

Министерство образования и науки Украины
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«Харьковский политехнический институт»

Г. Н. Шабанова, С. М. Логвинков,
В. Н. Шумейко, А. Н. Корогодская, И. М. Рыщенко

**МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ
ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ
МАТЕРИАЛОВ**

Монография

Харьков
НТУ «ХПИ»
2020

УДК 666.9.015.66

ББК 35.41

М 74

Рецензенты:

Э. С. Геворкян, доктор технических наук, профессор (УкрГУЖТ).

В. И. Винниченко, доктор технических наук, профессор (ХНУСА).

Публикуется по решению Ученого совета НТУ «ХПИ», протокол № 5 от 13.10.2020 г.

М 74 Модифицирующие добавки для композиционных вяжущих материалов: монография / Г. Н. Шабанова, С. М. Логвинков, В. Н. Шумейко и др. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2020. – 198 с. (на русском языке)
ISBN

В монографии приведены результаты разработки рецептурно-технологических параметров получения неформованных масс цементосодержащих композиций с использованием физико-химических особенностей модифицирующих добавок, которые способствуют формированию плотной и прочной структуры цементного камня и обеспечивают улучшение эксплуатационных свойств.

Предназначено для научных сотрудников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.

Авторские права защищены.

УДК 666.9.015.66

ISBN

© Г. Н. Шабанова, С. М. Логвинков,
В. Н. Шумейко, А. Н. Корогодская,
И. М. Рыщенко, 2020

© НТУ «ХПИ», 2020

ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологий строительных материалов различных типов и назначений базируется на обязательном применении химических и минеральных добавок – индивидуальных и комплексных, органических, жидких, пастообразных и дисперсных (порошкообразных). Производство добавок в бетоны, цементы, строительные растворы и сухие смеси превратилось за последнее время в широко развитую отрасль, продукция которой благодаря освоению достижений науки и техники преобразила технологию строительных материалов и изделий, да и сам строительный процесс. Появились новые возможности для достижения высоких показателей технологичности, качества, прочности, долговечности и эстетичности. Казалось бы, высокая стоимость компонентов может ограничить их применение – ведь традиционные бетоны и строительные растворы достаточно просты и недороги, но решение задач ресурсосбережения и эффективности оказывается более простым в случае освоения новых материалов. Кроме того, за последние годы чрезвычайно расширилась сфера применения бетонов, в том числе огнеупорных. Сухие строительные смеси и смеси для неформованных огнеупорных масс стремительно завоевывают рынок. Сегодня их доля в балансе строительных материалов весьма ощутима.

Основной причиной столь бурного развития отрасли стало освоение химических и минеральных добавок. Возможности регулировать составы и свойства неформованных масс и бетонов, действительно управлять кинетикой гидратации и формирования

структуры на микро- и макроуровнях сделали добавки важнейшими компонентами.

Назначение добавок весьма разнообразно. Необходимость поиска все новых добавок обуславливается избирательным характером их модифицирующего эффекта, который зависит не только от химического состава добавок, но и от химического и минералогического состава цемента, тонкости его помола, наличия и количества щелочей в составе цемента.

На современном этапе развития строительного материаловедения необходимым является снижение использования части цемента в бетонах и сухих смесях для неформованных масс при одновременном повышении их эксплуатационных характеристик. Практическое решение проблемы возможно лишь при широком и всестороннем использовании химических добавок. Поэтому применению химических добавок в мировой практике уделяется огромное внимание.

В последнее время в вопросах добавок основной упор сделан на производство и применение пластификаторов, суперпластификаторов, комплексных добавок различного назначения.

К недефицитным и наиболее используемым добавкам относятся суперпластификаторы, фосфатсодержащие и кремнеземсодержащие добавки, введение которых в состав цементных композиций обеспечивает улучшение их тиксотропных свойств и способствует формированию плотной и прочной структуры цементного камня.

Теоретические основы модифицирования цементов добавками и получения на их основе конкретных результатов базируются на соответствующих технологиях научных исследований, которые обеспечиваются обоснованным выбором исходных материалов, а также необходимыми физико-механическими испытаниями и физико-химическими анализами.

Промышленностью Украины суперпластификаторы нового поколения, особенно, на основе поликарбоксилатов не производятся, являются дорогостоящими и поставляются ведущими фирмами западных стран. Поэтому представляется актуальной задача разработки поликарбоксилатных добавок, которые в сверхмалых количествах способны обеспечить электростатический и стерический эффекты в гидратируемом цементе.

Получение добавок на основе отходов – весьма актуальная задача в строительном материаловедении. С этой точки зрения представляется актуальным исследовать кремнеземсодержащие отходы и решить научно-техническую проблему утилизации с одновременным получением эффективных строительных материалов и изделий.

Цементсодержащие композиции составляют основу искусственных строительных материалов и все более успешно конкурируют с формованными огнеупорами в футеровках тепловых агрегатов за счет применения в виде специальных растворов, бетонов, торкретпокрытий, наливных и набивных масс. Устойчивая тенденция роста применения цементсодержащих композиций в строительных и огнеупорных материалах обуславливает цепной эффект в развитии других отраслей промышленности и решает экологически важные задачи по масштабной утилизации широкого ассортимента их отходов. Для поддержания такой тенденции требуются химические добавки для модифицирования состава цементсодержащих композиций, управления процессом структурообразования и дифференцированного регулирования необходимых эксплуатационных характеристик материалов.

В настоящее время в Украине рыночный сегмент производства и применения отечественных модифицирующих добавок крайне ограничен, а потребности в неформованных материалах строительного и огнеупорного назначения, – постоянно возрастают. Решить актуальную научно-техническую задачу создания конкурентоспособных материалов на основе цементсодержащих композиций можно за счет концентрации исследований на создании новых видов более дешевых, но эффективных добавок; усовершенствования механизмов их влияния на целенаправленное формирование фазового состава и микроструктуры цементного камня в разные сроки твердения; установления совместимости различных по типу и агрегатному состоянию химических веществ, в том числе техногенного происхождения, в составе добавок для неформованных масс на основе специальных глиноземистых и портландцементов. Именно такая научная гипотеза складывала обоснование исследований.

АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Технология бетонирования требует нового подхода к созданию цементной матрицы, основой которой является регулирование процесса структурообразования, а также наиболее полное использование вяжущих свойств цементных композиций с целью обеспечения высоких эксплуатационных характеристик строительных конструкций и огнеупорных изделий.

Для решения технологических проблем в мировой практике используется широкий спектр разнообразных добавок-модификаторов к цементам. Согласно [1 – 4], добавки-модификаторы разделяются на два вида: химические добавки разного состава и происхождения, которые добавляются в цемент в небольших количествах (от 0,005 до 2...3 % от массы цемента) и тонкомолотые минеральные добавки, которые вводят в количестве от 5 до 20 % и больше от массы цемента.

Классификация химических добавок к цементным системам по технологическому эффекту влияния на свойства цементного камня, бетонной смеси и бетона предусматривает их условное разделение на пять классов [5]:

I класс – добавки, которые регулируют реологические свойства бетонных и растворных смесей: пластифицирующие (суперпластифицирующие, сильнопластифицирующие, среднепластифицирующие, слабопластифицирующие); водоредуцирующие; водоудерживающие; стабилизирующие, а также добавки, которые улучшают перекачивание смеси трубопроводом.

II класс – добавки, которые регулируют кинетику процессов схватывания и твердения цементного теста и бетонной смеси (ускорения или замедления) в начальный период затворения: добавки-замедлители схватывания и твердения, добавки-ускорители схватывания и твердения.

III класс – добавки, которые регулируют структуру и пористость бетонной смеси, цементного камня и бетона (воздухововлекающие, пенообразующие, газообразующие).

IV класс – добавки, которые повышают прочность, коррозионную стойкость, морозостойкость, снижают проницаемость бетона.

V класс – добавки для придания цементному камню и бетону специальных свойств (гидрофобизирующие, противоморозные, бактерицидные и др.).

1.1 Современные пластификаторы для растворов и бетонов

Наиболее распространенный класс добавок-модификаторов – это регуляторы реологических свойств цементного раствора и бетонной смеси (пластификаторы и суперпластификаторы). Добавки, регулирующие реологические свойства бетонных и растворных смесей в большинстве своем представляют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Отличительной особенностью ПАВ является их высокая физико-химическая активность на границе раздела фаз в дисперсных системах.

Вводя в воду затверения небольшие количества ПАВ, удается существенно снизить поверхностное натяжение воды на границе раздела фаз, тем самым облегчить ее распределение на поверхности твердых тел за счет улучшения смачиваемости поверхности. Кроме того, введение в дисперсную систему добавок ПАВ приводит к нейтрализации на ней разноименных зарядов, пептизации флоккул цемента и снижает вязкость цементного теста в бетонной смеси. В результате снижения вязкости цементного теста при введении добавок наблюдается разжижение бетонной смеси. Эффект разжижения бетонной смеси за счет введения добавок называется пластификацией.

Эффект разжижения бетонной смеси может быть использован для облегчения процессов формирования конструкций, для повышения плотности и прочности бетона за счет снижения водопотребности бетонной смеси при сохранении исходной подвижности, либо для сокращения расхода цемента.

Введение в бетонную смесь ПАВ гидрофильного типа повышает молекулярное сродство частиц цемента к окружающей среде (раствору), а также способствует развитию адсорбционных оболочек водного раствора на поверхности частиц цемента. Адсорбируясь на зернах цемента и поверхности гидратных новообразова-

ний, ПАВ проявляют себя не только как пластификаторы, но и как замедлители твердения.

Замедление твердения и структурообразования в присутствии большинства добавок ПАВ происходит в результате уменьшения диффузии воды через адсорбционную оболочку. Скорость гидратации цемента в присутствии ПАВ зависит от химического состава добавки и ее концентрации.

Одним из специфических процессов взаимодействия гидрофильных добавок пластифицирующего типа с цементом является пептизация, в результате которой удельная поверхность цемента существенно возрастает (в 1,5 – 2 раза). Одновременно с этим возрастает и седиментационная устойчивость суспензий, что приводит к уменьшению водоотделения бетонных смесей. Однако, проявление отмеченной выше особенности ПАВ зависит от их концентрации в воде затворения. При малых дозировках ПАВ гидрофильного типа наблюдается усиленная пептизация флокулированных агрегатов цементных зерен вследствие образования адсорбционных слоев и усиленное диспергирование зерен цемента в процессе его гидратации. Вследствие увеличения числа частиц в единице объема и не полной их стабилизации происходит сетчатая коагуляция цементных частиц и гидратных новообразований с возникновением структурированной системы, в результате водоудерживающая способность системы повышается. При введении добавок в больших дозировках все частицы твердой фазы покрываются коллоидно-адсорбционными слоями молекул ПАВ. В результате затрудняется доступ воды к поверхности гидратирующегося цемента, что приводит к замедлению гидратации и структурообразования [6].

Следует отметить, что на эффективность добавки ПАВ влияет их способность по-разному адсорбироваться на клинкерных минералах. По адсорбционной способности, например к лигносульфонатам (ЛСТ), клинкерные минералы размещаются в такой последовательности: $C_3A - C_4AF - C_3S - \beta-C_2S$ (здесь и далее в необходимых случаях применены сокращения: $C - CaO$, $S - SiO_2$, $A - Al_2O_3$, $F - Fe_2O_3$). Гидрофобизирующие ПАВ, наоборот – хорошо адсорбируются на силикатных и плохо – на алюминатных составных клинкера.

Среди эффективных пластифицирующих добавок наибольшего внимания заслуживают суперпластификаторы (СП) [7 – 11].

В отличие от обычных пластификаторов гидрофильного типа, которые способны уменьшать водопотребность бетонной смеси на 10 – 15 %, суперпластификаторы обеспечивают снижение водо-потребности на 25 – 30 % [12 – 15].

По составу и по химической природе суперпластификаторы можно условно разделить на четыре группы [4, 5, 16]:

- сульфомеламинформальдегидные смолы (СМФ), а также комплексные добавки на их основе;
- продукты конденсации нафталинсульфокислоты (СНФ) и комплексные добавки на их основе;
- модифицированные лигносульфонаты (ЛСТМ);
- продукты конденсации оксикарбоновых кислот и некоторые другие добавки нового поколения (акрилаты и поликарбоксилатные эфиры – ПК).

Действие традиционных суперпластификаторов – это электростатическое диспергирование, которое состоит в сильном смещении ξ -потенциала частиц цемента в отрицательную область. Диспергирование частиц цемента происходит в начале гидратации, при этом наблюдается хемосорбция молекул пластификатора на поверхности частиц цемента, особенно при повышенном содержании в составе цемента фаз C_3A и C_3S [14, 17 – 19].

В тоже время, как видно из исследований [20 – 22], пластифицирующее действие традиционных суперпластификаторов, как правило, ограничено во времени не больше 2 – 3 часа после приготовления бетонной смеси. Дальше в результате химического взаимодействия с продуктами гидратации минералов портландцемента суперпластификатор перестает действовать и высокоподвижная бетонная смесь быстро теряет подвижность, становится очень жесткой, даже непригодной для укладывания и формирования изделий.

Исходя из структурных взглядов, суперпластификаторы новой генерации (поликарбоксилаты) отличаются от традиционных (СМФ, СНФ, ЛСТМ) типом и значительно меньшим количеством ионных групп, связанной пространственной структурой боковых цепей и, соответственно, механизмом действия. Чаще, это синтетические поверхностно-активные цепочечные или сетчатые поли-

меры (кополимеры) с активными группами SO_3^{2-} ; $-OH$; $-COO$; $-CHO$; $-C=O$; $-NH_2$, механизм действия которых еще до конца не выяснен [23 – 26].

По мнению [9, 27 – 29], подвижность бетонной смеси с добавками СП нового поколения может быть повышена до консистенции тяжелой жидкости (литая бетонная смесь). Такая смесь может быть легкоукладываемая в тонкостенные и густоармированные бетонные конструкции, когда практически исчезает необходимость в ее вибрационном уплотнении. Существенно облегчается перекачивание бетонной смеси с добавкой СП по трубопроводам, при строительстве туннелей, для ремонтных и аварийных работ, а также достигается значительная экономия цемента [7, 30 – 33].

Добавки СП нового поколения целесообразно использовать для получения высокопрочных бетонов, поскольку они существенно снижают водопотребность портландцемента. Так, благодаря резкому уменьшению величины водоцементного отношения до значений 0,32 – 0,35, можно получать прочность бетона выше активности портландцемента [34 – 38].

Известно [39 – 42], что при одинаковой прочности материала возможность образования поверхностных трещин тем больше, чем больше усадка цементного камня в условиях квазистатического высыхания и выше градиент влагосодержания возле поверхности образца. Показано [43], что усадка бетона с суперпластификаторами такая же, или меньше, чем бетона без добавок, хотя наблюдаются исключения из этой закономерности.

По мнению С. Джолисоера, М. Симарда, Е. Пентала, Г. Ушикавы и др. усадка зависит от типа добавки, их совместимости и дозировки. В большинстве случаев добавки уменьшают усадку или существенно не влияют на нее [25, 44 – 46].

Использование суперпластификаторов разных типов с целью получения более прочных бетонов за счет уменьшения водоцементного отношения, дает возможность получать не только высокопрочные, а и более долговечные бетоны [47 – 49].

Изучение процессов коррозии бетонов нормального твердения и пропаривания показало, что введение суперпластификаторов не уменьшает их стойкости, а при снижении водоцементного отношения существенно повышает их значимость [14, 41, 50, 51].

Суперпластификаторы нового поколения не вызывают коррозию арматуры, поскольку являются нейтральными и существенно не уменьшают рН жидкой фазы портландцементного раствора и бетона [16].

Но известны также определенно отрицательные побочные эффекты применения суперпластификаторов, как традиционных, так и новой генерации, прежде всего, высокая чувствительность к передозировке; склонность к расслаиванию бетонных смесей; блокирование кинетики начального схватывания портландцементных систем [22, 52].

Добавки на основе поликарбоксилатов наиболее современные гиперпластификаторы и в сверхмалых количествах способны обеспечить электростатический и стерический эффекты в гидратируемом кальцийалюминатном цементе [53 – 57]. Применение поликарбоксилатов в различных минеральных композициях с цементами является предметом многочисленных исследований [13, 42, 58 – 62].

1.2 Анализ практики применения минеральных добавок для цементсодержащих композиций

Минеральные добавки являются неотъемлемым компонентом современных бетонов. Их применение позволяет снизить содержание клинкера, модифицировать состав новообразований цементного камня, повысить плотность структуры, и, как следствие, прочность, долговечность и стойкость бетона в агрессивных условиях эксплуатации. Минеральные добавки представляют собой тонкоизмельченные материалы, которые состоят из частиц, имеющих в подавляющем большинстве случаев неправильную геометрическую форму, и, как правило, являются полидисперсными системами. Дозировка минеральных добавок в бетон составляет обычно 15 – 20 % и выше от массы цемента [42, 63].

Учитывая тенденции развития мировой экономики, основанные на улучшении экологического состояния окружающей среды, отходы, которые в Украине ежегодно образуются, следует рассматривать не только как фактор, приводящий к загрязнению окружающей среды, а как источник дополнительных ресурсов при получении широкой гаммы строительных материалов разного назначения. Эта проблема требует разработки новых концепту-

альных решений, направленных на превращение отходов из фактора дестабилизации окружающей среды в фактор, который способствует сохранению невозобновляемых природных ресурсов и целостности среды существования человека.

Эффективность минеральных добавок во многих случаях зависит от удельной поверхности частиц, особенно в тех случаях, когда на их поверхности адсорбируются или взаимодействуют с ней ПАВ или другие модификаторы поверхности [64]. Чем выше удельная поверхность микронаполнителя, тем он эффективнее и тем меньше его требуется для достижения наибольшего эффекта повышения прочности бетона или снижения расхода цемента.

Наиболее эффективными минеральными добавками являются метакаолин и микрокремнезем. Метакаолин (термоактивированный каолин) получают путем обжига каолинита при температурах 650 – 800 °С. Процесс получения этого материала связан с большими энергетическими затратами и, как следствие, материальными. Одной из основных задач, решаемых исследователями, является повышение эффективности применяемых добавок и снижение их стоимости. При решении этого вопроса весьма перспективным является применение отходов промышленности в качестве сырья для приготовления добавок. При таком подходе параллельно решается вопрос об утилизации отходов и улучшении экологической обстановки. В конце 80-х годов XX века представлен вариант классификации минеральных добавок техногенного происхождения, которая выполнена по таким критериям, как пуццолановая активность и вяжущие свойства. Эта классификация позволяет оценить материалы с точки зрения их воздействия на цементные системы, поэтому представляется более объективной, чем обычная классификация минеральных добавок по их происхождению. Преобладание диоксида кремния аморфной модификации и высокая дисперсность определяют высокую пуццолановую активность. Поэтому микрокремнезем занимает в классификации особое место [23]. Микрокремнезем представляет собой побочный продукт при выплавке ферросилиция и его сплавов в виде ультрадисперсных сферообразных частиц с высоким содержанием аморфного кремнезема, который образуется в результате восстановления углеродом кварца высокой чистоты в

электропечах и улавливается рукавными фильтрами при очистке отходящих газов, которые отходят.

При формировании наноструктуры модифицированного бетона важную роль играет ультрадисперсный аморфный кремнезем. Ключевым фактором высокофункциональных бетонов является использование в их составе микрокремнезема, обладающего уникальной способностью позитивно влиять на свойства строительных материалов (прочность, морозостойкость, проницаемость, химическую стойкость, сульфатостойкость, износостойкость). Микрокремнезем представляет собой высокорекреационную пуццолановую добавку, которая связывает свободный оксид кальция из раствора и в конечном итоге позволяет получать из рядовых материалов бетоны с высокими эксплуатационными характеристиками и уникальными конструкционными возможностями [65]. Его гидравлическая активность по показателю пуццоланизации в структуре цементной матрицы более чем в 1,5 раза выше минеральной добавки трепела [66].

Эффективность микрокремнезема в бетоне зависит, прежде всего, от содержания аморфного диоксида кремния, а также дисперсности кремнеземистой пыли.

