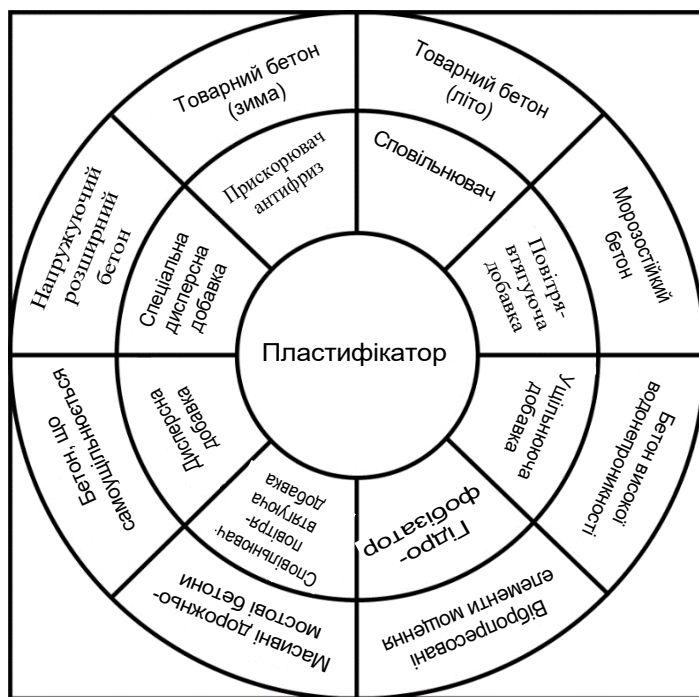


Рис. 3.9. Діаграма формування комплексних добавок (за О.В. Ушеровим-Маршаком)

На цей час розроблена технологія великої групи *цементно-полімерних матеріалів* на основі різних мінеральних в'язучих та полімерних добавок. (рис. 3.10) Поряд з високомолекулярними полімерними добавками для модифікування цементних сумішей застосовують мономерні та олігомерні (проміжні продукти по молекулярній масі між мономерами та полімерами) речовини, які в процесі твердіння матеріалу переходять у полімерні продукти під дією затверджувачів, ініціаторів або в результаті впливу температури, рН середовища тощо.

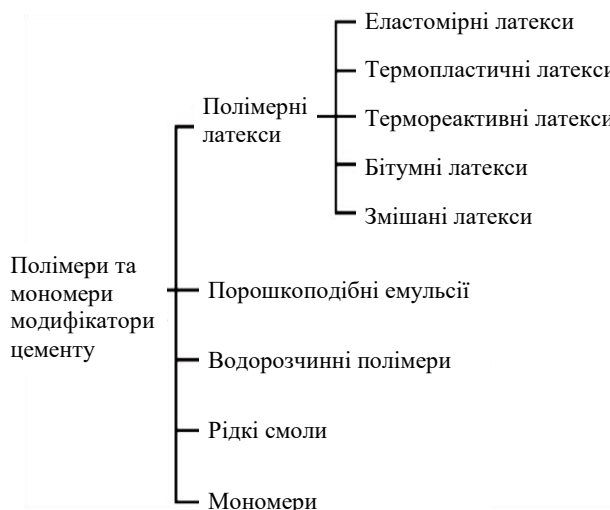


Рис. 3.10. Основні види добавок, що вводяться в цементно-полімерні розчини та бетони

Залежно від фізичного стану компонентів цементно-полімерні модифікуючі композиції можуть бути чотирьох типів: I – на основі водних розчинів мономерів, олігомерів або полімерів; II – на основі водних дисперсій полімерів; III – на основі рідких водонерозчинних полімерів; IV – на основі порошкоподібних полімерів.

Найбільш простим способом поєднання тіста з мінерального в'язучого з полімерним компонентом є

використання водорозчинних полімерів. У таких сумішах оптимальні полімерцементні співвідношення зазвичай знаходяться в межах 0,01...0,025 і не перевищують 0,1. Є також позитивний досвід введення в цементні системи водорозчинних епоксидних, карбамідних, ацетоноформальдегідних смол, полівінілового спирту та ін.

До основних видів водних дисперсій, що застосовуються в цементно-полімерних матеріалах, відносяться дисперсії полівінілацетату та латексів. Стійкість проти коагуляції (злипання) зважених у водних дисперсіях частинок полімерів досягається введенням добавок емульгаторів – полімерних колоїдів або ПАР, що утворюють на поверхні частинок оболонки, що екранують або надають їм однакові електричні заряди.

Полівінілацетатна дисперсія (ПВАД) відноситься до термопластів і містить близько 50% твердих частинок. Додатково до неї вводять пластифікатор – дибутилфталат (близько 15%). Захисним колоїдом є полівініловий ефір.

З латексів – водних дисперсій синтетичних каучуків (еластомерів) поширені латекси бутадієнстирольного, хлоропренового, дивінілстирольного каучуків. Для запобігання коагуляції при змішуванні латексів з цементом або іншими в'язучими матеріалами до їх складу вводять стабілізатори (гідрофільні колоїди, електроліти). Підвищення стійкості латексів проти коагуляції обумовлюється підвищенням дзета-потенціалу на поверхні розділу латексна частинка – вода.

Дисперсії термопластів та еластопластів у цементно-полімерні системи вводяться зазвичай у кількості 5...20% від маси цементу.

Цементно-полімерні матеріали на водних дисперсіях полімерів широко застосовують у будівництві у вигляді мастик, розчинів та бетонів з комплексом покращених властивостей при оздоблювальних роботах, влаштуванні покриттів підлог, гідроізоляції та ремонті бетонних та залізобетонних конструкцій.

Водонерозчинні полімерні продукти, що знаходяться у в'язкорідкому стані (поліефірні, епоксидні, поліуретанові та інші смоли, кремнійорганічні рідини типу поліорганосилоксанів та ін.), до їх застосування в цементно-полімерних матеріалах

емульгують. Для цього, наприклад, застосовують оксіетилцелюлозу в кількості близько 0,5% маси в'язучого. У деяких випадках смоли диспергують у цементному тесті і без введення емульгатора, отримуючи суміші з високою здатністю до склеювання. Для цього класу цементно-полімерних матеріалів характерні порівняно високі полімерцементні співвідношення (0,1...0,3). Цементно-полімерні матеріали на водонерозчинних полімерах (олігомерах) мають високу міцність, хорошу адгезію і зносостійкість, морозо- і корозійну стійкість, високі та стабільні діелектричні показники. Вони знаходять застосування, головним чином, як герметизуючі матеріали, для омоноличування і ремонту залізобетонних конструкцій, для влаштування підлог і обробки стін у важких умовах експлуатації (інтенсивний знос, вплив вологи тощо) як електроізоляційні та омоноличуючі матеріали в електроустановках та ін.

З мономерів доцільно введення з водою замішування хімічних продуктів, здатних у лужному середовищі розчинів і бетонів, що твердіють, утворювати полімери. Показано можливість застосування добре розчинного мономеру – *фурилового спирту*, що переводиться в полімер додаванням солянокислого аніліну. Бетони з добавкою фурилового спирту з солянокислим аніліном характеризуються високою масло- та бензостійкістю. Фуриловий спирт вводиться зазвичай у кількості 10...25% від маси води замішування. Солянокислий анілін додається у кількості 10...15% маси фурилового спирту.

При приготуванні цементно-полімерних сумішей порошкоподібні полімерні продукти вводять так само як і інші тонкодисперсні наповнювачі. Як порошкоподібні полімерні добавки в цементних системах використовують термопластичні і термореактивні полімери, а також *редисперговані полімерні порошки* (РПП). Ними служать полімери, одержувані емульсійною полімеризацією або сополімеризацією з подальшим висушуванням при розпилюванні. Такі полімери здатні редиспергуватися, тобто при замішуванні сумішей водою знову утворювати стійкі дисперсії. Типовими представниками групи РПП є полімери вінілацетатного типу. Найбільший практичний інтерес являють суміші з добавками РПП при

полімерцементному відношенні від 0,05 до 0,2. Введення достатньої кількості РПП дозволяє досягти високої адгезії цементних розчинів та розчинів на основі інших в'язучих до різних матеріалів, суттєво покращити деформативні властивості.

Найбільш загальну схему механізму модифікації цементних систем полімерними дисперсіями запропонував І. Охама, хоча є значна кількість досліджень, у яких зроблено спроби запропонувати інші механізми взаємодії цементних систем з полімерними добавками. Відповідно до цієї схеми (рис. 3.11) виділяються три фази твердіння цементно-полімерних сумішей:

1. диспергування полімерних частинок у цементному тесті та осідання їх на поверхні цементного гелю та непрореагованих частинок цементу;
2. заповнення полімерними частинками капілярних пор, їх коагуляція з утворенням ущільненого шару;
3. зв'язування частинок ущільненого полімеру на продуктах гідратації цементу в безперервні плівки або мембрани та утворення з цементним гелем єдиної матричної фази.

Кількість полімеру, що створює безперервну фазу, визначається переважно величиною частинок. Так, для латексу, що має розмір частинок 0,8...1мкм оптимальне полімерцементне відношення (П/Ц) рівне 0,1, а для полівінілацетату (ПВА) з величиною частинок 2...5мкм П/Ц = 0,15...0,2.

Деякі полімерні добавки хімічно взаємодіють із продуктами гідратації цементу. Так, полігідросилоксани взаємодіють із $\text{Ca}(\text{OH})_2$, при цьому виділяється водень. Більшість полімерних добавок, в т.ч. полівінілацетатна дисперсія та латекси уповільнюють швидкість формування структури цементного каменю. Добавки водорозчинних полімерів уповільнюють структуроутворення лише в початковий період гідратації. Надалі процеси кристалізації протікають швидше, ніж у цементному тісті без добавок. Встановлено, що у присутності водорозчинних смол алюмінати кальцію утворюють комплексні сполуки, змінюючи кінетику структуроутворення. Смоли сприяють утворенню низькоосновних гідросилікатів та кристалізації продуктів гідратації цементу.

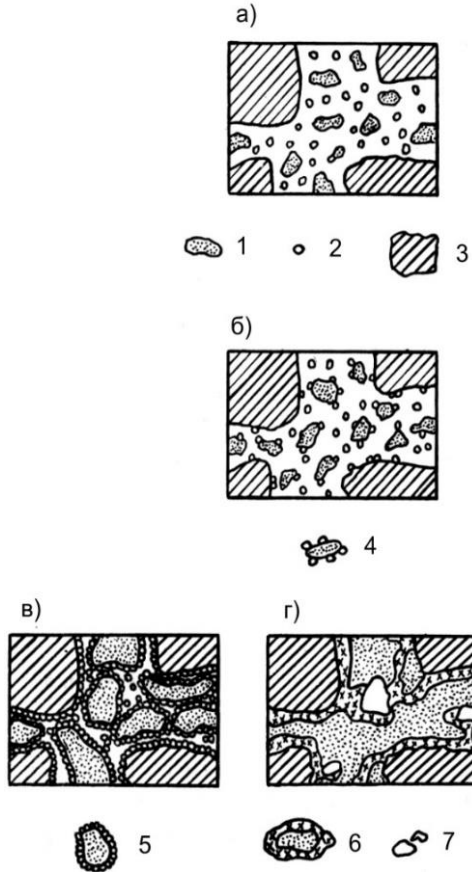


Рис. 3.11. Спрощена модель утворення цементно-полімерної матриці:
 а – відразу після змішування; б – перша фаза; в – друга фаза;
 г – третя фаза (затверділа структура);
 1 – негідратовані цементні частинки; 2 – полімерні частинки;
 3 – заповнювачі (проміжний простір заповнений водою);
 4 – суміші негідратованих частинок цементу та цементного гелю, на
 яких частково осаджуються полімерні частинки; 5 – суміші
 цементного гелю та негідратованих частинок цементу, оточених
 щільно упакованим шаром полімерних частинок;
 6 – гідрати цементу, оточені полімерними плівками або мембранами;
 7 – втягнуте повітря

До *бетонополімерів* відносять бетони, просочені полімерними сполуками або мономерами з подальшою полімеризацією. Бетонополімери входять до групи "*П-бетонів*", що поєднує різні різновиди бетонів, в яких використовуються полімери як добавки, так і основні компоненти. Бетонополімери поділяють залежно від виду просочувального матеріалу: мономерів (стиролу, метилметакрилату та ін), в'язких органічних матеріалів (бітумів, парафіну та ін).

Просочування бетону мономерами можливе при вакуумуванні, при підвищеному або нормальному тиску (рис. 3.12). В останньому випадку необхідна тривалість просочування триває кілька годин, тоді як надлишковий тиск 0,1...1 МПа дозволяє скоротити її до 1...2 год.

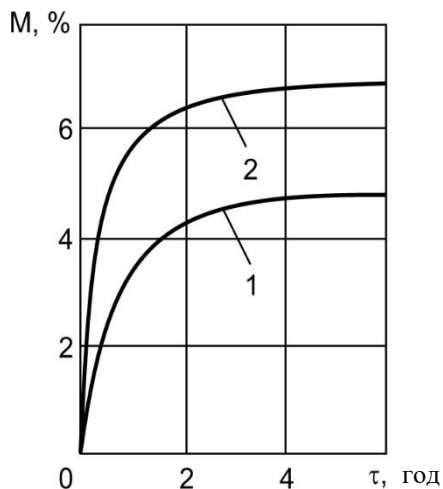


Рис. 3.12. Кінетика просочування бетону мономером (М):
1 – капілярне просочування при нормальному тиску;
2 – просочування із вакуумуванням

При просочуванні бетону змінюється його структура, в першу чергу радикально зменшується відкрита капілярна пористість, ущільнюється контактна зона цементного каменю із заповнювачами і суттєво покращуються властивості (табл. 3.8).

Таблиця 3.8

Властивості бетону та бетонополімеру

Показник	Вихідний бетон	Бетонополімер
Границя міцності, МПа: при стиску	30...50	100...200
розтягу	2...3	6...19
згині	5...6	14...28
Модуль пружності при стиску, МПа	$2,5 \cdot 10^4 \dots 3,5 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4 \dots 5 \cdot 10^4$
Гранична деформація при стиску	0,001	0,002
Міцність зчеплення з арматурою, МПа	1...2	10...18
Динамічна міцність при розтягу ($\tau=10^3$ МПа·с)	7	30
Деформація усадки	$50 \cdot 10^{-5}$	$0 \dots 5 \cdot 10^{-5}$
Деформація повзучості	$(40 \dots 60) \cdot 10^{-5}$	$(6 \dots 8) \cdot 10^{-5}$
Електричний опір, Ом	10^5	10^{14}
Водопоглинання, %	3...5	1
Морозостійкість, цикли	200	5000
Корозійна стійкість до сульфатів та кислот	Недостатня	Висока

На сучасному етапі виробництва будівельних розчинів широке застосування знаходять *сухі будівельні суміші*.

Регулювання будівельно-технологічних і експлуатаційних властивостей сухих сумішей досягається введенням різноманітних хімічних добавок. Для сумішей, що наносяться тонким шаром на пористі поверхні, важливо забезпечити необхідну водоутримуючу здатність. Швидке поглинання води основою не тільки приводить до втрати матеріалом пластичності, але і є причиною недостатньої гідратації в'язучого, зниження міцності, адгезії і морозостійкості.

Модифікування сухих сумішей для поліпшення їхньої водоутримуючої здатності, пластичності, життєздатності досягається введенням добавок на основі складних ефірів целюлози, гідроксietил- і гідроксипропілметилцелюлози в кількості 0,05...0,5%.

Знаходить широке використання *метилцелюлоза* – метиловий ефір целюлози, добре розчинний в воді до густини 1,29...1,31г/см³. При набряканні у воді об'єм метилцелюлози збільшується в десятки разів. Макромoleкули метилцелюлози навіть в розбавлених водних розчинах схильні до агрегації. Водні розчини стабільні при рН від 2 до 12. У водних розчинах метилцелюлоза має гарні поверхнево-активні властивості, при нагріванні до температури 35-36° С спостерігається желатинізація. Зі зниженням температури до температури желатинізації гель руйнується.

Метилцелюлоза здатна зберігати свої властивості після розчинення в воді, повторного висушування і диспергування.

Для підвищення водоутримуючої здатності сухих сумішей вводять також *бентонітові глини* – природні алюмосилікати, які характеризуються високою дисперсністю, набряканням, іонообмінною здатністю. Ці глини складаються з мінералів групи монтморилоніту з загальною формулою $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$. У виробництві сухих сумішей рекомендується використовувати бентонітові глини, модифіковані органічними речовинами. Вони чинять менш значний вплив на водоутримуючу здатність будівельних розчинів, чим метилцелюлоза.

Більш високий рівень модифікації забезпечується шляхом введення до складу сухих сумішей редиспергованих полімерних порошків, які можуть виступати як добавка або самостійне полімерне в'язуче. Мінеральні в'язучі не завжди задовільно працюють на розтяг і згин, мають недостатню адгезію особливо до таких матеріалів як глазурована кераміка, пластики, метали, пінополістирол і т.п. При дозуванні редиспергованих сополімерних порошків від 0,5 до 5% значно поліпшуються технологічність сумішей, адгезія до основи, знижується водопоглинання (рис. 3.13, 3.14), підвищуються міцність на згин, водостійкість, морозостійкість. При дозуванні 5...7% РПП

починають працювати як самостійні полімерні в'язучі. Модифіковані ними матеріали починають виявляти еластичні властивості, витримують великі деформуючі навантаження, мають підвищену стійкість проти стирання. Основна область застосування РПП: клеї для плитки і систем теплоізоляції, самонівельюємі композиції, ремонтні склади для бетону, усі види штукатурок, дисперсійні і порошкові цементно-вапняні фарби, гідроізоляційні розчини, розчини для затирання швів, а також шпаклювальні склади.

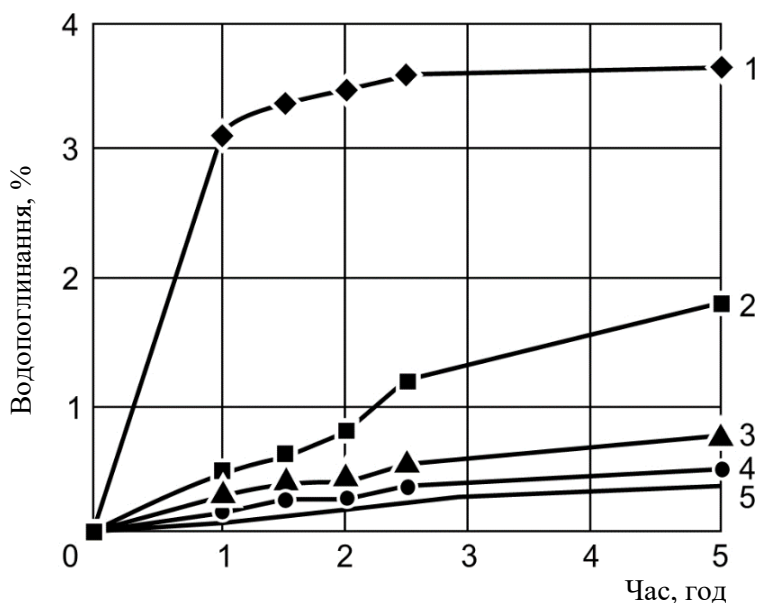


Рис. 3.13. Водопоглинання мінеральних штукатурок в залежності від вмісту добавки РПП:

1 – вміст порошку 0,5%; 2 – 1%; 3 – 1,5%; 4 – 2%; 5 – 5%

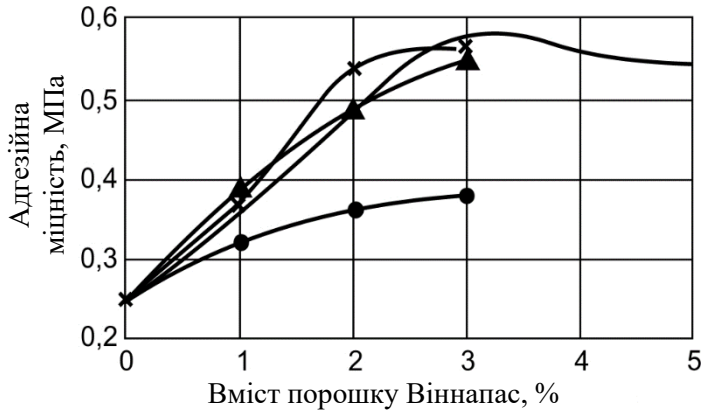


Рис. 3.14. Залежність адгезійної міцності декоративних штукатурок до бетонної поверхні від кількості порошку Віннапас різних марок

На відміну від рідких і пастоподібних продуктів модифіковані полімерами суміші стійкі до впливу низьких температур і бактеріальних забруднень.

Ряд хімічних добавок надають сухим сумішам підвищеної тіксотропності, мають розріджувальний ефект, регулюють строки тужавлення, прискорюють твердіння й ін.

Найбільш ефективними розріджувальними добавками є суперпластифікатори. Вони вводяться до складу сухих сумішей в кількості від 0,05 до 1,5% маси в'язучого для збільшення текучості розчинів, зниження водопотреби і як наслідок, збільшення кінцевої міцності, щільності й однорідності затверділого каменю. Особливо рекомендуються ці добавки в рецептурах сумішей, що самовирівнюються, де вони відіграють роль розріджувачів, пластифікаторів, диспергаторів і зменшують усадку.

В комплекс спеціальних хімічних добавок входять: згущувачі, диспергатори, пороутворювачі, гідрофобізатори, консерванти й ін.

4. ПРОЕКТУВАННЯ СКЛАДІВ БЕТОНУ З ДОБАВКАМИ І АНАЛІЗ ЇХ ЕФЕКТИВНОСТІ

Розроблено ряд методик проектування оптимальних складів бетонів з мінеральними і хімічними добавками, заснованих переважно на спільному вирішенні комплексу експериментально-статистичних моделей.

Прийнятні результати можуть бути отримані також при розрахунках складів бетонів з добавками за допомогою методу "приведеного В/Ц".

4.1. Метод математичного моделювання

Розробка досить загального і доступного розрахунково-експериментального методу проектування складів бетонних сумішей із заданою легкоукладальністю і міцністю бетону стала можливою завдяки використанню ряду допущень, зроблених на основі фізичних закономірностей, обумовлених впливом складу бетону на його властивості. Такими закономірностями є закон (правило) водоцементного відношення, правило сталості водопотреби бетонних сумішей, правило оптимального вмісту піску та ін. Дані закономірності можуть бути використані і при багатопараметричному проектуванні складів бетону. При цьому загальна схема методу наступна:

1. З урахуванням проектних вимог до бетону, технологічних умов і техніко-економічного аналізу вибираються компоненти бетонної суміші та її легкоукладальність.

2. У тих випадках, коли нормуються властивості бетону, однозначно зв'язані з міцністю бетону при стиску R_{ct} (міцність при розтягу, згині, модуль пружності, умовна розтяжність та ін.), визначається значення останньої, що забезпечує задані властивості.

3. З урахуванням активності цементу, якісних особливостей заповнювачів, умов твердіння й інших факторів визначається Ц/В, що забезпечує задані властивості.

4. Для досягнення необхідного показника легкоукладальності і при необхідності інших властивостей

бетонної суміші і бетону (наприклад, усадки) при використанні даних вихідних матеріалів і добавок визначається витрата води (В). При цьому у випадку виходу за межі правила сталості водопотреби витрата води коректується з врахуванням Ц/В.

5. При нормуванні морозостійкості бетону розраховується необхідний обсяг емульгованого повітря й уточнюється необхідне Ц/В.

6. При знайдених значеннях В і Ц/В перевіряється можливість досягнення нормованих властивостей, що визначаються цими двома технологічними параметрами. У випадку недосягнення нормованих параметрів здійснюється додаткове коректування В і Ц/В з використанням при необхідності спеціальних технологічних прийомів (введення добавок та ін.).

7. Розраховується на основі остаточно знайдених Ц/В і В витрата цементу і перевіряється виконання обмежень, зв'язаних з витратою цементу (тепловиділення, стійкість до корозії й ін.).

8. Розраховується склад дрібного і крупного заповнювача при введенні декількох фракцій, а потім їх витрати. При виборі співвідношення заповнювачів поряд з досягненням найкращої легкоукладальності і міцності приймаються до уваги й інші умови (підвищена водонепроникність, товщина конструкції, ступінь армування та ін.).

9. Розглядається можливість використання різних технологічних рішень, спрямованих на економію цементу, зниження енерговитрат, зменшення вартості бетонної суміші.

Комплекс поліноміальних моделей, які отримують зазвичай із застосуванням математичного планування експерименту для заданих умов, включає рівняння регресії для знаходження необхідних параметрів складу.

Під *математичним плануванням експерименту* (МПЕ) розуміють постановку дослідів за заздалегідь складеною схемою, що характеризується оптимальними властивостями за обсягом експериментальних робіт і статистичними вимогами. В основу теорії планування експерименту покладені ймовірнісно-статистичні методи, що дозволяють обґрунтовано встановити мінімально необхідну кількість і склад експериментів, а також

порядок їх проведення для одержання кількісних залежностей між досліджуваним параметром і факторами, що впливають на нього.

Побудова математичної моделі об'єкта дослідження є основною задачею МПЕ.

У самому загальному вигляді:

$$\eta = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_k), \quad (4.1)$$

де x_1, x_2, \dots, x_k – незалежні змінні (фактори), які можна варіювати при проведенні експериментів.

У випадку використання МПЕ параметр η (функції відгуку) апроксимують поліномом:

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i<j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \dots, \quad (4.2)$$

де $\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ii}$ – теоретичні коефіцієнти регресії.

У результаті експериментів визначають *коефіцієнти регресії* b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} , що являються оцінками теоретичних коефіцієнтів. Після цього рівняння (4.2) приймає вид:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i<j}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \dots, \quad (4.3)$$

де y – розрахункове значення параметра η .

За величиною коефіцієнтів регресії можна судити про ефекти – ступені впливу відповідних факторів. Значимість коефіцієнтів регресії свідчить про значимість відповідних ефектів.

Поряд з Ц/В як параметр складів бетонів з добавками може служити Д/Ц, де Д – витрата добавки. Витрати цементу та добавки можна знайти з умов:

$$Ц = Ц/V \cdot V \quad (4.4)$$

$$Д = Ц \cdot Д/Ц$$

В якості параметрів складів бетонних сумішей можна використовувати як прямі витрати окремих компонентів, так і об'ємні співвідношення, наприклад, об'ємну частку мінеральної добавки (V_1) у суміші добавки та цементу (V_1+V_2), в'язучого з добавкою (V_1+V_2) у суміші в'язучого та піску ($V_1+V_2+V_3$) тощо:

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

$$\begin{aligned}
 V_{mk} &= X_1 X_2 X_3 X_4; & MK &= v_{mk} \rho_{mk}; \\
 V_3 &= (1-X_1) X_2 X_3 X_4; & Z &= V_3 \rho_3; \\
 V_u &= (1-X_2) X_3 X_4; & Ц &= V_u \rho_u; \\
 V_6 &= (1-X_3) X_4; & B &= V_6 \rho_6; \\
 V_n &= 1-X_4; & П &= V_n \rho_n; \\
 V_c &= X_5 V_6 / (1-X_3); & C &= V_c \rho_c;
 \end{aligned}
 \tag{4.10}$$

При розрахунку за формулами (4.10) приймали наступні значення густини компонентів $\rho_{mk}=2100$, $\rho_3=2200$, $\rho_u=3100$, $\rho_6=1000$, $\rho_n=2650$, $\rho_c=1300$ кг/м³.