В мировой литературе имеется значительное количество публикаций по выяснению механизма действия микрокремнезема в цементных системах. Многие исследователи относят микрокремнезем к суперпуццоланам, гораздо более эффективно быстродействующим, чем другие виды пуццоланов. Причём, не все частицы микрокремнезема реагируют одновременно [58]. С помощью сканирующего электронного микроскопа показано, что большинство частиц микрокремнезема растворяются в течение 24 часов, тогда как другие не вступают в реакцию даже через месяц после затвердения.

Влияние микрокремнезема на формирование структуры цементной системы зависит от взаимодействия двух факторов, которые условно можно разделить на «физический» и «химический».

Первый фактор, связанный в основном с ультрадисперсным размером микрокремнезема и, в меньшей степени, с химико-минералогическим составом, оказывает существенное влияние на поведение цементной системы на стадии коагуляционного структурообразования, т.е. когда система находится в пластичном со-

стоянии. Особенности систем с микрокремнеземом связаны с заполнением ультрадисперсными частицами пространства между грубодисперсными частицами цемента и образованием многочисленных, хотя и ослабленных, коагуляционных контактов между частицами твердой фазы. Эти обстоятельства так же, как уменьшение объема свободной воды в системе (за счет увеличения объема адсорбционно-связанной) резко изменяют реологические и технологические свойства: повышают вязкость, пластическую прочность, а также связность (нерасслаиваемость) и тиксотропность смесей. Кроме того, «физический фактор» может благоприятно влиять на формирование структуры на поздней, кристаллизационной стадии, учитывая то, что ультрадисперсный материал, заполнив поры в структуре твердеющего камня, способствует повышению его плотности [67].

Роль «химического фактора» связана, прежде всего, с химико-минералогическим составом микрокремнезема и выражается в изменении баланса между гидратными фазами в составе цементного камня в сторону увеличения объема более прочных и устойчивых низкоосновных гидросиликатов кальция с соотношением $C/S \leq 1,0$ вместо первичных кристаллогидратов типа портландита и высокоосновных гидросиликатов кальция [67].

Установлено [67], что введение микрокремнезема в состав цементного камня не изменяет общую пористость, но влияет на дифференциальную, увеличивая количество гелевых пор, т.е. имеющих коллоидную мерность – менее 0,1 мкм.

Исследования по влиянию добавок микрокремнезема на свойства цементных сухих смесей показали, что при оптимальном введении в состав сухой смеси не более 5 % массы микрокремнезема повышается прочность растворов как в ранние сроки твердения, так и через 28 суток твердения. Эффективность действия микрокремнезема возрастает в процессе эксплуатации растворов в условиях повышенной влажности воздуха и в воде. При этом зафиксировано повышение водонепроницаемости, долговечности, морозостойкости растворов.

Присутствие в цементной системе СП, в частности, типа НФ оказывает существенное влияние на процессы формирования структуры. Оно связано как с известными особенностями «адсорбционного механизма» действия ПАВ на цементные системы,

так и со специфическими, которые присущи системам с микрокремнеземом.

В последнее время широкое распространение приобретает микрокремнезем, который имеет различную степень чистоты по основному компоненту (SiO_2) в зависимости от условий его получения [68]. Стоимость микрокремнезема в различных странах колеблется в широких пределах. Если раньше его рассматривали как неизбежные и ненужные отходы, то сегодня микрокремнезем недоступен в больших объемах и является наиболее дорогой минеральной добавкой [69]. Для прочных бетонов целесообразно применять микрокремнезем со сферической формой частиц без внутренних полостей, что характерно для многих типов шламовых кремнеземсодержащих отходов. При этом шламовые отходы должны иметь высокое содержание SiO_2 и не токсичные примеси, совместимые с цементом, не снижая прочности цементного камня.

Все большее применение находят неформованные огнеупоры, в том числе набивные массы для футеровки и ремонта тепловых агрегатов. Такая тенденция вызвана экономичностью их изготовления и эксплуатации, а также высокими служебными свойствами этих материалов. В настоящее время огнеупорные цементы применяются в качестве связующих для различных неформованных огнеупоров – набивных и торкрет-масс, мертелей, огнеупорных бетонов, экзотермических смесей и обмазок, использование которых расширяется из года в год, как в нашей стране, так и за рубежом. При этом большую группу набивных масс представляют материалы, содержащие кремнезем.

Анализ опыта использования золы [70] показывает, что при введении ее в состав бетонной смеси, она выполняет несколько функций. Количество золы может быть повышено не только за счет использования разных видов активации, но и за счет ее полифункциональности, причем введение золы не только в состав вяжущего вещества, но и как микронаполнителя и мелкого заполнителя, будет способствовать образованию более прочной контактной зоны за счет увеличения степени кристаллохимического подобия новообразований и реликтовых остатков золы, не подлежащих гидратации. В то же время, при использовании избыточного количества золы в составе золосодержащих материалов мо-

жет иметь место некоторое повышение пористости и снижение скорости набора прочности во времени, ухудшающее эксплуатационные характеристики, в частности, морозо- и коррозионную стойкость.

Обычно области использования золы определяются ее химико-минералогическим составом и степенью дисперсности.

Добавление золы в цемент хорошо изучено. Установлено, что зола, как правило, проявляет реакционную способность в системе «цемент-зола» и улучшает такие свойства бетонных смесей, как:

- удобоукладываемость, за счет сферической формы частиц, обуславливающей снижение воды затворения и минимизацию ее отделения из цементных смесей;

- прочность при сжатии и другие механические свойства за счет уменьшения воды затворения;

- снижение стоимости бетона за счет замены части цемента более дешевой золой;

- снижение эмиссии CO_2 в атмосферу за счет уменьшения расхода цемента;

- повышение долговечности бетона за счет пуццолановой реакции золы с $Ca(OH)_2$, ведущей к дополнительному образованию гидросиликатов кальция, снижению их основности и уплотнению бетона.

Введение пуццолановой добавки необходимо для формирования долговечного искусственного камня путем предупреждения и предотвращения протекания процессов образования вторичного этtringита или таумасита.

Однако, использование отходов в качестве исходного сырья для добавок в бетон сопряжено с рядом вопросов, касающихся стабильности показателей отхода по химическому и вещественному составу, экологии, синергетики действия его компонентов в цементных системах и др.

Современная технология производства бетона успешно развивается в направлении химизации и использования техногенных отходов различных отраслей промышленности. Помимо очевидных преимуществ химизация технологии производства бетона ставит новые проблемы, связанные с качеством бетона в экологическом отношении. Если для полимерных материалов уже давно проводится большая работа по их санитарно-гигиенической

оценке и разработке норм допустимого применения, то для бетона ощущается недостаток таких исследований. Между тем специалисты [71] одним из источников химического загрязнения воздушной среды жилых помещений считают строительные и отделочные материалы и конструкции, в том числе бетонные, выделяющие токсичные вещества. В результате загрязнения воздуха жилищ неуклонно растет число людей с аллергическими и другими заболеваниями. На качество внутрижилищной среды могут оказать влияние процессы длительного выделения вредных газообразных продуктов из состава компонентов, применяемых при изготовлении бетона, что влечет за собой загрязнение газо-воздушной среды в жилых помещениях. Авторы [72] приводят примеры таких процессов. Так при определенных условиях возможны реакции сульфидных соединений в бетоне с медленным выделением во внутрижилищную среду сернистого газа (SO_2), а в некоторых случаях и сероводорода (H_2S). Источником сульфидов и других соединений серы в бетонах являются шлакопортландцемент и шлаки, применяемые в качестве заполнителей для бетона. Определенную опасность в этом плане могут представлять летучие вещества, содержащиеся в добавках или образующиеся при действии на них щелочной среды цемента. Например, в добавках, получаемых за счет конденсации циклических соединений с помощью формальдегида, последний может в дальнейшем постепенно выделяться из бетона [72]. Крайне важным аспектом данной темы является проблема эмиссии аммиака из бетонных конструкций в помещениях жилых и общественных зданий. Эмиссия аммиака из бетона – явление массовое, встречается во вновь построенных домах и имеет крайне негативный характер. Аммиак – NH_3 , нитрид водорода, бесцветный газ с резким запахом (нашатырного спирта), почти вдвое легче воздуха, температура кипения – $33,35\text{ }^\circ\text{C}$. По токсическому действию аммиак относится к группе веществ удушающего и нейротропного действия, т.к. при ингаляционном поражении вызывает токсический отёк лёгких и тяжёлое поражение нервной системы. Аммиак обладает как местным, так и резорбтивным действием. Максимальная допустимая концентрация (ПДК) аммиака в воздухе помещений не установлена, однако, согласно нормативам ПДК аммиака в атмосферном воздухе населенных мест равна: среднесуточная – $0,04\text{ мг/м}^3$, максимальная

разовая – 0,2 мг/м³. Предельно допустимые концентрации аммиака в воздухе рабочей зоны составляют 20 мг/м³ [73]. При хронической интоксикации газообразным аммиаком отмечают головные боли, расстройства обмена веществ, понижение артериального давления, неврастению, хронические воспалительные заболевания верхних дыхательных путей, угнетение системы иммунитета и кроветворения и др. [74]. Таким образом, токсическое действие аммиака проявляется не только при высоких концентрациях в условиях химических аварий, но и при превышении ПДК в среде обитания человека, что приводит к развитию хронических патологий и инвалидизации.

Анализ научных источников и патентной информации позволяет сделать вывод, что проблема эмиссии аммиака из бетона встречается и в зарубежной практике строительства [75 – 77]. Было отмечено, что источником выброса аммиака являются растворы и бетоны на основе портландцемента.

В результате анализа исследований и публикаций среди возможных причин, обуславливающих накопление азотсодержащих соединений в портландцементе можно выделить следующие:

1. применение в составе исходной сырьевой шихты компонентов, загрязненных в результате их повторного использования, в частности, песчаных смесей с высоким содержанием остаточных аммонийных солей и антиобледенительных реагентов;

2. использование интенсификаторов помола цементного клинкера с высокой концентрацией алканоламинов, прежде всего, триэтаноламина и триизопропаноламина;

3. утилизация в обжиге вторичных энергетических ресурсов – отходов тканевого производства, резинотехнических изделий, шламов с высоким содержанием органических соединений и др.;

4. применение минеральных добавок при помоле клинкера, например, зол тепловых электростанций и шлаков металлургического производства с высоким содержанием хемосорбированных соединений азота;

5. смешение размолотого клинкера с пуццолановыми тонкодисперсными добавками, имеющими в составе высокое содержание мочевины и ионов аммония, в частности, пыль электрофильтров после печей ферросплавного производства и вращающихся печей различного назначения;

б. коррекция режима обжига клинкера с возможным установлением в высокотемпературных зонах печи восстановительных условий, что обуславливает образование нитридов, прежде всего, нитридов железа.

Безусловно, отмеченные причины не охватывают полный перечень и различаются по степени реального проявления. Так, азотсодержащие компоненты сырьевой шихты в ходе высокотемпературного обжига должны в значительной мере разлагаться до газообразных продуктов и удаляться с дымовыми газами. Не более реалистичным представляется и существенное количество алканоламинов в портландцементе из-за малых концентраций при применении в качестве интенсификаторов помола клинкера. Кроме того, алканоламины стабильны в щелочных условиях гидратационного твердения портландцементного теста и не могут рассматриваться в качестве источников эмиссии аммиака без присутствия специальных катализаторов. Более высокий реальный риск образования в портландцементе источников эмиссии аммиака может возникать по 4 и 5 причинам. Однако, эти причины должны носить эпизодический характер и не проявляться фактически на всех марках портландцементов от различных производителей, а это явление отмечается исследователями различных стран [77]. Последняя из шести отмеченных причин рассматривается в публикации [78] в качестве реалистичной и способной проявляться в портландцементе различных марок. Авторами [78, 79] было обнаружено неизвестное ранее явление в цементной химии: формирование большего или меньшего количества иона аммония наблюдается при гидратации любого цемента. Отмечено, что при использовании смешанных цементов, концентрация иона аммония в растворе, как правило, снижается, что указывает на то, что его источником является клинкерный компонент цемента.

1.3 Модифицирование цементов комплексными добавками и их применение в технологии строительных материалов

Разработка многокомпонентных вяжущих систем является одним из приоритетных направлений строительного и огнеупорного материаловедения, которые рассматриваются на мировом уровне [80 – 82]. Повышение эффективности использования таких

цементов связано с внедрением полифункциональных химических добавок, позволяющих решить целый ряд технических вопросов, но технология их применения требует изучения совместимости добавок между собой и всесторонней оценки их влияния на свойства полученного искусственного камня [3, 83].

Большинство добавок, улучшая одни характеристики бетонной смеси или бетона, иногда не изменяют, а зачастую ухудшают другие характеристики, т.е. имеется «побочный эффект» их применения. Для преодоления побочных эффектов используют комплексные добавки, состоящие из нескольких самостоятельных компонентов. Комплексные добавки многофункциональны и способны влиять сразу на несколько свойств, характерных для бетонной смеси и бетона. Состав комплексных добавок можно «проектировать» таким образом, чтобы их компоненты усиливали эффекты, обеспечиваемые каждым из них в отдельности. Применение комплексных добавок позволяет добиваться универсальности их действия в бетонных смесях и бетонах разного состава, приготовленных на различных цементах. Например, известны отрицательные побочные эффекты применения суперпластификаторов, как традиционных, так и новой генерации, особенно, высокая чувствительность к передозировке; склонность к расслаиванию бетонных смесей, блокирование кинетики начального схватывания портландцементных систем [22, 52]. Поэтому для нейтрализации таких эффектов в современной технологии бетона имеет широкое применение большое количество комплексных добавок разных видов и назначений, которые позволяют направленно влиять на свойства цементного камня и затвердевшего бетона, повышая их качество [14, 52, 84, 85].

Комплексные добавки разделяются на пять групп [5, 23]:

- I – смеси ПАВ;
- II – смеси электролитов;
- III – смеси ПАВ и электролитов;
- IV – комплексные добавки на основе суперпластификаторов;
- V – сложные многокомпонентные комплексные добавки.

Например, поверхностно-активные вещества, которые вводят для пластифицирования бетонных смесей, одновременно снижают процессы гидратационного твердения вяжущих [48,

86 – 92]. Применение комплексной химической добавки (ПАВ + электролит) дает возможность исключить этот недостаток. В свою очередь ПАВ исключает нежелательный побочный эффект электролитов – повышение гигроскопичности бетона.

Комплексные добавки на основе ПАВ и других компонентов (хлориды, нитраты и глюконат кальция, тиосульфат, роданид и бикарбонат натрия) позволяют регулировать сроки схватывания и скорость твердения цемента и бетона, увеличивают длительность сохранения подвижности бетонной смеси, уменьшают водоотделение и расслаивание смеси, положительно влияют на пористую структуру цементного камня и бетона, повышая их плотность, морозостойкость, водонепроницаемость и др. [12, 59, 85, 93]. Вместе с тем, применение комплексных добавок может давать значительный экономический эффект, потому что позволяет частично заменить дорогую добавку более дешевой, не теряя при этом желаемого эффекта [51, 85, 94 – 97].

Активное влияние на процессы структурообразования и морфологию композиционных цементсодержащих смесей, оказывает применение активных минеральных и химических добавок, таких как добавки-электролиты [98]. Исследования [99] показали, что введение активных минеральных добавок и добавок-электролитов изменяет структуру искусственного камня и качественный и количественный состав гидратных фаз, в том числе и тоберморита, направленно влияет на долговечность дисперсных систем.

Синтезированные кристаллические структуры, являясь наиболее прочными и водостойчивыми, возникают в результате сраствивания кристалликов новой твердой фазы [100]. Качественные и количественные различия в соотношениях новообразований оказывают существенное влияние на влажностные изменения в материале. Из более чем 20 синтезированных гидросиликатов кальция наиболее важное практическое значение имеет тоберморит.

Между прочностью и характером структуры существует тесная связь, но оба эти свойства определяются как типом, так и объемом продуктов гидратации вяжущего, причем различные гидратные фазы обладают различной вяжущей способностью. Тоберморитовые фазы проявляют наивысшую вяжущую способ-

ность в цементном тесте. А.А. Говоров показал [101], что наибольшую прочность камня обеспечивают новообразования, относящиеся к тоберморитовой и гиролитовой группам, а прочность образцов на основе алюминий-замещенного тоберморита сравнима с прочностью чистых «ксонотлитовых» структур. Образование низкоосновных гидросиликатов кальция с высокой удельной поверхностью приводит к уменьшению эффективного радиуса пор и способствует формированию замкнутых пор, не участвующих в процессе переноса влаги. Все эти изменения вызывают увеличение прочности, деформативности и трещиностойкости, уменьшение усадки, газо- и водопроницаемости, а также долговечности, которая обеспечивается за счет высокого содержания гидросиликатов кальция пониженной основности, способных защищать гидроалюминатные фазы. По данным В.В. Тимашева [101] теоретическая прочность низкоосновных гидросиликатов кальция, определяемая их химическим составом и строением кристаллической решетки, почти в 2 раза выше прочности высокоосновных гидросиликатов кальция. По данным Я. Ямбора [101] важным фактором, оказывающий значительное влияние на прочность материала является распределение пор по размерам. В частности показано, что вяжущие композиции, содержащие близкие по типу продукты гидратации, характеризуются подобным распределением пор по размерам. Тоберморит и тоберморитовые фазы способствуют формированию среднего размера пор цементного камня на наименьшем уровне 10 – 40 нм в отличие от других продуктов гидратации [101].

Основным функциональным назначением добавок-электролитов считается интенсификация набора прочности бетона и влияние на ход процессов гидратации цемента, характер фазового состава гидратных новообразований и порового пространства. Даже самые сильные ускорители твердения в смесях с портландцементом в самостоятельном виде оказываются недостаточно эффективными. Целесообразно пользоваться комбинированными ускорителями твердения.

По В.Б. Ратинову [17, 102], добавки-электролиты находятся в растворе в виде ионов, действуют на вяжущее на молекулярном уровне, т.е. влияют на процесс возникновения зародышей или на скорость роста кристаллов, существенно определяя раннее струк-

турообразование цементного камня. При этом средние размеры частиц цементного камня, как и распределение пор по размеру за счет введения добавок, могут сильно смещаться в область их большей дисперсности. Но сами добавки непосредственного вклада в структуру не вносят.

Добавки-электролиты диссоциируют в водных растворах на ионы, что ведет к значительным изменениям термодинамических свойств и, как следствие, прохождения гидратации цементов. Анионы взаимодействуют с алюминатными фазами цемента в присутствии гидроксида кальция. Катионы сохраняются в поровой жидкости и изменяют ее свойства. Скорость гидратации цементов определяется видом аниона соли, который, в свою очередь, определяет состав новых фаз, которые образуются. Именно потому на ранней стадии твердения значительную роль играют катионы и их вид, поскольку образование новых фаз может происходить или за счет прямых реакций их присоединения, или за счет реакций присоединения после обменной реакции катионов соли с ионами гидроксида кальция. Так как на начальных этапах структурообразования цементного камня значительную роль играют именно катионы, которые находятся в поровой жидкости, потому утверждается, что катионы натрия и калия играют существенную роль [103].

С появлением суперпластификаторов и высокодисперсных кремнеземсодержащих материалов техногенного происхождения, прежде всего, микрокремнезема в технологии бетона произошел перелом. Значительный прогресс связан именно с совместным применением суперпластификатора и микрокремнезема. Оптимальное сочетание указанных добавок-модификаторов, а, при необходимости, совмещение с ними в небольших количествах других органических и минеральных материалов позволяет управлять реологическими свойствами бетонных смесей и модифицировать структуру цементного камня на микроуровне так, чтобы придать бетону свойства, обеспечивающие высокую эксплуатационную надежность конструкций. Так появился термин: High Performance Concrete, под которым подразумеваются бетоны высокой (55 – 80 МПа) и сверхвысокой (выше 80 МПа) прочности, низкой проницаемости, повышенной коррозионной стойкости и долговечности, полученные из пластичных смесей.

Комплексное воздействие микрокремнезема и суперпластификатора на цементную систему выражается в том, что на ранней стадии структурообразования, в пластичном состоянии, система обретает повышенную вязкость и связность и характеризуется ярко выраженной тиксотропностью, а на поздней стадии цементный камень характеризуется особым качественным составом и особой геометрией структуры. Первое проявляется в повышенном содержании мелкозернистых кристаллогидратов типа $CSH(I)$, прочность которых в идеале может достигать 1000 МПа, а реакционная способность значительно ниже, чем у первичных гидратов. Второе – в повышенном содержании гелевых пор и, соответственно, в сокращенном объеме капиллярных [67]. Таким образом, модифицированные с помощью микрокремнезема и суперпластификатора цементные системы соответствуют теоретическим представлениям о бетонах высокой и сверхвысокой прочности, низкой проницаемости, повышенной коррозионной стойкости и долговечности [104].