Вихідними матеріалами були портландцемент М500 (ПЦ-1), пісок середньої крупності з водопотребою $B_n=7,5\%$. Суперпластифікатором була добавка С-3. Виготовляли зразки-куби з розміром ребра 10 см. Пропарювання проводили в лабораторній камері пропарювання за режимом (2)+3+6+2 при 80° С. Зразки випробовували через 0,5 год після охолодження. Досліди проводили відповідно до факторного плану На₅. В результаті обробки експериментальних даних отримані математичні моделі жорсткості (Ж) бетонної суміші у с (y_1) міцності пропареного бетону (R_{ct}^{np}) y_2 і бетону нормального твердіння (R_{ct}^H) y_3 , МПа. Фактори планували відповідно до табл.4.1.

Таблиця 4.1

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 ₅	0	0,01	0,02	0,01

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

$$y_1 = 58,5 + 32,4x_1 + 24,5x_2 + 7,6x_3 - 28,2x_4 - 20,5x_5 + 8,5x_1^2 - 5,6x_2^2 + 7,5x_3^2 + 6,8x_4^2 + 6,2x_5^2 - 14,3x_1x_2 - 7,4x_2x_5 + 18,8x_1x_2 \quad (4.11)$$

$$y_2 = 18,5 + 4,5x_1 + 4,3x_2 + 2,8x_3 - 2,4x_5 - 1,9x_2^2 - 0,5x_3^2 - 0,7x_5^2 + 2,4x_1x_5 - 0,6x_1x_2 \quad (4.12)$$

$$y_3 = 23,4 + 4,9x_1 + 2,8x_2 + 4,1x_3 + 2,7x_5 - 2,7x_1^2 - 2,1x_2^2 - 0,3x_3^2 - 0,8x_5^2 + 1,9x_1x_5 - 0,88x_1x_2 \quad (4.13)$$

Прийmemo в якості критерію оптимізації складів мінімально можливу витрату цементу при забезпеченні необхідної міцності бетону з ЗМКД і легкоукладальності бетонної суміші. За відсутності обмежень на ресурси (МК, золи-виносу, суперпластифікатора) можна запропонувати наступну схему розрахунку складу бетонних сумішей із ЗМКД:

1. З моделей міцності (y_1 , y_3) знаходимо часткові похідні dY/dX_i (X_1 , X_2 та X_5) та розв'язуванням системи трьох лінійних рівнянь розраховуємо X_1^{opt} , X_2^{opt} та X_5^{opt} . Оптимальні значення факторів для запобігання ризику екстраполяції не повинні виходити за граничні значення області варіювання.

2. При розрахункових значеннях X_1 , X_2 та X_5 і заданій міцності знаходимо X_3^p – об'ємну концентрацію в'язучого, що включає цемент, мікрокремнезем (МК) та золу-виносу, в тісті, що містить додатково воду замішування. Якщо нормуються одночасно міцність пропареного бетону та бетону нормального твердіння X_3^p повинен забезпечити обидва параметри міцності. При цьому обираються X_1 , X_2 та X_5 , що забезпечують менше значення X_3^p .

3. При заданих легкоукладальності бетонної суміші X_1 , X_2 та X_5 з моделі y_1 знаходимо X_4^p – об'ємну концентрацію

наповненого комплексною добавкою цементного тіста в бетонній суміші.

4. За допомогою розрахункових значень X_1^p , X_2^p , X_3^p , X_4^p та X_5^p за формулами (4.10) знаходимо витрати цементу, золи-виносу, МК, води та заповнювача. Відповідно до табл. 4.1 і умов планування експериментів (4.9) знаходимо також витрати суперплатифікатора.

5. Розрахунковий склад бетону уточнюємо експериментально за звичайною методикою коригування розрахункового складу бетонної суміші.

В табл. 4.2 наведено приклади визначення розрахункових складів бетонних сумішей із ЗМКД з різними проектними вимогами.

Таблиця 4.2

Приклади розрахункових складів бетону із ЗМКД
($X_1^{opt}=0,21$; $X_2^{opt}=0,53$; $X_5^{opt}=0,02$)

Проектні вимоги до бетону			Розрахункові параметри		Склад бетонної суміші (над рискою в л/м ³ , під рискою кг/м ³)					
$R_{ст}^H$, МПа	$R_{ст}^{HP}$, МПа	Ж, с	X_3^p	X_4^p	$V_{МК/МК}$	$V_3/3$	$V_{ц/Ц}$	$V_в/В$	$V_{п/П}$	$V_с/С$
20		40	0,46	0,25	13/27	48/106	54/167	136/136	750/1950	2,7/3,5
30		40	0,6	0,27	18/38	68/150	76/236	108/108	730/1900	2,2/2,9
	10	40	0,4	0,26	12/25	45/100	47/146	156/156	740/1920	3,1/4,1
	20	40	0,56	0,26	17/36	63/139	66/205	114/114	740/1920	2,3/3

Приклад 4.2. Підібрати склад золівмісного бетону класу С25/30 ($R_{cm}=32$ МПа) з осадкою конуса бетонної суміші ОК=15 см.

Для приготування бетону використовують наступні матеріали: портландцемент з мінеральними добавками М400 і нормальної густотою (НГ) 28% ($\rho_{ц}=3,1$ кг/л); зола Бурштинської ТЕС з питомою поверхнею – 4000 см²/г, $\rho_3=2,2$ кг/л; пісок кварцовий ($\rho_{п}=2,6$ кг/л, $V_{п}=6\%$, $M_{кр}=2,0$); щебень гранітний ($d_{max}=20$ мм, $\rho_{щ}=2,65$ кг/л).

Застосовується суперпластифікатор С-3 в кількості 0,5% маси цементу за сухою речовиною. Об'єм втягнутого повітря ($V_{п.в}$) 20 л/м³.

1. За табл. 4.3. вибираємо золоцементне відношення. Встановлюємо, що задану сукупність властивостей золовмісного бетону можна забезпечити при З/Ц=0,5.

Таблиця 4.3

Рекомендовані значення золоцементного відношення (З/Ц)

$R_{ст}^{28}$, МПа	ОК, см	З/Ц	$R_{ст}^{28}$, МПа	ОК, см	З/Ц
10,0	4	0,7	30,0	0...4	0,5
	4...15	0,7		4...15	0,3
	Більше 15	0,5		Більше 15	0,3
20,0	0...4	0,5	40,0	0...4	0,3
	4...15	0,5		4...15	0,3
	Більше15	0,5		Більше15	0,1

2. За номограмою (рис. 4.1) визначаємо необхідне значення Ц/В, яке становить 1,9.

3. Необхідний водовміст бетонної суміші при добавці суперпластифікатора 0,5% маси цементу за сухою речовиною визначаємо за номограмою (рис. 4.2): $V=175$ кг/м³.

Знаходимо витрату цементу і золи:

$$\begin{aligned} Ц &= Ц/В \cdot В = 1,9 \cdot 175 = 332 \text{ кг/м}^3, \\ З &= Ц \cdot З/Ц = 332 \times 0,5 = 166 \text{ кг/м}^3. \end{aligned} \quad (4.14)$$

4. За довідковими даними визначаємо оптимальну частку піску в суміші заповнювача: $r=0.33$.

Об'єм заповнювача

$$\begin{aligned} V_3 &= 1000 - (Ц/\rho_ц + З/\rho_з + V_в + V_{п.в}) = \\ &= 1000 - (107 + 75 + 175 + 20) = 623 \text{ л/м}^3. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Витрата піску і щебеню визначається так:

$$\begin{aligned} V_n &= rV_3 = 0,33 \cdot 623 = 206 \text{ л/м}^3, \\ П &= V_n \rho_n = 206 \cdot 2,6 = 536 \text{ кг/м}^3, \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} V_{щ} &= (1 - r)V_3 = (1 - 0,33)623 = 417 \text{ л/м}^3, \\ Щ &= V_{щ} \rho_{щ} = 417 \cdot 2,65 = 1105 \text{ кг/м}^3. \end{aligned}$$

Розрахунковий склад бетону:

$$\begin{aligned} \text{Ц} &= 332 \text{ кг/м}^3; \text{З} = 166 \text{ кг/м}^3; \\ \text{П} &= 536 \text{ кг/м}^3; \text{Щ} = 1105 \text{ кг/м}^3; \\ \text{В} &= 175 \text{ л/м}^3; \text{С-3} = 1.66 \text{ кг/м}^3. \end{aligned}$$

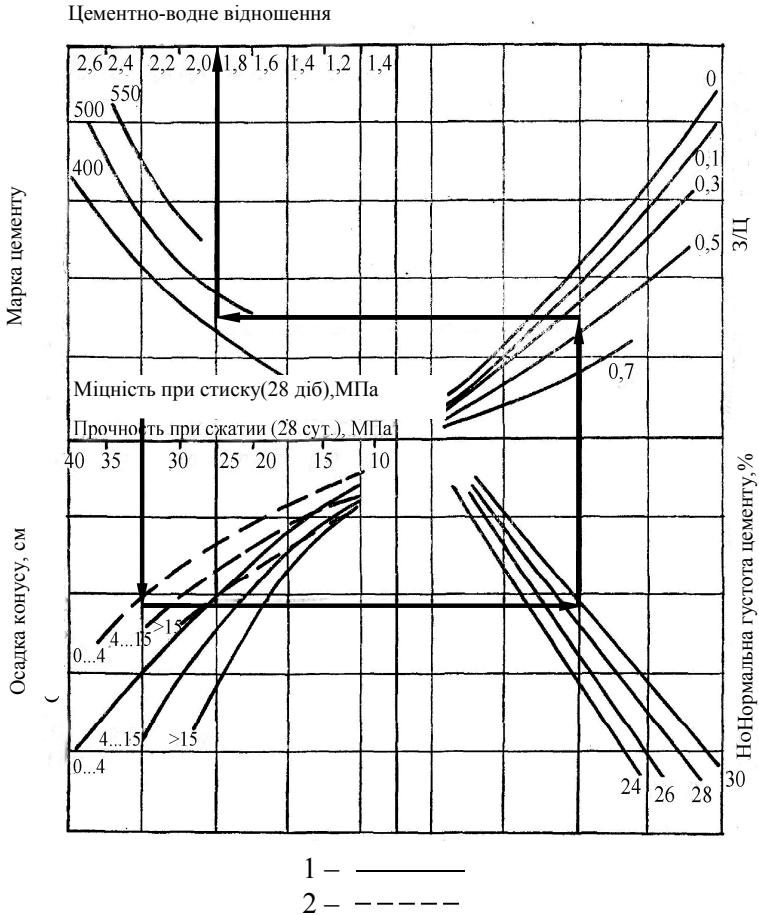


Рис. 4.1. Номограма для визначення цементно-водного відношення бетонів які містять золу:
1 – з добавкою С-3; 2 – без суперпластифікатора.

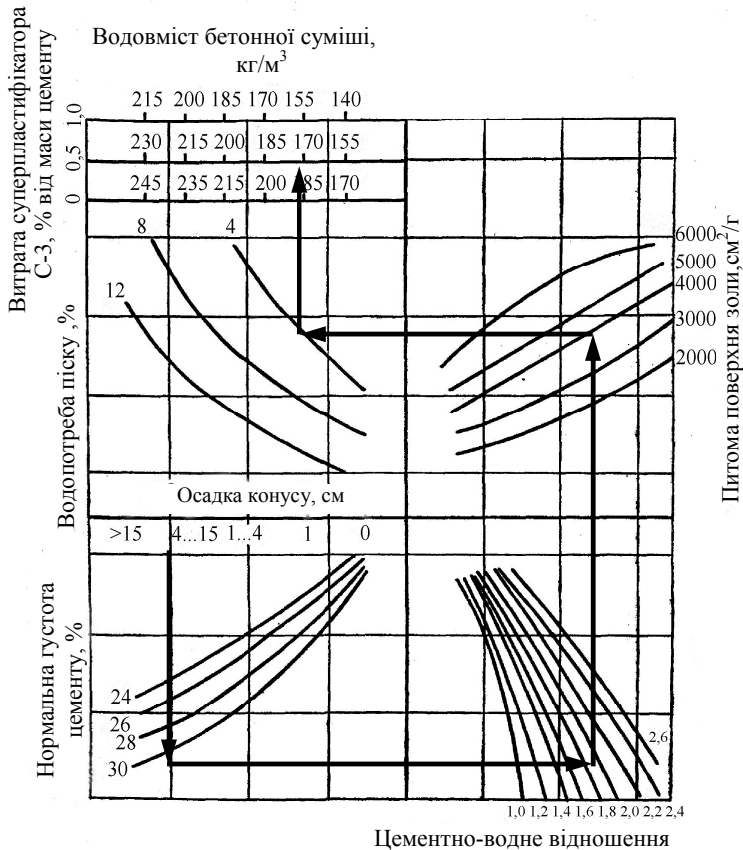


Рис. 4.2. Номограма для визначення водовмісту бетонної суміші, наповненої золою

Приклад 4.3. Розрахувати склади золовмісних дрібнозернистих бетонів (ДЗБ) з заданими значеннями міцності, морозостійкості та водонепроникності.

В результаті проведення експериментів з застосуванням методу математичного планування отримані експериментально-статистичні моделі міцнісних показників, морозостійкості, водонепроникності та водопотреби бетонної суміші і на їх основі побудовані номограми (рис. 4.3, 4.4), а також визначені

співвідношення при заданих умовах класів бетону за міцністю, і марок за морозостійкістю та водонепроникністю (табл. 4.4). Знання цих співвідношень дозволяє знайти визначальний параметр і відповідний йому клас бетону за міцністю.

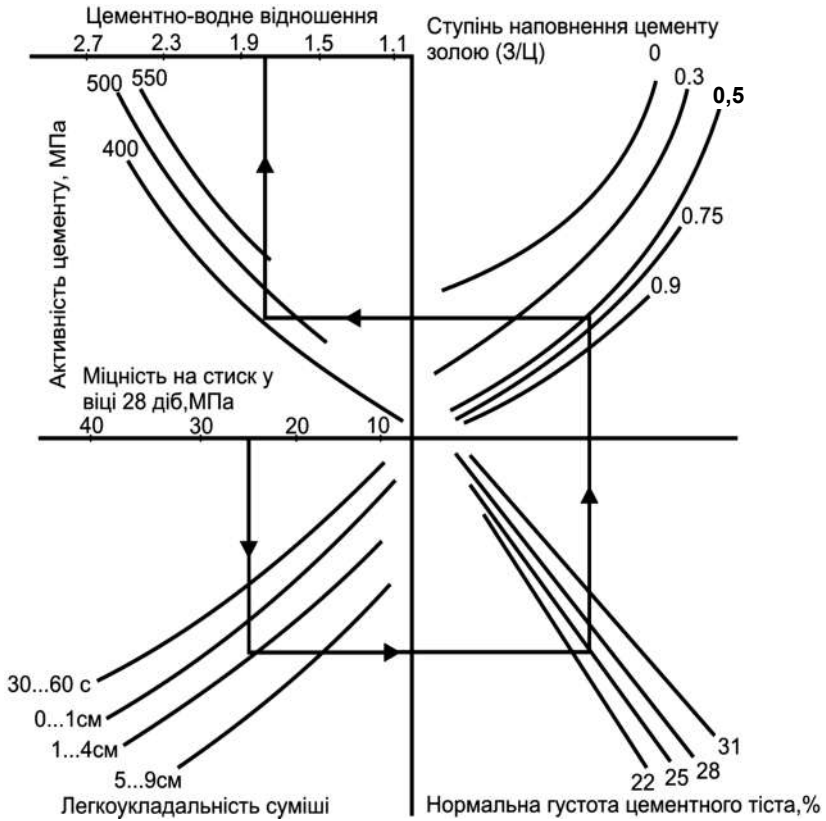


Рис. 4.3. Визначення Ц/В дрібнозернистих бетонів, наповнених золою-виносу

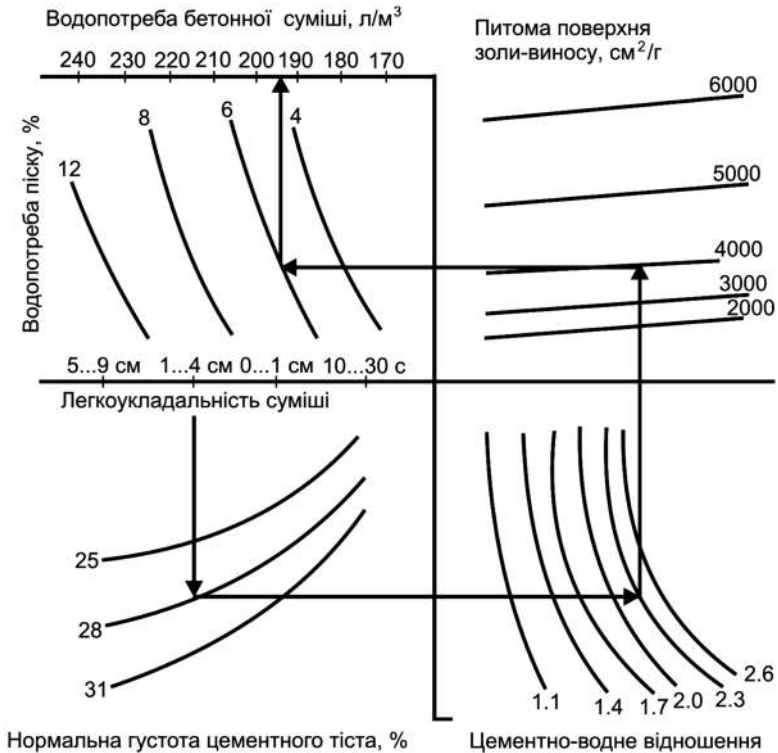


Рис. 4.4. Визначення необхідного водовмісту дрібнозернистих бетонних сумішей з золою-виносу

Наприклад, необхідно підібрати склад золовмісного дрібнозернистого бетону класу С16/20, марками за морозостійкістю і водонепроникністю F150. W4 з осадкою конуса суміші ОК=5...7 см. Застосовується портландцемент марки 400, НГ=25%; зола-виносу Бурштинської ТЕС з питомою поверхнею 4000 см²/г і $\rho_z=2,3$ кг/л; пісок з $M_{кр}=2,2$ і $\rho_{п}=2,6$ кг/л, водопо́требою $V_{п}=6\%$.

Таблиця 4.4

Орієнтовні співвідношення властивостей бетону
з добавкою золи-виносу

Клас бетону за міцністю на стиск (С)	Морозостійкість (F)	Водонепроникність (W)
C12/15	75...100	2
C16/20	100...150	2...4
C20/25	150...200	4
C25/30	250...300	6...8
C32/40	350...400	8...10

Послідовність розрахунку:

1. За табл. 4.4 встановлюємо, що заданий клас бетону (C16/20) – забезпечує необхідні його марки за морозостійкістю та водонепроникністю (F150, W4). Попередніми експериментами визначили необхідне золо-цементне відношення З/Ц=0,50.
2. За номограмою 4.3 визначаємо необхідне Ц/В:
$$\text{Ц/В} = 1,9.$$
3. За номограмою 4.4 визначаємо необхідний водовміст суміші:
$$\text{В} = 195 \text{ л/м}^3.$$
4. Витрати цементу і золи знаходимо за формулою (4.14):

$$\begin{aligned} \text{Ц} &= 1,9 \cdot 195 = 370 \text{ кг/м}^3, \\ \text{З} &= 370 \cdot 0,5 = 2185 \text{ кг/м}^3. \end{aligned}$$

5. Об'єм золовмісного тіста визначаємо за формулою:

$$\begin{aligned} V_{\text{зшт}} &= \text{Ц}/\rho_{\text{ц}} + \text{З}/\rho_{\text{з}} + \text{В}/\rho_{\text{в}}, & (4.17) \\ V_{\text{зшт}} &= 370/3,1 + 2185/2,3 + 195/1,0 = 395 \text{ л/м}^3. \end{aligned}$$

6. Витрату піску визначаємо за формулою:

$$\begin{aligned} \text{П} &= (1000 - V_{\text{зшт}})\rho_{\text{п}}, & (4.18) \\ \text{П} &= (1000 - 395) \cdot 2,6 = 1573 \text{ кг/м}^3. \end{aligned}$$

Приклад 4.4. Розрахувати склади важких пропарених золівмісних бетонів з заданою легкоукладальністю та відпускнуою міцністю на стиск через 4 год. після тепловологісної обробки (ТВО) і міцністю через 28 днів на основі комплексу експериментально-статистичних моделей.

На основі експериментів, виконаних відповідно заданих умов (табл. 4.5) при введенні в бетонні суміші золи Бурштинської ТЕС за допомогою факторних планів отримали комплекс експериментально-статистичних моделей (табл. 4.6) і побудували розрахункові номограми (рис. 4.5 і 4.6).

Таблиця 4.5

Умови планування експериментів

Фактори		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
Натуральний вид	Кодований вид	-I	0	+I	
Водопотреба бетонної суміші, кг/м ³	x ₁	160	190	220	30
Цементно-водне відношення	x ₂	1,3	2,1	2,9	0,8
Водопотреба щебеню, %	x ₃	1	4	7	3
Водопотреба піску, %	x ₄	4	9	14	5
Витрата золи, кг/м ³	x ₅	170	190	210	20
Активність цементу, МПа	x ₆	40,0	45,0	50,0	5,0
Тривалість ТВО, год*	x ₇	10	14	18	4
Рухомість суміші, см	x ₈	P ₁ (1...4)	P ₂ (5...9)	P ₃ (10...15)	4...5

*Температура пропарювання 80° С. Тривалості підйому температури і охолодження 2 год.

Таблиця 4.6

Експериментально-статистичні моделі властивостей
золівмісної бетонної суміші і бетону

Властивості	Вид рівняння
Границя міцності при стиску через 4 год після ТВО, МПа	$\hat{y}_1 = 23,6 + 2,1x_2 + 4,5x_6 + 2,9x_7 - 2,6x_8 - 1,1x_2^2 + 1,2x_6^2 + 1,2x_7^2 + 2,9x_8^2 - 1,9x_2x_6 - 4,7x_2x_7 + 2,2x_2x_8 + 1,7x_6x_8 - 4,7x_7x_8$ (4.19)
Границя міцності при стиску через 28 діб після ТВО, МПа	$\hat{y}_2 = 37,2 + 5,9x_2 + 4,9x_6 - 1,4x_7 - 4,4x_8 - 1,3x_2^2 + 0,7x_6^2 + 2,2x_7^2 - 2,3x_8^2 - 1,3x_2x_6 + 1,7x_2x_8 - 2,5x_7x_8$ (4.20)
Оптимальна частка піску в суміші заповнювачів	$\hat{y}_3 = 0,310 + 0,012x_1 - 0,019x_2 - 0,002x_3 + 0,017x_4 - 0,036x_5 + 0,001x_1^2 + 0,001x_2^2 - 0,001x_3^2 - 0,001x_4^2 + 0,001x_5^2 - 0,004x_1x_5 + 0,005x_2x_5 + 0,005x_3x_5$ (4.21)

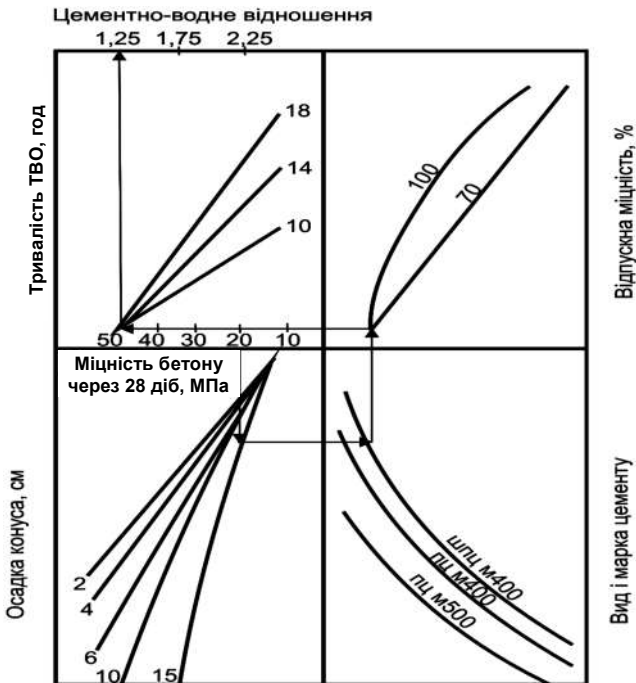


Рис. 4.5. Номограма для визначення цементно-водного відношення

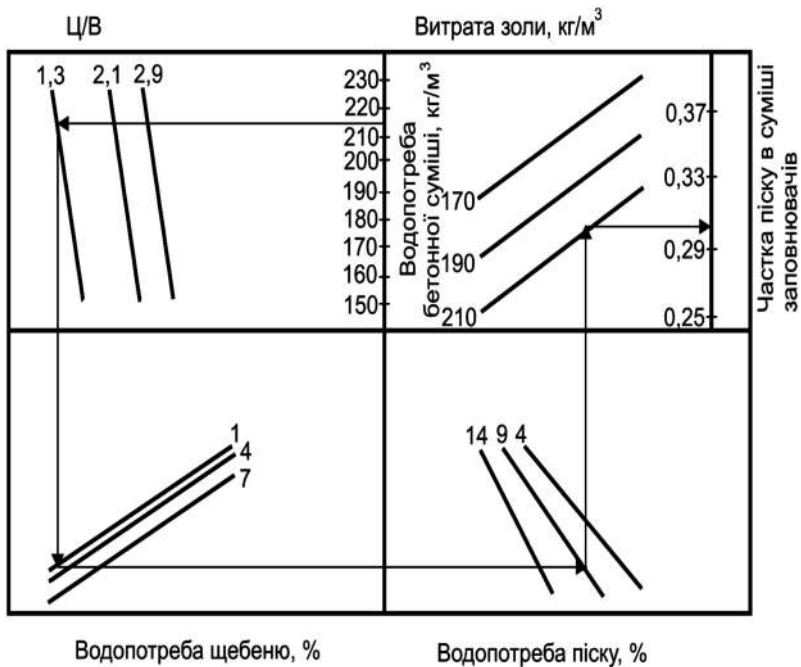


Рис. 4.6. Номограма для визначення частки піску в суміші заповнювачів

В основу методики розрахунку золівмісного бетону покладені результати попередніх експериментальних досліджень, згідно яким для бетонів певної міцності і легкоукладальності мінімальному значенню Ц/В, що забезпечує проектні вимоги до виробів, відповідає певне значення зоцементного відношення (З/Ц). Зі збільшенням рухомості бетонної суміші і міцності бетону Ц/В зростає, а З/Ц відповідно знижується. Витрата золи при сталій водопотребі бетонної суміші приблизно постійна і може бути прийнята за табл. 4.7 залежно від проектних вимог до бетону і якості в'язучого.