Вместе с тем, бетон представляет собой капиллярнопористое тело и его структура является проницаемой для газов и жидкостей. Проникновение агрессивных газов и жидкостей является причиной коррозии бетона и снижения защитной его способности по отношению к арматуре в железобетонных конструкциях. Существуют различные экспертные оценки экономических потерь из-за коррозии бетонных конструкций и снижения несущей способности железобетона. Мнения исследователей из промышленно развитых стран сходятся на величине ущерба около 5 % от национального дохода этих стран. Поэтому особенно актуальны задачи не только обеспечения плотности бетона и изделий из него на стадии изготовления, но и обработка поверхности бетонных конструкций гидроизоляционными покрытиями на доэксплуатационной стадии, а также на стадии ремонтно-восстановительных работ.

Применению химических добавок в технологии бетона в мировой практике уделяется огромное внимание. Постоянно увеличиваются объемы и эффективность их применения, расширяется номенклатура. Несмотря на очевидные успехи в использовании добавок остаются не до конца изученными механизмы их действия. Не решены задания количественной оценки совместимости

добавок с цементами. Необходимо учитывать, что каждый вид добавок имеет свою определенную экономическую категорию и техническую область применения.

Эффективность добавок традиционно рассматриваются в рамках требований и значений технологических и технико-экономических эффектов, которые достигаются от их введения. Чаще всего при отсутствии информации о составе и свойствах цемента и добавок усложняются принципы принятия целесообразных рецептурно-технологических решений.

Высококачественные цементные композиты получают на основе современных принципов модифицирования структуры и свойств. В наибольшей мере при модифицировании используется регулирование химических и физико-химических процессов, протекающих при твердении цементного камня. Такие способы модифицирования, как снижение водоцементного отношения при введении суперпластификаторов, использование ультрадисперсных высокоактивных минеральных добавок, применение полифункциональных добавок наиболее широко известны, высокоэффективны и позволяют в первую очередь уплотнить гидратную структуру цементного камня и, как следствие, структуру композита в целом.

Модификация цементных систем поверхностно-активными веществами является одним из самых эффективных и перспективных направлений химизации в современном строительстве. В связи с этим актуальным является разработка новых эффективных и дешевых пластифицирующих добавок. Исходя из механизма действия суперпластификаторов, возможны два направления их практического применения: получение высокоподвижных растворных смесей и производство высокопрочных растворов из смеси с нормальной подвижностью.

Другим перспективным направлением в разработке высокопрочных цементных систем является производство уплотненных систем с ультрадисперсными наполнителями. Это могут быть отходы в виде тонкодисперсного кремнезема. С этой точки зрения представляется актуальным исследовать кремнеземсодержащие отходы производства фосфорных удобрений. Получение добавок на основе отходов, не требующих значительной дополнительной подготовки – весьма актуальная задача в строительном матери-

ловедении. При этом решается еще одна важная проблема современного развития общества – экологическая.

Расширяя области возможного применения исследуемых добавок, актуальным является проведения их проверки и на эффективность для высокоглиноземистых композиций.

Кроме того, упоминаемая выше новая проблема об эмиссии NH_3 из портландцементных композиций также может быть решена за счет применения добавок. При этом важно учитывать, что одна из возможных причин, обуславливающих накопление азотсодержащих соединений в портландцементе, является возможность синтеза нитридов железа в портландцементном клинкере при восстановительных условиях обжига. Поэтому исследования направленные на подтверждение возможности образования нитридов железа в портландцементном клинкере, а также в предложении решения по разработке специальных мер снижения эмиссии аммиака из строительных материалов и конструкций, изготовленных с применением портландцемента, являются необходимыми. Актуальной задачей является разработка комплексной добавки для получения материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками, которые характеризовались бы малой эмиссией опасных веществ с поверхности изделий и конструкций на основе портландцементов и, как следствие, повышенной экологичностью.

Установлено [69, 78, 79, 102 – 104], что возможность достижения и сохранения высоких технологических эффектов ограничиваются совместимостью добавок с разными видами цементов. Проблема совместимости, как показывает анализ ее состояния, выдвинута как первоочередная. Накоплен значительный объем информации, который указывает на зависимость эффективности добавок не только от их химического состава и строения, а также от состава и других характеристик цементов. Недооценка фактора совместимости приводит к снижению технико-экономических показателей и негативных последствий в технологии бетона (быстрая потеря подвижности смеси, сегрегация, замедленный набор прочности).

Воздействие химических добавок на бетонные смеси и затвердевшие бетоны необходимо рассматривать в свете современных представлений о процессах гидратации цементов, формиро-

вания структуры и твердения цементного камня. Изучению процессов гидратации вяжущих материалов уделяется особое внимание в связи с обоснованием набора прочности и формированием комплекса эксплуатационных характеристик.

Поэтому актуальными с теоретической и практической точек зрения являются исследования, направленные на изучение влияния поликарбоксилатных добавок, минеральных кремнеземсодержащих добавок техногенного происхождения и комплексных добавок на процессы гидратационного твердения цементных систем, что отображается на их свойствах и возможностях при использовании.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика используемых материалов

Для проведения исследований использованы следующие виды материалов:

- портландцемент марки ПЦ I-400-Н (ДСТУ Б В.2.7-46-96), производства ГП “Харьковский опытный цементный завод”;
- портландцемент марки ПЦ I-500-Н (ДСТУ Б В.2.7-112-2002), производства ОАО “Евроцемент-Украина”;
- специальный алюминаткальциевый цемент, экспериментально-промышленная партия, которого выпущена Харьковским опытным цементным заводом;
- высокоглиноземистый цемент марки «Gorkal-70», Польша;
- суперпластифицирующая добавка FS-20, производимая в Германии;
- шлам комплексной переработки низкосортного сырья в фосфорные удобрения с условным названием СОФУРИМ;
- шлам переработки обедненного фосфат – глауконитового концентрата Ново-Амвросиевского месторождения с условным названием СОФУБИС;
- казеин технический (ГОСТ 17626-81);
- тиосульфат натрия (ТУ У В-2.7-19266746.001-96);
- натриевые соли фосфорных кислот: гексаметафосфат натрия $Na(PO_3)_6$ и триполифосфат натрия $Na_5P_3O_{10}$ (ГОСТ 201-76, ТУ 6-09-03-384-73);
- азотнокислый кальций (ТУ 2181-068-32496445-2010).

В качестве исходных материалов для проведения работы использовались портландцементы без добавок марки ПЦ I-400-Н и ПЦ I-500-Н. Расширяя область возможного применения добавок, для проведения экспериментальной проверки на эффективность использовались высокоглиноземистые композиции. Химический состав цементов приведен в табл. 2.1.

В качестве добавок использовали минеральные кремнеземсодержащие отходы, добавки-электролиты и комплексные модификаторы на их основе.

Таблица 2.1 – Химический состав использованных портландцементов и глиноземистых цементов

Тип цемента	Содержание оксидов, масс. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	R ₂ O	SO ₃	CaO _{св}	п.п.п.	
Портландцемент марки ПЦ I-400-Н	21,50	4,80	64,00	4,50	2,60	0,70	0,20	0,30	1,40	
Портландцемент марки ПЦ I-500-Н	22,00	4,90	66,20	4,00	1,20	0,60	0,30	0,35	0,45	
Специальный алюминаткальцевый цемент	4,06	58,35	27,19	6,68	-	3,72	-	-	-	
Высокоглиноземистый цемент марки “Gorkal-70”	0,4	70,75	28,5	0,35	-	-	-	-	-	

Образцом для сопоставительного анализа эффективности регулирования физико-механических свойств цементного камня использовалась суперпластифицирующая добавка на основе поликарбоксилатного эфира торговой марки Castament, производимая в Германии фирмой “SKW Polymers GmbH”, которая широко распространяется в Украине через сеть дилерских компаний. Суперпластификатор на основе поликарбоксилатов – смесь синтетических, растворимых в воде поверхностно-активных разветвленных прикрепленных кополимеров и полимеров, которые отличаются от традиционных типом и значительно меньшим количеством ионных групп (слабые полиэлектролиты), а также связанной пространственной структурой боковых цепей. Суперпластификатор FS-20 в соответствии с рекомендациями по применению продукции компании способен снизить содержание воды и улучшить реологические характеристики материалов, что приводит к повышению технологических, физических и прочностных свойств.

Натриевые соли фосфорных кислот являются электролитами, выполняют в составе композиции, прежде всего, функцию пластификатора. Они находятся в растворе в виде ионов, действуют на вяжущее на молекулярном уровне, т.е. влияют на скорость роста кристаллов и на раннее структурообразование цементного камня, позволяют повысить пластифицирующее действие других добавок благодаря явлению синергизма. Фосфаты натрия замедляют схватывание цемента, что позволяет обеспечить максимально полный уровень гидратации всех фаз цементного клинкера и избежать образования трещин усадки при формировании коагуляционно-кристаллизационных связей между всеми ингредиентами при структурообразовании цемента в составе, который обеспечивает равномерную, более плотную упаковку всех ингредиентов бетонов.

Гексаметафосфат натрия $Na_6(PO_3)_6$ и триполифосфат натрия $Na_5P_3O_{10}$ обладают хорошими адсорбционными и диспергирующими свойствами. На поверхности твердых частиц они создают гидратные оболочки достаточной толщины, предотвращающие слипание этих частиц. Применяют для понижения вязкости и предельного напряжения сдвига. Натрийгексаметафосфат имеет полимерную природу и известен как соль Грэхема (Graham's salt).

Казеин – природный белок со спиральной, высокомолекулярной структурой, благодаря которой он может выступать в роли модификатора. Обычно казеин рассматривается как сложный белок – соединения аминокислот, которые имеют свободные аминные (основные) и кислотные группы. Таким образом, казеин – амфотерный электролит, способный диссоциировать как кислота или основание в зависимости от реакции среды. Казеин гидролитически разлагается в щелочной среде с образованием протеинов и аминокислот [105], которые покрывают поверхность зерен, таким образом, снижая меж-зеренное трение, что обеспечивает более плотную их упаковку. Результатом является повышение эксплуатационных характеристик массы, в первую очередь, снижение пористости.

Модель структуры мицеллы казеина, которая базируется на данных работы [106], является открытой и высокопроводной, более или менее сферической частичкой, которая напоминает “спагетти”. Фосфат кальция расположен в объеме мицеллы равномерно как внутри, так и снаружи. Полипептидные цепочки в ядре – это частично связанные скопления фосфата кальция нанометрического размера; внутренняя структура раскрывается до внешних шаров с пониженной плотностью, известная как “волосяной” шар, который дает частичкам казеина пространственную и полярную стабильность.

Кислый технический казеин используют при производстве клеев, пластмасс, красок, самовыравнивающих смесей [58, 105]. В литых смесях казеин способствует саморастеканию.

В качестве ускорителей твердения использовали тиосульфат натрия и азотнокислый кальций. Густота тиосульфата натрия равна 1,73 г/см³. Растворимость в воде указанной соли составляет 66,7 г/100г H₂O. Характерно, что при температуре 48,5 °С тиосульфат плавится в своей кристаллизационной воде, а при температуре около 100 °С теряет воду. При дальнейшем нагревании соль разлагается по схеме:



Азотнокислый кальций – бесцветные, хорошо растворимые в воде кристаллы. Азотнокислый кальций незначительно ускоряет

процессы схватывания, дает увеличение прочности со временем и значительно повышает водонепроницаемость, используется в качестве противоморозных добавок, не вызывает коррозии стали. Кроме того, поскольку эта добавка уплотняет бетон, в ее присутствии можно не опасаться за сохранность ненапряженной арматуры.

При переработке обедненного фосфат-глауконитового концентрата Ново-Амвросиевского месторождения и Амвросиевской руды, в соответствии с разработанными технологиями [107] (разложение азотной кислотой) образуются шламы следующего химического состава (масс. %): SiO_2 – 95,9; Al_2O_3 – 0,6; Fe_2O_3 – 0,3; CaO – 1,4; MgO – 0,05; P_2O_5 – 0,1; K_2O – 0,23; Na_2O – 0,2; F – 0,2; нерастворимый остаток при химическом анализе – 0,62 (с условным названием СОФУБИС). Химический анализ обезвоженного шлама (с условным названием СОФУРИМ), проведенный на установление кислотных остатков, показал присутствие групп NO_3^- до 1,1 масс. % и P_2O_5 – до 0,1 масс. %, остальное – в основном SiO_2 (98,6 – 98,8 масс. %).

Анализ химического состава исследуемых шламов позволил сделать предположение о возможности применения их в качестве активаторов твердения и наполнителей цементных композиций [108].

Также использованы некоторые материалы, являющиеся полуфабрикатами предприятий, где изготавливались контрольные и экспериментальные образцы для проведения ряда исследований и опытные партии по приготовлению бетонной смеси. В необходимых случаях они исследованы и результаты представлены по ходу описания в соответствующих главах.

2.2 Методы исследования

Физико-механические испытания цементов проводили согласно ДСТУ EN 196-3:2007 для определения нормальной плотности цементного теста, сроков схватывания, предела прочности при сжатии цементного камня, которые в настоящее время гармонизированы с соответствующими стандартами ISO и EN.

Показатели прочности цементного камня исследовали на образцах-кубах (см): $2 \times 2 \times 2$, в соответствии с методикой малых образцов по Стрелкову.

Исследования фазового состава материалов проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (анод – медный, фильтр – никелевый, анодное напряжение – 35 кВ, анодный ток – 20 мА). Идентификацию фаз выполняли в соответствии с картотекой стандартных рентгеновских данных ASTM [109].

Дополнительным к рентгенофазовому анализу является ИК-спектроскопический метод исследований. Инфракрасная фурье-спектроскопия является точным, высокоразрешающим методом [110]. Фурье-спектрометры, работающие с приемниками ИК-излучения, шумы которых не зависят от светового потока, отличаются от других типов ИК-спектрометров фактором мультиплетности [110, 111]: сигналы всех длин волн исследуемого участка спектра регистрируются одновременно, что обеспечивает быстроедействие и выигрыш в отношении сигнала к шуму, а решающая сила не ограничивается размерами каких-либо оптических элементов (призм, дифракционных решеток и т.п.) и зависит только от максимальной разницы хода механизма подвижного зеркала. Для отсчета разницы хода используется опорный монохроматический пучок (как правило, одночастотный лазер со стабилизацией частоты по лэмбовскому провалу [110], что позволяет достичь точности волновых чисел для полос поглощения $\pm 0,00014 \text{ см}^{-1}$). При этом нет необходимости в интерполяционной обработке спектров, как в случае классических ИК-спектрометров, длины волн полос поглощения получаются в процессе численного Фурье – преобразования интерферограмм на ЭВМ, то есть преобразование Фурье дает частоты всех линий в спектре по отношению к частоте единой опорной линии без всякой калибровки, причем система с фазовой модуляцией принципиально не чувствительна к изменениям интенсивности опорного сигнала, не требует ни балансировки двух приемников, ни точного формирования сигналов [110].

Исследования выполнялись на инфракрасном фурье-спектрометре «Tensor 27» с автоматической записью спектров и их численных характеристик. Для исследований готовили образцы: 250 мг KBr спектральной чистоты и 0,45 мг пробы смешивались в автоматической агатовой ступке, отбиралась проба 65 мг и прессовалась в стальной оснастке на входящем в комплект прессе при общей нагрузке 7000 кг, что обеспечивало формирование

прозрачной таблетки диаметром 10 мм и толщиной до 1 мм. Для предотвращения возможного насыщения KBr влагой воздуха исследовались свежееотформованные образцы.

Дифференциально-термический анализ проводили с целью определения температуры, при которой изменяется физическое состояние вещества или его химический состав. Термогравиметрический метод анализа материалов проводился на дериватографе Q-1500 D системы F.Paulik – J.Paulik – L.Erdey.

Электрокинетические измерения проводили на автоматическом рН-метре CYBERSCAN PH700, предварительно проводя его калибровку по дистиллированной воде (рН = 6,46, концентрация ионов OH^- ($C[OH^-]$), редокс-потенциал (ORP) = 20,5 мВ, температура (t) = 19,9 °С). Исследуемая система “портландцемент-вода-добавка” приготавливалась путем отдельного растворения добавок в ранее установленном оптимальном количестве [112] в 100 мл дистиллированной воды с последующим введением 10 г цемента и началом замеров с интервалом 15 мин до начала схватывания.

Микроструктуру образцов цементного камня, полученного при твердении цементного теста нормальной густоты и с оптимальным содержанием добавок различного вида, исследовали на микроскопе МИН-8 и NU-2E в проходящем поляризованном свете иммерсионным методом и на прозрачных шлифах при увеличениях 160 – 480 раз. Осколки образцов (до 1 см³) проваривались в канвазе – смесь канифоли и вазелинового масла. В зависимости от вида работ (проварка, наклейка образцов на предметное стекло, наклейка покровного стекла) соотношение ингредиентов канвазы варьировалось и подбиралось экспериментально. Проваренные осколки образцов шлифовали с применением корундовых порошков, начиная от более крупных к более мелким и постоянно добавляя воду для охлаждения и удаления сошлифованных частиц. В процессе шлифовки образцы приобретали вид пластинки толщиной до 2 мм, одну сторону которой полировали до зеркального блеска и к которой приклеивалось предметное стекло. Приклеенную пластинку продолжали шлифовать и полировать до толщины 0,02 – 0,03 мм, при которой обеспечивается оптическая прозрачность, после чего наклеивалось покровное стеклышко. Кроме того, исследовались поверхности излома образцов с приме-

нением микроскопа BRESSER Advance ICD с помощью 20х широкоугольного окуляра с линзой Барлоу. Микроструктурные особенности цементного камня исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV в режиме вторичных электронов.

Анализ диаграммы состояния тетраэдрированной системы выполнялся с привлечением современных методов исследования многокомпонентных систем в соответствии с рекомендациями фундаментальной монографии [113]. Для установления сосуществующих комбинаций фаз в системе производился расчет изменений свободной энергии Гиббса соответствующих реакций с применением методов равновесной термодинамики. Расчет $\Delta G_T=f(T)$ осуществляли по алгоритму, приведенному в работе [114].

2.3 Способы получения разработанных добавок

Для получения высококачественных цементсодержащих композиций для строительных материалов в настоящее время широко используются суперпластификаторы. Применение суперпластификаторов приводит к существенному изменению эксплуатационных характеристик, обеспечивает значительную экономию цемента и комплексное повышение эксплуатационных свойств материалов.

Производство суперпластификаторов широко развито в Австралии, Германии, США, Японии и некоторых других странах. В Украине, на данный момент, производство СП находится только на стадии развития.

В работе [115] показано, что в строительной практике разных стран среди суперпластификаторов отдается предпочтение традиционным сульфополимерам. Промышленностью Украины сульфированные полимеры не производятся, они дорогостоящие и поставляются ведущими фирмами западных стран. В отличие от традиционных суперпластификаторов, особенно, нафталин- и меламинформальдегидного типа, – сульфированные полимеры обеспечивают эффект пластификации не только за счет механизма электростатического отталкивания, а и за счет стерического расталкивания частиц раствора разветвленными органическими радикалами.

В последнее время успехи развития высокомолекулярной химии способствовали массовому использованию полимерных дисперсий в строительстве, позволяя ввести в строительную практику целенаправленное применение разных полимеров и сополимеров, разработанных специально для получения необходимых эксплуатационных свойств.

Химическое строение макромолекулы практически отвечает химическому строению структурной единице – мономеру. Химическое строение мономера природно определяет физико-химические свойства полимерного соединения – его химическую активность в разных составах, стабильность, атмосферостойкость, гидрофобность и т.д. При увеличении молекулярной массы полимера повышается его температура плавления, уменьшается растворимость в органических веществах, увеличивается пластичность, прочность.

К полимерным материалам, полученные путем полимеризации, которые широко используются в композиционных материалах, относятся полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, поливинилацетат, полистирол и полиакрилаты.