Таблиця 4.7

Рекомендовані значення витрати золи

Рухомість бетонної суміші, см	Клас бетону	Витрата золи, кг/м ³	
		пропарений бетон	бетон нормального тверднення
1...4	C25/30	170	150
	C32/40	180	150
5...9	C25/30	190	170
	C32/40	200	180
10...14	C25/30	210	190
	C32/40	215	200

За номограмою (рис. 4.5) визначаємо Ц/В. Витрату води B_0 вибираємо згідно існуючим рекомендаціям і корегуємо з урахуванням поправки B_1 на водопотребу золи (табл. 4.8).

$$B = B_0 + B_1. \quad (4.22)$$

Таблиця 4.8

Значення B_1 для золи Бурштинської ТЕС

Ц/В	Витрата золи, кг/м ³	B_1 , л/м ³
1,2...1,5	100...150	8...10
	150...215	13...24
1,5...2,0	100...150	8...16
	150...215	10...32
2,0...2,5	100...150	10...30
	150...215	18...44

За номограмою (рис. 4.6) визначаємо частку піску в суміші заповнювачів (r), а потім, використовуючи метод абсолютних об'ємів, розраховуємо витрату піску та щебеню:

$$\Pi = \left[1000 - \left(\frac{C}{\rho_c} + \frac{B}{\rho_b} + \frac{Z}{\rho_z} \right) \right] r \cdot \rho_n, \quad (4.23)$$

$$\Psi = \left[1000 - \left(\frac{C}{\rho_c} + \frac{B}{\rho_b} + \frac{Z}{\rho_z} + \frac{\Pi}{\rho_n} \right) \right] \rho_{щ}, \quad (4.24)$$

де ρ_c , ρ_b , ρ_z , ρ_n , $\rho_{щ}$ – відповідно густина цементу, води, золи, піску та щебеню.

Наприклад, необхідно розрахувати склад золовмісного бетону з проектною міцністю $R_{cm}=20$ МПа та забезпеченням 70%-ої відпускної міцності після тепловологісної обробки протягом 14 год. і рухомості суміші 14 см.

Застосовуються: шлакопортландцемент марки 400 ($НГ=26,2\%$, $\rho_{ц}=3,1$ кг/л), кварцовий пісок ($B_{п}=9\%$, $\rho_{п}=2,6$ кг/л), гранітний щебінь ($B_{щ}=4\%$, $\rho_{щ}=2,75$ кг/л), зола-виносу Бурштинської ТЕС (з питомою поверхнею $S_3=3000$ см²/г, $\rho_3=2,35$ кг/л), пластифікуюча добавка ЛСТ в кількості 0,25% від маси цементу.

За табл. 4.7 знаходимо витрату золи: $Z=210$ кг/м³, а за рис. 4.5 – $Ц/B=1,25$. Знаходимо за довідковими даними витрату води $B_0=215$ кг/м³, з урахуванням застосування добавки ЛСТ вона складає $215 \times 0,9=193$ л/м³. Поправку B_1 приймаємо рівною 20 л/м³ (табл. 4.8). Загальна витрата води складає: $B=193+20=213$ л/м³.

Витрата цементу – $Ц = 213 \times 1,25 = 266$ кг/м³.

Оптимальну частку піску в суміші заповнювачів знаходимо за рис. 4.6: $r = 0,315$.

Витрати піску і щебеню складають:

$$П = \left[1000 - \left(\frac{266}{3,1} + \frac{213}{1,0} + \frac{210}{2,35} \right) \right] 0,315 \cdot 2,6 = 501 \text{ кг/м}^3,$$

$$Щ = \left[1000 - \left(\frac{266}{3,1} + \frac{213}{1,0} + \frac{210}{2,35} + \frac{501}{2,6} \right) \right] 2,75 = 1153 \text{ кг/м}^3$$

4.2. Метод приведенного Ц/В

Додаткові можливості для розширення діапазону розв'язуваних задач відкриваються при використанні поняття "приведеного Ц/В":

$$(Ц/В)_{пр} = \frac{Ц + K_{ц.е}Д}{B + V_{пв}}, \quad (4.24)$$

де $K_{ц.е}$ – коефіцієнт т.зв. "цементуючої ефективності" добавок, тобто витрата цементу в кг, яку заміняє 1 кг добавки:

$Д$ – витрата добавки в кг/м³;

C і B – відповідно витрати цементу і води в кг/м³;

$V_{пв}$ – об'єм втягнутого повітря в л/м³.

В цьому випадку формула для розрахунку міцності бетону на стиск приймає вигляд:

$$R_{\sigma} = A \cdot R_c \left(\frac{C + K_{ц.е} D}{B + V_{пв}} - 0.5 \right), \quad (4.26)$$

Перехід від “приведеного” до фактичного Ц/В можна здійснити за формулою:

$$C/B = (C/B)_{пр} - \frac{K_{ц.е} D}{B + V_{пв}}. \quad (4.27)$$

Коефіцієнт “цементуючої ефективності” легко визначити по експериментальним даним для рівноміцних бетонів за формулою:

$$K_{ц.е.} = \frac{C_1 - C_2}{D}, \quad (4.28)$$

де C_1 – витрата цементу в бетоні без добавок;

C_2 – витрата цементу в бетоні з добавками;

D – витрата добавки.

“Цементуюча ефективність” активних мінеральних добавок є функцією багатьох факторів, що характеризують їх склад, структуру, дисперсність, умови твердіння, вік бетону та ін. Вона залежить і від виду застосовуваного цементу.

При відхиленні значення D від оптимального величина $K_{ц.е.}$ знижується, вона може переходити через нульове і набувати навіть від'ємного значення.

Орієнтовні значення рекомендованих витрат кам'яновугільної золи-виносу та її “цементуючої ефективності” приведені в табл. 4.9, 4.10.

Застосування “приведеного” Ц/В є раціональним, особливо, для розрахунку складів бетонів з обмеженою витратою цементу при введенні дисперсних мінеральних добавок. При врахуванні об'єму пор заповнювачів воно є також ефективним для розрахунку складів легких бетонів.

Таблиця 4.9

Рекомендована витрата золи-виносу у важких бетонах

ОК, см	Марка цементу	Витрата золи, кг/м ³ для бетонів	
		пропарених	нормального твердіння
1...4	400	170	150
	500	180	150
5...9	400	190	170
	500	200	180
10...14	400	210	190
	500	215	200

Таблиця 4.10

Значення коефіцієнта “цементуючої ефективності”
кам'яновугільної золи-виносу*

Клас бетону за міцністю	Коефіцієнт $K_{ц.е.}$ для бетону			
	пропареного	нормального твердіння при марці цементу		
		600	500	400
C10/12,5	0,5	0,45	0,38	0,31
C12/15	0,40	0,34	0,28	0,20
C16/20	0,37	0,32	0,25	0,18
C18/22,5	0,33	0,29	0,22	0,15
C20/25	0,25	0,22	0,16	0,10
C25/30	0,20	0,18	0,13	0,08

* Розроблені для золи Бурштинської ТЕС.

У виразі (4.25) пропонується враховувати об'єм повітря, що втягується в бетонну суміш заповнювачами та добавками в процесі ущільнення. З огляду на те, що величина $(Ц/В)_{np}$ повинна бути безрозмірним показником, під $V_{вг}$ можна умовно розуміти масу води, що займає при нормальних умовах об'єм рівний об'єму втягнутого повітря. Об'єм повітря як еквівалент надлишкової води в бетонній суміші вперше введений у формулу міцності бетону Р.Фере. Врахування об'єму втягнутого повітря в розрахункових формулах міцності запропоновано і іншими авторами. Очевидно, що прирівнювання об'єму

втягнутого повітря до деякого еквівалентного об'єму води фізично припустимо, оскільки як надлишкова вода, так і втягнуте повітря формують у бетоні пори, що знижують міцність.

Зниження міцності бетону на стиск, розрахованої по формулі (4.26), за рахунок введення кожних 10 л повітря складає 5...6%, що добре відповідає експериментальним даним, отриманим при вмісті втягнутого повітря в бетоні від 1 до 10%.

Приклад 4.5. Розрахувати склад бетону класу C20/25 28 добової міцності на стиск 30,0 МПа. Рухомість бетонної суміші має становити 1...4 см.

Для виготовлення бетону використовують такі матеріали: портландцемент з мінеральними добавками М400 ($\rho_{ц} = 3,1$ кг/дм³), кварцовий пісок ($V_{п}=7\%$, $\rho_{п}=2,6$ кг/дм³), гранітний щебінь фракції 5...20 мм ($\rho_{щ}^0=1450$ кг/м³, $\rho_{щ}=2,6$ кг/дм³). Застосовується зола Бурштинської ТЕЦ ($\rho_3=2,3$ кг/дм³).

За табл. 4.9 встановлюємо витрату золи: $Z=170$ кг/м³. Залежно від рухомості суміші ($OK=1...4$ см) та крупності щебеню (20 мм) визначаємо витрату води $V_0=185$ кг/м³.

Приведене цементно-водне відношення знаходимо з формули (4.26):

$$(Ц/В)_{пр} = \frac{R_{\sigma} + 0,5A \cdot R_{ц}}{A \cdot R_{ц}}$$

$$(Ц/В)_{пр} = \frac{30,0 + 0,5 \cdot 0,55 \cdot 40,0}{0,55 \cdot 40,0} = 1,86.$$

З урахуванням поправки на витрату води 8 л/м³ загальний водоміст бетонної суміші становить $V=V_0+V_1=185+8=193$ кг/м³.

$K_{ц,е}$ встановлюємо за табл. 4.10 ($K_{ц,е}=0,22$), тоді за формулою

$$Ц = V(Ц/В)_{пр} - K_{ц,е}Z.$$

$$Ц = 1,86 \cdot 193 - 0,22 \cdot 170 = 322 \text{ кг/м}^3.$$

Витрату щебеню та піску знайдемо за формулами:

$$\text{Щ} = \frac{1000}{\frac{1}{\rho_{\text{щ}}} + \alpha \rho_{\text{щ}} \frac{\rho_{\text{о.щ}}}{\rho_{\text{о.щ}}}}, \quad (4.29)$$

де: $\rho_{\text{щ}}$ – пустотність щебеню;

α – коефіцієнт розсуву щебеню цементно-зольним в'язучим зерен піску.

Пустотність щебеню:

$$\rho_{\text{щ}} = 1 - \frac{\rho_{\text{о.щ}}}{\rho_{\text{щ}}}, \quad (4.30)$$

$$\rho_{\text{щ}} = 1 - \frac{1450}{2600} = 1 - 0,5576 = 0,4424.$$

Коефіцієнт α знаходимо за довідковими даними залежно від витрати цементно-зольного в'язучого і водов'язучого відношення. $\alpha=1,47$.

Витрата щебеню:

$$\text{Щ} = \frac{1000}{\frac{0,44 \cdot 1,47}{1,45} + \frac{1}{2,6}} = 1205 \text{ кг/м}^3.$$

Витрата піску:

$$\text{П} = (1000 - \text{Щ}/\rho_{\text{щ}} - \text{В}/\rho_{\text{в}} - \text{З}/\rho_{\text{з}} - \text{Щ}/\rho_{\text{щ}}) \rho_{\text{п}} \quad (4.31)$$

$$\text{П} = \left(1000 - \frac{322}{3,1} + 193 + \frac{170}{2,3} + \frac{1205}{2,6} \right) 2,6 = 432 \text{ кг/м}^3.$$

4.3. Аналіз ефективності добавок в бетонах

При проектуванні складів бетону, особливості цементів з мінеральними добавками порівняно з бездобавочними цементами можна врахувати двома основними коефіцієнтами:

$$k_1 = R_y/R_y^0; k_2 = B/B^0, \quad (4.32)$$

де R_y і B – відповідно активність цементу і водопотреба бетонної суміші на цементі з добавкою;

R_y^0 і B^0 – без добавки.

При застосуванні цементів з підвищеним вмістом мінеральних добавок може спостерігатися деяке сповільнення зростання міцності в перші 7 днів при збереженні марочної міцності. Якщо для цементу, що не містить мінеральних добавок, 7-добова міцність становить 0,65-0,75 міцності в 28 діб, для портландцементу з 20% доменного шлаку, вона часто знижується до 0,55-0,65, з 35% шлаку – до 0,5-0,6, при заміні 10% шлаку опокою – до 0,4-0,5.

Відомо, що є деякий критичний вміст мінеральної добавки, вище якого 28-добова активність цементу починає знижуватися, хоча марка цементу і ціна на нього залишаються незмінними. Цей критичний вміст для кожної добавки з урахуванням її особливостей залежить від хіміко-мінералогічного складу клінкеру, тонкості помелу і температурно-вологісних умов твердіння цементу.

Споживачам цементу доводиться зважати на те, що нерідко при однакових марках цементу, який не містить мінеральних добавок, і цементу з мінеральними добавками, активність останнього, що характеризується міцністю на стиск у 28-добовому віці, може бути істотно нижчою. Можна орієнтовно вважати, що кожні 2 МПа активності в середньому еквівалентні витраті 10 кг цементу на 1 м³ бетону.

Суттєвим є врахування зміни водопотреби бетонної суміші при зміні виду цементу, що прямо враховується коефіцієнтом k_2 .

Як відомо, параметром, що характеризує водопотребу цементу є його нормальна густина, яка визначається при стандартному випробуванні. Відповідно до експериментальних даних В.П.Сизова водопотребу бетонної суміші при зміні нормальної густоти можна представити рівнянням:

$$B = B_0 + 4(HГ - 28), \quad (4.33)$$

де B_0 – водопотреба бетонної суміші, необхідна для досягнення заданого показника легкоукладальності на застосованих заповнювачах і портландцементі з $HГ=28\%$.

Орієнтовно коефіцієнт k_2 можна знайти з виразу:

$$k_2 = \frac{B + 4(H\Gamma - 28)}{B_0 + 4(H\Gamma^0 - 28)}, \quad (4.34)$$

де $H\Gamma^0$ і $H\Gamma$ – відповідно нормальна густина цементу, що не містить мінеральних добавок, і цементу з мінеральними добавками.

Підвищенню нормальної густоти, як відомо, сприяє введення добавок з високою молекулярною вологоємністю, особливо осадового походження.

Визначення емпіричних значень k_1 і k_2 бажано виконувати в результаті узагальнення експериментальних даних підприємств-постачальників і споживачів цементу та враховувати їх при проектуванні складів бетону.

Знаючи, на основі емпіричних досліджень, коефіцієнти k_1 та k_2 витрату цементу можна визначити, знайшовши C/B і B з рівнянь:

$$C/B = \frac{R_{\bar{c}} + 0,5k_1 AR_u^0}{k_1 AR_u^0}, \quad (4.35)$$

$$B = k_2 B_0. \quad (4.36)$$

де A – коефіцієнт у формулі міцності бетону, що враховує, в основному, вплив якості заповнювачів бетону.

При відомих значеннях k_1 та k_2 , на основі узагальнення виробничого досвіду можна розрахувати параметр K з формули:

$$K = \frac{k_1}{k_2}. \quad (4.37)$$

Інтегральний параметр K можна вважати параметром, що характеризує ефективність складів бетону при переході від цементу, який не містить мінеральних добавок, до цементу з мінеральними добавками.

Якщо керуватися умовою:

$$C_u \cdot C < C_u^0 C^0, \quad (4.38)$$

де C_u , C_u^0 – відповідно вартість цементу з добавкою і без добавки, то можна знайти граничну питому вартість цементу з мінеральними добавками з урахуванням транспортних витрат на

підприємстві, при якій його застосування є економічно прийнятним за умови забезпечення необхідних властивостей бетону. Вона знаходиться за формулою:

$$C_u < C_u^0 \frac{C^0}{C}. \quad (4.39)$$

Активні мінеральні добавки, що вводять безпосередньо в бетонні суміші, широко застосовуються для економії цементу і найбільш енергоємного їх компонента – цементного клінкеру.

Для рівних за міцністю бетонів з однаковою легкоукладальністю економія цементу ΔC за рахунок введення активної мінеральної добавки може бути знайдена з рівняння:

$$\Delta C = K_{ц.е.} D - (C/V)_{пр} \Delta B, \quad (4.40)$$

де $K_{ц.е.}$ – коефіцієнт "цементуючої ефективності",

D – витрата добавки,

$(C/V)_{пр}$ – "приведене" C/V ,

ΔB – зміна водопотреби бетонних сумішей при введенні добавки ($\Delta B = B_o - B_d$), де B_o і B_d – водовміст бетонної суміші відповідно без і при введенні мінеральної добавки).

Очевидно, при $\Delta B < 0$ ефект добавок знижується, при $\Delta B > 0$ зростає. При $(C/V)_{пр} \Delta B \geq K_{ц.е.} D$, введення активних мінеральних добавок не дозволяє досягнути економії цементу і клінкеру або приводить навіть до їхньої перевитрати.

З позицій економії цементу і цементного клінкеру мінеральну добавку доцільно застосовувати лише в тому випадку, якщо $(C/V)_{пр}$ більше C/V без мінеральної добавки. З виразу $(C/V)_{пр}$ слідує:

$$(C/V)_{пр} - C/V = K_{ц.е.} D/V. \quad (4.41)$$

Економічний ефект від введення мінеральної добавки в бетонну суміш можна знайти з рівняння:

$$E_d = C_c \Delta C - C_d D, \quad (4.42)$$

де C_d – вартість добавки.

Введення мінеральних добавок у бетонну суміш має ряд відомих переваг у порівнянні з їхнім введенням у портландцемент. Воно широко реалізується в розвинених

країнах світу. Найбільш ефективно введення мінеральних добавок у бетонні суміші на портландцементі без добавок. При цьому можливо більш гнучко керувати властивостями бетону, досягати більшої стабільності його якості. Ефективні способи введення значної кількості мінеральних добавок у бетонні суміші можуть бути реалізовані через технологію в'яжучих з низькою водопотребою (ВНВ), тонкомолених багатокомпонентних цементів (ТБЦ), інтенсивну роздільну технологію (РТ). Якщо, наприклад, при звичайному способі введення золи-виносу в бетонні суміші можна досягнути економії клінкеру до 20%, то введення її із ТБЦ при виготовленні бетонів із суперпластифікаторами дозволяє заощадити клінкер в 1,5 рази.

Характерною особливістю сучасної будівельної технології є широке застосування хімічних добавок для досягнення необхідних властивостей бетону, зниження витрати матеріальних і енергетичних ресурсів при виготовленні цього матеріалу і при застосуванні його для виробництва конструкцій, зведення будинків і споруд. В наш час підприємства по виготовленню бетону, виробів і конструкцій на його основі поряд з порівняно дешевими добавками, одержаними найчастіше із промислових відходів, усе ширше застосовують спеціально синтезовані добавки на основі дорогої хімічної сировини. Такі добавки-модифікатори дозволяють забезпечити високу якість бетону і регулювати його властивості у широкому діапазоні, однак при оцінюванні доцільності їхнього введення, заміни ними традиційних дешевих добавок доводиться досягнений технічний ефект порівнювати з необхідними додатковими витратами.

Ефективність будь-яких технічних рішень, у тому числі введення хімічних добавок у бетон повинна визначатися економічним ефектом (E) і коефіцієнтом ефективності витрат (K_e). Останній являє собою відношення економічного ефекту до витрат, необхідних для його одержання. Витрати на добавку (Z_d) при одержанні бетону легко розраховуються:

$$Z_d = C_d D + Z_d^{od}, \quad (4.43)$$

де C_0 – вартість добавки на 1 м³ бетону з врахуванням необхідних транспортних витрат;

D – питома витрата добавки;

$Z_{\partial}^{\partial\partial}$ – питомі витрати, пов'язані з додатковою обробкою добавки, її зберіганням, дозуванням, зміною складу бетонної суміші й ін.

На стадії виготовлення бетону введення добавки дозволяє зменшити його вартість, головним чином, за рахунок зменшення вартості необхідних матеріальних ресурсів, наприклад, у результаті зниження витрати цементу, переходу на інші його види або марки та ін. Однак, неврахування додаткових витрат на добавку і нерациональність технологічних рішень може не дозволити знизити вартість бетону. На рис. 4.7, як приклад, наведені можливі варіанти зміни ефективності введення добавки в бетонну суміш по зміні питомих витрат (в умовних одиницях на м³).

$C_{0,у.о./м^3}$

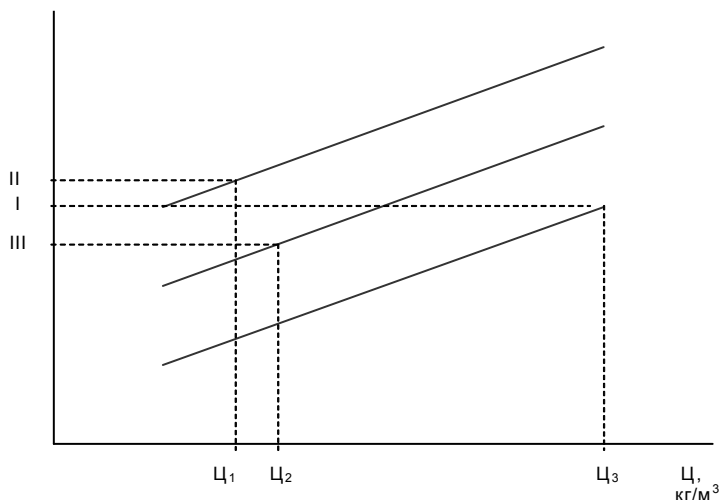


Рис. 4.7. Можливі варіанти зміни вартості бетону при введенні хімічної добавки:

I – вартість бетону без добавки, II і III – вартість бетону з добавкою

Нехай нормовані властивості бетону забезпечуються без добавки при витраті цементу C_3 (I, рис. 4.7). При введенні певної кількості добавки можна забезпечити необхідні властивості бетону при витраті цементу C_1 (II, рис. 4.7), але це невигідно, тому що вартість такого бетону буде вище, ніж бетону без добавки. Зменшивши витрату добавки (III, рис. 4.7) можна забезпечити необхідні властивості бетону при компромісній витраті цементу C_2 і це буде самий вигідний варіант. Підібрати оптимальну витрату добавки в цьому випадку можна шляхом перебирання варіантів, ґрунтуючись на результатах підборів складів або при використанні емпіричних залежностей, що пов'язують нормовані показники властивостей з витратою добавки та іншими параметрами складу.

Приклад 4.6. Проаналізувати вплив технологічних факторів на коефіцієнт ефективності використання цементу в золо-цементних бетонах.

В якості коефіцієнта ефективності використане відношення:

$$K_e = R_6 / C,$$

де R_6 – міцність бетону на стиск у віці 28 діб, МПа;

C – витрата цементу, кг/м³.

В результаті виконання експериментів згідно плану Na_5 при варіюванні В/Ц, витрати води (B) л/м³, частки піску в суміші заповнювачів (r_n), витрати золи-виносу (D_3), кг/м³ та її питомої поверхні (S_3), см²/г отримана експериментально-статистична модель K_e :

$$\begin{aligned} K_e = & 0,82 - 0,003x_2 + 0,008x_4 - 0,007x_5 + 0,012x_2^2 + \\ & + 0,007x_3^2 - 0,019x_4^2 - 0,015x_5^2 - 0,002x_7^2 - \\ & - 0,005x_1x_2 - 0,0027x_1x_5 + 0,0046x_2x_5 - 0,002x_3x_5, \end{aligned} \quad (4.44)$$

де $x_1 = (B/C - 0,6)/0,1$;

$x_2 = (B - 190)/10$;

$x_3 = (r_n - 0,41)/0,07$;

$x_4 = (D_3 - 150)/100$;

$x_5 = (S_3 - 3900)/1000$.

Аналіз отриманої моделі і відповідної діаграми (рис. 4.8) дозволяє стверджувати, що вплив витрати золи та її дисперсності

на критерій K_e має екстремальний характер. Оптимальні значення цих факторів можна визначити з моделі як похідні по x_4 і x_5 .

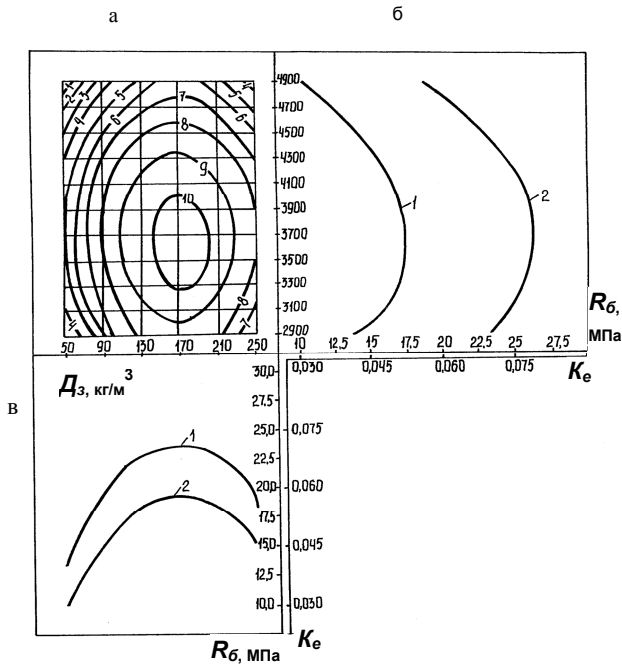


Рис. 4.8. Поєднана діаграма міцності і коефіцієнта ефективності використання цементу у литих золонмістких бетонах:
 а – ізолінії міцності бетонів при $B/C=0,6$; $B=190 \text{ кг/м}^3$, $r_n=0,41$;
 б – графіки розподілу міцності і коефіцієнта ефективності використання цементу при: 1 – $D_3=50 \text{ кг/м}^3$; 2 – $D_3=150 \text{ кг/м}^3$;
 в - графік розподілу міцності і коефіцієнта ефективності використання цементу при: 1 – $S_3=290 \text{ м}^2/\text{кг}$; 2 – $S_3=490 \text{ м}^2/\text{кг}$

Відповідно до умов, прийнятих в експериментах виявилось, що оптимальні значення витрати золи становлять 170 кг/м^3 . Оптимальне значення питомої поверхні золи коливається при різних значеннях основних параметрів, що характеризують склад бетону і в середньому наближається до $400 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Значення міцності бетону, що відповідають ізолініям на рис. 4.8 наведені в табл. 4.12.

Таблиця 4.12

Ізорівні міцності бетону

Номер ізорівня	Міцність бетону, МПа при $S_{плт}$ золи, м ² /кг		
	290	390	490
1	12,8	15,4	8,5
2	14,7	17,2	10,3
3	16,5	19,0	12,1
4	18,3	20,8	13,9
5	20,1	22,6	15,7
6	21,9	24,5	17,6
7	23,7	26,3	19,4
8	25,6	28,1	21,2
9	26,9	29,9	23,0
10	29,2	31,7	24,8

Примітка. Приведені середні значення міцності бетону при відхиленнях в межах ізорівнів до 0,9 МПа.

Приклад 4.7. *Визначити ефективність застосування портландцементів з вмістом доменного гранульованого шлаку 20 і 35% порівняно з бездобавочним портландцементом. В якості критерію ефективності вибрати критерій раціонального використання цементу ($K_{р.в.ц}$) – співвідношення витрат на порівнювальні цементи*

$$K_{р.в.ц} = \frac{C_{ц}^o C_{ц}^o}{C_{ц} C_{ц}}, \quad (4.45)$$

де $C_{ц}^o$ і $C_{ц}$ – вартість відповідно бездобавочного портландцементу і портландцементу з мінеральними добавками грн/кг;

$C_{ц}^o$ і $C_{ц}$ – витрати бездобавочного портландцементу і портландцементу з мінеральними добавками.

Прийнято $C_{ц}^o = 2150$ грн/т, $C_{ц_1} = 1950$ і $C_{ц_2} = 1720$ грн/т відповідно для бездобавочного портландцементу і портландцементів з 20 і 35% доменного шлаку. Порівнювальні цементи мали марку М500, активність бездобавочного цементу – 54 МПа, портландцементу з 20% доменного шлаку – 51 МПа, з

35% шлаку – 49 МПа. Для виготовлення бетону застосовували гранітний щебінь крупністю 5...20 мм, кварцовий пісок з $M_k=1,7$. Осадка конусу бетонної суміші – 5...9 см. Бетони тверділи в нормальних умовах і при пропарюванні по режиму (2)+3+6+2 при $t=80^\circ\text{C}$.