В настоящее время чаще используются суперпластификаторы на основе водорастворимого полистирола и его сополимеров с разными ненасыщенными акриловыми кислотами, например акриловой, метакриловой и этилакриловой [9, 116 – 123].

Полистирол – полимер стирола, молекулярная масса 50000 – 300000 м.е., предел прочности на изгиб 90 – 95 МПа, на сжатие 80 – 110 МПа. Полистирол обладает стойкостью к воде, хорошо выдерживает действие концентрированных кислот (кроме азотной и ледяной уксусной), щелочей.

Основной методикой получения водорастворимого полистирола является сульфирование полистирола серной кислотой в присутствии катализатора, в качестве которого выступает сульфат серебра. Дальше сульфомасса направляется на колонны, заполненные анионитом, который адсорбирует на себя серную кислоту. Поэтому такой подход к получению чистых сульфополимеров является дорогостоящим. Учитывая необходимость промышленного выпуска современных суперпластификаторов в Украине, актуальной является задача усовершенствования методики получения сульфированных полимеров. Основываясь на известных данных

по сульфированию полистирола, сначала пытались, каким либо путем его модифицировать. Но выделение нужного продукта из сульфомассы щелочными реагентами ($NaOH$, KOH и Na_2CO_3) невозможно, потому что присутствие в целевом продукте щелочных сульфатов приводит к понижению прочности строительных материалов и негативно влияет на их реологические характеристики. Поэтому пришли к мнению, что излишнюю серную кислоту можно нейтрализовать с помощью растворения аммиака в воде. Сульфат аммония, который в этом случае образуется, не должен существенно влиять на изменения реологических характеристик смесей. Следующий вопрос, который стал перед нами, каким образом можно заменить в качестве катализатора сульфат серебра, который повышает его стоимость. Поэтому провели серию исследований по подбору катализаторов. В качестве катализаторов использовали медный купорос, сернокислую ртуть и некоторые другие соли металлов с изменяющейся валентностью. Исследования показали, что использование других видов катализаторов не приводит к позитивным результатам из-за низкого выхода целевых продуктов.

Альтернативное решение может быть получено на основе разработки и получения сульфированного акрилостирольного сополимера.

В лабораторных условиях по разработанной методике получения сульфированного полистирола (рис. 2.1), которая предусматривает очистку от сульфирующего агента, проведен синтез сульфированного акрилостирольного сополимера с различным содержанием остаточного сульфата аммония с условным названием САСП-1 и САСП-2 (двойная очистка) по следующей схеме (рис. 2.2):

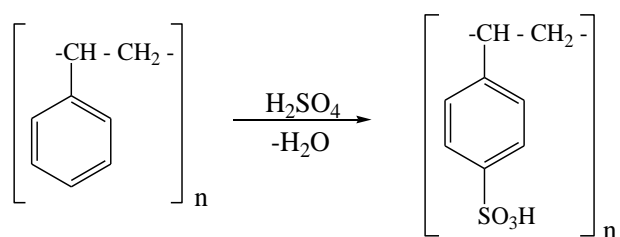


Рисунок 2.1 – Схема получения сульфированного полистирола

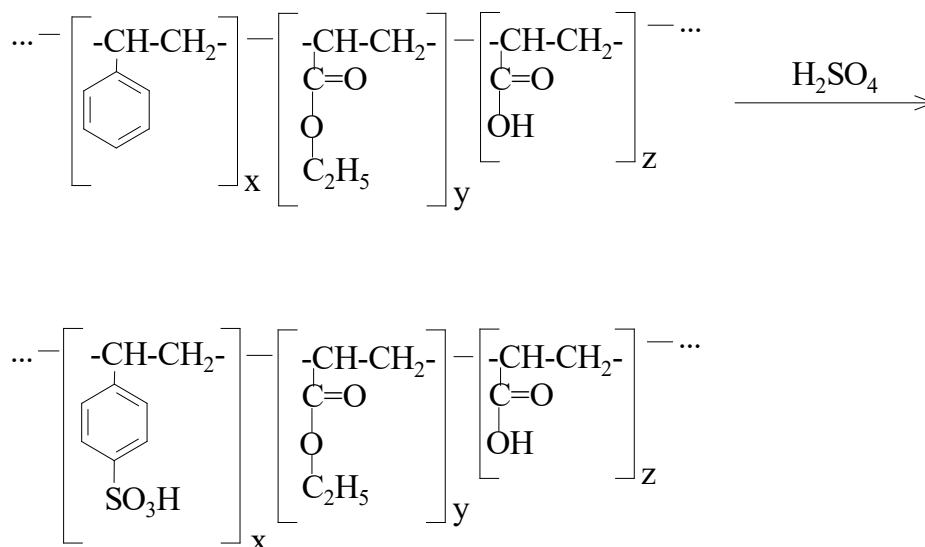


Рисунок 2.2 – Схема получения сульфированного акрилоستي-рольного сополимера

Кроме того, разработана добавка с условным названием Sh-2, которая синтезирована в лабораторных условиях по определенной методике сульфирования полистирола, предусматривающая простоту промышленного освоения технологии. Осаждение высокомолекулярного продукта осуществлялось карбонатами щелочных металлов, что обеспечивало присутствие в добавке их сульфатных солей и мотивировалось необходимым в дальнейшем участием катионов щелочных металлов в образовании комплексных соединений продуктов гидратации цемента, а также в позитивном влиянии сульфатных ионов на целенаправленное формирование этtringита и этtringитоподобных фаз [53].

В одну из групп суперпластификаторов, классифицированных по составу и по химической природе [5, 124] входят добавки нового поколения – акрилаты и поликарбоксилаты. При этом в качестве ненасыщенных мономеров могут использоваться следующие кислоты: акриловая, метакриловая, этилакриловая, версатиковая и др. Учитывали, с одной стороны доступность мономеров, их реакционную возможность, свойства, которые можно обеспечить пластифицирующей добавке, а с другой стороны, возможность организации промышленного производства более дешевого пластификатора.

С целью получения пластифицирующих добавок (с условными названиями ПАК, ПАН, НСАКМА) произведен синтез водорас-

творимых полимеров на основе акриловой кислоты совместно с другими ненасыщенными кислотами и их производными.

В лабораторных условиях по разработанной методике получения полиакриловой добавки, которая предусматривает наибольшую технологичность, проведен синтез полиакриловой кислоты, переводя ее в натриевую соль, обработкой бикарбонатом натрия, который является сравнительно дешевым и доступным сырьем. Такой подход дает возможность получения полиакрилатов в виде водных растворов. Полиакрилаты отличаются атмосферостойкостью, стойкостью к влиянию агрессивных сред.

Получение полиакриловых добавок осуществлялось при интенсивном перемешивании акриловой кислоты в дистиллированной воде в присутствии инициатора полимеризации – персульфата калия и небольшого количества эмульгатора, реакцию смесь выдерживали при температуре 90 °С на протяжении 3 часов. Для перевода полученного полимера в водорастворимое состояние в реакцию смесь добавляли кальцинированную соду до достижения нейтральной реакции (контроль проводился с помощью универсальной индикаторной бумаги, pH = 7).

При взаимодействии акриловой кислоты с другим ненасыщенным мономером был получен сополимер, который имеет меньшую растворимость в воде, чем полиакриловая кислота, но его натриевая соль имеет достаточную растворимость и дает возможность применения в качестве добавки. В качестве дополнительного мономера использовался малеиновый ангидрид.

Эмульсионной полимеризацией получены натриевые соли поликарбоксилатов на основе полиакриловой кислоты по механизмам следующих превращений (рис. 2.3 и рис. 2.4):

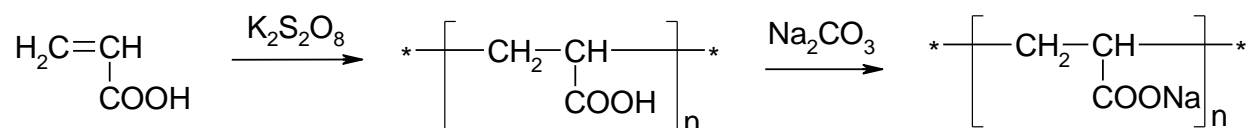


Рисунок 2.3 – Схема получения натриевой соли полиакриловой кислоты

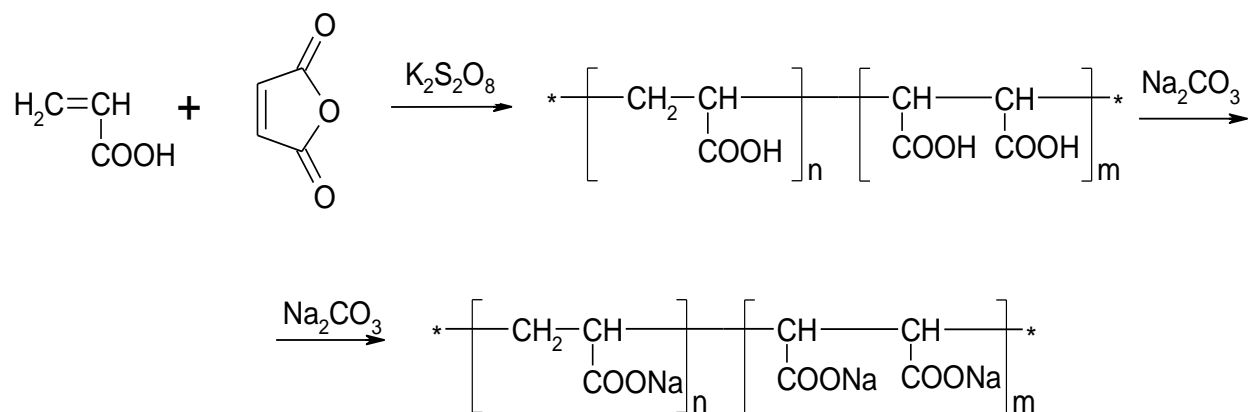


Рисунок 2.4 – Схема получения натриевой соли сополимера полиакриловой кислоты с малеиновым ангидридом

Анализ рассмотренных материалов, а также охарактеризованные методы исследования и синтеза некоторых добавок позволили приступить к разработке и изучению цементосодержащих композиций с модифицирующими добавками для неформованных масс.

ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИИ С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

3.1 Добавки для портландцементных композиций и сопоставление их функциональных возможностей

3.1.1 Влияние разработанных поликарбоксилатных добавок на гидратационную активность портландцемента

Промышленностью Украины поликарбоксилаты не производятся, являются дорогостоящими и поставляются ведущими фирмами западных стран.

Результатами интенсивных исследований в области добавок для бетона и растворов стало получение поликарбоксилатных полимеров, что позволило достичь определенных характеристик по индивидуальным требованиям [53, 124, 125].

По вышеприведенным причинам актуальной задачей является разработка поликарбоксилатных добавок, которые в сверхмалых количествах способны обеспечить электростатический и стерический эффекты в гидратационном цементе. Их применение с цементами является предметом многочисленных исследований.

Установлено [126], что возможности достижения и сохранения высоких технологических эффектов ограничиваются явлением совместимости эффективных добавок с цементами. Проблема совместимости, как показывает анализ ее состояния, выдвинута в качестве первоочередной. Совместимость добавок с цементами рассматривается с разных позиций. Проявление любых технологических эффектов обусловлено влиянием добавок на так называемые элементарные процессы твердения.

Поэтому проведены исследования, направленные на изучение влияния суперпластификаторов нового поколения, особенно, на основе поликарбоксилатов на процессы гидратационного твердения портландцементных систем, что отображается на их свойствах и возможностях использования.

В лабораторных условиях получены поликарбоксилатные добавки по разработанной методике сульфирования полистирола, предусматривающей простоту промышленного освоения технологии сульфирования акрилостирола, которая предусматривает

очистку от сульфорирующего агента и синтезирована полиакриловая кислота совместно с другими ненасыщенными кислотами и их производными, используя более дешевое и доступное сырье (глава 2).

Для экспериментальной проверки эффективности действия полученных видов добавок на гидратационную активность цемента применялся бездобавочный портландцемент марки ПЦ I-500-Н и ПЦ I-400-Н, которые были исследованы с помощью рентгенофазового анализа [127].

На дифрактограммах портландцемента фиксировались максимумы, характеризовавшие наличие типичных клинкерных минералов Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $Ca_3Al_2O_6$ и $Ca_2(Al, Fe)_2O_5$. В образцах портланд-цемента марки 500 идентифицированы следовые количества безводного, полуводного и двуводного сульфата кальция. В образцах портландцемента марки 400 сульфатных соединений не отмечалось, но идентифицированы в следовых количествах карбонаты кальция в виде полиморфных модификаций: кальцита и ватерита, а также β -кварц.

Для установления совместимости полученных добавок с цементами были проведены физико-механические испытания.

При сопоставительном анализе исследования физико-механических свойств цементного камня сравнивались образцы из бездобавочного портландцемента ПЦ I-400-Н и образцы с разработанными добавками на основе сульфированного полистирола (с условным названием Sh-2), сульфированного акрилостирольного сополимера с различным содержанием остаточного сульфата аммония (САСП-1 и двойная очистка САСП-2) и цемента ПЦ I-500-Н с добавками на основе полиакриловой кислоты (ПАК), полиакрилата натрия (ПАН), а также натриевой соли продукта сополимеризации акриловой кислоты и малеинового ангидрида (НСАКМА) в различных концентрациях, вводимые с водой затворения [128 – 134].

Важные для технологической практики экспериментальные данные по физико-механическим свойствам образцов из цементного теста с введением различных количеств добавок представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристики исследованных композиций

Вид добавки	Количество добавки, масс. %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч-мин		Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут.		
			начало	конец	2	7	28
Без добавки ПЦ-400		27,00	4-00	5-55	80	82	85
САСП-1	0,01	27,00	2-15	4-30	70	82	95
	0,03	26,75	2-45	4-25	65	80	90
	0,05	26,50	2-20	4-05	62	78	85
	0,07	26,50	2-20	4-20	60	73	75
	0,10	26,50	2-10	4-30	55	68	72
САСП-2	0,01	27,00	4-00	6-00	67	89	100
	0,03	26,75	4-00	6-25	75	85	105
	0,05	26,75	3-35	5-10	75	80	90
	0,07	26,75	3-25	6-10	62	78	90
	0,10	26,50	2-10	4-00	60	75	90
Без добавки ПЦ-400		26,00	1-50	2-30	55	64	70
Sh-2	0,01	24,50	2-05	2-40	55	64	70
	0,03	24,50	1-35	2-00	60	78	80
	0,05	24,50	1-40	2-00	43	56	58
	0,07	24,50	1-35	2-05	60	80	88
	0,10	24,50	1-45	2-10	70	83	90
Без добавки ПЦ-500		23,50	4-00	6-25	35	50	75
ПАК	0,01	23,50	4-10	5-35	60	70	90
	0,03	25,00	3-50	5-20	35	55	65
	0,05	25,50	4-00	6-15	45	50	75
	0,07	26,50	4-10	6-10	30	50	75
	0,10	27,00	3-30	5-35	35	50	75
ПАН	0,01	23,50	4-05	5-55	50	65	75
	0,03	24,00	3-55	5-30	50	60	78
	0,05	24,50	4-00	6-00	45	75	100
	0,07	25,00	4-00	6-05	40	80	90
	0,10	25,50	3-50	5-45	30	60	80
НСАКМА	0,01	23,50	4-00	5-50	50	60	80
	0,03	23,50	4-25	6-00	50	65	90
	0,05	23,50	4-35	6-20	60	65	100
	0,07	23,50	4-25	6-50	55	60	90
	0,10	23,50	4-05	6-30	40	60	80

Для композиций с добавкой САСП-2 по сравнению с САСП-1 характерно более равномерное нарастание прочности к 28 суткам твердения и повышенные значения прочности, в т.ч. в начальный срок твердения. При добавлении 0,05 – 0,10 масс. % добавки САСП-1 наблюдается незначительное снижение прочностных характеристик образцов в сравнении с бездобавочным портландцементом, что свидетельствует о несбалансированном фазовом составе продуктов его гидратации и перекристаллизационных процессах в направлении деградации структурно-морфологических взаимосвязей. Кроме того, САСП-2 менее значительно сокращает начальные сроки схватывания. Добавка САСП-1 во всем исследованном концентрационном интервале сокращает сроки схватывания цементного камня, что приводит к сокращению интервала технологической пригодности цементного теста. Однако, такое влияние добавки САСП-1 на сокращение сроков схватывания может быть востребовано для зимнего бетонирования. При этом важно учитывать, что наряду с резким ограничением технологической консистенции цементного теста, резко ограничивается возможный набор оборудования и методов, обеспечивающих удобоукладываемость цемента с добавкой САСП-1.

Введение САСП-2 рационально в количестве 0,03 %, что способствует увеличению прочности цементного камня к 28 суткам твердения на 18 % и расширению интервала технологической пригодности, что следует из удлиненных сроков схватывания. Следует принять к вниманию и допустимость отклонений в дозировке САСП-2, не оказывающих влияние на сброс прочности цементного камня ниже прочности, отмечаемой для образцов без добавок к 28 суткам твердения, но с точки зрения технико-экономических соображений применение добавки в количестве 0,05 – 0,10 масс. % нецелесообразно.

Эффективность разработанных суперпластифицирующих добавок на основе сульфированного акрилостирольного сополимера зависит от содержания в них остаточного сульфата аммония, что следует из выше представленных результатов испытания. Наличие большего содержания сульфата аммония в акрилостирольной добавке понижает физико-механические свойства бездобавочного портландцемента. Дополнительная очистка акрилостирольных добавок от сульфата аммония обеспечивает рост прочно-

сти и технологические преимущества в портландцементных композициях.

Как видно из представленных результатов при введении экспериментальной добавки Sh-2 проявляется эффект чувствительности к точности дозировки – при 0,05 масс. % добавки отмечается деградация прочности образцов из гидратированного цемента ПЦ I-400-Н во все сроки твердения по сравнению с образцами из бездобавочного цемента, достигая около 17 % к 28 суткам. Максимальная степень упрочнения при содержании добавки 0,07 – 0,1 масс. %. При введении 0,1 масс. % добавки к цементу прочность образцов возрастает на 28 % к 28 суткам твердения, а также повышается ранняя прочность образцов на 27 % по сравнению с образцами из гидратированного цемента ПЦ I-400-Н без добавок. Содержание добавки 0,01 масс. % не оказывает влияния на физико-механические свойства образцов, а 0,03 масс. % эффективно в незначительной мере. Рациональное содержание добавки от 0,06 до 0,1 масс. %. Вместе с этим изменяется нормальная плотность с 26,5 % до 24,5 %, что позволяет получить более плотный цементный камень.

Добавка ПАК оказывает эффективное действие в качестве суперпластификатора при содержании 0,01 масс. % во все сроки твердения. При концентрациях 0,03 – 0,1 масс. % добавка не оказывает влияния на физико-механические свойства образцов из гидратированного цемента ПЦ I-500-Н и даже отмечается незначительная деградация прочности для образцов с 0,03 масс. % добавки к 28 суткам нормального твердения. Максимальная степень упрочнения при 0,01 масс. % добавки: 70 % на ранних сроках твердения и 20 % к 28 суткам.

Для образцов с применением добавки ПАН передозировка выше 0,07 масс. % оказывает незначительное влияние на прочность в ранние сроки твердения, а малые содержания добавки (0,01 – 0,03 масс. %) – оказывают противоположное действие, увеличивая предел прочности образцов на ранних сроках твердения и замедляя темп набора прочности на уровне образцов из бездобавочного цемента к 28 суткам. Оптимальное содержание добавки 0,05 масс. %, так как обеспечивается эффект повышения предела прочности при сжатии для образцов во все сроки твердения (28 % к 2 суткам и 33 % к 28 суткам).

Допустимые пределы эффективного варьирования содержания добавки 0,04 – 0,09 масс. %.

Добавка НСАКМА нечувствительна к передозировкам и оказывает позитивный упрочняющий эффект во всем исследованном интервале содержания добавки. Максимальный эффект на повышение предела прочности при сжатии отмечается у образцов из гидратированного цемента ПЦ I-500-Н, содержащего добавку в количестве 0,03 – 0,07 масс. %. При оптимальном содержании добавки 0,05 масс. % предел прочности образцов возрастает по сравнению с образцами из бездобавочного цемента на 71 % к 2 суткам твердения и плавно увеличивается на 33 %, достигая значения 100 МПа к 28 суткам, что эквивалентно влиянию добавки ПАН и уравнивает эти две добавки по максимальному развитию эффекта упрочнения.