Експериментальні і розрахункові дані, що характеризують ефективність використаних цементів наведені в табл. 4.13, 4.14.

Таблиця 4.13

Питомі витрати цементів

Вид цементу	Умови твердіння	Витрата цементу в $\text{кг}/\text{м}^3$ для бетону при ОК=5...9 см класів			
		C12/15	C20/25	C25/30	C35/45
Портланд-цемент без мінеральних добавок	Нормальні	<u>248</u> 1	<u>327</u> 1	<u>412</u> 1	<u>487</u> 1
	Пропарювання	<u>268</u> 1,08	<u>350</u> 1,07	<u>425</u> 1,03	<u>512</u> 1,05
Портланд-цемент із 20% доменних шлаків	Нормальні	<u>260</u> 1,048	<u>345</u> 1,055	<u>440</u> 1,068	<u>535</u> 1,099
	Пропарювання	<u>280</u> 1,129	<u>355</u> 1,086	<u>455</u> 1,104	<u>565</u> 1,160
Портланд-цемент із 35% доменних шлаків	Нормальні	<u>272</u> 1,097	<u>360</u> 1,10	<u>460</u> 1,116	<u>555</u> 1,14
	Пропарювання	<u>281</u> 1,133	<u>370</u> 1,131	<u>475</u> 1,153	<u>570</u> 1,17

Примітки:1. Витрату цементу при пропарюванні визначали з умови досягнення бетоном 70% проектної міцності. 2. Під рискою наведені значення відносної витрати цементів з добавкою порівняно з цементом, що не містить мінеральних добавок при нормальному твердінні бетону.

Таблиця 4.14

Ефективність застосування цементів з мінеральними
добавками

Вид цементу	Умови твердіння	Відношення питомих витрат на бездобавочний портландцемент грн/м ³ до витрат на цемент з мінеральними добавками грн/м ³ , для класів			
		C12/15	C20/25	C25/30	C35/45
Портланд-цемент із 20% доменних шлаків	Нормальні	1,05	1,045	1,03	1,0
	Пропарювання	1,05	1,09	1,03	1,055
Портланд-цемент із 35% доменних шлаків	Нормальні	1,13	1,15	1,17	1,14
	Пропарювання	1,19	1,18	1,12	1,12

Аналіз даних табл. 4.13 і 4.14 дає підстави вважати, що незважаючи на більші питомі витрати цементів з мінеральними добавками для всіх досліджених класів бетону введення їх в діапазоні 20..35% за масою є економічно доцільним.

Приклад 4.8. Порівняти для заданих умов ефективність золи-виносу двох ТЕС як активної мінеральної добавки до бетону.

Попередньо експериментально визначили коефіцієнти "цементуючої ефективності" ($K_{ц.е}$) зол виносу при їх різних дозуваннях (табл. 4.15).

Таблиця 4.15

Коефіцієнти "цементуючої ефективності" ($K_{ц.е}$) золи-виносу

Зола	Дозування, кг/м ³	Класи бетону			
		нормальне твердіння		пропарювання	
		C12/15	C20/25	C12/15	C20/25
ТЕС №1	100	0,38	0,31	0,41	0,35
	150	0,31	0,28	0,36	0,31
	200	0,30	0,24	0,33	0,28
ТЕС №2	100	0,35	0,27	0,37	0,31
	150	0,29	0,21	0,33	0,29
	200	0,27	0,18	0,32	0,25

При оптимальних дозуваннях, які відповідають максимальним значенням $K_{ц.е}$, розраховували склади золівмісних бетонів і визначали економічний ефект, грн/м³ (табл. 4.16) за формулою:

$$E = K_{ц.е} \cdot D_3 C_ц - C_3 D_3, \quad (4.46)$$

де $K_{ц.е}$ – коефіцієнт цементуючої ефективності золи-виносу,

D_3 – добавка золи-виносу, кг/м³,

$C_ц$ і C_3 – відповідно вартість цементу і золи, грн./кг.

Таблиця 4.16

Ефективність застосування золи-виносу

Зола	Дозування, кг/м ³	Економічний ефект, грн./м ³			
		нормальне твердіння		пропарювання	
		C12/15	C20/25	C12/15	C20/25
ТЕС №1	100	61,1	47,5	67	55,3
	150	71,2	62,4	85,8	71,2
	200	91,0	67,6	102,7	83,2
ТЕС №2	100	53,3	37,7	57,2	45,5
	150	62,3	38,9	74,0	62,3
	200	75,3	40,2	94,8	67,5

Примітки: 1. Економічний ефект наведений для бетонів з маркою по рухомості бетонної суміші Р2. 2. Вартість портландцементу з урахуванням транспортних витрат – 1950 грн./т, золи ТЕС – №1 – 130 грн./т, золи ТЕС №2 – 150 грн./т.

Очікуваний економічний ефект застосування золи ТЕС №1 виявився більшим ніж золи ТЕС №2.

Приклад 4.9. Визначити ефективність пластифікуючих добавок за двома показниками – можливої економії цементу в кг/м³ при забезпеченні проектних властивостей бетону та економічному ефекту в грн./м³.

Зміна водопотреби бетонних сумішей при введенні добавок характеризували коефіцієнтом $K_в$:

$$K_в = \frac{B_1}{B_0}, \quad (4.47)$$

де B_l – водопотреба бетонної суміші з введенням заданої кількості пластифікатора, л/м³;

B_o – водопотреба бетонної суміші без пластифікуючої добавки, л/м³.

Коефіцієнт зміни 28-добової міцності бетону на стиск визначали з відношення:

$$K_{R_{ст}} = \frac{R_{ст1}}{R_{ст0}}, \quad (4.48)$$

де $R_{ст1}$ – міцність бетону з добавкою, МПа;

$R_{ст0}$ – міцність бетону без добавки при незмінному В/Ц, МПа.

Вплив добавок на водопотребу, міцність і показники ефективності пластифікуючих добавок наведені в табл. 4.17, 4.18.

Таблиця 4.17

Вплив добавок на властивості бетону

Добавка	Вміст, % маси цементу на суху речовину (Д)	Коефіцієнт зміни водопотреби (K_v)	Коефіцієнт зміни 28-добової міцності ($K_{R_{ст}}$)
ЛСТ	0,15	0,90	1,0
	0,25	0,85	0,93
С-3	0,35	0,82	1,02
	0,5	0,78	1,00
	0,7	0,76	1,03
	1,0	0,75	0,99
ЛСТ+С-3	0,1+0,2	0,81	1,02
	0,15+0,35	0,77	1,03
	0,2+0,5	0,74	0,95
	0,25+0,7	0,72	0,92

Примітки: 1. Наведені дані отримані при В/Ц=0,5, для бетонних сумішей марки Р3. 2. Витрата води (В) для забезпечення необхідної легкоукладальності бетонної суміші без добавок – 200 л/м³.

Таблиця 4.18

Показники ефективності введення добавок-пластифікаторів в бетонні суміші

Добавка	Витрата, % маси цементу	Економія цементу, ΔC , кг/м ³	Економічний ефект , грн./м ³
ЛСТ	0,15	40	68,4
	0,25	56	93,2
С-3	0,35	73	124,8
	0,5	88	146,6
	0,7	99	158
	1,0	100	145
ЛСТ+С-3	0,1+0,2	77	138,5
	0,15+0,35	92	159,5
	0,2+0,5	99	164,8
	0,25+0,7	103	161,8

Примітки: 1 – Вартість добавок (C_d); ЛСТ – 16000 грн/т; С-3 – 50000 грн/т. 2 – Вартість портландцементу (C_u) – 1950 грн/т.

Економію цементу, що досягається при введенні добавок-пластифікаторів рахували за формулою:

$$\Delta C = K_{R_{ст}}(B - K_B B) \cdot C / B \quad (4.49)$$

Економічний ефект від застосування пластифікуючих добавок визначали за формулою:

$$E = C_u \cdot \Delta C - C_d D \quad (4.50)$$

Аналіз отриманих результатів свідчить (табл. 4.18), що найбільший економічний ефект для заданих умов досягається при введенні комплексної добавки ЛСТ+С-3 в кількості 0,2% добавки від маси цементу.

5. ЕФЕКТИВНІ ВИДИ БЕТОНІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ МІНЕРАЛЬНИХ ТА ХІМІЧНИХ ДОБАВОК

5.1. Високоміцні швидкотверднучі бетони

Основною закономірністю що визначає міцність бетону є закон (правило) водоцементного відношення.

Вплив В/Ц на міцність бетону відображається у відомих розрахункових залежностях, які були запропоновані різними вченими. З них найбільшого поширення набули відомі формули, запропоновані Б.Г. Скрамтаєвим, Ю.М. Баженовим. Відомі також формули, що запропоновані І.М. Ахвердовим В.Н. Шмигальським, В.П. Сизовим та інш.

Радикальним способом зменшення В/Ц без істотного погіршення легкоукладальності бетонної суміші є введення добавок суперпластифікаторів (СП). На відміну від звичайних пластифікаторів, що знижують витрату води до 10...15%, СП дозволяють скорочувати витрати води на 20...30% і більше та відповідно збільшувати міцність бетонів.

Прийнята в даний час класифікація суперпластифікаторів (табл. 5.1) розділяє їх за складом і механізмом дії.

Механізм дії СП обумовлений комплексом фізико-хімічних процесів у системі цементне тісто-добавка. Він визначається головним чином:

1. Адсорбцією моно- або полімолекулярних ПАР на поверхні в основному гідратних новоутворень;
2. Колоїдно-хімічними явищами на межі поділу фаз.

Добавки СП нового покоління типу П на основі полікарбоксилатів і поліакрилатів забезпечують збільшення осадки конуса бетонної суміші від 3 см до 21...24 см при дозуванні всього 0,17...0,22 % від маси цементу. Якщо бетонні суміші з добавками традиційних СП швидко втрачають рухомість, то суміші з добавками полікарбоксилатів знаходяться в пластичному стані 1,5...2 год Висока здатність до зберігання бетонних сумішей із СП типу П робить їх особливо привабливими для монолітного будівництва і при тривалому транспортуванні. Як і інші СП, вони з успіхом застосовуються і

при тепловологісній обробці бетону в індустрії збірного залізобетону.

Поряд із ефективними пластифікаторами нового покоління представляють інтерес і комплексні добавки, які поряд із суперпластифікаторами містять відомі і значно більш дешеві добавки з меншим пластифікуючим ефектом (наприклад технічні лігносульфонати (ЛСТ)).

Також ефективним способом зниження V/C і отримання високоміцних бетонів є зниження водовмісту і перехід до жорстких та наджорстких бетонних сумішей. При цьому застосування силових методів ущільнення, таких як пресування чи вібропресування дозволяє на основі жорстких сумішей отримувати бетони підвищеної щільності та міцності.

Регулювання процесів гідратації та структуроутворення при отриманні високоміцних бетонів може досягатись комплексом заходів, що включають регулювання тонкості помелу цементу, введення добавок-прискорювачів і високодисперсних мінеральних добавок та вплив температури твердіння бетону.

На даний час досліджена велика група хімічних речовин, які чинять прискорюючу дію на цементний бетон. При виборі добавок враховують багато чинників, їх вплив на збереження бетонних сумішей у часі, твердіння бетону, корозію арматури, схильність до появи висолів та ін.

Прагнення до універсальності дії добавок і підсилення їхнього технічного ефекту зумовили широке поширення комплексних (композиційних) добавок. Комплексні добавки можна представити сумішами добавок, що належать до одного класу або різних класів.

Їх можна розділити на чотири групи: I – суміші електролітів; II – суміші ПАР; III – суміші електролітів і ПАР; IV – суміші хімічних і мінеральних добавок.

В групу прискорювачів твердіння входять, як правило, солі-електроліти. Прискорення твердіння портландцементу викликається в основному прискоренням гідратації алітової фази.

В комплексі з суперпластифікаторами і прискорювачами твердіння для отримання високоміцних бетонів перспективним є

застосування активних мінеральних добавок.

Для зведення споруд в найкоротші терміни при застосуванні цементів загальнобудівельного призначення, актуальною є проблема забезпечення поряд з високою міцністю в марочному віці і достатньо високої ранньої міцності бетону (у віці до 1 доби). Для бетонів типу High Performance Concrete міцність у віці 2 доби коливається в межах 30...50 МПа. Відповідно до теоретичних уявлень забезпечення ранньої міцності бетону можливе при зниженні V/C до гранично низьких значень з одночасним підвищенням ступеня гідратації цементу.

Міцність бетону на кондиційних заповнювачах пропорційна міцності цементного каменю. При однаковій міцності цементного каменю міцність бетону тим більша, чим більший модуль пружності крупного заповнювача і краще його зчеплення з цементним каменем. У тих випадках, коли міцність заповнювачів не менша міцності цементного каменю при достатньому зчепленні їх з цементним каменем, вона не здійснює суттєвого впливу на міцність бетону.

За Т. Пауерсом міцність зразків цементного каменю при стиску $R_{ц.к.}$, що тверділи в нормальних умовах, відповідає рівнянню:

$$R_{ц.к.} = AX^n, \quad (5.1)$$

де A – константа, що характеризує міцність цементного гелю ($A \approx 240$ МПа);

n – коефіцієнт, обумовлений особливостями цементу ($n=2,6...3$); X – структурний критерій.

Структурний критерій X у формулі (5.1) характеризує концентрацію продуктів гідратації цементу в просторі доступному для цих речовин. Критерій X , обґрунтований Пауерсом, на відміну від критерію Р. Фере, що був вперше запропонований для прогнозування міцності бетону в 1892 р, є параметром, пропорційним відносній густині цементного каменю, а не цементного тіста. За умови відомого ступеня гідратації цементу (α) він дозволяє при заданому значенні V/C прогнозувати міцність цементного каменю в певному віці. Залежності, близькі до формули Пауерса, що враховують зв'язок

міцності цементного каменю з його відносною густиною запропоновані пізніше і іншими дослідниками.

Для розрахунку критерія X Пауерс запропонував формулу:

$$X = \frac{K_z V_{n.u} \alpha}{V_{n.u} \alpha + B / \Pi} \approx \frac{0,47\alpha}{0,319\alpha + B / \Pi}, \quad (5.2)$$

де $K_z=2,09...2,2$ – коефіцієнт збільшення об'єму продуктів гідратації (гелю);

$V_{n.u}$ – питомий об'єм цементу ($V_{n.u}=1/\rho_u=0,319$ см³/г – величина зворотна густині цементу (ρ_u);

α – частина цементу, що пройшла гідратацію (ступінь гідратації).

Розрахункові значення міцності цементного каменю, обчислені за формулою Пауерса при різних значеннях B/Π і α , наведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Вплив B/Π і α на міцність цементного каменю

B/Π	α	Міцність цементного каменю за формулою (5.1)	B/Π	α	Міцність цементного каменю за формулою (5.1)
0,2	0,2	32,7	0,3	0,2	13,3
	0,3	73,8		0,3	32,7
	0,5	178,6		0,5	89,8
				0,7	160,1
0,25	0,2	20,1	0,35	0,2	9,3
	0,3	47,7		0,3	23,4
	0,5	124,0		0,5	67,3
				0,7	124,0

З них випливає, що при гранично низьких значеннях B/Π великі можливості для збільшення міцності цементного каменю відкриваються вже при порівняно невеликому збільшенні ступеня гідратації цементу α . Наприклад, перехід від $\alpha=0,2$ до $\alpha=0,3$ при $B/\Pi=0,2$ дозволяє довести міцність цементного каменю до 73,8 МПа, в той час як при $B/\Pi=0,3$ її розрахункові значення при $\alpha = 0,3$ складають лише 32,7 МПа, тобто більш ніж в 2 рази нижчі.

Про більш високий приріст міцності цементного каменю з низькими значеннями V/C при порівняно невеликому збільшенні ступеня гідратації свідчать також відомі експериментальні дані. Наприклад, відповідно до даних Ф. Лохера при $V/C=0,2$ зі збільшенням α від 0,1 до 0,2 міцність цементного каменю при стиску зростає з 30 до 55 МПа, а вже при $V/C=0,3$ – лише з 15 до 25 МПа. Цей висновок має принципове значення для розробки технології високоміцних швидкотверднучих бетонів.

Збільшення ступеня гідратації цементу в ранні терміни твердіння при певному хіміко-мінералогічному складі досягається комплексом відомих технологічних прийомів і, перш за все, збільшенням його питомої поверхні за рахунок збільшення вмісту найбільш тонких частинок (менше 5...10 мкм), а також введенням добавок прискорювачів твердіння. З опублікованих експериментальних даних випливає, що збільшення тонкості помелу з 300 до 500 м²/кг, а також введення ряду добавок прискорювачів найбільш значно збільшує ступінь гідратації портландцементу в ранні терміни твердіння через 1...3 доби. При підвищенні тонкості помелу цементу і оптимальному вмісті гіпсу для кожного рівня дисперсності поряд зі ступенем гідратації безперервно зростає і міцність цементу в 1...3 добовому віці, до 28-добового віку вона збільшується лише до певних меж за питомою поверхнею (410...520 м²/кг).

Вплив добавок-прискорювачів являється найбільш суттєвим в перші терміни твердіння цементного каменю до певного оптимального дозування. Важливими умовами позитивного впливу підвищеної тонкості помелу цементу і добавок прискорювачів твердіння на міцність поряд з досягненням більш високого ступеня гідратації і, як наслідок більш низької капілярної і загальної пористості, є зменшення розміру пор і поліпшення структури цементного каменю. Максимальний ступінь гідратації, що практично наближається до одиниці при твердінні у воді можливий при значенні V/C цементного тіста не меншому 0,42. При $V/C < 0,42$ максимальне значення $\alpha = 2,38V/C$.

У табл. 5.2 і на рис. 5.1 приведені отримані значення міцності бетонів із сумішей однакової рухомості без добавки і з

добавкою поширеного суперпластифікатора С-3 в кількості 0,7% від маси цементу. Застосування добавки при постійній витраті цементу дозволило збільшити марочну міцність бетону приблизно на один клас, а міцність у віці 1 доба виросла на 27...51%.

Таблиця 5.2

Підвищення ранньої міцності бетону при введенні суперпластифікатора С-3

Тип цементу, виробник	$B/C=0,57$				$B/C=0,47$			
	ОК, см	Міцність, МПа, у віці			ОК, см	Міцність, МПа, у віці		
		1 доба	7 діб	28 діб		1 доба	7 діб	28 діб
ПЦ І Здолбунів	10,5	8,8	15,8	28,2	12	12,4	22,7	35,7
ПЦ ІІ/Б, Кривий Ріг	10	6,55	13,8	23,85	12	9,0	17,5	29,9
ПЦ ІІ /А, Здолбунів	15	7,5	13,95	26,0	16	11,3	20,2	33,5

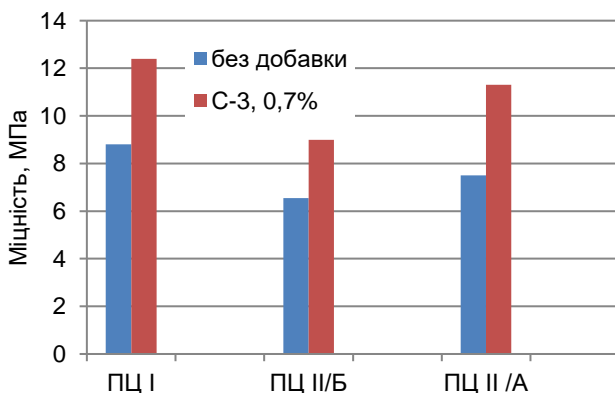


Рис. 5.1. Збільшення міцності бетону через 24 год твердіння при зниженні вмісту бетонної суміші за рахунок введення суперпластифікатора

Аналогічні дослідження були виконані із застосуванням інших пластифікуючих добавок, розповсюджених на ринку

України. У табл. 5.3 наведено порівняльну ефективність досліджених пластифікуючих добавок у разі застосування їх для зниження витрати води при збереженні рухомості бетонної суміші і підвищення ранньої міцності.

Таблиця 5.3

Порівняльна ефективність добавок пластифікаторів

Добавка	Витрата, % від маси цементу (на суху речовину)	Водоредукуюча здатність, %		Усереднене збільшення ранньої міцності, %	
		цемен- тне тісто	бетонна суміш	цементний камінь	бетон
ЛСТ	0,2	7...10	8...12	8...14	10...15
Sika Plastiment BV-60	0,3	9...11	10...12	9...18	10...20
С-3	0,35	10...13	12...15	10...22	10...20
	0,5	15...16	16...18	16...31	15...30
	0,7	18...21	18...20	32...48	29...49
Мареї Dynamon SP3	0,2	28...31	30...35	40...58	42...60
	0,35	39...42	40...45	55...85	60...90
Мареї Dynamon SR3	1	20...25	22...28	40...55	38...52
	1,5	26...32	30...35	40...58	38...55
Melflux	0,5	30...32	30...35	42...63	40...60
	1	38...42	40...45	60...90	57...89

Примітка. Водоредукуючий ефект визначався за формулою: $BPE = \frac{B_0 - B}{B_0} \cdot 100\%$, де B_0 – витрата води без добавки суперпластифікатора; B – витрата води з добавкою суперпластифікатора

Найбільшу водоредукуючу здатність мають добавки полікарбоксилатного типу (Мареї Dynamon SR3, Melflux 2651F BASF та інш.), які дозволяють забезпечити і максимальне підвищення ранньої міцності.

Як альтернативу підвищення питомої поверхні цементу можна розглядати введення добавок прискорювачів твердіння.

З метою вивчення впливу підвищення ступеня гідратації цементу за рахунок добавок-прискорювачів у високоміцних бетонах з низькими значеннями V/C на кінетику наростання міцності бетону було досліджено у НУВГП комплексний вплив суперпластифікаторів нафталінсульфонатного (СП-1 Поліпласт) та полікарбоксилатного типу (Melflux) з добавками-прискорювачами різних типів. Були використані наступні добавки: – Релаксол-Темп-3 – прискорювач твердіння;
– Релаксол-Антифриз FSR, FS – протиморозні добавки з прискорюючим ефектом;
– Релаксол-Супер ПК – суперпластифікатор на основі полікарбоксилатів,
– Релаксол-Універсал ВМ – комплексна активна мінеральна добавка;
– Isomat “НК” – водний розчин технічного нітрату кальцію.

При введенні в якості основної добавки суперпластифікатора СП-1 задане водоцементне відношення ($V/C=0,4$) забезпечувалось при рухомості бетонної суміші близько 0...5 см. Отже, у даному випадку, для забезпечення марок за рухомістю бетонної суміші Р3...Р4, яке дозволяє якісне ущільнення густо армованих конструкцій у польових умовах, необхідне додаткове введення більш ефективних суперпластифікаторів. На 28 добу міцність переважної кількості отриманих бетонів знаходилась в межах 59,3...65,4 МПа, що відповідає класам С35/45...С40/50.

Введення в якості основної добавки суперпластифікатора полікарбоксилатного типу Melflux дозволило отримати бетонну суміш з рухомістю 16...22 см при $V/C=0,25$. На 28-му добу міцність при стиску без використання додаткових добавок становила 100,2 МПа. На 12 годину твердіння бетон набрав 43,6 МПа, а на 1-шу добу – 52,6, що становить 30 і 50% від марочної, відповідно (табл. 5.4). Ці дані підтверджують висловлені вище теоретичні припущення про можливість, за рахунок зниження V/C до критично-мінімальних значень, отримати високоміцний бетон з підвищеною міцністю у початкові терміни твердіння. Додатковий ефект на міцність на ранній стадії створюють добавки-прискорювачі (рис. 5.2).

Таблиця 5.4

Результати дослідження комплексного впливу суперпластифікаторів нафталінсульфонатного та полікарбосилатного типу з добавками прискорювачами різних типів

Вид додаткової добавки, вміст	В/Ц	ОК, см	Міцність при стиску (МПа) у віці (діб)						
			12 год	1	2	7	28	90	180
Без добавок	0,48	15	7,2	16,6	23,2	35,5	50,2	57,2	58
Основна добавка СП-1 (Поліпласт) (вміст -1% від маси цементу)									
-	0,4	5	24	31,2	43,9	57	65,4	67,8	69,0
Релаксол-Антифриз FS, 1,5%		6	21,3	29,8	34,7	52,2	61,4	62,2	63,3
Релаксол-Антифриз FSR, 1,5%		5	20	25,8	39,8	54,2	62,5	64,4	65,4
Релаксол-Супер ПК, 1%		14	13,1	25	39	50,6	59,3	61,6	62,3
Релаксол-Універсал ВМ, 7%		6	15,2	24	28,2	51,2	60,5	62,8	64,5
Основна добавка Melflux (0,5%)									
-	0,25	20	43,6	52,6	76,8	96	100,2	109,5	110,8
Релаксол-Темп – 3, 1,5%		6	44,2	54,4	75,2	81,2	100,2	109,2	112
Релаксол-Антифриз FS, 1,5%		22	56,2	72,4	82,8	102,8	106,8	108,9	109,6
Релаксол-Антифриз FSR, 1,5%		22	58,4	74	87,2	103,6	107,4	111,4	113
Релаксол-Супер ПК, 1%		16	55,6	73,2	92,2	110	111,4	113	114,6
Релаксол-Універсал ВМ, 7%		13	58,4	72	89,2	102,8	115,2	115,2	115,2
НК, 1,5%		21	48,4	70	83	94,2	114,2	120,5	121,5

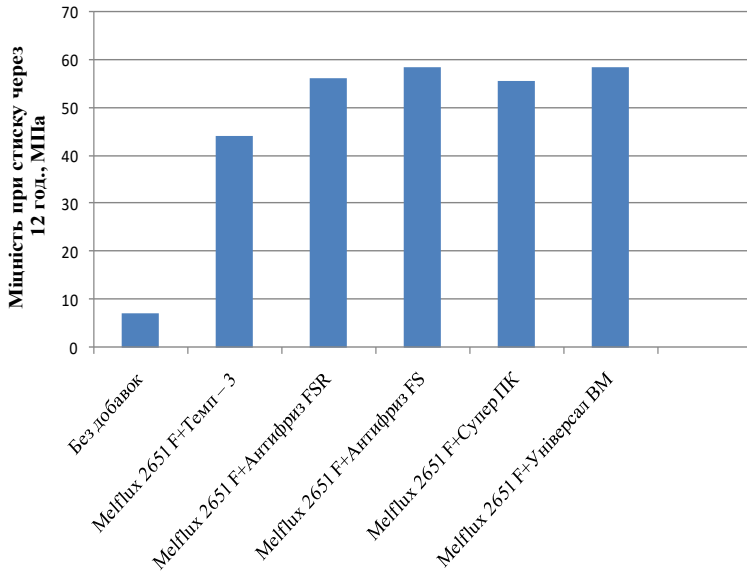


Рис. 5.2. Міцність бетону при стиску через 12 год залежно від впливу добавок-прискорювачів у поєднанні з суперпластифікатором Melflux

Таким чином, проведені дослідження підтверджують наведені теоретичні обґрунтування, що в бетоні при низьких V/C (порядку 0,25...0,3), які забезпечуються використанням ефективних суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу за рахунок добавок-прискорювачів можна забезпечити додатково суттєве наростання міцності у ранні терміни (12 год – 1 доба). Цей ефект передусім викликаний підвищенням ступеня гідратації цементного каменю.