Образцы гидратированных портландцементов марки ПЦ I-400-Н и ПЦ I-500-Н, а также с разработанными добавками, содержащие оптимальное их количество, подвергались рентгенофазовому методу анализа. Результаты исследования представлены в виде штрих-рентгенограмм на рис. 3.1 и рис. 3.2.

Эффект упрочнения с добавкой Sh-2 (рис. 3.1) обеспечивается изменением характера формирования кристаллогидратных сростков, качественными и количественными изменениями условий кристаллизации основных фаз.

Наблюдается более полное протекание гидратации Ca_3SiO_5 с одновременным обеспечением полноты гидратации $Ca_2(Al, Fe)_2O_5$, уменьшением количества выделяемого портландита и увеличением синтезируемого этtringита игольчатой морфологии, армирующего кристаллогидратные гетерофазные сростки в структуре цементного камня.

В цементном камне с добавкой изменяется соотношение полиморфных модификаций кристаллизующихся карбонатов кальция за счет снижения количества синтезирующегося арагонита и увеличения количества синтезирующегося ватерита на фоне эквивалентного количества кальцита.

Гидросиликаты и гидроалюмокарбонаты кальция в цементном камне с добавкой не идентифицируются, что способствует наличию коллоидных компонентов в кристаллогидратных срост-

ках и демпфирует механические напряжения при росте кристаллов основных фаз.

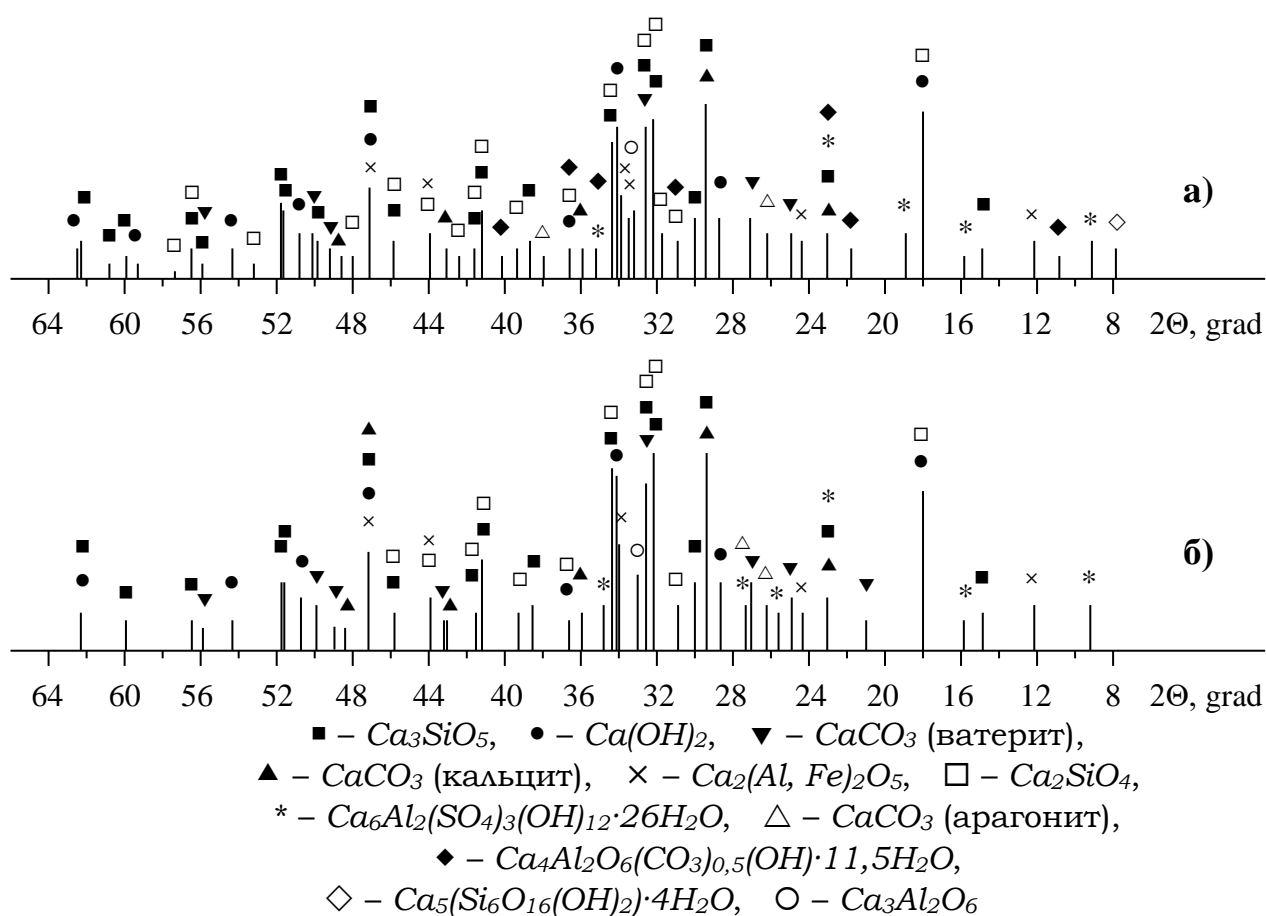


Рисунок 3.1 – Штрих-рентгенограмма гидратированного портландцемента ПЦ I-400-Н: а – без добавки, б – с добавкой Sh-2

Добавка ПАК, а также ПАН и НСАКМА (рис. 3.2), способствует более полной гидратации основных клинкерных фаз, вплоть до полного растворения белита и значительного снижения идентифицируемого в цементном камне алита. Добавка ингибирует процесс гидратации $Ca_3Al_2O_6$ и кальциевого алюмоферрита и они идентифицируются в продуктах твердения цемента с добавками в большем количестве.

В цементном камне при наличии добавки ПАН идентифицируется кристаллический гидроалюминат кальция состава $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$.

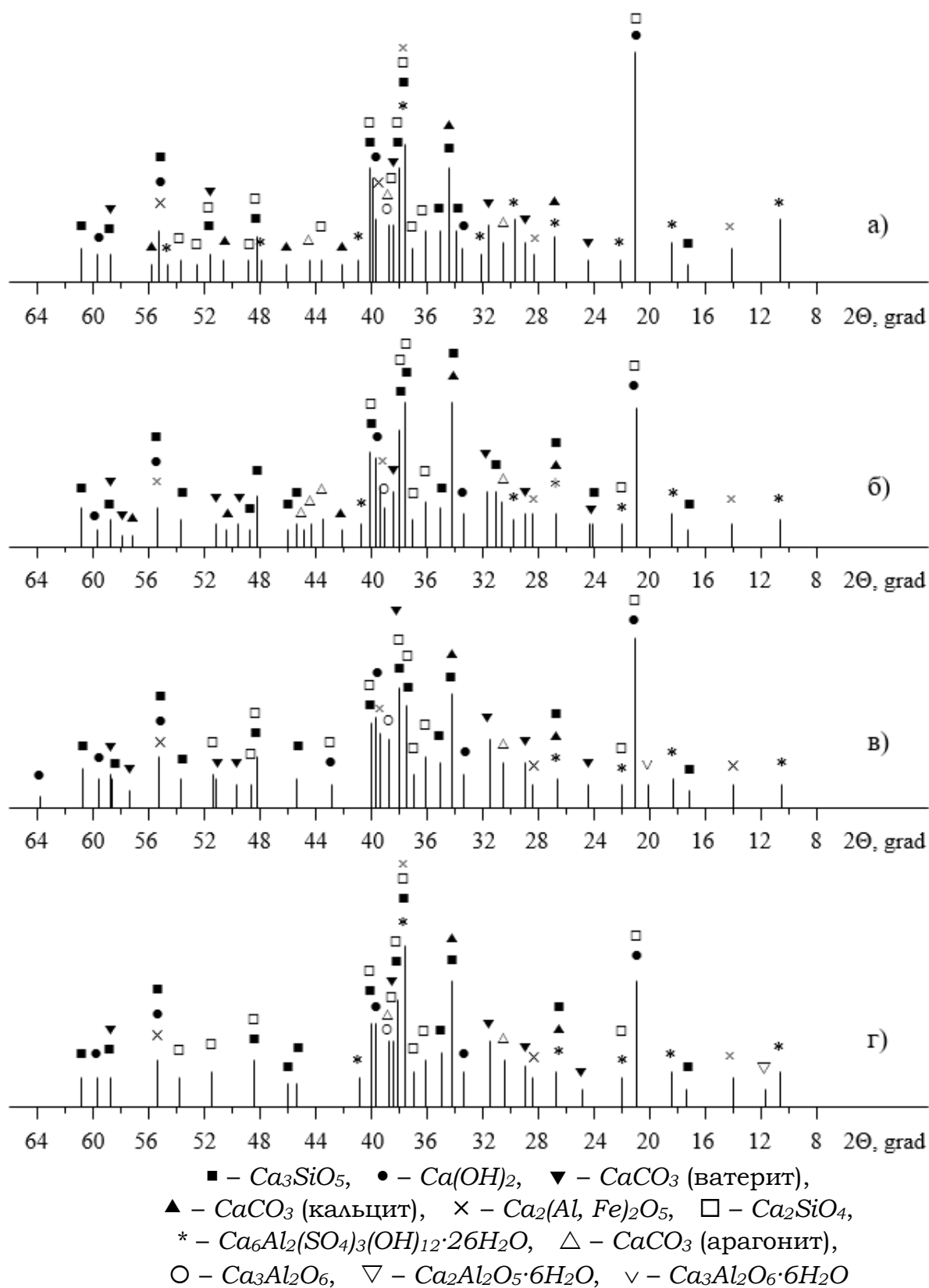


Рисунок 3.2 – Штрих-рентгенограмма гидратированного портландцемента ПЦ I-500-Н: а – без добавки, б – с добавкой ПАК, в – с добавкой ПАН, г – с добавкой НСАКМА

Добавки ПАК, ПАН и НСАКМА существенно снижают содержание в цементном камне кристаллического портландита и этtringита, степень дисперсности которых значительна и находится вне пределов чувствительности дифрактометра ДРОН-ЗМ. Портландит и этtringит псевдокристаллической степени дисперсности составляют матричную фазу в плотной структуре цементного камня. При наличии добавки ПАК содержание полиморфной модификации карбоната кальция в виде кальцита существенно снижается за счет значительного повышения кристаллизующихся ватерита и, особенно, арагонита с более высокой прочностью и твердостью.

В цементном камне с добавками ПАН и НСАКМА полиморфы представлены в основном ватеритом и арагонитом.

Разработанные поликарбоксилатные добавки на основе сульфированного полистирола, полиакриловой кислоты, полиакрилата натрия, а также натриевой соли продукта сополимеризации акриловой кислоты и малеинового ангидрида наиболее эффективно регулируют физико-механические свойства портландцемента в процессе его гидратации.

Оптимальное количество добавок обеспечивает увеличение прочности цементного камня на 20 – 30 % по сравнению с бездобавочным цементом к 28 суткам твердения и на 25 – 70 % в ранние сроки твердения, что дает возможность использования их в строительной индустрии, как суперпластифицирующие добавки, при этом снижая их себестоимость по отношению к известным, применяемым в настоящее время суперпластификаторам.

3.1.2 Исследование прочностных свойств портландцементной композиции с кремнеземсодержащими добавками

В современных условиях рыночной экономики и дефицита природного сырья является актуальной проблема использования вторичных ресурсов – отходов различных отраслей промышленности.

На многих промышленных предприятиях образуются отходы, которые по своему химическому составу могут быть использованы в качестве модификатора в строительных материалах.

В настоящее время большое внимание уделяется изысканию технологических приемов комплексной переработки низкосортно-

го фосфорсодержащего сырья, такого как фосфат-глауконитовые концентраты, из которых могут быть получены различные виды удобрений [107, 135, 136].

При переработке обедненного фосфат-глауконитового концентрата Ново-Амвросиевского месторождения и Амвросиевской руды для получения фосфорных удобрений, в соответствии с разработанными технологиями (разложение концентрата азотной кислотой), позволяющими максимально полно использовать как фосфорное сырье, так и применяемую кислоту [107] образуются шламы, которые по своему химическому составу могут быть применены в строительных материалах.

Использование образующихся шламов в последующих химико-технологических процессах производства удобрений технологически невозможно и экономически нецелесообразно.

Анализ химического состава исследуемых шламов СОФУБИС и СОФУРИМ (глава 2) позволил сделать предположение о возможности применения их в качестве активаторов твердения и наполнителей цементных композиций.

Для установления минералогического состава образующихся отходов был привлечен комплекс современных физико-химических методов анализа: рентгенофазовый и дифференциально-термический.

Результаты проведенного рентгенофазового анализа представлены на рис. 3.3 и 3.4.

Установлено, что минеральная часть высушенного шлама СОФУБИС (рис. 3.3) представлена, в основном, SiO_2 , $CaCO_3$, $Ca_{10}(PO_4)_3(CO_3)_3(OH)_2$, $K(Mg,Fe,Al)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$, $KAlSi_3O_8$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 1,24 H_2O$, а минеральная часть высушенного шлама СОФУРИМ (рис. 3.4) – SiO_2 , $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, $K(Mg,Fe,Al)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$, $KAlSi_3O_8$.

Результаты исследования дифференциально-термическим методом анализа представлены на рис. 3.5 и рис. 3.6.

Как видно из представленных результатов кривые ДТА высушенных шламов СОФУРИМ и СОФУБИС практически идентичны.

Потеря физически связанной (адсорбционной) воды активно проявляется при температуре 120 °С.

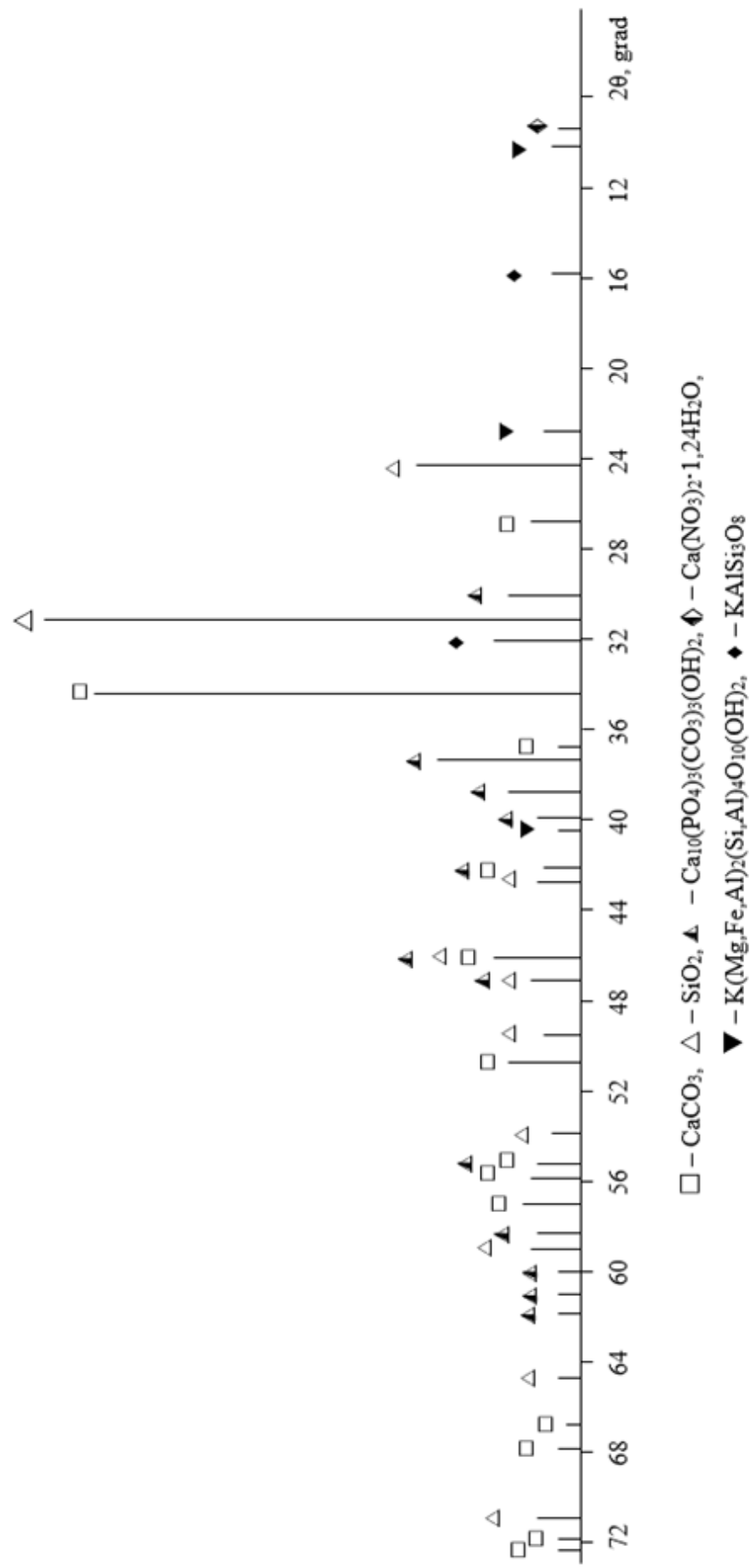
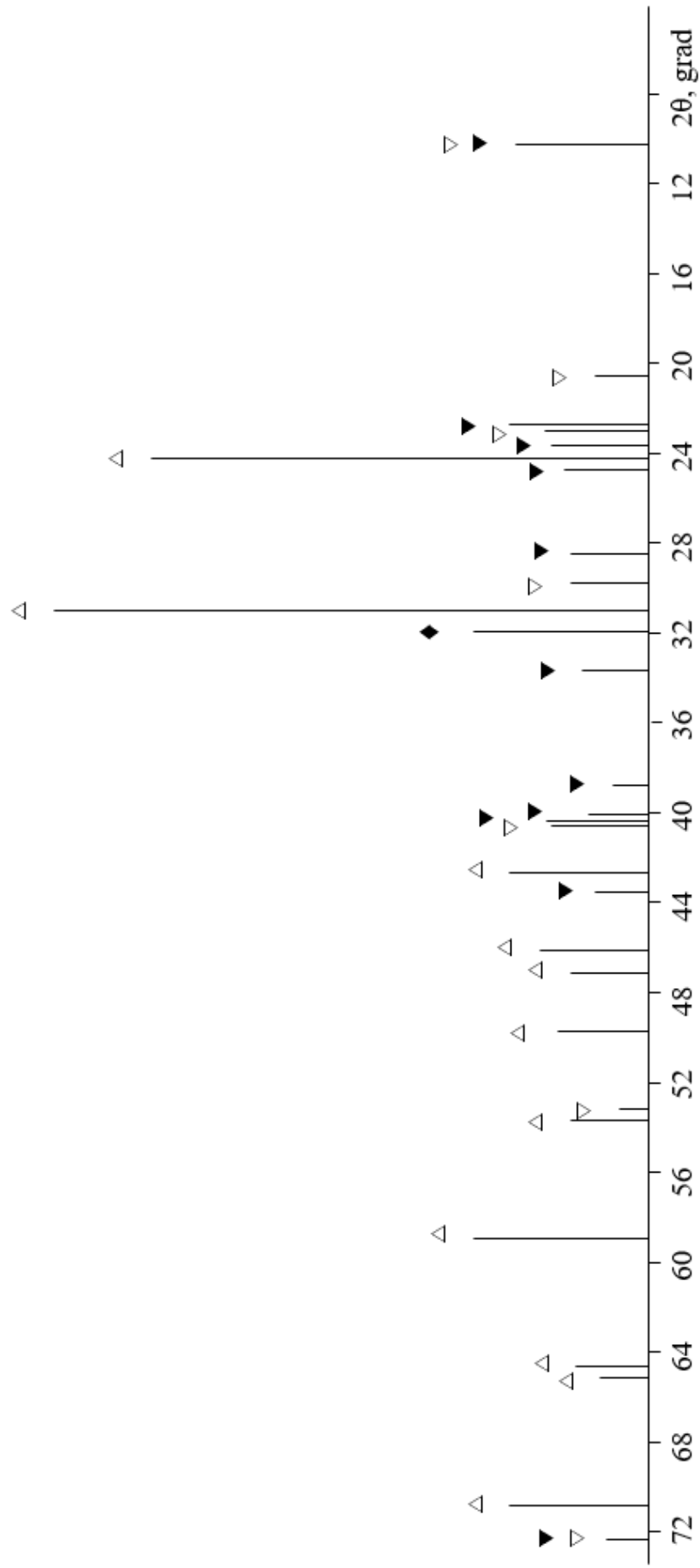