Активні мінеральні добавки при отриманні високоміцних бетонів можуть вводитися як з цементом, так і безпосередньо при перемішуванні бетонної суміші.

З цементів, які перспективні для отримання високоміцних бетонів, можна виділити тонкомелені багатоконпонентні цементы (ТБЦ) і в'язучі (цементи) 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%. Експериментально встановлено, що оптимальна дисперсність ТБЦ становить 450 м²/кг. Подальше збільшення тонкості помелу практично не підвищує активності, але значно збільшує витрату енергії на помел. При цьому для запобігання значного підвищення водопотреби пропонується введення при помелі пластифікаторів лігносульфонатного типу. Застосування ТБЦ в бетоні передбачає введення добавок суперпластифікаторів при отриманні бетонних сумішей.

Іншим типом тонкодисперсних композиційних в'язучих для сучасних бетонів є ЦНВ. Традиційний спосіб отримання ЦНВ полягає у спільному помелі цементного клінкеру або бездобавочного портландцементу з сухим суперпластифікатором і мінеральними наповнювачами. В процесі помелу відбувається взаємодія молекул суперпластифікатора з поверхнею цементних частинок. Підсумком фізико-хімічних процесів, що при цьому відбуваються є утворення «мікрокапсул» або «адсорбційних комплексів», які представляють собою цементні частинки з щільною оболонкою з молекул суперпластифікатора. При замішуванні молекули води не можуть проникнути в «мікрокапсулу» і тому залишаються в міжзерновому просторі, забезпечуючи підвищену рухомість бетонних сумішей.

Оскільки гідратаційні процеси ТБЦ та ЦНВ відбуваються в стиснутому 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.

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, цементного пилу, відходів збагачення залізних руд.

В якості пластифікуючого компонента при використанні ТБЦ та ЦНВ розглядалися в основному суперпластифікатори (СП) нафталін-формальдигідного типу, що пояснюється їх доступністю. Іншою позитивною особливістю використання таких СП є те, що вони частково виконують роль інтенсифікатора помелу. Особливий інтерес представляють композиційні тонкодисперсні цементи для бетонів і розчинів на їх основі з використанням суперпластифікаторів нового покоління, зокрема полікарбоксилатних та поліакрилатних з високою водоредуруючою здатністю.

У НУВГП виконані дослідження з метою отримання високоміцних швидкотверднучих бетонів на композиційному цементі (КЦ) наступного складу: клінкер – 50%, доменний шлак – 12%, зола виносу – 34%, гіпсовий камінь – 4%. Крім того цемент містив поліфункціональний модифікатор (ПФМ), який складався з суперпластифікатора полікарбоксилатного типу Sica VC225 та інтенсифікатора помелу – пропіленгліколю. Вміст пропіленгліколю складав 0,04% маси цементу, вміст суперпластифікатору змінювався від 0,4 до 1% маси цементу. Розраховані експериментально-статистичні моделі дозволили отримати кількісні залежності для визначення складів бетонів із заданою міцністю у віці 1 та 28 діб з врахуванням питомої поверхні цементу ($S_{\text{пшт}}$) і вмісту суперпластифікатора (СП) (рис. 5.3...5.4).

Отримані також залежності для розрахунків міцності пропареного бетону при різних значеннях тривалості (τ) і температури ізотермічної витримки ($T_{\text{із}}$), а також витрат суперпластифікатора (рис. 5.5, 5.6).

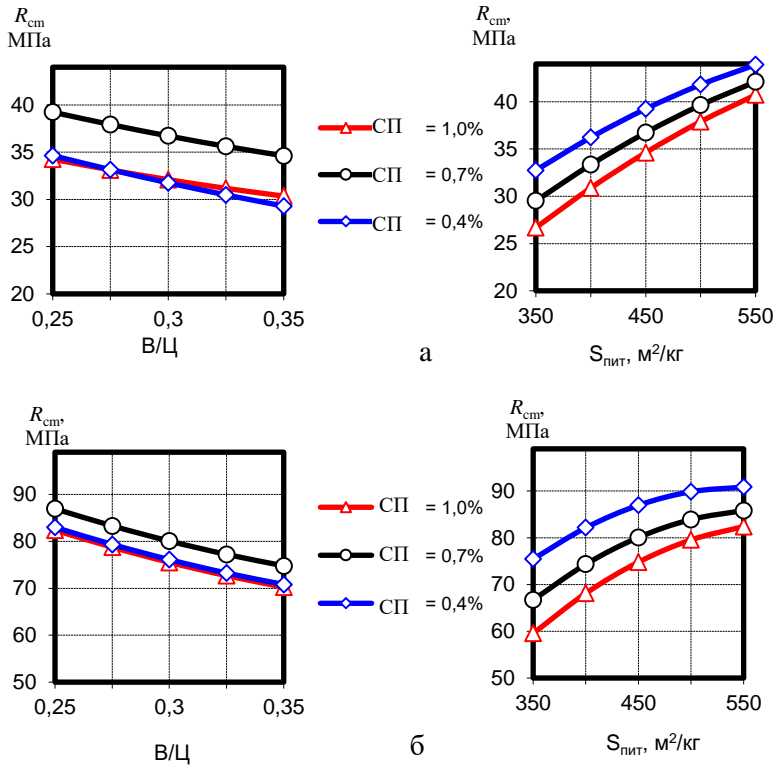


Рис. 5.3. Залежності міцності бетону на стиск у віці 1 (а) та 28 діб (б) при застосуванні композиційного цементу і поліфункціонального модифікатора

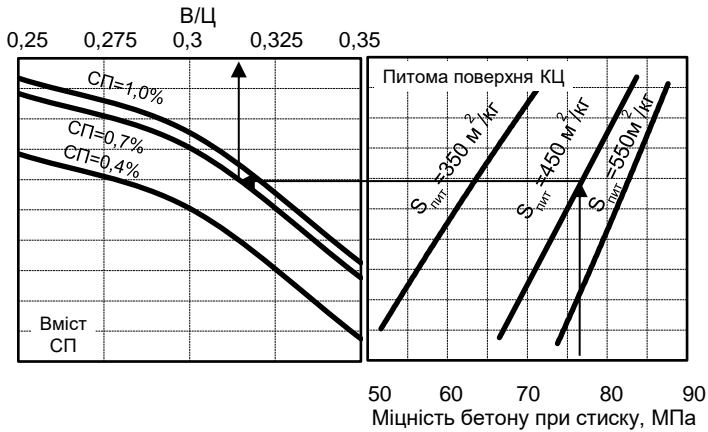


Рис. 5.4. Номограма визначення міцності бетонів на основі золівмісних КЦ у віці 28 діб

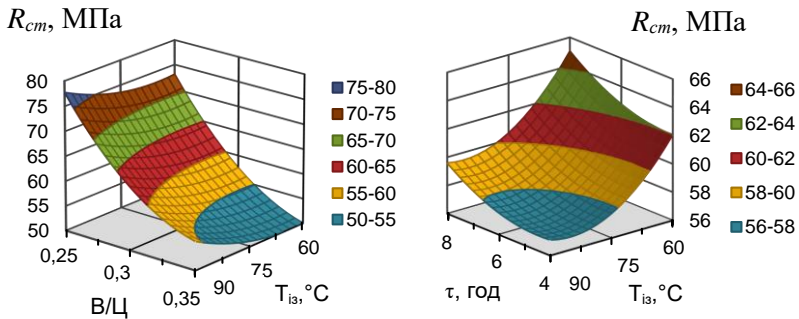


Рис. 5.5. Вплив технологічних факторів на міцність бетону на КЦ після пропарювання

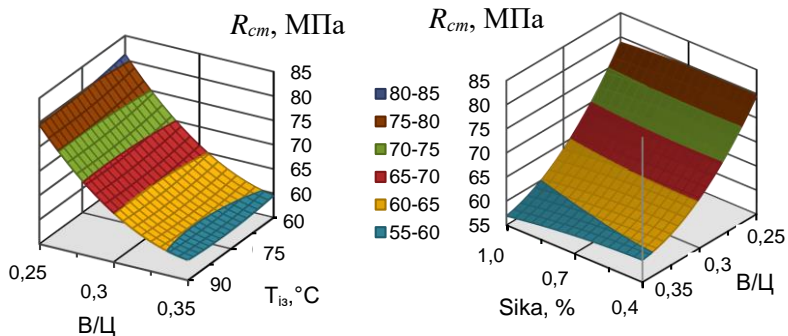


Рис. 5.6. Вплив технологічних факторів на міцність пропареного бетону у віці 28 діб на основі золівмісних КЦ

З міцністю бетону, вмістом композиційного цементу і його питомою поверхнею пов'язані модуль пружності та деформації усадки (табл. 5.5).

Таблиця 5.5

Деформативні властивості бетонів на основі КЦ

№ з/П	Параметри складу бетонної суміші			Міцність, МПа у віці 28 діб		Модуль пружності, E_6 МПа $\times 10^4$	Деформація усадки, ϵ_{yc} мм/м $\times 10^{-5}$ через, діб	
	Вміст КЦ, кг/м ³	$S_{питг}$, м ² /кг	В/Ц	Куби-кова	Приз-мова		28	90
1	500	450	0,25	70,1	53,5	5,55	1,7	2,1
2	500	550	0,25	74,9	58	5,83	2,1	2,4
3	500	450	0,35	54,7	41,5	4,61	2,4	2,6
4	500	550	0,35	59,8	45,7	4,94	2,6	2,8
5	300	450	0,35	41,4	31,1	3,68	2,1	2,4
6	300	550	0,35	45,4	34,5	3,95	2,3	2,5

Аналіз результатів експериментальних досліджень дозволяє вважати, що для золошлаковмісних бетонів на основі композиційних цементів з добавками суперпластифікаторів величина відношення міцності на розтяг при розколюванні до міцності на стиск, що є критерієм тріщиностійкості, дещо вища у порівнянні з бетонами на основі бездобавочних портландцементів (рис. 5.7).

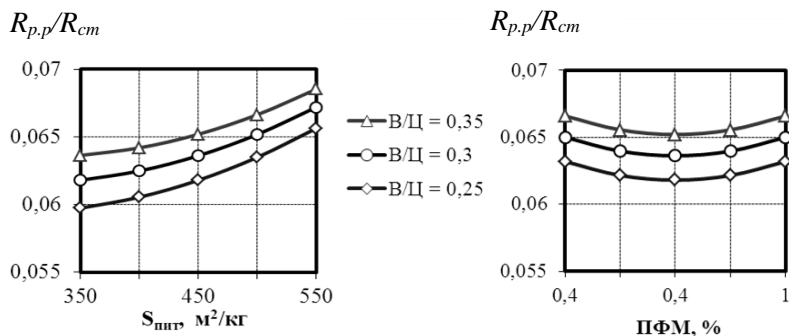


Рис. 5.7. Вплив технологічних факторів на величину коефіцієнта тріщиностійкості бетонів у віці 28 діб на основі золовмісних КЦ

Особливості порової структури високоміцних бетонів обумовлюють їх високу водонепроникність і морозостійкість.

Порівняльні експериментальні значення водонепроникності і морозостійкості бетонів на композиційному цементі, що містить доменний шлак і золу-виносу як активні добавки з різною дисперсністю цементу та В/Ц приведені в табл. 5.6.

Високий ефект підвищення міцності бетону як в ранньому, так і в більш пізньому віці спостерігається при введенні таких високоактивних мінеральних добавок як мікрокремнезем і метакаолін у сполученні з добавкою суперпластифікатора. На рис. 5.8 приведені залежності міцності бетону на стиск від водов'язучого відношення (до складу в'язучого крім цементу введено метакаолін); витрат в'язучого, кг/м³ і витрат метакаоліну в % маси в'язучого. До складу суміші вводили 0,5% від маси цементу добавку полікарбоксилатного суперпластифікатора.

Таблиця 5.6

Властивості, які визначають довговічність
високотехнологічних бетонів на основі КЦ

№ з/п	Параметри складу бетонної суміші			Кубикова міцність, МПа у віці 28 діб	Водонепроникність, W, МПа	Морозостійкість, F, циклів
	Вміст КЦ, кг/м ³	S _{пит} , м ² /кг	В/Ц			
1	500	450	0,25	70,1	1,3	430
2	500	550	0,25	74,9	1,4	470
3	500	450	0,35	54,7	1,1	360
4	500	550	0,35	59,8	1,2	390
5	300	450	0,35	41,4	0,8	340
6	300	550	0,35	45,4	1	380

Як видно з рис. 5.7, в ранні строки тверднення міцність бетону незначно залежить від зміни витрати метаксаоліну за решти сталих умов. В більш пізні строки тверднення (28 діб) залежність $R_{ст}^{28}$ від витрати метаксаоліну має екстремум, який відповідає максимальній міцності бетону. Слід відзначити, що при збільшенні значення $V/Vя$ оптимальний вміст метаксаоліну збільшується. Таке явище можна пояснити відповідним збільшенням витрати води, необхідної для проходження реакцій гідратації. В стиснених умовах гідратації (при низьких значеннях V/V та високих витратах метаксаоліну) кількість води в суміші може бути недостатньою для проходження гідратаційного процесу.

Внаслідок активного зв'язування метаксаоліном $Ca(OH)_2$ та утворення дрібнокристалічної щільної структури спостерігається зростання міцності бетону. Однак, при високих витратах метаксаоліну (15% від маси в'язучого) частинки метаксаоліну, які не вступають у реакцію, блокують ріст гідратних новоутворень, що призводить до зменшення міцності.

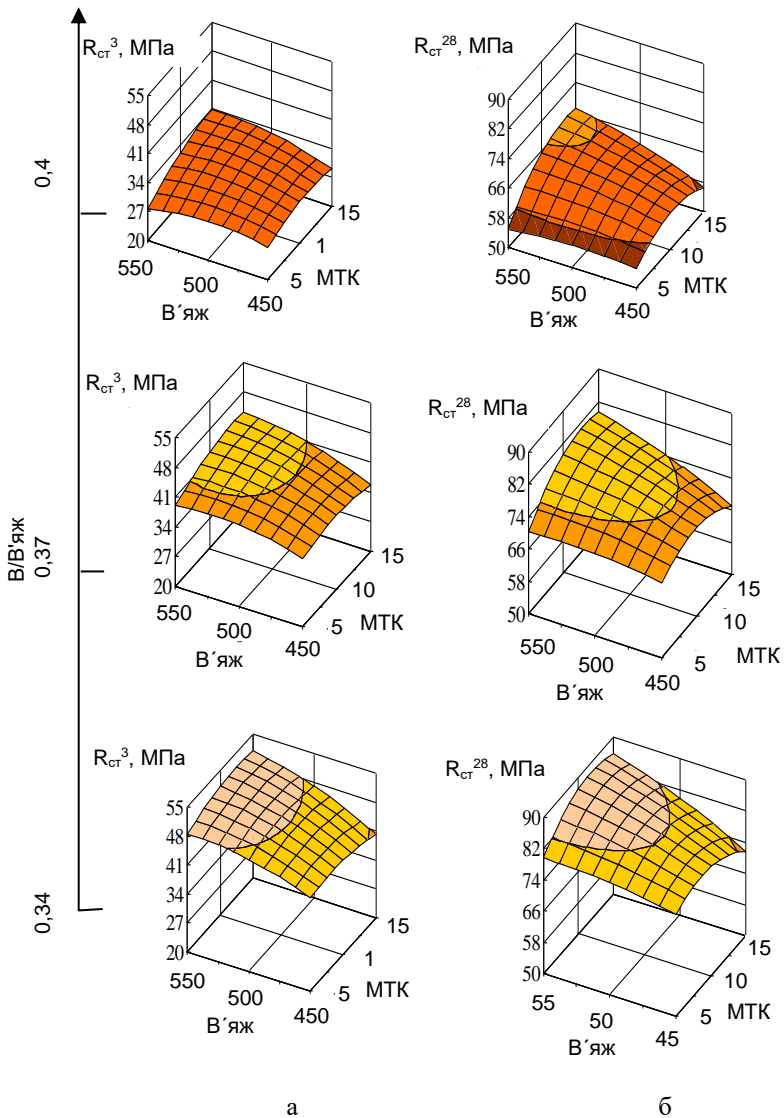


Рис. 5.8. Міцність бетонів на стиск у віці: а – 3 доби; б – 28 діб (пісок з модулем крупності $M_k=2,0$)

Ефективність метаксаоліну як і інших активних мінеральних добавок зростає в комбінації з добавкою суперпластифікатора.

Згідно відомих рекомендацій критерієм ефективності мінеральних добавок може бути коефіцієнт ефективності K_e , за яким їх умовно поділяють на високоефективні ($K_e \geq 1,2$) та малоефективні ($K_e < 1,2$). Пропонується наступна формула для визначення коефіцієнту ефективності:

$$K_e = R_{\sigma} / \sqrt{[C_i + K_u (C_i - C_k)]} \times 100, \quad (5.4)$$

де R_{σ} і C_i – відповідно міцність бетону і витрата цементу у зразках з мінеральними добавками порівняно зі зразками з добавкою СП, %;

K_u – коефіцієнт зниження витрати цементу при введенні добавки СП.

Величина K_u знаходиться за формулою:

$$K_u = (C_0 - C_k) 100 / (C_0 C_k), \quad (5.5)$$

де C_0 , C_k – витрата цементу в контрольних зразках відповідно без добавки і з добавкою СП, кг/м³;

C_k – доза добавки СП в контрольному складі, %;

C_i – доза добавки СП, необхідна для надання сумішам з мінеральними добавками необхідної рухомості, %. Важливою позитивною особливістю цієї формули є те, що в ній відокремлені ефекти, отримані від дії суперпластифікатора та мінеральними добавками.

На рис. 5.9 представлено залежність коефіцієнту ефективності введення метаксаоліну від досліджуваних факторів.

Зменшення В/В'яж призводить до збільшення значення K_e внаслідок значного росту міцності бетонів. Збільшення вмісту в'язучого призводить до зворотного ефекту. Зростання частки метаксаоліну у в'язучому викликає збільшення значення K_e . Як і для міцності бетону на стиск, ця залежність має екстремум, що відповідає максимальному значенню K_e , яке дозволяє віднести метаксаолін до високоефективних добавок за умови $V/B'яж < 0,4$.

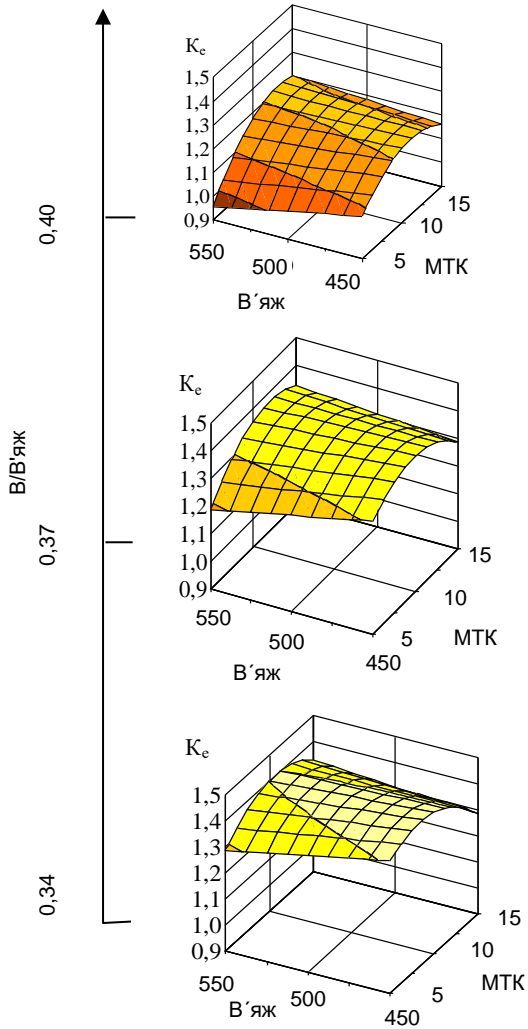


Рис. 5.9. Коефіцієнт ефективності (K_e) залежно від вмісту добавки метаксаоліну (МТК), % за масою і витрати в'язучого, кг/м³

Введення метаксаоліну до складу бетону в результаті збільшенні однорідності бетону та покращення зчеплення між його складовими збільшує поряд з міцністю на стиск міцність бетону на осьовий розтяг (рис. 5.10).

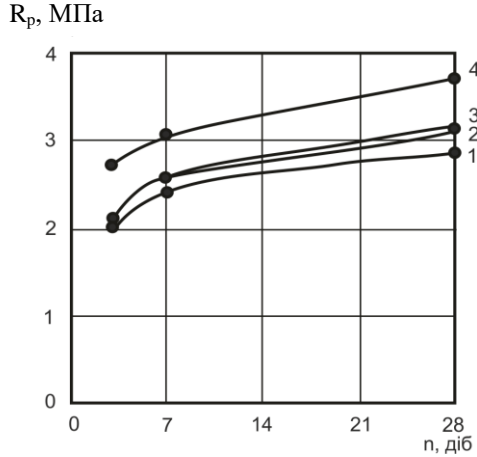


Рис. 5.10. Міцність бетонів на осьовий розтяг:
 1 – В/В'яж = 0,40, СП = 0,5%;
 2 – В/В'яж = 0,42, СП = 0,55%, МТК = 5%;
 3 – В/В'яж = 0,44, СП = 0,75%, МТК = 10%;
 4 – В/В'яж = 0,34, СП = 1,35%, МТК = 10%

Важливим наслідком введення добавки метаксаоліну у поєднанні з суперпластифікатором є суттєве покращення реологічних властивостей бетонної суміші.

Таблиця 5.7

Склади бетонних сумішей

№	В/Ц	В/В'яж	Витрата основних компонентів, кг/м ³				Добавки, % / кг/м ³	
			Вода	Цемент	Пісок	Щебінь	СП	МТК
1	0,42	0,42	260	618	451	1000	–	–
2	0,40	0,40	200	500	610	1105	0,50/2,5	–
3	0,44	0,40	200	450	606	1097	0,75/3,75	10/50

Примітка. Використовували пісок з модулем крупності $M_k=2,0$.
 Рухомість суміші відповідала марці Р5.

На рис. 5.11 представлено кінетику збережаності показника рухомості бетонних сумішей вказаних в табл. 5.7 складів. Найбільші втрати рухомості в часі має суміш з добавкою суперпластифікатору, найменші – з добавкою суперпластифікатору та метаколіну. Відомо, що литі пластифіковані суміші втрачають рухомість швидше, ніж рівнорухомі суміші без добавки суперпластифікатору, що закономірно пояснюється більшим водовмістом останніх. Сумісне введення суперпластифікатору та метаколіну сповільнює процеси початкового структуроутворення завдяки чому втрати рухомості протягом 2-х год є незначними. Збережуваність рухомості сумішей складів 1-3 становить відповідно 1,27 год, 0,92 год та 2,45 год.

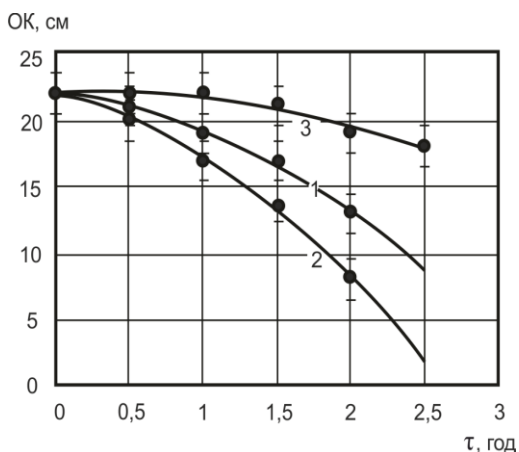


Рис. 5.11. Кінетика зміни рухомості бетонних сумішей за осадкою конуса: 1 – без добавок; 2 – СП-0,25%; 3 – СП-0,75%, МТК-10%

За умови сталого V/B збільшення частки метаколіну у в'язучому від 5 до 15% призводить до збільшення збережаності приблизно на 20 хв.

Важливими показниками однорідності бетонних сумішей є водовідділення та розчинувідділення. Згідно діючих норм для литих бетонних сумішей, тобто сумішей марок за

легкоукладальністю Р4, Р5, водовідділення не повинне перевищувати 0,8%, а розчинівідділення – 4%.

Водовідділення прямо пов'язане із водоутримуючою здатністю цементних паст та бетонних сумішей. Було доведено, що максимальне значення $V/V_{яж}$, яке характеризує граничну водоутримуючу здатність цементного тіста в статичному стані при введенні комплексних добавок, що містять суперпластифікатор і метакаолін складає близько $2,5 K_{н.г}$ (де $K_{н.г}$ – нормальна густина цементу), що на 80% більше, ніж у цементного тіста без добавок ($1,65K_{н.г}$). Метакаолін, завдяки розвиненій формі частинок, інтенсивно зв'язує воду, тим самим знижуючи водовідділення сумішей.

На рис. 5.12 представлена порівняльна діаграма водовідділення литих бетонних сумішей. Як видно із цих даних, введення ПФМ на основі метакаоліну і суперпластифікатору (склад № 3) дозволяє знизити водовідділення бетонних сумішей порівняно із сумішами без добавок та з добавкою СП майже в 3 рази.

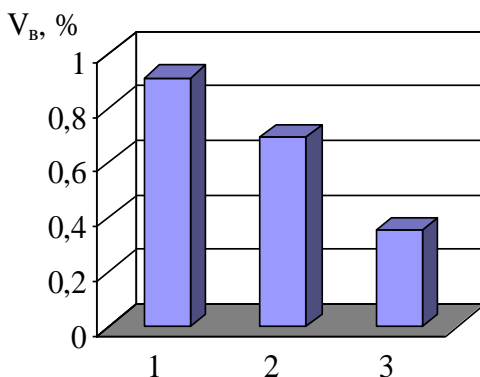


Рис. 5.12. Результати визначення водовідділення литих бетонних сумішей: 1 – без добавок; 2 – СП=0,25%; 3 – СП=0,75%, МТК = 10%

Ще однією важливою особливістю литих бетонних сумішей є можливість внутрішнього та зовнішнього

розшарування. Для оперативної оцінки зв'язності та нерозшаровуваності бетонної суміші запропонований показник розчиновідділення – тангенс кута внутрішнього тертя, який визначається за осадкою (OK) та діаметром (D_p) розпливу стандартного конусу (рис. 5.13):

$$tg\varphi = (30 - OK) / (0,5D_p). \quad (5.6)$$

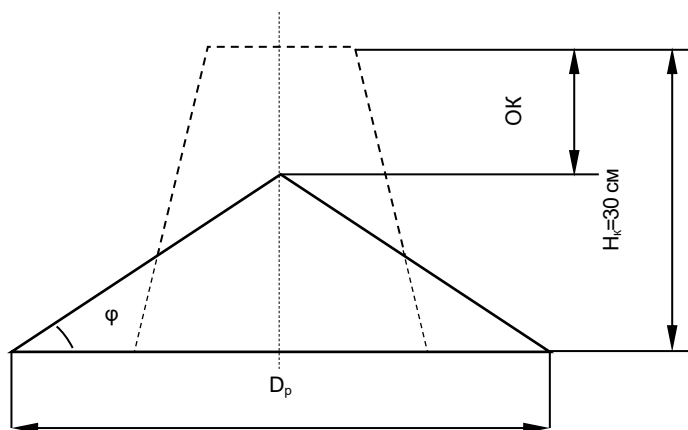


Рис. 5.13. Схема визначення $tg\varphi$

На рис. 5.14 показані результати визначення показників розчиновідділення за стандартною методикою. Показники $tg\varphi$ та розчиновідділення, наведені для складу № 3, практично відповідають значенням, рекомендованим для литих бетонних сумішей з дрібнодисперсними добавками. Введення добавки метаксаоліну дозволяє отримати суміші без ознак зовнішнього розшарування, і при раціональному підборі складів бетонів (обмеження витрати щебеню, відсутність перевитрат цементу) для них може бути відмічене лише незначне внутрішнє розшарування.

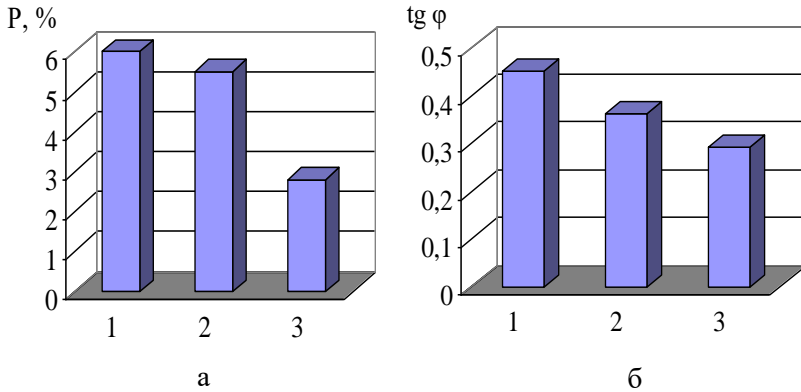


Рис. 5.14. Результати визначення розчиновідділення (а) та $\text{tg } \varphi$ (б) литих бетонних сумішей: 1 – без добавок; 2 – СП=0,25%; 3 – СП=0,75%, МТК = 10%

5.2. Реакційно-порошкові бетони

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)). Як показують дані багатьох дослідників, для РПБ поряд з високою міцністю характерний також високий показник тріщиностійкості, що характеризується співвідношенням міцності при згині до міцності при стиску.

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. Термін "реакційно-порошковий" відображає той факт, що дисперсні компоненти в РПБ при твердінні проходять відповідні хімічні перетворення.

Основний принцип покращення властивостей бетону, реалізований у РПБ полягає в усуненні недоліків, що характерні для звичайного бетону.

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;
- 3) покращенням властивостей цементуючої матриці шляхом додавання високоефективних пуцоланових добавок, таких як мікрокремнезем або метакаолін та за рахунок зменшення водов'язучого відношення;
- 4) формуванням щільної мікроструктури шляхом термообробки після твердіння.

Ефективність РПБ підтверджується даними про його використання у відповідальних спорудах. РПБ були використані при будівництві автомобільних та пішохідних мостів, а також багатьох інших відповідальних проєктів. Завдяки підвищеній міцності, довговічності і радіаційній стійкості РПБ може бути використаний як надійний матеріал для контейнерів радіоактивних відходів атомних електростанцій. Він також застосовується для термічного захисту будівельних конструкцій, оскільки забезпечує кращу вогне- та жаростійкість, ніж звичайний високоміцний бетон. Дослідження свідчать про те, що РПБ дозволяє розширити можливості використання бетону при виготовленні нових тонкостінних конструкцій, виробництво яких раніше було неможливим.

Дисперсно-армований РПБ, відомий під комерційною назвою DUCON® 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.

Так як вміст цементу в РПБ досягає $700 \dots 1200 \text{ кг/м}^3$ велике значення має введення до його складу активних мінеральних добавок і суперпластифікаторів.

Як показують дослідження різних авторів унікальні властивості РПБ набуває за рахунок використання підвищеної кількості високоактивних мінеральних добавок, які хімічно

реагують з гідроксидом кальцію і активно зв'язують його у нерозчинні сполуки.

Експериментальні дані отримані на кафедрі ТБВіМ НУВГП впливу різних видів мінеральних добавок на міцність РПБ приведені в табл. 5.8 і на рис. 5.15...5.16.

Таблиця 5.8

Вплив різних видів мінеральних добавок на міцність РПБ при стиску і при згині

№	Цемент кг/м ³	Пісок фракції 0,16... 1,25 мм, кг/м ³	Мінеральна добавка, кг/м ³	Вигрота води, л/м ³	В/Ц	Роз- плив см	Міцність бетону у віці діб					
							R _{зг} ¹ , МПа	R _{ст} ¹ , МПа	R _{зг} ⁷ , МПа	R _{ст} ⁷ , МПа	R _{зг} ²⁸ , МПа	R _{ст} ²⁸ , МПа
Мікрокремнезем SikaFume-HR/TU (МК Sika) (S _n =23158 см ² /г)												
1	1080	1200	120	240	0,22	30	10,1	47	25,6	95	29,7	143
2	840	1200	360	240	0,29	12	12,7	43,3	28,2	125,5	32,2	162,4
Мелений кварцовий пісок (МКП) (S _n =3786 см ² /г)												
3	1080	1200	120	240	0,22	30	7,57	49,8	22,34	71,0	26,8	117,6
4	840	1200	360	240	0,29	30	8,72	41,8	18,60	74,5	22,3	111,5
Аспіраційний гранітний пил (АГП) (S _n =2367 см ² /г)												
5	1080	1200	120	252	0,23	10	8,81	46,1	20,65	75,3	24,8	107,6
6	840	1200	360	240	0,29	25	8,19	35,8	21,27	71,8	25,5	104,4
Доменний гранульований шлак (ДГШ) (S _n =2725 см ² /г)												
7	1080	1200	120	240	0,22	15	6,19	36,1	20,83	82,4	24,9	113,8
8	840	1200	360	240	0,29	25	5,83	23,3	15,66	80,1	18,8	118,0
Зола виносу ТЕС (ЗВ) (S _n =2527 см ² /г)												
9	1080	1200	120	240	0,22	30	6,46	31,5	19,22	70,3	23,1	100,9
10	840	1200	360	240	0,29	30	4,76	22,8	15,22	68,5	18,3	114,5
	700		300	330	0,33							82,1
11	1080	1200	120	240	0,22	30	7,65	26,9	12,46	76,5	19,9	110,3
12	840	1200	360	240	0,29	15	7,12	31,9	12,46	81,0	21,8	112,9
Метакаолін (МТК) (S _n =10 125 см ² /г)												
13	1080	1200	120	240	0,22	30	9,8	48,1	22,7	103,1	26,6	133,4
14	840	1200	360	270	0,33	10	7,8	27,2	17,2	78,5	20,1	102,4

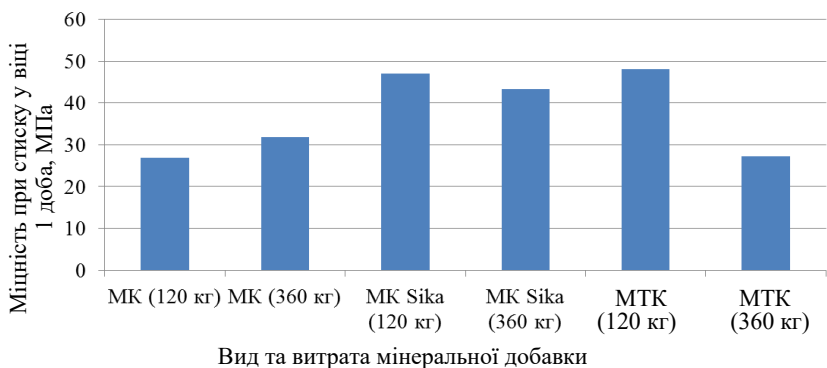
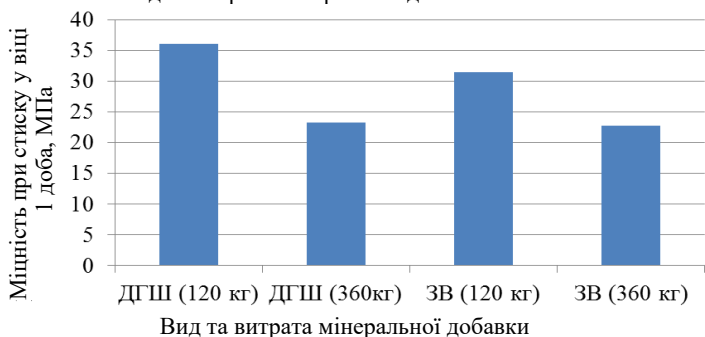
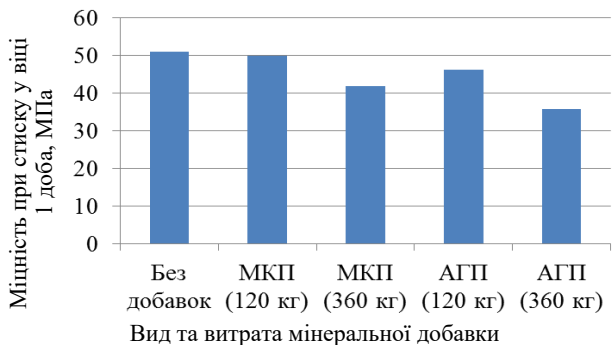


Рис. 5.15. Вплив тонкомелених мінеральних добавок на міцність РПБ у віці 1 доба

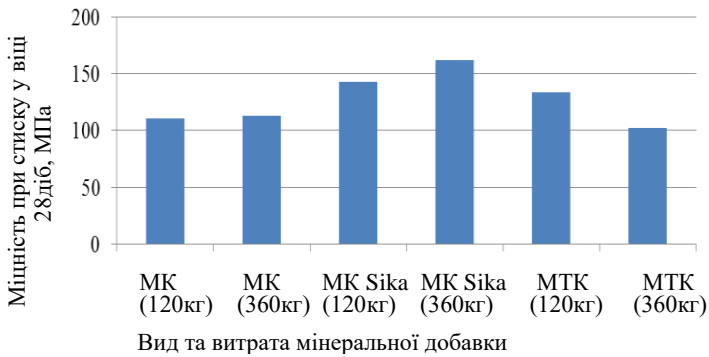
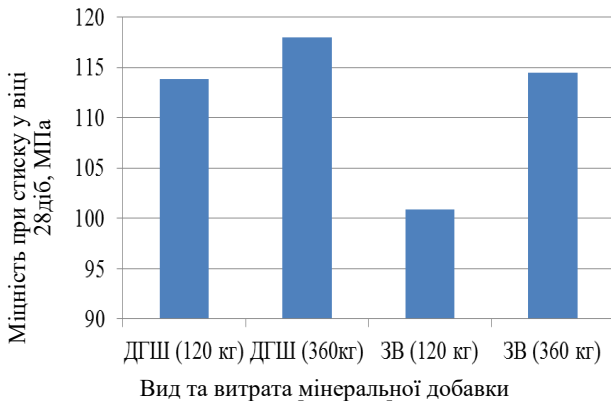
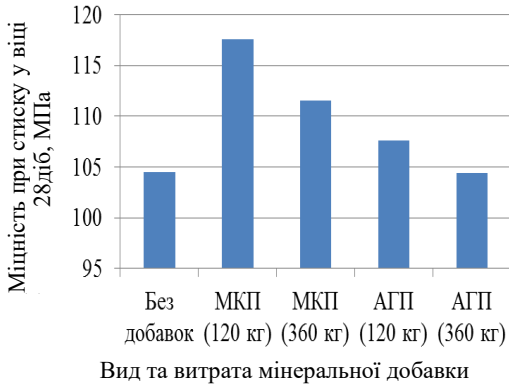


Рис. 5.16. Вплив тонкомелених мінеральних добавок на міцність РПБ у віці 28 діб

Як видно з отриманих результатів, РПБ за заданим складом (табл. 5.9), виготовлений з високорухомих сумішей при максимальному вмісті мікрокремнезему SikaFume-HR/TU 360 кг/м^3 на 28-му добу нормального твердіння досягає міцності при стиску $162,4 \text{ МПа}$, що узгоджується з відомими даними. Часткова чи повна заміна мікрокремнезему даної марки іншими досліджуваними добавками дає можливість отримати бетон зі значеннями міцності, що знаходяться у діапазоні $104 \dots 160 \text{ МПа}$. Такі значення міцності, при забезпеченні високої рухомості бетонних сумішей, вказують на те, що отриманий матеріал повинен характеризуватися високими технологічними та експлуатаційними характеристиками в умовах дії високих навантажень, що виникають при роботі споруд.

Міцність при згині для усіх досліджених серій зразків знаходилась у межах від $18,3$ до $32,2 \text{ МПа}$. Звертають на себе увагу досить низькі значення співвідношення міцності РПБ при стиску до міцності при згині – $4,0 \dots 5,0$. Як відомо, даний показник характеризує стійкість бетону до утворення тріщин і його деформативність. Для звичайних бетонів співвідношення R_{ct}/R_{tg} зазвичай знаходиться у межах $7 \dots 8$, для дрібнозернистих – $5 \dots 6$. Підвищена тріщиностійкість і деформативність РПБ є визначальними властивостями, котрі дозволяють рекомендувати ці бетони для захисних та фортифікаційних споруд.

Бетон, що містив лише інертні тонкомелені добавки (мелений пісок та аспіраційний гранітний пил) характеризувався (табл. 5.10) 28-добовою міцністю при стиску 117 МПа . Така міцність була досягнута при використанні меленого піску у кількості 120 кг/м^3 . Збільшення кількості меленого піску до 360 кг/м^3 підвищує водопотребу до (В/Ц) і відповідно знижує міцність до $111,5 \text{ МПа}$.

Добавка аспіраційного гранітного пилу у більшій мірі знижує рухомість бетонної суміші ніж мелений пісок, ймовірно через присутність у його складі деякої кількості глини. Міцність при стиску у даному випадку знижується до $104 \dots 107 \text{ МПа}$.

На відміну від інертних добавок, збільшення вмісту яких викликало погіршення текучості та зниження міцності, у випадку застосування золи і шлаку максимальна міцність досягалась при

збільшенні вмісту добавок до 360 кг/м³, причому у більш пізньому віці. Зола-виносу, внаслідок кулястої форми зерен проявляє деяку пластифікуючу дію, що дозволяє зберегти низькі значення В/Ц та щільну структуру цементного каменю навіть при високих витратах.

Максимальне підвищення міцності було досягнуто за рахунок використання високоактивних добавок мікрокремнезему та метаксаоліну. У найбільшій мірі проявив себе мікрокремнезем, дещо меншу ефективність показала добавка метаксаоліну (133,4 МПа). Максимальна ефективність добавки метаксаоліну спостерігається при витраті близько 10% від маси цементу. Кінетика набору міцності РПБ показана на рис. 5.17. Найбільш ефективними складами з позиції виходу міцності з одного кілограма цементу C_f виявились композиції, що містять підвищену кількість мікрокремнезему, золи-виносу, меленого шлаку (табл.5.9).

Склад РПБ із заданими матеріалами доцільно знаходити з допомогою відповідних експериментально-статистичних моделей. Комплекс таких моделей, що отримані у НУВГП, дозволив побудувати відповідні залежності водопотреби та міцності реакційно-порошкових бетонів, виготовлених із застосуванням золи виносу ТЕС та доменного гранульованого шлаку (рис. 5.17...5.19). Отримані 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. 5.18 або 5.19, залежно від виду використаної мінеральної добавки, почергово визначаємо витрату суперпластифікатора (СП) Дунатон SP-3, витрату цементу (Ц) та вміст мінеральної добавки (Д), які будуть забезпечувати задану міцність РПБ на стиск у віці 28 діб.

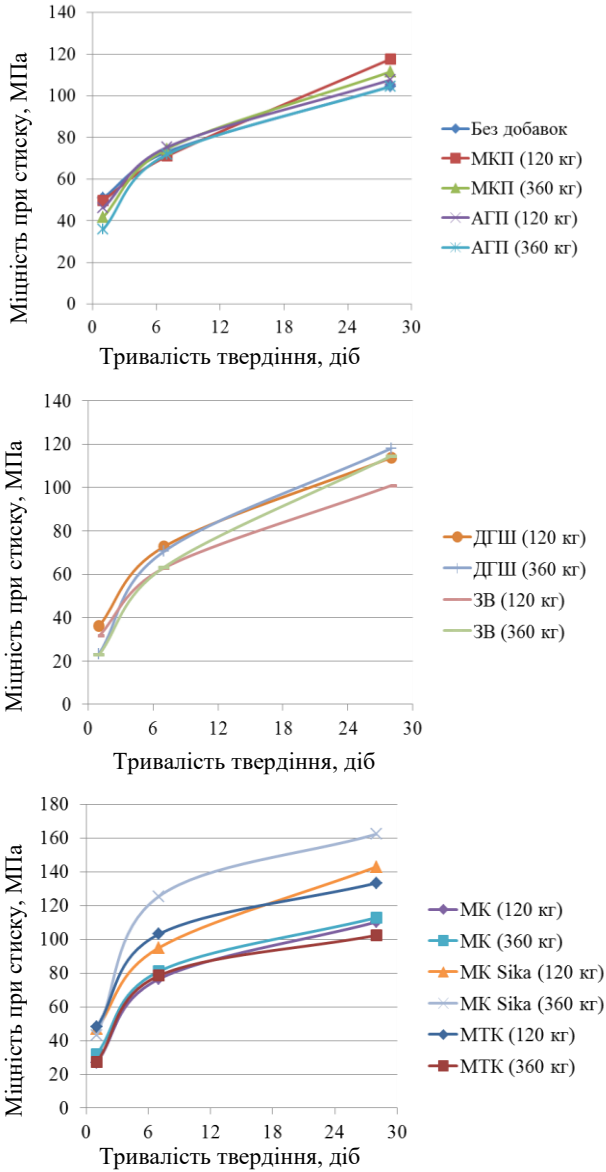


Рис. 5.17. Кінетика наростання міцності РПБ з різними тонкомеленими добавками

Таблиця 5.9

Вплив різних видів мінеральних добавок на критерії ефективності міцності

№	Цемент, кг/м ³	Пісок фракції 0,16...1,25 мм, кг/м ³	Мінеральна добавка, кг/м ³	Витрата води л/м ³	В/Ц	Розплив см	Критерії ефективності міцності бетону у віці діб					
							R_{ct}^1 / R_{gr}^1	R_{ct}^7 / R_{gr}^7	$R_{ct}^{28} / R_{gr}^{28}$	Ц/кг/МПа	Ц/кг/МПа	Ц/кг/МПа
Мікрокремнезем (МК Sika) ($S_n=23158 \text{ см}^2/\text{г}$)												
1	1080	1200	120	240	0,22	30	2,7	3,7	4,8	40,0	11,4	7,6
2	840	1200	360	240	0,29	12	2,6	4,5	5,0	25,2	6,7	5,2
Мелений кварцовий пісок (МКП) ($S_n=3786 \text{ см}^2/\text{г}$)												
3	1080	1200	120	240	0,22	30	6,6	3,2	4,4	19,3	13,5	8,2
4	840	1200	360	240	0,29	30	4,8	4,0	5,0	17,9	10,0	6,7
Аспіраційний гранітний пил (АГП) ($S_n=2367 \text{ см}^2/\text{г}$)												
5	1080	1200	120	252	0,23	10	5,2	3,6	4,3	20,8	12,8	8,9
6	840	1200	360	240	0,29	25	4,4	3,4	4,1	20,9	10,4	7,2
Доменний гранульований шлак (ДГШ) ($S_n=2725 \text{ см}^2/\text{г}$)												
7	1080	1200	120	240	0,22	15	5,6	4,0	4,6	20,8	11,7	8,4
8	840	1200	360	240	0,29	30	4,3	5,1	6,3	22,5	9,3	6,3
Зола виносу ТЕС (ЗВ) ($S_n=2527 \text{ см}^2/\text{г}$)												
9	1080	1200	120	240	0,22	30	4,9	3,7	4,4	23,2	13,7	9,5
10	840	1200	360	240	0,29	30	4,8	4,5	6,3	22,8	10,9	6,5
Тонкомелений кремнезем (МК) ($S_n=21094 \text{ см}^2/\text{г}$)												
11	1080	1200	120	240	0,22	30	3,5	6,1	5,6	35,8	12,6	8,7
12	840	1200	360	240	0,29	15	4,5	6,5	5,2	23,5	9,2	6,6
Метакаолін (МТК) ($S_n=10125 \text{ см}^2/\text{г}$)												
13	1080	1200	120	240	0,22	30	4,9	4,5	5,0	22,5	10,5	8,1
14	840	1200	360	270	0,33	10	3,5	4,6	5,1	30,9	10,7	8,2

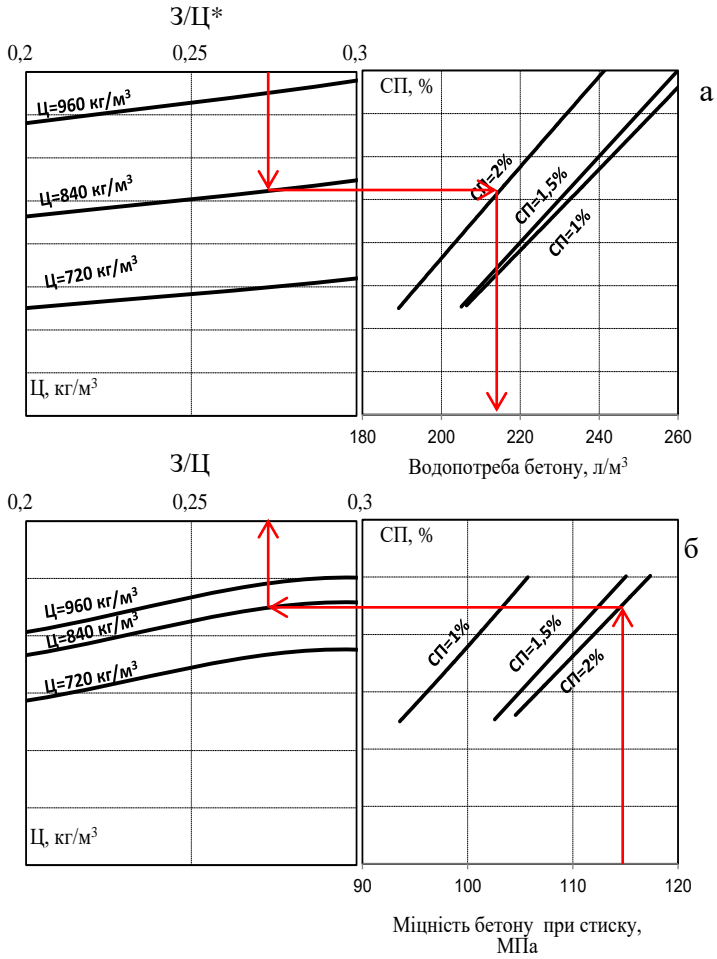


Рис. 5.18. Номограми водопотреби (а) та міцності(б) при стиску РГБ виготовленого із використанням золи виносу ТЕС

* Z/C^* відношення за масою золи-виносу до портландцементу

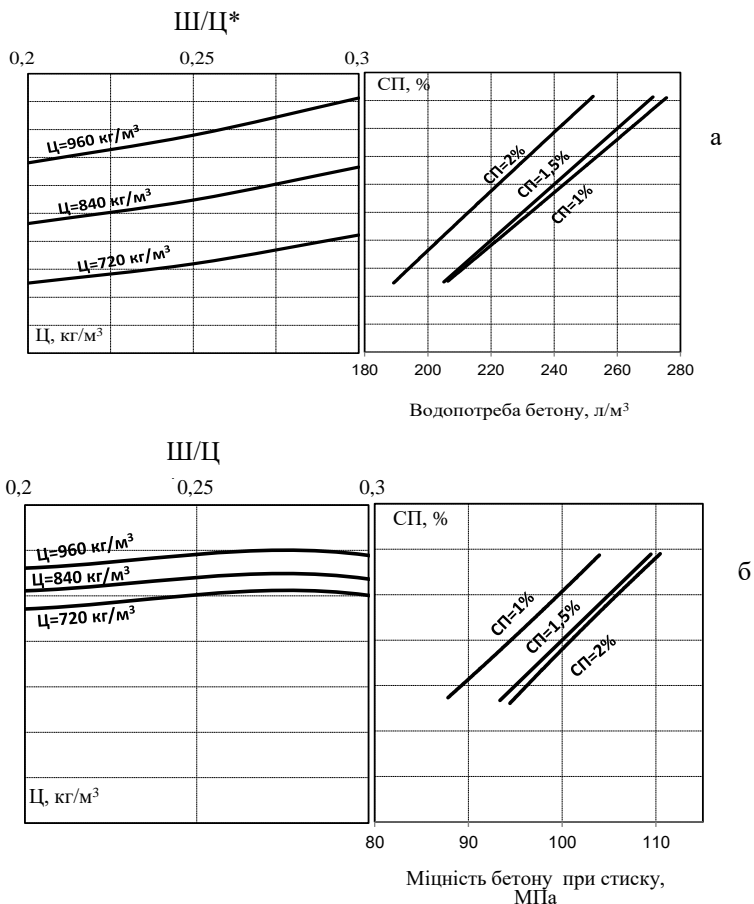


Рис. 5.19. Номограми водопотреби (а) та міцності (б) при стиску РПБ виготовленого із використанням доменного гранульованого шлаку

*Ш/Ц відношення за масою доменного гранульованого шлаку до портландцементу

2. Використовуючи номограму водопотреби (рис. 5.18, 5.19), 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.

3. Витрату заповнювачів можна розрахувати, знаючи об'єм цементного тіста ($V_{ц.м}$) в бетонній суміші.

Об'єм цементного тіста, л/м³:

$$V_{ц.м} = \frac{Ц}{\rho_{ц}} + \frac{Д}{\rho_{н}} + B. \quad (5.7)$$

Об'єм піску, л/м³:

$$V_n = 1000 - V_{ц.м}. \quad (5.8)$$

Маса піску $П$, кг/м³:

$$П = \rho_n V_n. \quad (5.9)$$

У наведених вище формулах $\rho_{ц}$, $\rho_{н}$, ρ_n – дійсна густина відповідно цементу ($\rho_{ц} \approx 3,1$ кг/л), мінеральної добавки (наповнювача) та піску.

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 Суттарда. В якості пластифікуючої добавки використовується суперпластифікатор Dynamon SP-3. Дійсна густина цементу $\rho_{ц}=3,1$ г/см³, золи виносу ТЕС $\rho_{н}=2,8$ г/см³, піску $\rho_n=2,65$ г/см³.

1. Використовуючи номограму міцності РПБ при стиску наведену на рис. 5.186, 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 Dynamon SP-3 – 2% від маси в'язучого.

2. Використовуючи номограму водопотреби, наведену на рис. 5.19а, встановлюємо, що при розрахунковому компонентному складі бетону мінімально можлива кількість води, при якій забезпечується задана рухомість бетонної 25...30 см по віскозиметру Суттарда буде складати – 215 л/м³.

3. Витрату заповнювачів розраховуємо, знаючи об'єм цементного тіста ($V_{ц.м}$) в бетонній суміші.

Об'єм цементного тіста, л/м³:

$$V_{ц.м} = \frac{Ц}{\rho_ц} + \frac{Н}{\rho_н} + В = \frac{840}{3,1} + \frac{231}{2,8} + 215 = 568,5 \text{ л/м}^3$$

Об'єм піску, л/м³:

$$V_н = 1000 - V_{ц.м} = 1000 - 568,5 = 431,5.$$

Маса піску $П$, кг/м³:

$$П = \rho_н V_н = 2,65 \cdot 431,5 = 1143 \text{ кг/м}^3$$

Отриманий за розрахунками бетон має наступний склад: цемент – 840 кг/м³, зола виносу – 231 кг/м³, вода – 215 л/м³, пісок фракції 0,16...1,25 – 1143 кг/м³. Витрата суперпластифікатора Дунапон SP-3 складає 2% від маси в'язучого.