Рисунок 3.3 – Штрих-рентгенограмма высушенного шлама СОФУБИС



Δ – SiO_2 , ▽ – $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, ▼ – $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, ◆ – KAlSi_3O_8

Рисунок 3.4 – Штрих-рентгенограмма высушенного шлама СОФУРИМ

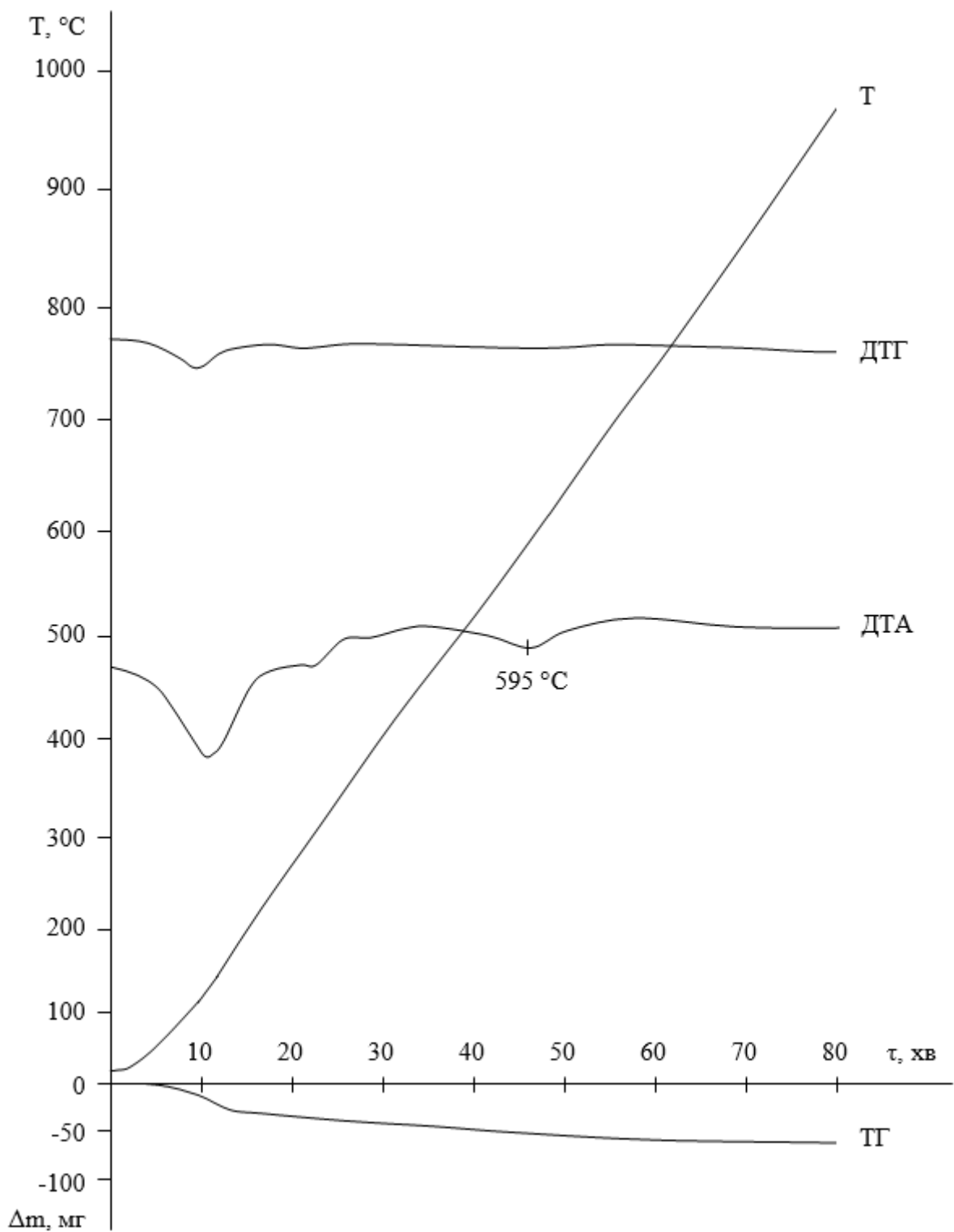


Рисунок 3.5 – Результаты дифференциально-термического анализа высушенного шлама СОФУРИМ

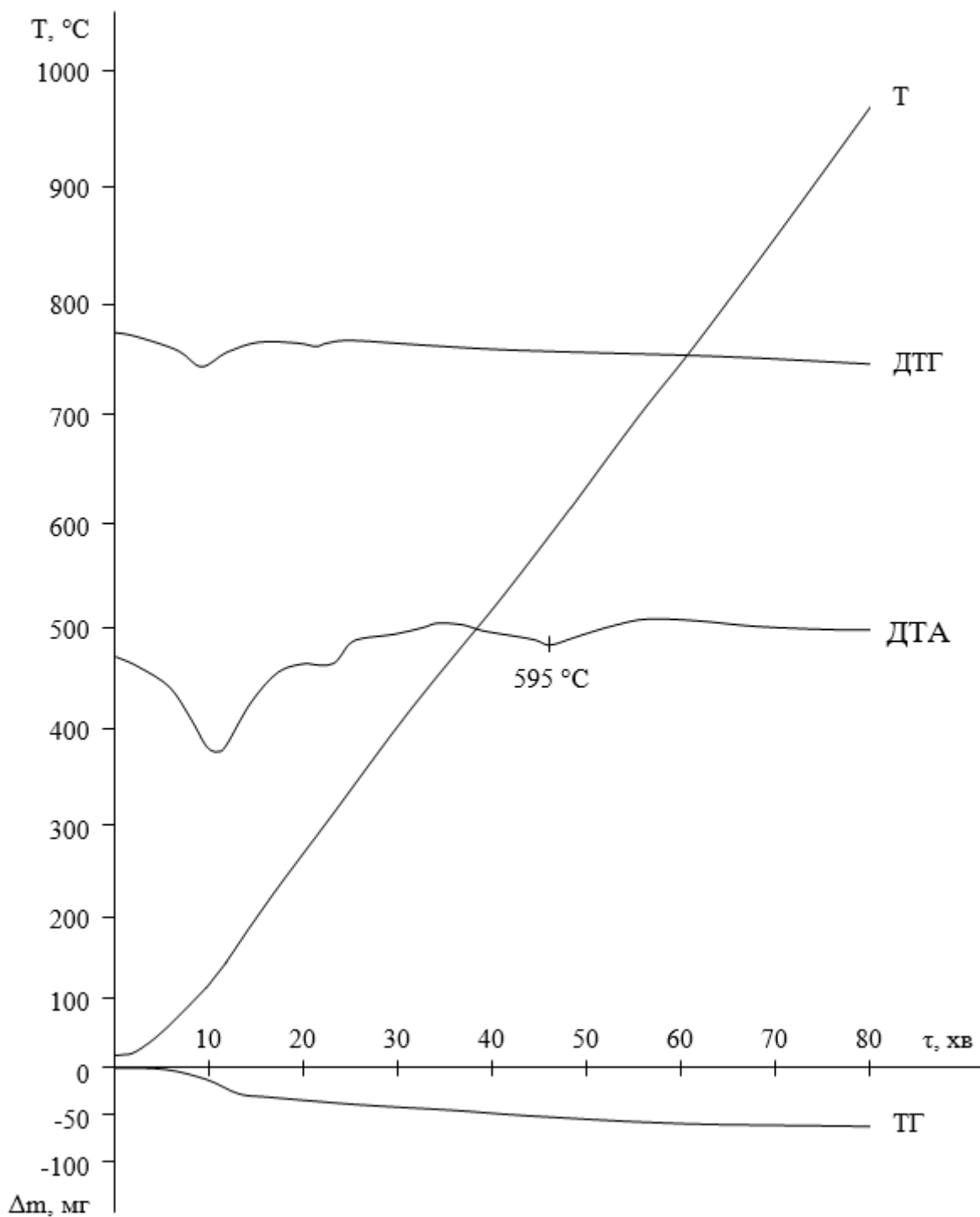


Рисунок 3.6 – Результаты дифференциально-термического анализа высушенного шлама СОФУБИС

Эндотермический эффект при температуре 300 °C на кривой ДТГ отображается участком с наличием слабой немонотонности, а кривая ТГ продолжает плавно убывать, что связано с постепенной потерей кристаллизационной воды, вероятно из кристаллической

решетки $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ (рис. 3.5). Удаление кристаллизационной воды из $K(Mg,Fe,Al)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ соответствует интервалу температур от 450 °С до 700 °С с наибольшей интенсивностью при 595 °С, которому на кривой ДТА отвечает минимум эндотермического эффекта.

При этом на кривой ДТГ не отмечается существенной немонотонности, а характер кривой ТГ сохраняется плавноубывающим с выходом на постоянное значение при завершении процесса удаления кристаллизационной воды.

Удаление воды из кристаллической решетки $Ca_{10}(PO_4)_3(CO_3)_3(OH)_2$ (рис. 3.6) происходит при несколько более высокой температуре, примерно, около 700 °С, что свидетельствует о более совершенной структуре, требующей дополнительную тепловую энергию для разрушения кристаллогидратных связей.

Вероятнее всего удаление кристаллизационной воды из $Ca(NO_3)_2 \cdot 1,24H_2O$ накладывается на соответствующие эндотермические эффекты между 120 °С и 300 °С, что вызывает более существенную немонотонность соответствующего участка кривой ДТА (рис. 3.6) по сравнению с рис. 3.5.

Экзотермические эффекты не наблюдаются. Мнимые экзотермические эффекты являются лишь результатом наложения эндотермических эффектов.

Таким образом, проведенные исследования позволили сделать предположение о возможности применения шламов, образующихся при переработке низкосортного фосфорсодержащего сырья, которые являются отходами при производстве фосфорсодержащих удобрений, в качестве модификатора в цементной промышленности.

Следует отметить, что азотнокислотные шламы, являются перспективными, поскольку составляющие соединения позволяют не только повысить гидратационную активность вяжущего, но и увеличить поляризацию молекул воды, которая определяет силу коагуляционно-кристаллизационных контактов.

Для подтверждения предположения необходимо было исследовать физико-механические свойства портландцемента с добавками техногенного происхождения на совместимость и эффективность их действия на гидратационную активность цемента и

провести оптимизацию концентрационного интервала во все сроки твердения.

Для экспериментальной проверки эффективности действия добавок (с условными названиями СОФУБИС и СОФУРИМ) на гидратационную активность цемента применялся бездобавочный портландцемент марки ПЦ I-500-Н, фазовый состав которого был исследован с привлечением рентгенофазового метода анализа, представленного на рис. 3.7, а также гидратированного в возрасте 28 суток на рис. 3.8.

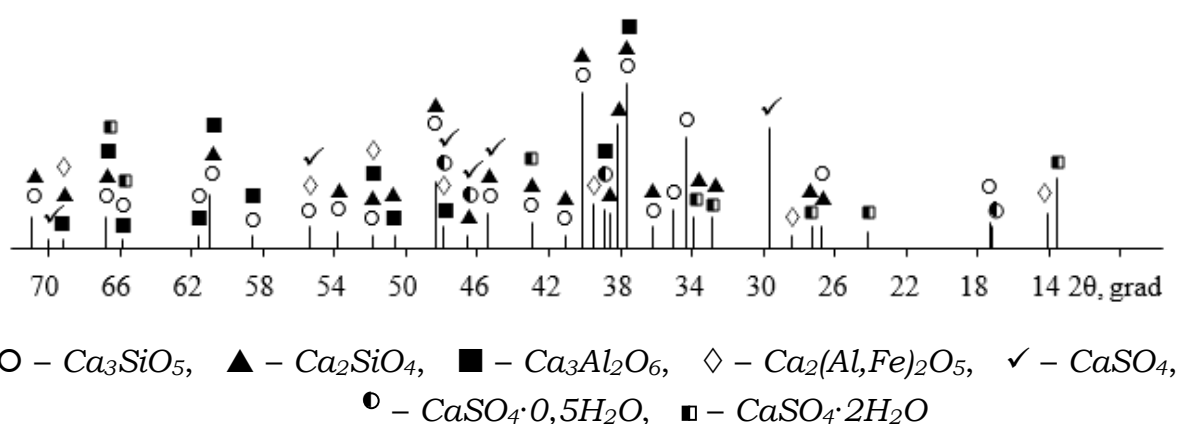
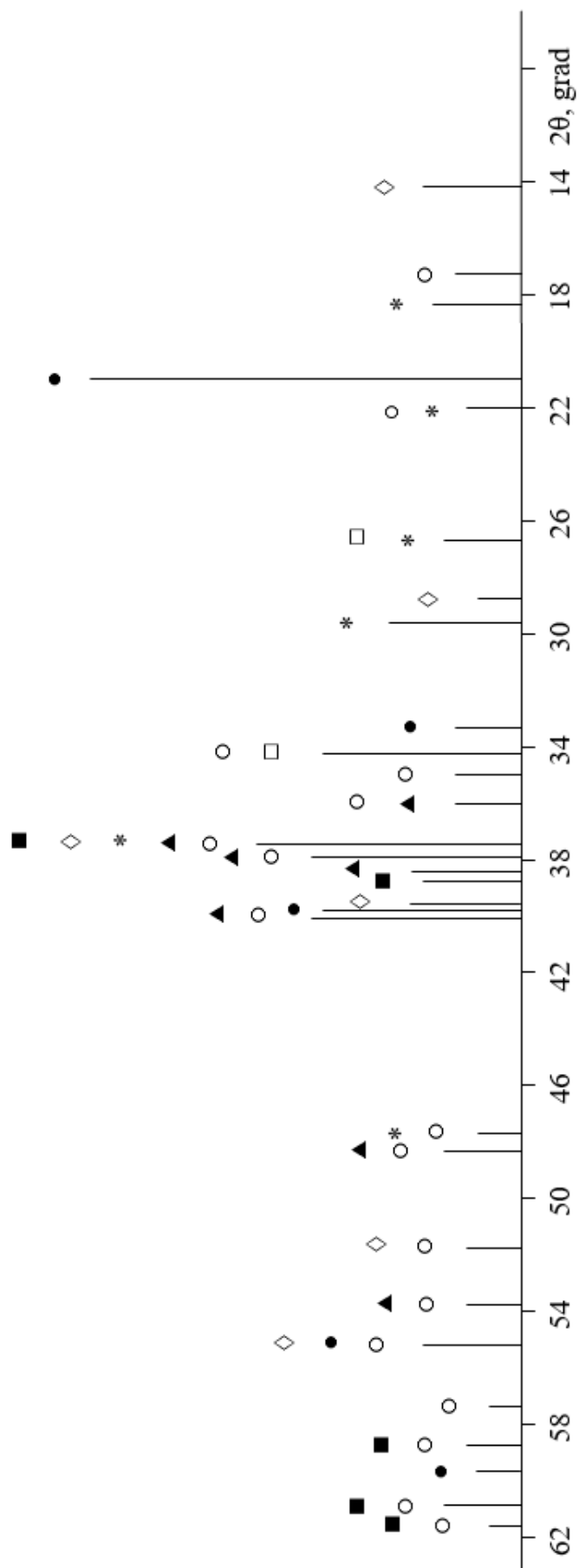


Рисунок 3.7 – Штрих-рентгенограмма портландцемента марки ПЦ I-500-Н

В результате проведенного анализа установлено, что минеральная часть данного портландцемента представлена, в основном, Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $Ca_3Al_2O_6$, $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$, $CaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

По результатам рентгенофазового анализа гидратированного портландцемента без добавок (рис. 3.8) четко идентифицируются дифракционные максимумы, соответствующие следующим фазам: Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $Ca_3Al_2O_6$, $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$.

Для установления возможности использования отходов проведены физико-механические испытания портландцемента с различным количеством отходов химической промышленности. Изготовлены образцы-кубы размером (мм): 20x20x20 из цементного теста, которые в дальнейшем испытывались на прочность при твердении их в течение 2, 7 и 28 суток. Результаты проведенных испытаний представлены в табл. 3.2.



* – $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$, ● – $Ca(OH)_2$, ○ – Ca_3SiO_5 , ▲ – Ca_2SiO_4 , ■ – $Ca_3Al_2O_6$, ◇ – $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$, □ – $CaCO_3$

Рисунок 3.8 – Штрих-рентгенограмма гидратированного поргланцементa в возрасте 28 суток

Таблица 3.2 – Характеристики исследованных композиций

Вид добавки	Количество добавки, масс. %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч.-мин.		Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут.		
			начало	конец	2	7	28
Без добавки ПЦ-500		23,50	4-00	6-25	35	53	77
СОФУБИС	2,91	23,50	4-30	>8-00	40	67	97
	4,76	23,00	–	–	40	72	108
	9,09	23,00	–	–	43	81	120
	16,67	22,00	–	–	43	88	124
СОФУРИМ	5	23,00	2-10	3-40	44	57	96
	10	22,00	1-45	3-25	52	58	87
	15	22,00	1-40	3-55	24	41	65
	20	23,00	1-30	3-45	10	31	39

При сопоставительном анализе исследований физико-механических свойств цементного камня сравнивались образцы как бездобавочного портландцемента, так и образцы с введенными добавками СОФУБИС и СОФУРИМ.

Добавка СОФУБИС вводилась в количестве 3, 5, 10, 20 масс. % сверх 100 % портландцемента, а добавка СОФУРИМ с целью частичной замены портландцемента в соотношении цемент : добавка – 19 : 1, 9 : 1, 6 : 1, 4 : 1. Изменение предела прочности при сжатии ($\delta_{сж}$) исследованных образцов функционально зависит от количества введенных добавок СОФУБИС и СОФУРИМ и времени набора прочности, что представлено соответствующими поверхностями отклика на рис. 3.9 и рис. 3.10.

Для образцов с добавкой СОФУБИС наблюдается закономерное повышение прочности образцов к 28 суткам твердения для

всего исследованного количественного интервала добавки (рис. 3.9).

Линии пересечения поверхности отклика с изохронологическими плоскостями выглядят выпуклыми, монотонно возрастающими с увеличением количества добавки СОФУБИС.

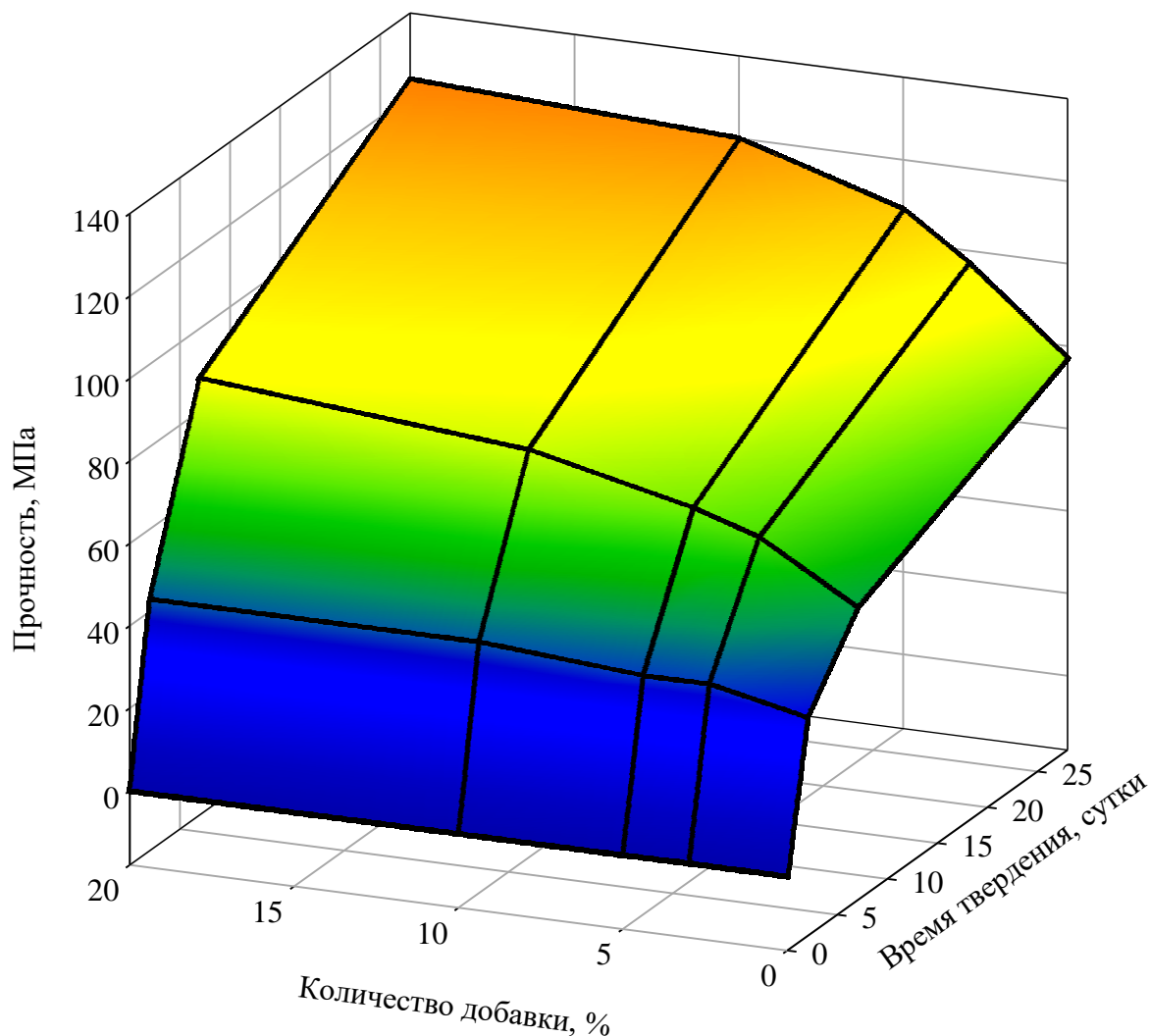


Рисунок 3.9 – Поверхность отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания СОФУБИС и сроков твердения

Наиболее высокую прочность при сжатии к 28 суткам твердения набирает цементный камень, содержащий 20 масс. % добавки, которая соответствует 124 МПа. Образцы с добавкой в количестве 10 – 20 масс. % к 7 суткам твердения превышают на 5 – 14 % значения, характерные для образцов, изготовленных из бездобавочного аналога в возрасте 28 суток.

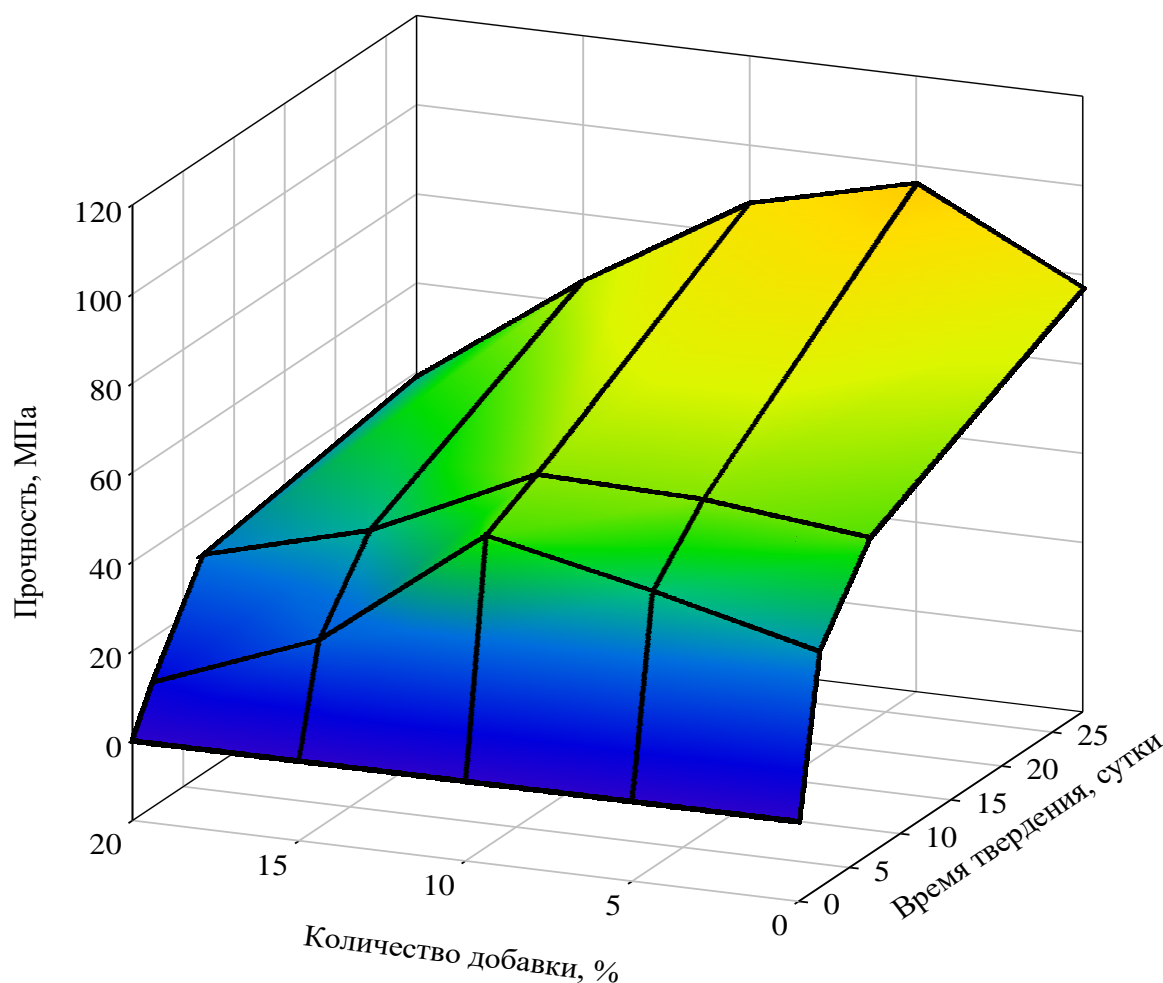


Рисунок 3.10 – Поверхность отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания СОФУРИМ и сроков твердения

Проанализировав результаты экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что добавка СОФУБИС эффективно влияет на гидратационную активность портландцемента для всего исследованного количественного интервала.

С точки зрения максимальной утилизации отходов производства фосфорных удобрений рациональнее вводить добавку в количестве 20 масс. %, повышая прочность цементного камня к 28 суткам твердения на 60 % по сравнению с бездобавочным.

Линии пересечения поверхности отклика с изохронологическими плоскостями (рис. 3.10) не монотонны и отмечаются локальными максимумами и минимумами.

Наиболее высокая прочность к 28 суткам твердения отмечается у образцов с добавкой СОФУРИМ в количестве 5 % со значениями 96 МПа.

При введении добавки в количестве 10 % отмечается увеличение прочности образцов на 10 МПа к 28 суткам твердения по сравнению с бездобавочным цементом и существенное увеличение прочности в ранние сроки твердения, значения которых равно 52 МПа к 2 суткам твердения, что составляет 48 % марочности цемента.

При замене цемента сверх 10 % добавкой СОФУРИМ наблюдается спад прочности для всего последующего исследованного концентрационного интервала во все сроки твердения по сравнению с бездобавочным аналогом.

Проанализировав результаты экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что оптимальное количество добавки СОФУРИМ, вводимой в портландцемент находится в пределах от 5 % до 10 %.

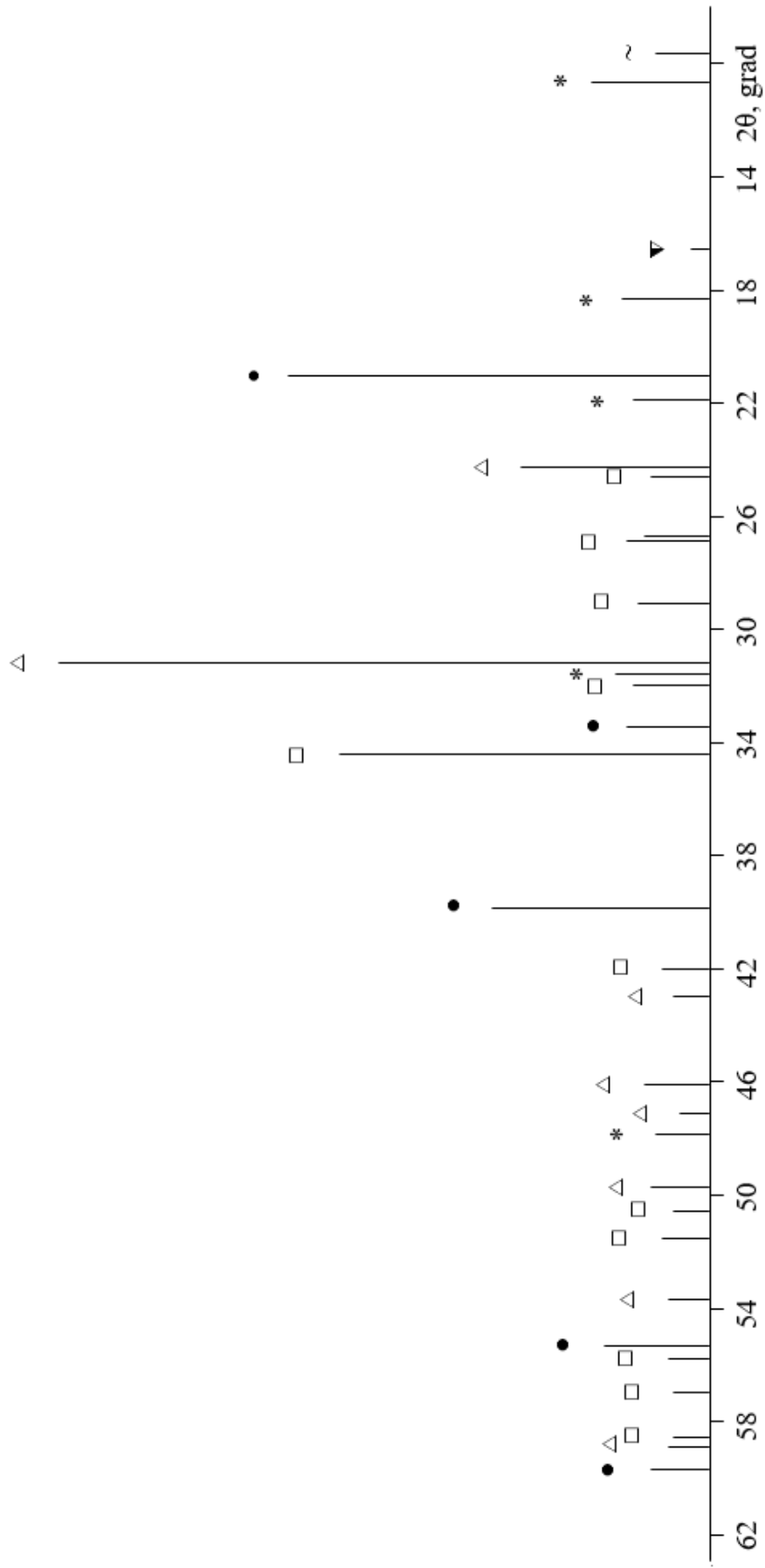
Оптимальное количество введения добавки СОФУРИМ с целью частичной замены цемента эффективно регулирует физико-механические свойства портландцемента в процессе его гидратации, обеспечивая увеличение прочности цементного камня на 23 % по сравнению с бездобавочным.

Для гидратированного портландцемента с оптимальным количеством добавки СОФУБИС (рис. 3.11) обнаружены фазы, соответствующие: $CaCO_3$, SiO_2 , $Ca(OH)_2$, $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O$.

Повышение прочности цементного камня с введенной добавкой СОФУБИС обусловлено структурно-фазовыми изменениями в процессе гидратационного твердения.

Наличие в составе добавки кристаллических фаз, идентифицированных рентгенофазовым анализом (рис. 3.3), способствует проявлению синергетического эффекта, при котором доминируют процессы:

– более полной гидратации основных фаз цемента, что свидетельствует об отсутствии дифракционных максимумов кристаллических фаз цементного клинкера Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $Ca_3Al_2O_6$, $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$ на дифрактограмме (рис. 3.7, рис. 3.8, рис. 3.11);



* – $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$, ● – $Ca(OH)_2$, △ – SiO_2 , □ – $CaCO_3$, ~ – $Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O$, ▼ – $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

Рисунок 3.11 – Штрих-рентгенограмма гидратированного цемента с добавкой СОФУБИС в возрасте 28 суток

– наряду с формированием кристаллогидратов основных клинкерных минералов коллоидной степени дисперсности контракционные явления не приводят к образованию микротрещин за счет пуццоланового влияния SiO_2 добавки (рис. 3.3 и рис. 3.11);

– изменения рН среды в процессе гидратационного твердения обуславливают растворение карбоната гидроксилалатита (рис. 3.3 и рис. 3.11) и структурное совершенствование кристаллогидрата азотнокислого кальция с проявлением эффекта армирования за счет морфологических особенностей – дендритовидных сростков его игольчатых кристаллов;

– рост игольчатых кристаллов этtringита не вызывает в структуре цементного камня образование критических напряжений за счет существенного содержания коллоидных фаз, демпфирующих напряжения роста на фоне усложнения новообразованиями состава гетерофазной композиции.

Для гидратированного цемента с добавкой СОФУРИМ (рис. 3.12) обнаружены фазы, соответствующие: $CaCO_3$, SiO_2 , $Ca(OH)_2$, $Ca_4Al_2SO_4(OH)_{12} \cdot 6H_2O$, $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$.

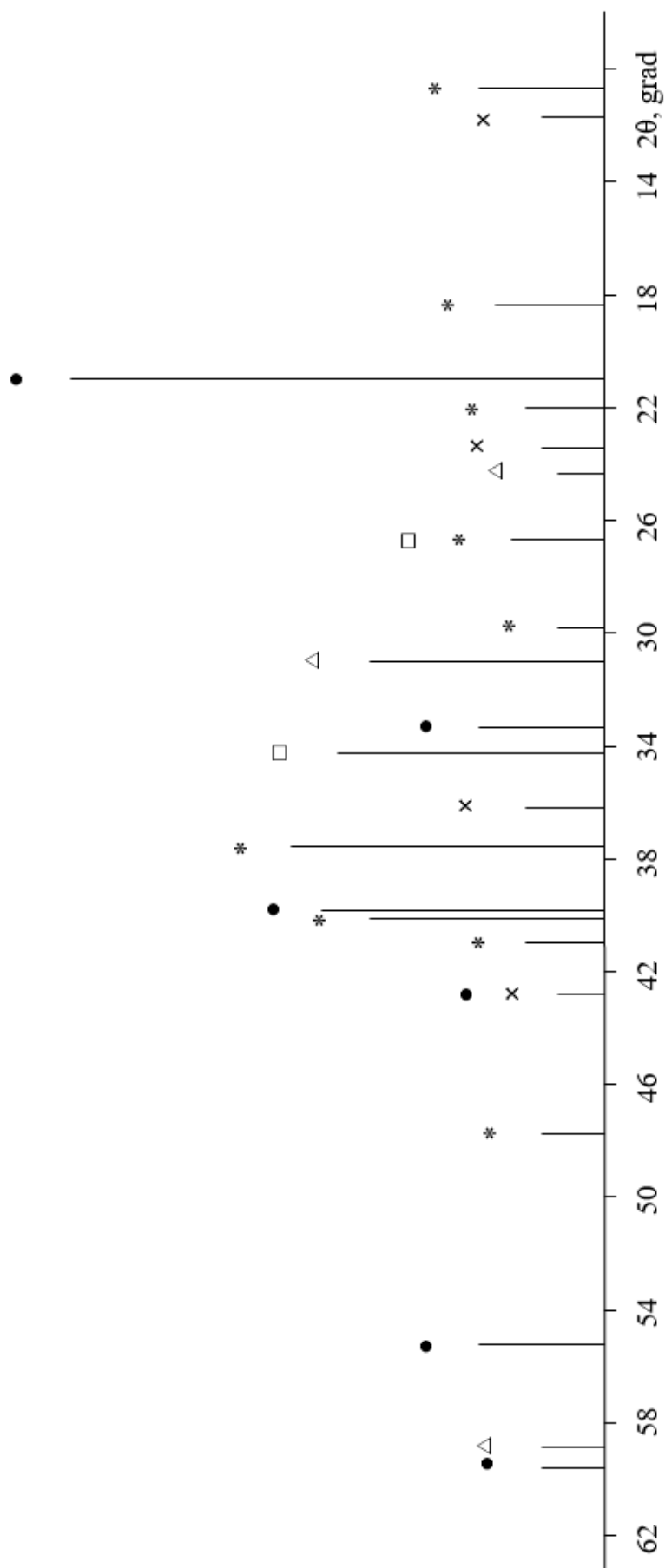
Сопоставление результатов рентгенофазового анализа добавки СОФУРИМ (рис. 3.5), портландцемента (рис. 3.7) и гидратированного (28 суток твердения) цемента без добавки (рис. 3.8) и с добавкой СОФУРИМ (рис. 3.12) указывает на синергетическое влияние компонентов добавки на уплотнение структуры и повышение прочности цементного камня.

Синергетизм обеспечивается параллельным развитием процессов:

– пуццолановое действие тонкодисперсного кремнезема и снижение контракции гидратированных фаз в процессе твердения (рис. 3.12);

– более полная гидратация основных фаз цементного клинкера за счет изменения рН среды (анионы шлама, входящие в состав отходов), что свидетельствует об отсутствии дифракционных максимумов кристаллических фаз цементного клинкера (Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $Ca_3Al_2O_6$, $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$) в цементном камне (рис. 3.8 и рис. 3.12);

– формирование кристаллогидратного каркаса цементного камня на основе ультрадисперсных частиц гидратированных фаз, находящихся в скрыто-кристаллическом виде (на дифрактограм-



* – $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$, x – $Ca_4Al_2SO_4(OH)_{12} \cdot 6H_2O$, ● – $Ca(OH)_2$, △ – SiO_2 , □ – $CaCO_3$

Рисунок 3.12 – Штрих-рентгенограмма гидратированного цемента с добавкой СОФУРИМ в возрасте 28 суток

мах гидратированного цемента, в том числе с добавкой СОФУРИМ, не отмечается дифракционных максимумов для кристаллогидратов основных фаз, что свидетельствует об их размерном уровне ниже пределов чувствительности рентгенофазового анализа (рис. 3.8 и рис. 3.12));

– синтез высоко- и низкоосновного этtringита (рис. 3.12) способствует более высокой степени связанности кристаллогидратных фаз и проявлению эффекта армирования за счет морфологических особенностей – роста игольчатых кристаллов этtringита наряду с препятствованием их перекристаллизации в пластинчатые кристаллы с возможной раздвижкой структурных элементов цементного камня;

– формирование сопоставимого количества портландита в цементном камне как в бездобавочном цементе, так и с добавкой, что следует из анализа интенсивностей основных дифракционных максимумов (рис. 3.8 и рис. 3.12).

По результатам анализа очевидна роль добавки СОФУРИМ в ускорении сроков схватывания в отличие от добавки СОФУБИС, которая удлиняет как начало, так и конец сроков схватывания (табл. 3.2). При этом общей тенденцией является сокращение начала сроков схватывания с увеличением количества вводимой в цемент добавки. Конец схватывания изменяется в исследуемых композициях немонотонно: минимален при содержании добавки 10 масс. % и максимален при 15 масс. %.

Основной эффект в ускорении сроков схватывания цементного теста с добавкой СОФУРИМ обеспечивается влиянием вводимых кислотных анионов на поляризацию, ион-дипольное взаимодействие и интенсивность формирования адгезионных контактов кристаллогидратов. Совместное присутствие больших однозарядных катионов K^+ в гидратах калиевого полевого шпата с фосфатными анионами и NO_3^- обеспечивает синергетическое действие на поляризацию воды затворения, что приводит к усилению электростатического взаимодействия и сокращению индукционного периода гидратации клинкерных минералов (прежде всего C_3S и C_2A).

На основании экспериментальных исследований установлены оптимальные количества применяемых добавок в процентах от массы цемента.