На зростання міцності РПБ позитивно впливає теплова обробка. Була виконана серія досліджень з метою визначення впливу тепловологісної обробки (ТВО) 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 Дунапон SP-3 – 2% від маси в'язучого. Витрати води визначалися із умови забезпеченості заданого розпливу 25...30 см за віскозиметром Сутгарда. В якості мінеральних добавок на даному етапі досліджень було використано мелений кварцовий пісок (МКП), доменний гранульований шлак (ДГШ) та золу виносу ТЕС (ЗВ). Додатково у складі комплексних добавок вводили метакаолін 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 при температурі 50° або 80°С, охолодження 2 год. Після ТВО визначали міцність зразків при згині ($R_{з}^{ТВО}$) та при стиску ($R_{ст}^{ТВО}$) через 2 год, а також у віці 7 та 28 діб ($R_{ст}^7$, $R_{ст}^{28}$). Результати визначення міцності наведені у табл. 5.10.

Таблиця 5.10

Вплив пропарювання на міцнісні характеристики РПБ

№	Вид мінеральної добавки, кг/м ³	В/Ц	Роз- плив, см	Міцність бетону у віці діб, МПа						
				R _{зг} ^{тв0}	R _{ст} ^{тв0}	R _{зг} ⁷	R _{ст} ⁷	R _{зг} ²⁸	R _{ст} ²⁸	
Температура ізотермічної витримки 50°C										
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	
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°C										
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	

Пропарювання РПБ при температурі 50° С спричиняє підвищення міцності при стиску на 1 добу в середньому у 2,5...3 рази, 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 рази на 28 добу – на 4...5%. Як відомо, тепловологісна 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. При температурах 50...80° С тепла обробка сприяє прискоренню процесів взаємодії гідрооксиду кальцію з золою та шлаком, що мають переважно скловидну структуру. Позитивний вплив пропарювання відображається також і на міцності при згині (табл. 5.10).

Максимальні значення міцності РПБ при випробуванні зразків отримані (рис. 5.20) 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.

На основі розроблених складів РПБ можливо при додаванні коректуючих компонентів отримання сухих будівельних сумішей різного складу та функціонального призначення. Зокрема:

- сумішей для захисного («бронювального») шару конструкцій,
- сумішей для ремонту та поновлення поверхонь та споруд;
- мурувальних сумішей для улаштування теплозберігаючих огороджувальних конструкцій;
- сумішей для улаштування стяжок та покриттів підлог;
- сумішей для штукатурення теплоізоляційними розчинами;
- гідроізоляційних сумішей для улаштування різних систем гідроізоляції;
- сумішей для зведення споруд 3D-принтером та ін.

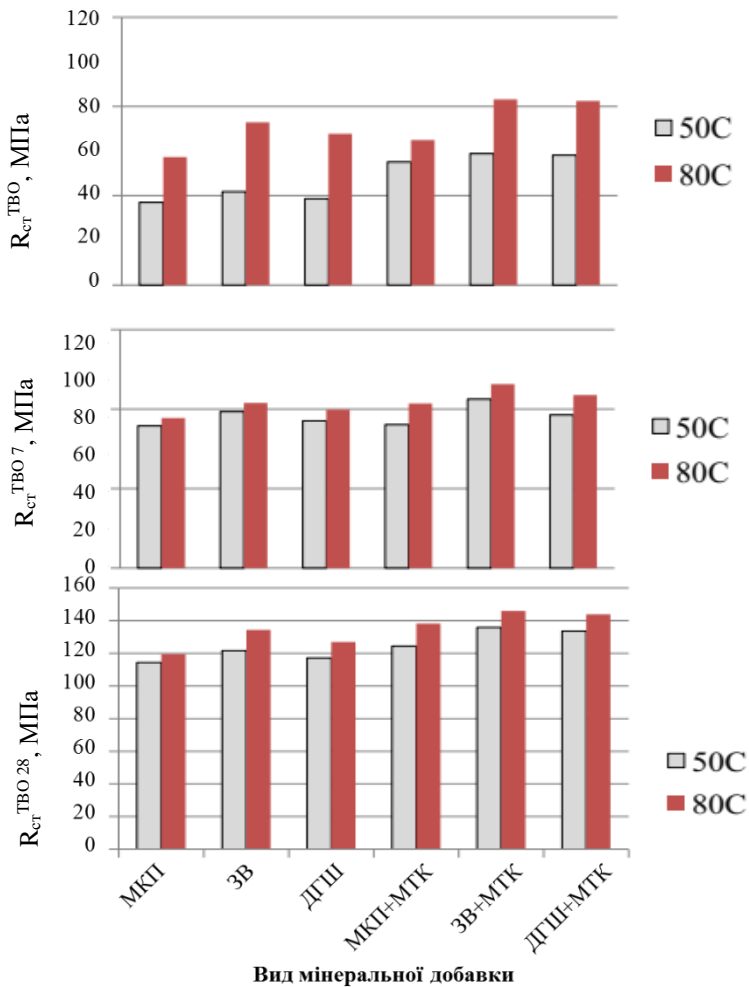


Рис. 5.20. Вплив температури витримування у воді та виду мінеральних добавок на міцність РПБ при стиску через 2 год ($R_{ст}^{ТВО}$), 7 діб ($R_{ст}^{ТВО 7}$) та 28 діб ($R_{ст}^{ТВО 28}$)

Одним з компонентів, що широко застосовують в сухих будівельних сумішах різного призначення є редисперговані полімерні порошки РПП. При замішуванні сухої суміші у воді редисперговані полімерні порошки перетворюються в клейову полімерну дисперсію, яка при затвердінні розчину створює "гумові містки" в його порах і на границі з основою. Вони мають міцність при розриві не менше 5 МПа еластично армують цементний камінь, а також здатні не тільки суттєво збільшити адгезію розчинів до основи, але і значно згладити такі недоліки цементного каменю, як низьку граничну розтяжність, схильність до утворення тріщин, малий опір динамічним навантаженням.

Склади досліджуваних сухих сумішей на основі РПБ з використанням РПП приведені в табл. 5.11.

Таблиця 5.11

Склади досліджуваних сумішей на основі РПБ

№	Тип полімеру	Склад сухої суміші, % мас			Вода замішування, %
		РПП	РПБ	Пісок	
1	–	0	50	50	12
2	Neolith P	2,5	50	47,5	12
3	4400	5,0	50	45	12
4	Dairen DA	2,5	50	47,5	12
5	1400	5,0	50	45	12
6	ПВА	2,5	50	47,5	12

Склад РПБ був наступний: ПЦ-I – 35%, зола виносу – 15%, пісок фр. 0,16...0,63 – 50%, суперпластифікатор Melflux 2651F – 0,5% маси цементу.

Вплив різних видів РПП на рухомість і міцність розчинових сумішей наведені на рис. 5.21 і 5.22.

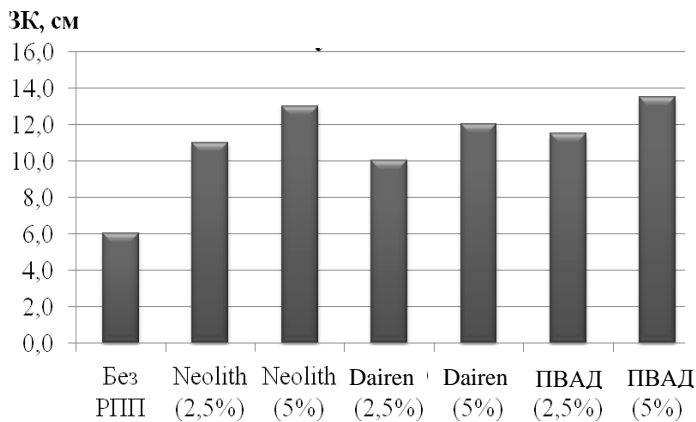


Рис. 5.21. Рухомість розчинів за зануренням стандартного конуса (ЗК) при використанні РПП

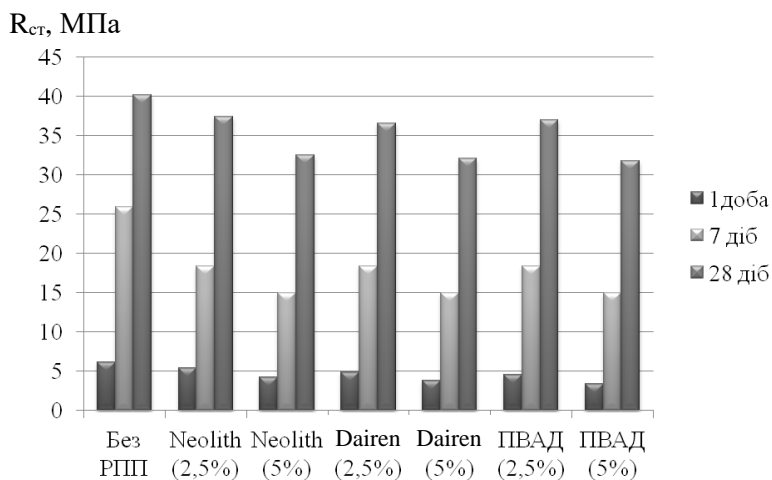


Рис. 5.22. Міцність розчинів на стиск ($R_{ст}$) при використанні РПП

5.3. Самоущільнювальні бетони

В кінці 80-х років минулого століття вченими Токійського університету був розроблений склад бетону, який був настільки рухомим, що не вимагав вібраційного ущільнення – *самоущільнюваний бетон* (SCC – *self-compacting concrete*). На початку 90-х років минулого століття такі бетони виробляли під такими торговими марками, як *NVC non – vibrated concrete, super quality concrete SQC*.

Створення самоущільнюваного бетону (СУБ), перш за все, пов'язано з впровадженням в практику нового покоління суперпластифікаторів на основі поліакрилатів і полікарбоксилатів.

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. Визначальними особливостями таких сумішей є їх висока легкоукладальність, що 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. 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 СУБ до подолання перешкод (*passing ability*) – долати перешкоди у вигляді вузьких перерізів опалубки і формувальної оснастки, проміжки між стержнями арматури без розшарування або блокування крупного заповнювача;
- 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.

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. 5.12, 5.13).

Таблиця 5.12

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	Вертикальні елементи, густоармовані конструкції складних форм, торкретування.

Для отримання максимального розпливу конуса бажано використовувати щебінь фракції 3...8 см.

При визначенні класу бетонної суміші за розпливом конуса (рис. 5.23) знаходять показник SF, який визначається за формулою:

$$SF = \frac{d_1}{d_2}, \quad (5.10)$$

де d_1 – найбільший діаметр розпливу, мм;

d_2 – розплив під кутом 90° до d_1 , мм.

Значення d_1 и d_2 округлюють до 10 мм.

Таблиця 5.13

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	Час розтікання бетонної суміші до діаметра 500 мм, с t_{500} (EN 12350-8)	до 2,0 від 2,0	Класифікація не дійсна для бетону з $D_{\max} > 40$ мм
VF 1 VF 2	Тривалість витікання бетонної суміші з воронки, с t_v , (EN 12350-9)	до 9,0 від 9,0 до 25,0	Класифікація не дійсна для бетону з $D_{\max} > 22,4$ мм
За схильністю до закупорювання PL 1 PL 2	Текучість бетонної суміші в L-подібному коробі (EN 12350-10)	від 0,80 від 0,80	з 2-ма арматурними стержнями; з 3-ма арматурними стержнями

продовження табл. 5.13

Класи	Визначальна властивість	Нормоване значення	Примітка
PS ₁ PS ₂	Прохідність PS блокуючого кільця, мм (EN 12350-12)	до 10 до 10	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

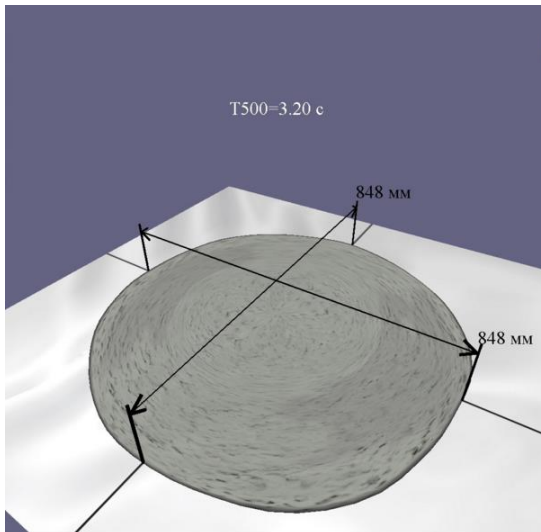


Рис. 5.23. Визначення розливу самоущільнювальної бетонної суміші за допомогою конуса Абрамса

Текучість бетонної суміші PL, яка визначається за допомогою L-подібного короба (рис. 5.24), розраховують з точністю до 0,01 за формулою:

$$PL = \frac{H_2}{H_1}, \quad (5.11)$$

де H_1 – середнє значення висоти бетонної суміші у вертикальній частині короба, мм;

H_2 – в кінці горизонтальної частини короба, мм.

Текучість бетонної суміші визначають також за допомогою V-подібної воронки (рис. 5.25).

Стійкість до розшарування SR розраховують у % з округленням до 1% за формулою:

$$SR = \frac{m_{ps} - m_p}{m_s} \cdot 100, \quad (5.12)$$

де m_{ps} – маса збірника з ситом, включаючи масу бетонної суміші, що пройшла крізь сито, г;

m_p – маса збірника з ситом, г;

m_s – первинна маса бетону, яка подавалася на сито, г.

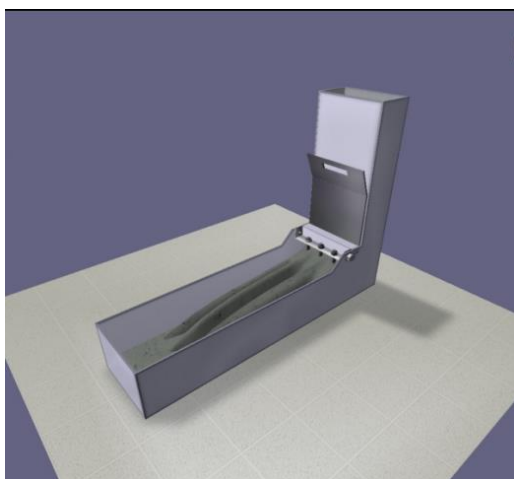


Рис. 5.24. L-подібний короб для визначення текучості самоущільнювальної бетонної суміші

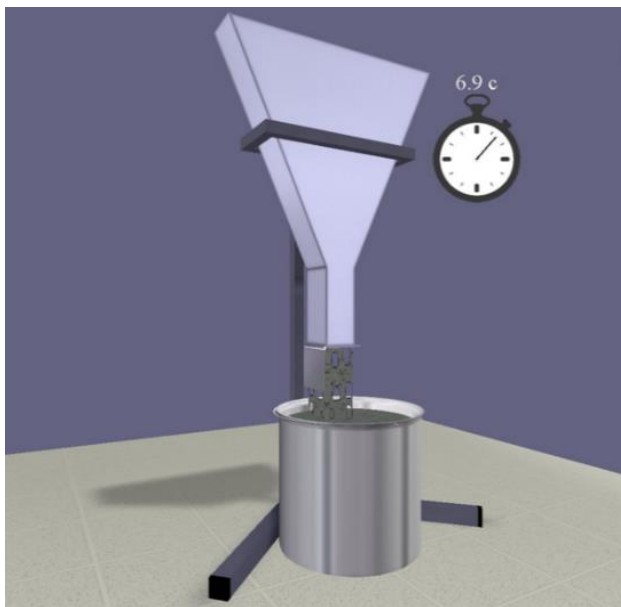


Рис. 5.25. V- подібна воронка для визначення текучості самоущільнювальної бетонної суміші

Схильність до закупорювання (прохідність PS блокувального кільця, рис. 5.26) розраховують за формулою:

$$PS = \frac{\Delta h_{x1} + \Delta h_{x2} + \Delta h_{y1} + \Delta h_{y2}}{4} - \Delta h_0, \quad (5.13)$$

де PS – прохідність, мм;

$\Delta h_x, \Delta h_y$ – різниця висот між верхнім краєм блокуючого кільця і певними точками бетону.

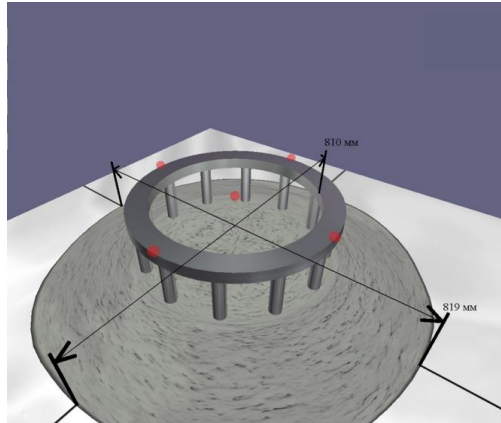


Рис. 5.26. Випробування самоущільнювальної бетонної суміші за допомогою j-подібного кільця

В табл. 5.14 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 5.14

Усереднені склади самоущільнюваних бетонів

Компоненти бетонної суміші	Усереднена витрата на 1 м ³ бетонної суміші в різних країнах		
	Японія	США	Індія
Вода, л	175	180	163
Портландцемент, кг	530	357	330
Мінеральна добавка, кг	70 (низько-кальцієва зола)	119 (домений граншлак)	150 (високо-кальцієва зола)
Дрібний заповнювач, кг	751	936	309
Крупний заповнювач, кг	789	684	455
Добавка супер-пластифікатора, л	9	2,5	0,92

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 складів поліфункціональних модифікаторів, основу яких складають різні відходи промисловості, що забезпечують отримання бетонних сумішей і бетонів з нормованими показниками якості і задовільними економічними показниками.

Добавки полікарбоксилатних і поліакрилатних суперпластифікаторів при оптимальному дозуванні дозволяють досягти не тільки необхідну текучість бетонних сумішей, але й забезпечують цей ефект протягом досить значного часу, необхідного для транспортування та укладання бетонних сумішей, що самоущільнюються. Тривалість їхньої пластифікуючої дії порівняно з сульфованими нафталінформальдегідними або меламінформальдегідними сполуками в кілька разів довша.

Як і в інших бетонах нового покоління в бетонні суміші, що самоущільнюються, вводять тонкодисперсні мінеральні добавки – мікрокремнезем, золу-винесення, мелений доменний гранульований шлак та ін. Активні добавки не тільки запобігають сегрегації бетонних сумішей, але й сприяють більш повному прояву потенціалу суперпластифікаторів.

Полікарбоксилатні суперпластифікатори, як правило, погано сумісні з високоалюмінатними цементами, знижується їхня ефективність також у присутності підвищеного вмісту лугів, низької температури навколишнього середовища. Найкращі результати досягаються, коли мінеральні добавки поєднуються з суперпластифікаторами заздалегідь.

При підборі складу СУБ за методикою його винахідника Х. Окамури спочатку вибираються пластифікуюча добавка,

активна мінеральна добавка і встановлюється В/Ц, що забезпечує отримання "цементного молока" з необхідною текучістю. На другому етапі підбираються витрати заповнювачів, їх співвідношення, коригуються витрати суперпластифікатора та води для отримання заданої текучості бетонної суміші. При цьому для виключення розшаровування необхідне досить високе розсунення крупного заповнювача цементно-піщаним розчином.

Важливе значення має мінімізація у заповнювачах глинистих або мулистих частинок, які адсорбуються полікарбоксилатами та блокують їх вплив на цемент.

У табл. 5.15 наведено приклади складів СУБ, підібраних за зазначеною методикою, а в табл. 5.16 – їх показники міцності. У бетонах використаний суперпластифікатор на основі ефіру полікарбоксилату. Показники розпливу бетонної суміші визначали за допомогою конуса з висотою – 60 мм, нижньою основою – 75 мм, верхньою основою – 100 мм.

Таблиця 5.15

Склади самоущільнюваних бетонів

№	Клас бетону	Витрати матеріалів, кг/м ³						
		цемент	пісок*	щебень фракції 5...20 мм	зола-виносу	доменний шлак	суперпластифікатор	вода
1	C25/30	300	1000	750	30	150	3,5	211
2	C35/45	430	1000	750	70	100	3,5	230

* У якості піску використані відсівы подрібнення щебеню

Таблиця 5.16

Властивості самоущільнюваних бетонів

(склади наведені у табл. 5.15)

№	Розплив конуса, мм	Міцність на стиск, МПа		
		3 доби	7 діб	28 діб
1	60	23	29	38
2	60	29	33	49

При проектуванні складів бетонів, що самоущільнюються, рекомендовано передбачати застосування цементів ЦЕМ I або ЦЕМ II з нормальною густиною не більше 26% і вмістом С₃А не

більше 8%, піску з модулем крупності від 1,1 до 3,0, крупного заповнювача фракції не більше 20 мм.

В якості добавок, крім суперпластифікаторів з високою водоредукуючою здатністю, можливе використання стабілізуючих (водоутримуючих) добавок. Разом з активними мінеральними добавками (мікрокремнезем, зола-виносу, метакаолін, тонкомелені доменні гранульовані шлаки, природні пуццолани) можуть використовуватися інертні мінеральні порошки, наприклад, кам'яне борошно.

Для підвищення стійкості до сегрегації бетонних сумішей доцільно застосування полімерної або сталеві фібри довжиною не більше 20 мм.

Витрата цементу у складі самоущільнювального бетону змінюється в діапазоні від 300 до 500 кг/м³ для важкого бетону з крупним заповнювачем до 20 мм і від 400 до 650 кг/м³ для дрібнозернистого бетону. Загальна кількість тонкодисперсних компонентів, що включають цемент та мінеральні добавки, повинна перебувати в діапазоні від 550 до 600 кг/м³. Загальний об'єм тіста з тонкодисперсних компонентів бетонної суміші становить від 0,35 до 0,40 м³/м³.

Абсолютний об'єм заповнювачів у складі бетонної суміші розраховується з урахуванням об'єму втягнутого повітря:

$$V_z = 985 - B/\rho_v - C/\rho_c - M/\rho_m, \quad (5.14)$$

де C , B , M – витрати цементу, води та мінеральних добавок;

ρ_v , ρ_c , ρ_m – густина води, цементу та зерен мінеральних добавок.

Частка піску в об'ємі розчинової частини бетонної суміші СУБ рекомендується в діапазоні 40...50%.

У крупному заповнювачі рекомендується співвідношення фракцій 5 (3) – 10 мм та 10...20 мм на рівні 60:40 мас.%.

Остаточні склади бетону підбираються після експериментальної перевірки та коригування.

Г.В. Несвітаєв, обробивши результати багатьох дослідників, запропонував розрахункові залежності визначення складів самоущільнювального бетону.

Для розрахунку В/Ц пропонується усереднена залежність:

$$R_{\sigma} = \frac{0,36R_{\sigma}}{(B/Ц)^{1,3885}}. \quad (5.15)$$

Попереднє визначення водовмісту рекомендується за формулою:

$$B_0 = (W_{\sigma}Ц + W_n H + W_{II} II + W_{III} III) \cdot k_{SF}, \quad (5.16)$$

де W_{σ} , W_n , W_{II} , W_{III} – відповідно водопотреба цементу (0,24...0,28), піску (0,04...0,08), мінеральної добавки (0,15...0,3), щебеню (0,02...0,04);

k_{SF} – коефіцієнт, що враховує вплив суперпластифікатора на водопотребу бетонної суміші (0,7...0,85).

Поліакрилатні та полікарбосилатні суперпластифікатори, будучи найбільш ефективними з позицій пластифікуючого та водоредукуючого ефектів, мають, як правило, порівняно високу вартість. Для зниження вартості та забезпечення поліфункціонального ефекту можливе застосування комплексних добавок, що складаються з двох або більше компонентів, які корегують, доповнюють, а в деяких випадках, підсилюють дію кожного з них. Дослідами, проведеними на бетонах із застосуванням середньоалюмінатного портландцементу Здолбунівського заводу ЦЕМ ІІ-М500, тонкомеленого гранульованого шлаку, в кількості 20% від маси цементу, середньозернистого кварцового піску і гранітного щебеню фракції 5...20 мм показано, що водоредукуючий ефект, близький до ефекту суперпластифікатора Melflux (25...30%), можна отримати, застосовуючи його композицію з добавками ЛСТМ і С-3 в рівних співвідношеннях. Комплексна добавка з врахуванням водоредукуючого ефекту дає приріст міцності в однодобовому (ΔR_{σ}^1) і 28-добовому (ΔR_{σ}^{28}) віці близький до ефекту добавки Melflux (табл. 5.17).

Таблиця 5.17

Водоредукуючий ефект добавок (ВРЕ)
та приріст міцності СУБ (ΔR_{σ})

Добавки	Співвідношення за масою	ВРЕ, %	ΔR_{σ}^I	ΔR_{σ}^{28}
С-3	–	15,22	52,49	24,55
Melflux	–	31,30	51,72	43,18
ЛСТМ+С-3	1:1	19,57	30,78	15,60
ЛСТМ+ Melflux	1:1	32,61	50,44	28,57
С-3+ Melflux	1:1	28,26	53,87	46,08
ЛСТМ+С-3+ Melflux	1:1:1	30,43	47,50	40,86

Примітка. Загальний вміст добавки 0,5% маси цементу.

Цементно-водне відношення для досліджених самоущільнювальних бетонів із застосуванням меленого шлаку можна розраховувати, ґрунтуючись на формулі:

$$R_{\sigma} = AR_y \left[(Ц + Д) / B - \epsilon \right], \quad (5.17)$$

де $A = 0,6$, $\epsilon = 0,8$;

$Д$ – вміст дисперсної мінеральної добавки.

Витрата води при введенні суперводоредукуючої добавки якою є добавка Melflux 2651F, що використана в дослідженнях при середній дозі 2 кг на 1 м³ становила при розпливі конуса 600 мм – 230 л, 700 мм – 255 л.

Властивості самоущільнювальних бетонів за даними різних дослідників знаходяться в наступному діапазоні: міцність при стиску в 28-діб – 40...80 МПа, 90 діб – 55...100 МПа, міцність на розтяг при згині 4,6...6,8 МПа, модуль пружності 30...36 МПа, усадка – 0,6...0,8 мм/м.

Застосування самоущільнювальних бетонів ефективно при спорудженні густоармованих мостових конструкцій, фундаментів висотних будівель, складних інженерних споруд. Вони з успіхом можуть бути також використані у заводській технології залізобетонних конструкцій.

Визначальні параметри самоущільнювальних бетонів вибирають в залежності від особливостей конструкцій. Якщо поряд з високою рухомістю досягається низька в'язкість бетонних сумішей, самоущільнювальні бетони застосовуються для конструкцій і виробів, до яких пред'являються високі вимоги до якості поверхні. Стійкість до розшарування самоущільнювальних бетонів особливо важлива для вертикальних споруд, стін і тонкостінних профілів.

5.4. Високоміцні сталеві фібробетони

До *фібробетонів* відносять бетони дисперсно-армовані волокнистою добавкою – *фіброю*. Властивості фібробетону визначаються видом і якістю застосовуваних волокон і бетону, їх кількісним співвідношенням і багато в чому залежать від стану контактів на межі поділу фаз.

Найбільш широко застосовується для фібробетону сталеві фібри. На даний час запропонована велика кількість видів сталеві фібри, які відрізняються геометричними параметрами та властивостями металу, з якого вони виготовлені. Найпоширенішими в Україні є різні види фібри із низьковуглецевої сталі трьох основних типів: пряма, хвилеподібна та анкерна, із загнутими або сплющеними кінцями (рис. 5.27, табл. 5.18).

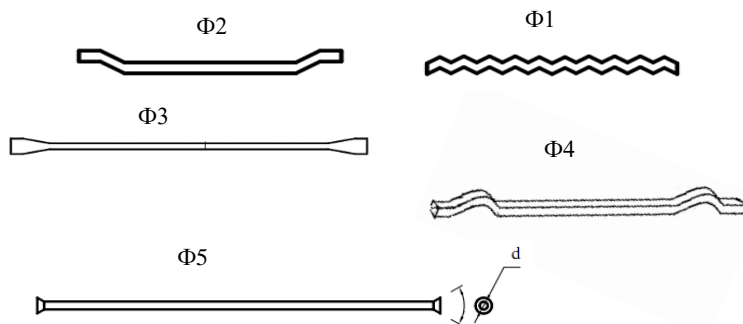


Рис. 5.27. Основні види фібри

Таблиця 5.18

Види сталеві фібри та її основні характеристики

Основні показники	Вид фібри				
	Хвилеподібна Ф1 60/1	Анкерна із загнутими кінцями Ф2 60/1	Анкерна із сплющеними кінцями Ф3 50/1	Анкерна із загнутими кінцями Ф4 33/0,85/0,75	Прямолінійна фібра з анкерами у вигляді конусів Ф5 54/1
Довжина (L), мм	60,0±6,0	60,0 ± 6,0	50 ± 5,0	33,0 ± 3,0	54,0 ± 4,0
Діаметр (d), мм	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,9*	1,0 ± 0,03
$\Lambda=L/d$	60	60	50	37	54
Тимчасовий опір розриву, МПа не менше	1335	1335	1335	1260	1100
Довжина загнутого/сплющеного кінця, мм	-	5,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,0 ± 0,1
Висота хвилі загнутого кінця, мм	4,5 ± 0,1	5,0 ± 0,1	-	5,0 ± 0,1	-
Середня густина сталі (ρ), г/см ³	7,86	7,86	7,86	7,86	7,86

* Еквівалентний діаметр.

Дослідження бетонів на різних видах сталевих фібри, виконані в НУВГП, показали що найвищі значення міцності як при стиску і, особливо, при згині досягаються при використанні фібри хвилястого профілю Ф1 (рис. 5.28, 5.29). Це, очевидно, можна пояснити збільшеною поверхнею зчеплення такої фібри з розчином у порівнянні із анкерною фіброю.

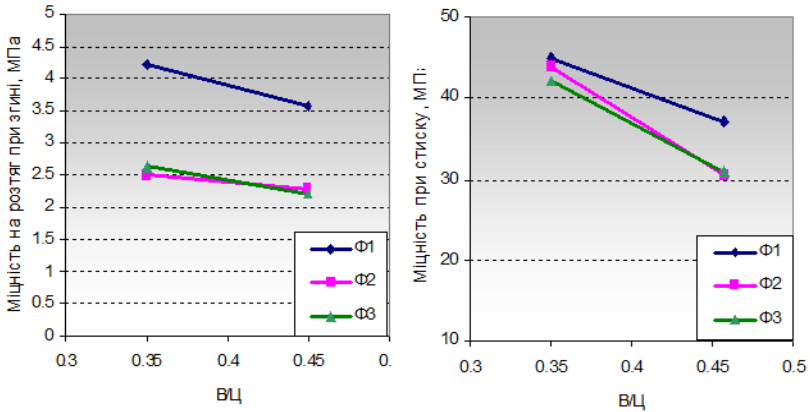


Рис. 5.28. Залежності міцності на розтяг при згині та стиску сталевіфібробетону у віці 1 доба від В/Ц

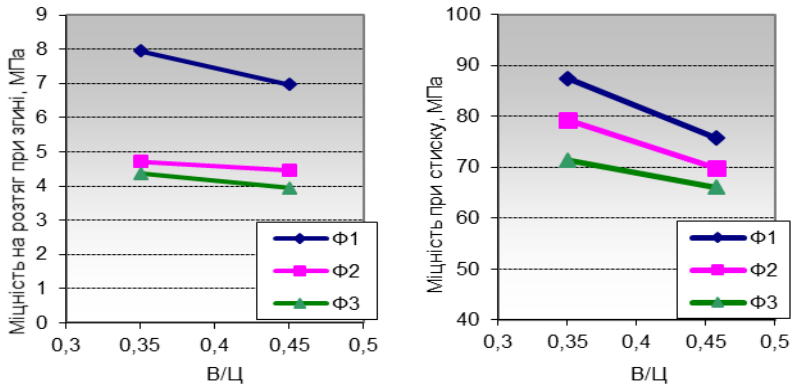


Рис. 5.27. Залежності міцності на розтяг при згині та стиску сталевіфібробетону у віці 28 діб від В/Ц

Основний ефект від дисперсного армування бетонів проявляється у збільшенні співвідношення міцності бетону при згині до міцності при стиску ($R_{зг}/R_{ст}$). Це можна прослідкувати з рис. 5.30, на якому відображені коефіцієнти відносної ефективності дисперсного армування різними видами фібри для дрібнозернистого бетону.

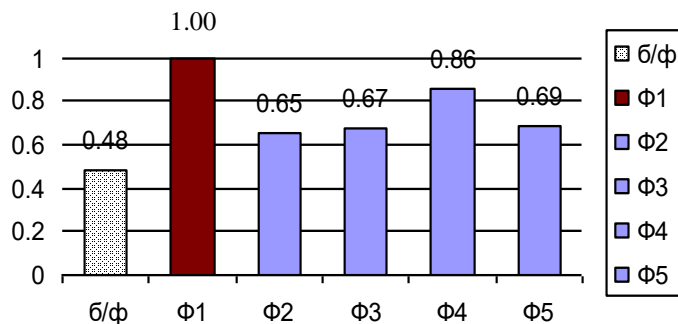


Рис. 5.30. Відносні значення коефіцієнта ефективності ($R_{зг}/R_{ст}$) дисперсного армування при використанні різних видів фібр для дрібнозернистого бетону

За одиницю прийняте співвідношення ($R_{зг}/R_{ст}$) для дрібнозернистого фібробетону з використанням фібри Ф1. Для всіх видів фібри коефіцієнт ефективності є більший ніж для бетону, не армованого фіброю (б.ф).

З підвищенням об'ємної концентрації дисперсного армування фізико- механічні характеристики фібробетону зростають до певного рівня, після досягнення якого характеристики починають знижуватись. Тому існує певне співвідношення об'ємів волокна й матриці, при яких фізико-механічні характеристики фібробетону будуть мати максимальне значення. Встановлено, що в інтервалі мінімального й максимального відсотка армування ($\mu_{min}-\mu_{max}$) має місце характерна точка, що відповідає моменту утворення фіброцементного каркаса (μ_k), до і після якої поведінка композита та його властивості суттєво відрізняються (рис. 5.31).

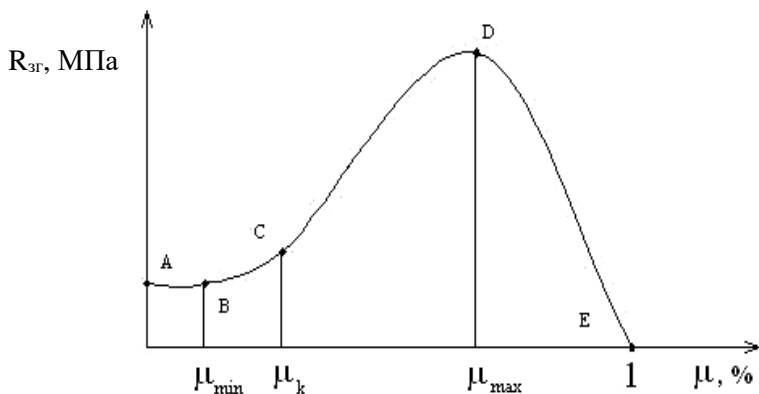
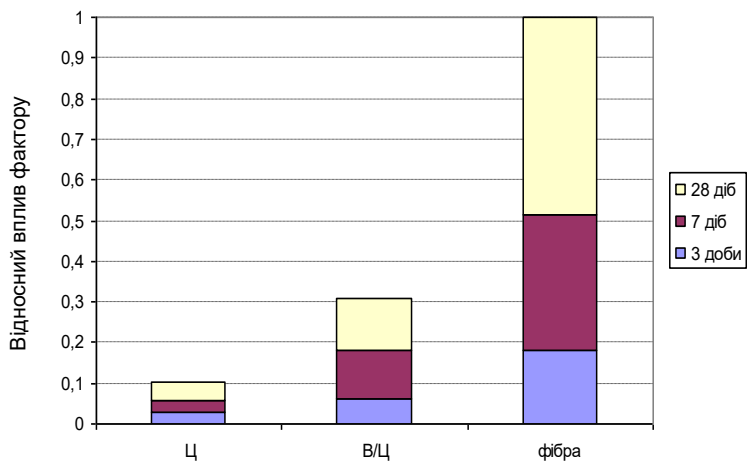


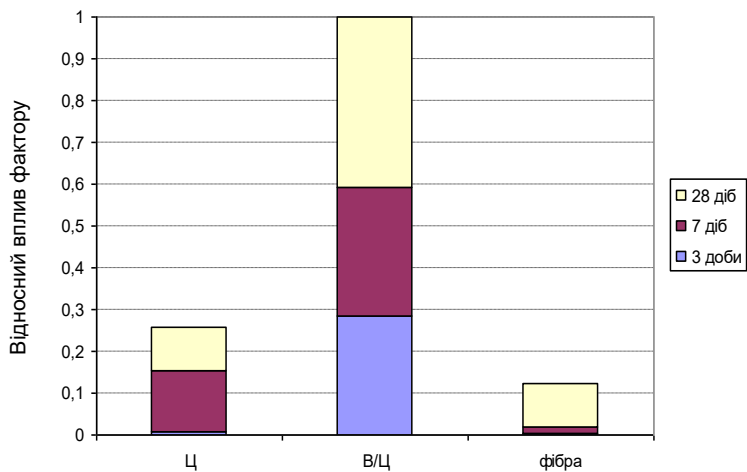
Рис. 5.31. Характер зміни міцності фібробетону залежно від об'ємної концентрації волокон

Відносний вплив факторів на величини міцності при стиску та розтягу при згині у віці 28 діб можна прослідкувати з рис. 5.32. При цьому за одиницю прийнята величина впливу (лінійний коефіцієнт рівнянь регресії) фактору витрат фібри (X_3).

Аналіз отриманих математичних моделей та побудованих, на їх основі, графічних залежностей свідчить про те, що як і у випадку із звичайним важким бетоном, найбільш суттєвий вплив на міцність бетону на розтяг при згині чинить вміст фібри, причому вплив даного фактору носить екстремальний характер. Збільшення вмісту фібри від 80 до 100 кг/м^3 призводить до збільшення міцності на розтяг при згині в середньому на 40% . Подальше збільшення вмісту дисперсної арматури призводить до зниження міцності, що обумовлено зменшенням товщини матричного шару настільки, що матеріал проявляє схильність до розшарування навіть при невеликих навантаженнях.



а



б

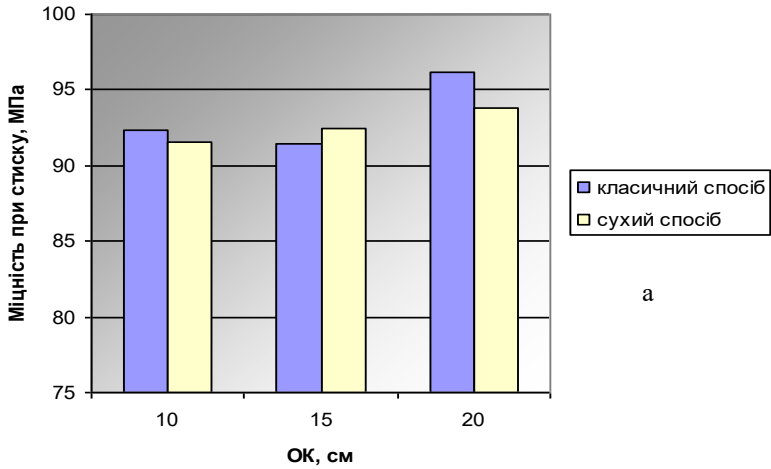
Рис. 5.32. Діаграма відносного впливу факторів на міцність на розтяг при згині (а) та міцність при стиску (б) сталевібробетону у віці 28 днів

Для міцності на стиск фібробетонів так як і звичайних бетонів вирішальним параметром є водоцементне відношення. Для досліджених в НУВГП дрібнозернистих сталеві фібробетонів зменшення від $V/C=0,4$ до $V/C=0,3$ призводило до збільшення міцності на 40% у віці 1 доби, на 30% у віці 7 діб та на 25% у віці 28 діб. Вплив даного фактору носить лінійний характер і він складає близько 80% впливу всіх інших факторів. Збільшення витрати цементу та сталеві фібри у варійованих межах при постійному водоцементному відношенні суттєво не впливає на міцність на стиск досліджуваних бетонів.

Особливу увагу потрібно приділяти стадії приготування фібробетону. Введення фібри в бетонну суміш можна здійснювати двома основними способами.

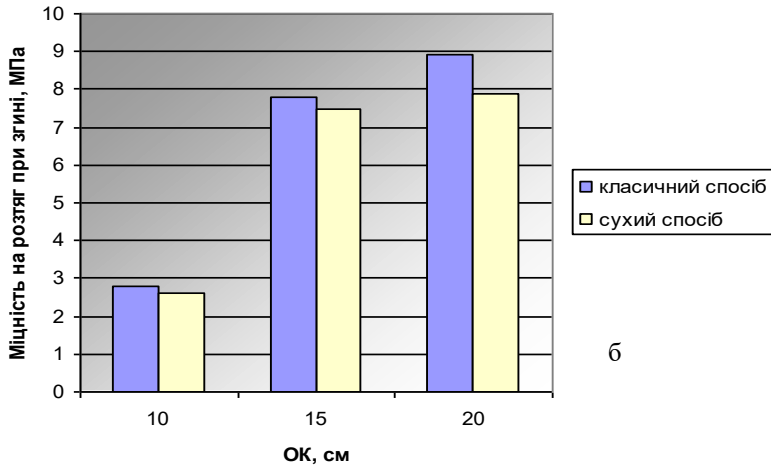
1. Спочатку готується бетонна суміш, потім у неї поступово вводиться фібра, що супроводжується перемішуванням протягом 3...5 хв до її рівномірного розподілення в суміші (класичний спосіб).
2. Приготування сухої суміші (заповнювачі, в'язуче, фібра), подача води й добавок у працюючий змішувач, змішування всіх компонентів протягом 3...5 хв і вивантаження ("сухий" спосіб).

Порівняння двох способів приготування фібробетонної суміші показує, що і класичний, і "сухий" способи приготування дають співставні результати з незначним переважанням класичного способу (переважно для високорухомих сумішей), що можна пояснити більшою загальною тривалістю перемішування компонентів суміші для нього у порівнянні із "сухим" способом (рис. 5.33). При збільшенні рухомості до 15 см комкування фібри ставало менш відчутним, а при 20 см – взагалі не спостерігалось.



а

Важкий фібробетон



б

Рис. 5.33. Зміна міцності при стиску (а) та міцності на розтяг при згині (б) важкого сталевібробетону у віці 28 діб в залежності від способу введення фібри та рухомості суміші

Створення орієнтованої структури фібри в сталевібробетоні, при якій фібра спрямована уздовж діючих у виробі розтягуючих навантажень є важливою технічною і науковою задачею. Така орієнтація дозволяє підвищити міцність фівробетону при розтягуванні в 2...4 рази. На даний момент існують різні способи створення орієнтованої структури фібри, більшість з яких, в залежності від використаних методів можна звести до наступних: стиснення фібри опалубкою, роликове пресування, роздільне, пошарове укладання фібри і бетонної суміші, механічна орієнтація фібри, що досягається пропусканням суміші через спеціальні сітки, набризг фібри в суміш з великою швидкістю, інтенсивне вібрування суміші, при якому фібра займає горизонтальне положення.

Дослідженнями встановлено позитивний вплив на фізико-механічні характеристики фівробетону орієнтування сталевіброї фібри перпендикулярно робочому навантаженню, яке досягається віброущільненням високорухомих бетонних сумішей та підсилються при дії магнітного поля (рис. 5.34).

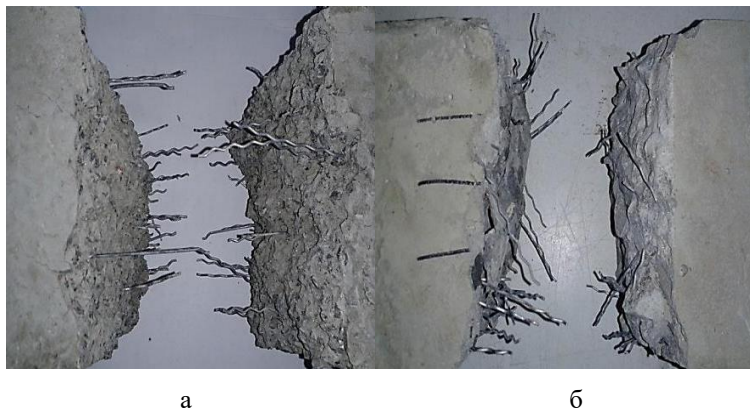


Рис. 5.34. Вигляд перерізу зруйнованого зразка із орієнтованою (а) та не орієнтованою (б) фіброю

Момент сили, що необхідний для орієнтування фібри в суміші розраховують за формулою:

$$M = \tau_0 \times d \times l^2 / 6, \quad (5.18)$$

де d – діаметр фібри;

l – довжина фібри;

τ_0 – граничне напруження зсуву суміші.

Ефект орієнтування сталеві фібри під впливом магнітного поля приводить до певного збільшення міцності фібробетону яка зростає з підвищенням рухомості суміші.

Ступінь позитивних змін властивостей бетону при його дисперсному армуванні головним чином визначається видом і властивостями використовуваних волокон, співвідношенням і ступенем взаємодії між ними. Тісний взаємозв'язок армуючих волокон з бетонною матрицею, крім її власної активності, забезпечується величиною поверхні розділу, яка, в свою чергу, залежить від ступеня насичення бетону волокнами, їх геометричних характеристик і поверхневої енергії.

Покращення структури і властивостей фібробетонів можна досягти в результаті композиційного дисперсного армування при оптимальному поєднанні двох і більше видів фібр різного складу, з різними розмірами, міцністю і пружно-пластичними характеристиками. Метою композиційного армування є створення такого матеріалу, який зберігаючи позитивні особливості, виключав би недоліки, що мають місце у варіанті моноармування.

В табл. 5.19 представлені результати визначення міцності реакційно-порошкового фібробетону (РПФБ) на основі сталеві та базальтової фібри при різних комбінаціях полідисперсного армування. Як слідує з отриманих даних, введення додатково до сталеві базальтової фібри позитивно впливає перш за все на міцність на розтяг при згині. Міцність $R_{p,zг}^7$ РПФБ контрольного складу при витраті сталеві фібри 120 кг/м^3 становила 21,6 МПа, а максимальне її значення для композиційного фібробетону з базальтовою фіброю становило 26,0 МПа (при витраті 4 кг/м^3 та довжині волокон 12 мм). Середнє збільшення міцності на розтяг при згині в залежності від довжини волокна та його вмісту склало від 7 до 20%.

Таблиця 5.19

Міцність фібробетонних зразків з різним вмістом та співвідношенням сталеві та базальтової фібри

Витрата сталеві фібри, кг/м ³	Витрата базальтової фібри, кг/м ³	Загальний вміст волокон за об'ємом, μ , %	Частка базальтової фібри в загальному об'ємі армування n	Міцність при стиску у віці 7 діб $R_{ст}^7$, МПа	Міцність на розтяг при згині у віці 7 діб $R_{р.зг}^7$, МПа
Базальтова фібра ($l = 12$ мм)					
120	0	1,54	0,00	96,8	21,6
	2	1,61	0,05	97,8	25,4
	4	1,69	0,09	100,7	26,0
	6	1,76	0,13	99,3	21,4
200	0	2,56	0,00	113,6	27,9
	2	2,64	0,03	113,1	31,1
	4	2,72	0,06	117,6	31,3
	6	2,79	0,08	111,2	24,2

При витраті сталеві фібри 200 кг/м³ міцність $R_{р.зг}^7$ фібробетону контрольного складу склала 27,9 МПа, а максимальне її значення для композиційного фібробетону становило 31,3 МПа (при витраті базальтової фібри 4 кг/м³ та довжині волокон 12 мм). Таким чином, максимальне зростання міцності склало 12%. Менше зростання міцності в цьому випадку очевидно можна пояснити досягненням значень загального об'ємного вмісту волокон, що відповідає максимально можливому.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бабачев Г.Н. Зола и шлаки в производстве строительных материалов. К.: Будівельник, 1997. 136 с.
2. Будівельні матеріали. Добавки до бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови. ДСТУ БВ. 2.7-171:2008.
3. Глуховский В.Д., Кривенко П.В., Пашков И.А. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях. К.: Вища школа, 1978. с. 19-35.
4. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л., Корнейчук Ю.А. Эффективные цементно-золяные бетоны. Ровно, 1998. 196 с.
5. Дворкин Л.И., Макаренко Р.Н., Кизима В.П. Цементно-золяные бетоны с добавками полифункциональных модификаторов (ПФМ) для покрытия полов промышленных и гражданских зданий. Ровно, Издательство УГУВХП, 2002. 124 с.
6. Дворкин Л.И., Соломатов В.И., Выровой В.Н., Чудновский С.М. Цементные бетоны с минеральными наполнителями. К.: Будівельник, 1991. 136 с.
7. Дворкін Л.Й. Ефективні золівмісні цементи, бетони та розчини. К.: Каравела, 2022. 420 с.
8. Дворкін Л.Й. Теоретичні основи будівельного матеріалознавства. К.: Каравела, 2023. 800 с.
9. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л. Основи бетонознавства. К.: "Основа", 2007. 613 с.
10. Дворкін Л.Й., Житковський В.В., Бордюженко О.М. Бетони нового покоління. Рівне: НУВГП, 2021. 316 с.
11. Дворкін Л.Й., Житковський В.В., Марчук В.В. Ефективні сухі будівельні суміші та розчини на їх основі. К.: Каравела, 347 с.
12. Дворкін Л.Й., Житковський В.В., Марчук В.В., Степасюк Ю.О., Скрипник М.М. Ефективні технології бетонів та розчинів із застосуванням техногенної сировини Рівне: НУВГП, 2017. 424 с.
13. Дворкін Л.Й., Пушкарева К.К., Дворкін О.Л., Кочевих М.О., Мохорт М.А., Безсмертний М.П. Використання техногенних продуктів у будівництві. – Рівне: НУВГП, 2009. 339 с.

14. ДСТУ Б.В. 2.7 – 126:2010 Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови.
15. Коваль С.В. Моделирование и оптимизация состава и свойств модифицированных бетонов. Одесса: «Астропринт», 2012. 424 с.
16. Кривенко П.В. Специальные шлакощелочные бетоны. К.: Будівельник, 1992. 192 с.
17. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Гоц В.И., Ковальчук Г.Ю. Цементы и бетоны на основе топливных зол и шлаков. К.: Изд-во ООО «ИПК Экспресс-Полиграф», 2012. 258 с.
18. Опекунов В.В. Конструкційно-теплоізоляційні будівельні матеріали на основі активованих сировинних компонентів. К.: Видавничий дім «Академперіодика» НАН України, 2005. 215 с.
19. Рунова Р.Ф., Носовский Ю.Л. Технологія модифікованих будівельних розчинів. К.: Вид-во КНУБА, 2007. 256 с.
20. Саницький М.А., Крапивницька Т.П., Гев'юк. Швидкотверднучі клінкер-ефективні цементи та бетони. Львів: Вид-во ТОВ «Простір-М», 2021. 206 с.
21. Саницький М.А., Позняк О.Р., Марущак У.Д. Енергозберігаючі технології в будівництві. Львів: «Львівська політехніка». 2012. 240 с.
22. Саницький М.А., Соболев Х.С., Марків Т.Е. Модифіковані композиційні цементи. Львів: «Львівська політехніка». 2010. 130 с.
23. Толмачев С.Н., Беличенко Е.А. Строительное материаловедение. Минеральные вяжущие и бетоны на их основе. Харьков. 2019. 247 с.
24. Троян В.В. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. К.:Аспект-Поліграф, 2010. 228 с.
25. Ушеров-Маршак А.В. Химические и минеральные добавки в бетон. Харьков: Колорит, 2005. 280 с.
26. Ушеров-Маршак А.В., Бабаевская Т.В. Современные бетоны. Запорожье, 2007. 226 с.
27. Шишкин А.А., Астахова Н.Н. Активированные вяжущие вещества и бетоны на их основе. Кривой Рог: Минерал АГ НУ, 2001. 104 с.

28. Dvorkin L., Zhitkovsky V., Bordiuzhenko O., Ribakov Y. High Performance Concrete Optimal Composition Design CRC. Press Taylor and Francis Group, London, New York, 2023. p.200.
29. Dvorkin L., Dvorkin O., Basics of concrete science. Amazon, (Kindle edition) 382 p., 2011/(e-book).
30. Dvorkin L., Dvorkin O., Ribakov Y. Construction materials Based on Industrial Waste Products. Nova science publishers, New York, 2015, 242 p.
31. L. Dvorkin, V. Bolshakov. Structure and Properties of Building Materials. Trans Tech Publication ine, Zurich, 2016, 220 p.
32. Dvorkin L., Dvorkin O., Ribakov Y. Mathematical Experiments Planningin Concrete Technology. Nova Science Publishers, NewYork, USA, 2012, 172 p.
33. Dvorkin L., Dvorkin O., Ribakov Y. Multi-Parametric Concrete Compositions Design. Nova Science Publishers, New York, USA, 2013, 223 p.
34. Dvorkin L, Nwoubani S., Dvorkin O. Construction Materials. Nova Science Publishers, New York, USA, 2010, 409 p.
35. Dvorkin L., Zhitkovsky V., Lushnikova N., Ribakov Y. Metakaolin and Fly Ash as Mineral Admixtures for Concrete. CRC Press Taylor and Francis group, London, New York, 2021, 240 p.
36. Dvorkin L., Zhitkovsky V., Marchyk V., Stepasuk U. Improving Concrete and Mortar Using Modified Ash and Slag Cement. CRC Press, London, 2020, 194 p.
37. L. Dvorkin, V. Zhitkovsky, Y. Ribakov. Concrete and montar production using stone sifting. CRC Press Taylor and Francis Group, London, New York, 2018. 159 p.
38. L. Dvorkin, V. Zhitkovsky, O. Borduizenko, Y. Ribakov. High Performance Concrete Optimal Composition Design CRC Pres. London, New York, 2023, 200 p.
39. Lukowski P. Modifikacja materialowa betonu. Krakow, Polski cement. 2016. 355 p.
40. Malhotra V.M., Mexta P.K. High performance high-volume fly ash concrete. Ottawa, Canada, 2005, 120 p.
41. Shi C., Krivenko P., Roy D. Alkali-activated cement and concrete. Taylor and Francis, London and New York, 2006, 376 p.