При использовании добавки СОФУБИС наблюдается с ростом процентного содержания (20 масс. % сверх 100 % от массы цемента) повышение прочностных характеристик образцов в ранние сроки твердения более, чем на 20 %, а к 28 суткам твердения – на 60 % в сравнении с бездобавочным аналогом.

Исходя из условия наибольшей прочности получаемого продукта с использованием добавки СОФУРИМ установлено, что частичная замена портландцемента в количестве 5 % позволяет повысить прочность образцов к 28 суткам твердения на 23 % по сравнению с бездобавочными.

С целью повышения прочности в ранние сроки твердения целесообразнее производить замену портландцемента в количестве 10 %, при этом прочность к 2 суткам твердения возрастает до 52 МПа, что составляет 48 % марочности цемента.

Применение указанных попутных продуктов в качестве активной добавки в строительной индустрии полностью оправдывает стоимость процесса утилизации и способствует созданию безотходного производства фосфорных удобрений [137 – 141].

Предложенный способ использования отходов и его внедрение в строительстве позволит:

- повысить экономическую эффективность строительных материалов, снизив себестоимость готовой продукции;
- избежать экологических проблем, связанных с образованием побочных продуктов в технологическом процессе технологии фосфорных удобрений, что приведет к уменьшению техногенной нагрузки на атмосферу, гидросферу и повышению уровня экологической безопасности в промышленных регионах Украины.

3.1.3 Анализ влияния добавок-электролитов на физико-механические свойства портландцементного камня

В производстве строительных изделий и конструкций из бетона и железобетона в ряде случаев возникает необходимость в интенсификации процессов твердения цементных композиций или их замедления.

Замедление схватывания и твердения цементных композиций необходимо при бетонировании массивных конструкций и сооружений, особенно в жаркое время, при отделке наружных

стеновых панелей с применением метода обнажения декоративного крупного заполнителя и т.д.

Исследование эффективности добавки следует начинать с определения основного положительного эффекта, для достижения которого добавка предназначена, и экспериментального уточнения оптимального количества добавки. Решение вопроса об эффективности и оптимальном содержании добавок в конкретных условиях, как правило, осуществляется опытным путем.

Как правило, добавки-ускорители схватывания и твердения бетона представляют собой электролиты (соли, кислоты, основания).

Характерной особенностью химических добавок-электролитов является то, что вместе с повышением прочности цементного камня, достигается также повышение подвижности цементного раствора [63].

В связи с этим актуальным представляется оптимизация количества разных видов добавок-электролитов и исследование влияния их на физико-механические свойства портландцемента, особенно, на кинетику набора его прочности.

При проведении исследований использовался портландцемент марки ПЦ I-500-Н. Физико-механические свойства бездобавочного портландцемента: нормальная густота – 27 %; сроки схватывания: начало – 2 ч 15 мин, конец – 3 ч 15 мин; предел прочности при сжатии в возрасте 2, 7, 28 суток твердения – 37, 57 и 84 МПа, соответственно.

В качестве ускорителя твердения применялась добавка-электролит на основе тиосульфата натрия (с условным обозначением ТСН), который представляет собой гранулы белого цвета, хорошо растворимые в воде. Были проведены физико-механические испытания портландцемента с различным количеством добавки [142]. Тиосульфат натрия вводился в исследуемые составы с водой затворения сверх 100 %.

При использовании ТСН в качестве добавки наблюдается сокращение сроков схватывания, как начала (до 1 ч 30 мин), так и конца (до 2 ч 5 мин) при увеличении концентрации.

Изменение предела прочности при сжатии ($\delta_{сж}$) исследованных образцов представлена поверхностью отклика на рис. 3.13.

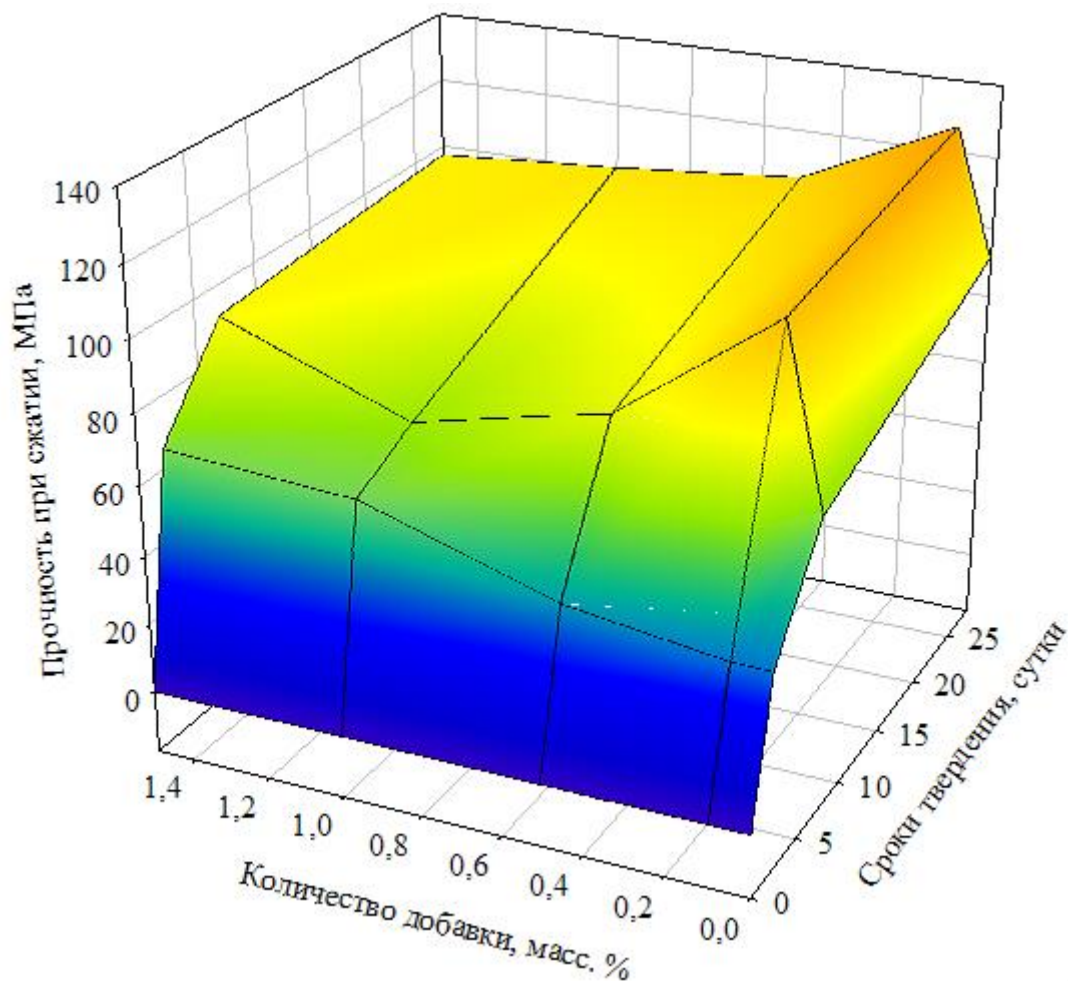


Рисунок 3.13 – Поверхность отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания добавки тиосульфата натрия и сроков твердения

Соответствующие линии пересечения поверхности отклика на рис. 3.13 с изоконцентрационными плоскостями выглядят выпуклыми, монотонно возрастающими с увеличением времени твердения кривыми. Испытания показали, что при введении в состав портландцемента ТСН наибольшую прочность к 28 суткам твердения имеют образцы, в которых количество добавки варьируется от 0,1 до 0,5 масс. %. Максимально высокие показатели прочности к 28 суткам твердения наблюдались у образцов, состав которых содержал 0,1 масс. % тиосульфата натрия. При увеличении концентрации выше 1,0 масс. % наблюдается повышение прочностных характеристик в ранние сроки твердения и замед-

ляющийся характер набора прочности к 7 и 28 суткам твердения по сравнению с введением добавки в количестве 0,1 масс. %.

Введения добавки в количестве 0,1 масс. % эффективно регулирует физико-механические свойства портландцемента в процессе его гидратации, обеспечивая увеличение прочности цементного камня почти на 40 % по сравнению с бездобавочным цементом к 28 суткам твердения образцов. При этом уровень интенсификации набора прочности очень значителен, к 7 суткам твердения превышает значения, характерные для бездобавочных композиций в возрасте 28 суток по прочности более чем на 25 %.

С целью повышения ранней прочности рационально вводить добавку тиосульфата натрия в количестве 1,5 масс. %. Прочность через 2 суток твердения возрастает почти в 2 раза по сравнению с составом без добавок.

В качестве пластифицирующей добавки использовался казеин технический – амфотерный электролит, способный диссоциировать как кислота или основание в зависимости от реакции среды. Казеин – природный белок со спиральной, высокомолекулярной структурой, в которой межвитковые связи гидролитически разлагаются в щелочной среде с образованием протеинов и аминокислот, являющихся носителями функциональных групп: $-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-SO_3H$, $-COOH$. Соответственно, синергетизм казеина обеспечивается дополнительными вкладами в эффект стерического расталкивания при разжимании спиральной структуры и в электростатический эффект снижения межзеренного трения за счет адсорбции продуктов гидролитического разложения на цементных частицах [143].

Для установления возможности использования в качестве пластифицирующей добавки казеина (с условным обозначением К) были проведены физико-механические испытания портландцемента с различным количеством добавки [142]. Казеин, предварительно измельченный, вводился в исследуемые составы по сухому способу сверх 100 %.

Соответствующие линии пересечения поверхности отклика на рис. 3.14 с изоконцентрационными плоскостями выглядят выпуклыми, монотонно возрастающими с увеличением времени твердения кривыми. Линии пересечения поверхности отклика с изохронологическими плоскостями не монотонны и отмечаются

локальные максимумы и минимумы. Применение добавки К в количестве 0,5 и 1,5 масс. % нецелесообразно, т.к. отмечается спад прочности во всем исследованном интервале твердения по сравнению с бездобавочным цементом. Соответствующие закономерности отмечаются в седловом типе поверхности отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания добавки казеина и сроков твердения (рис. 3.14).

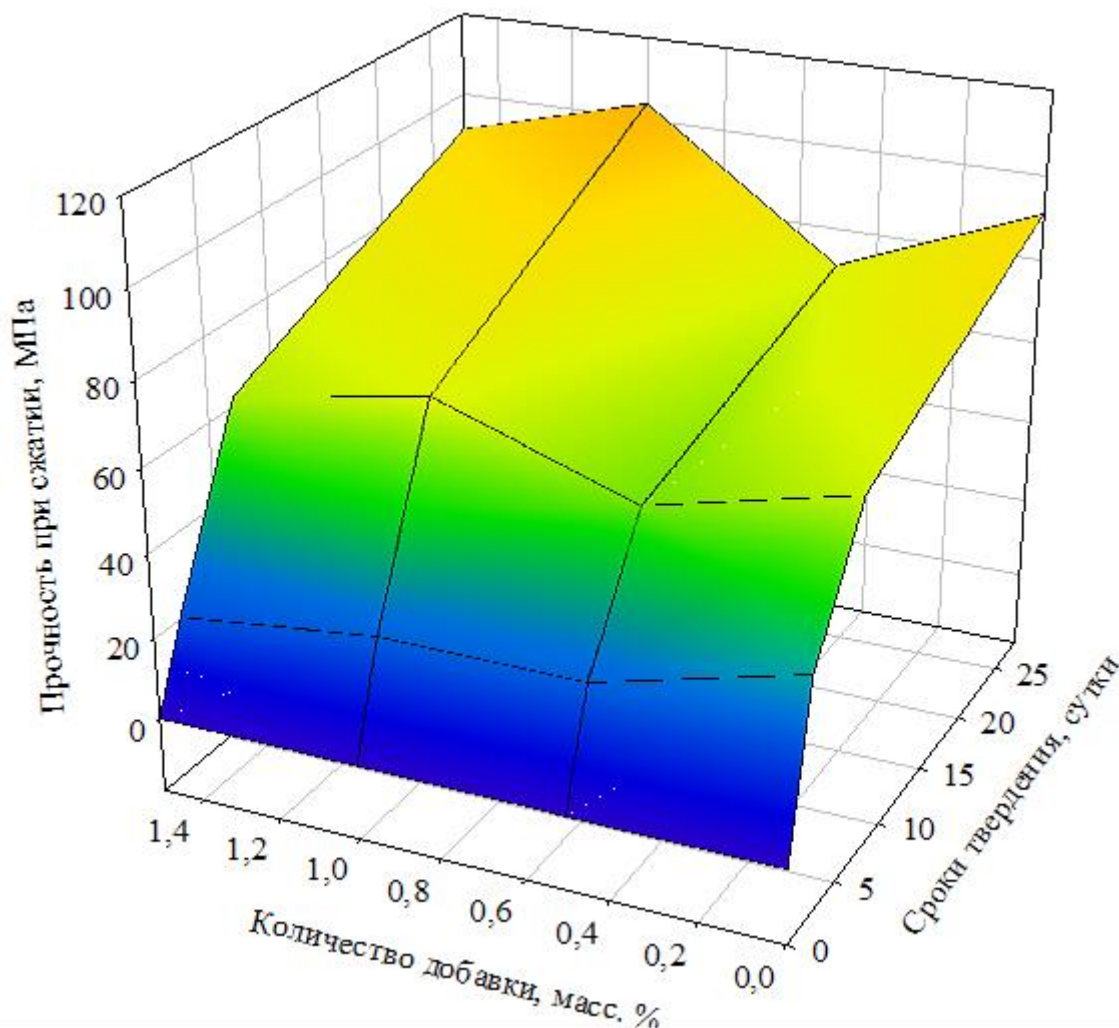


Рисунок 3.14 – Поверхность отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания добавки казеина и сроков твердения

Проанализировав результаты экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что оптимальное количество добавки казеина, вводимой в портландцемент, составляет 1,0 масс. %. Наблюдается замедление темпа нарастания прочности образцов

без снижения конечной прочности к 28 суткам твердения. Отмечается увеличение прочности образцов к 7 суткам твердения по сравнению с бездобавочным цементом.

Цементсодержащая композиция с казеином значительно увеличивает конец схватывания цементного теста (6 – 10 часов) при введении до 1,0 масс. %, а при добавлении 1,5 масс. % сроки схватывания не отвечают требованиям на цементы общестроительного назначения.

Область оптимума строго определена и отмечается в узком интервале изменения значений варьируемых параметров, что указывает на необходимость точной дозировки вводимой добавки.

При исследовании портландцемента с добавками ТСН и К установлено, что нормальная густота цементного теста достигается при пониженном водоцементном отношении.

На рис. 3.15 представлена зависимость влияния количества добавок на водоцементное отношение исследуемых композиций, которая показывает, что при повышении концентрации водоцементное отношение понижается, особенно при введении казеина.

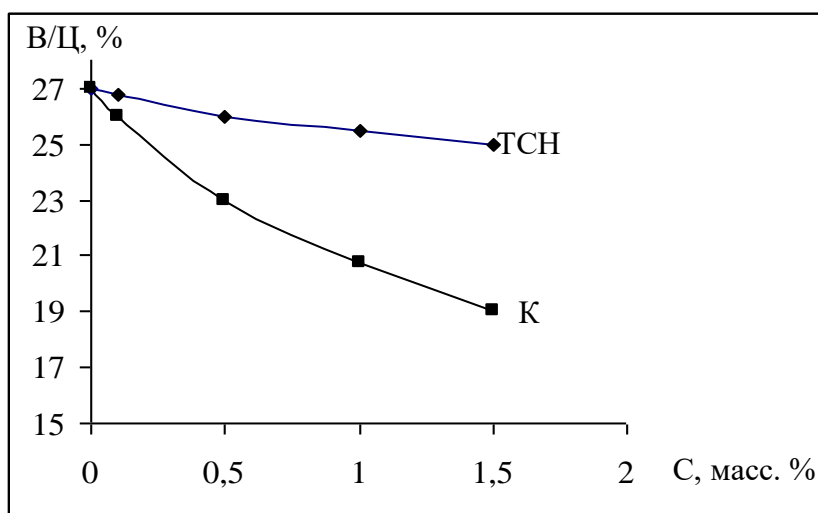


Рисунок 3.15 – Влияние количества добавок на водоцементное отношение исследуемых композиций

Применение казеина в оптимальном количестве 1,0 масс. % дает возможность использования его в качестве пластифицирующей добавки, учитывая достижение нормальной густоты цементного теста при пониженном водоцементном отношении более чем

на 28 % и максимальное расширение интервала технологической пригодности в соответствии с удлинёнными сроками схватывания до 10 часов.

При сопоставительном анализе исследования прочностных характеристик цементного камня изучались образцы из бездобавочного портландцемента и образцы с индивидуальными добавками в виде гексаметафосфата натрия (с условным обозначением ГМФН) и триполифосфата натрия (с условным обозначением ТПФН) в различных концентрациях, вводимые с водой затворения сверх 100 %.

Изменение предела прочности при сжатии ($\delta_{сж}$) исследованных образцов с добавками ГМФН и ТПФН представлено соответствующими поверхностями отклика на рис. 3.16 и 3.17.

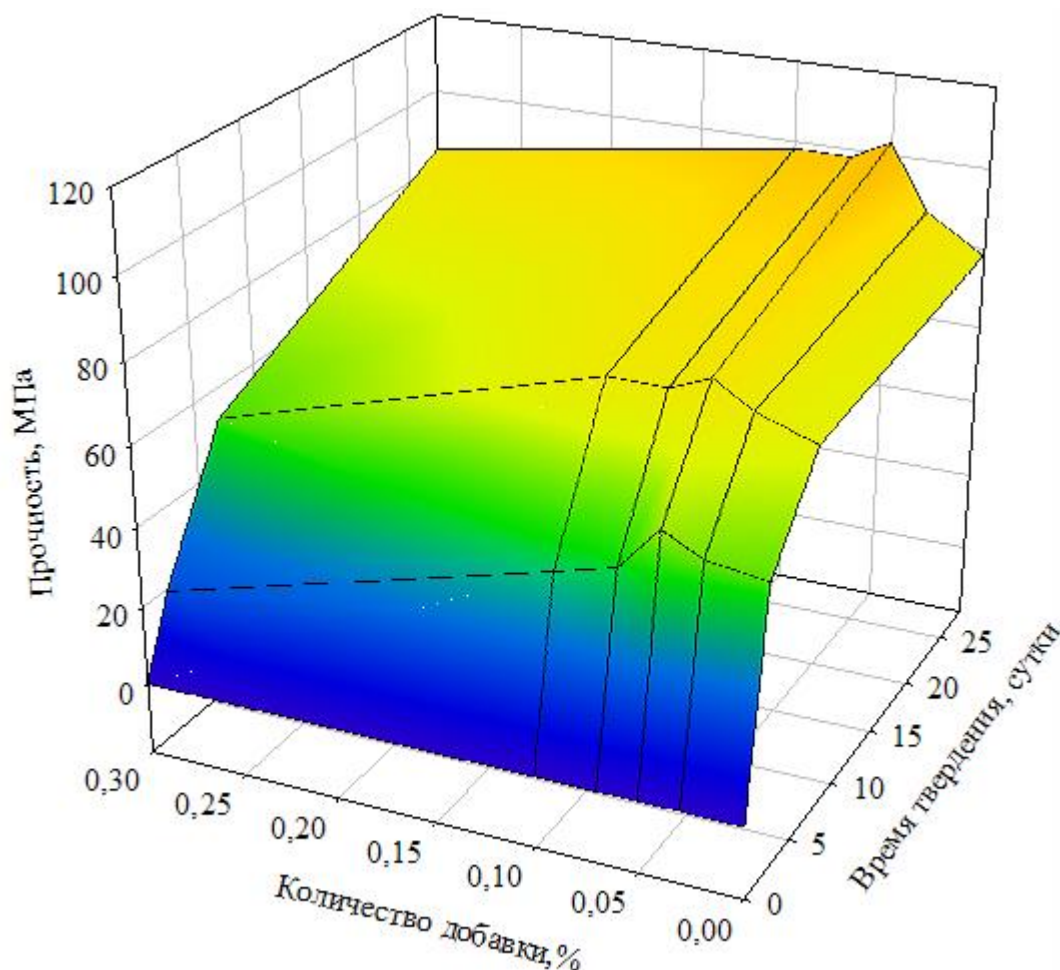


Рисунок 3.16 – Поверхность отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания добавки гексаметафосфата натрия и сроков твердения

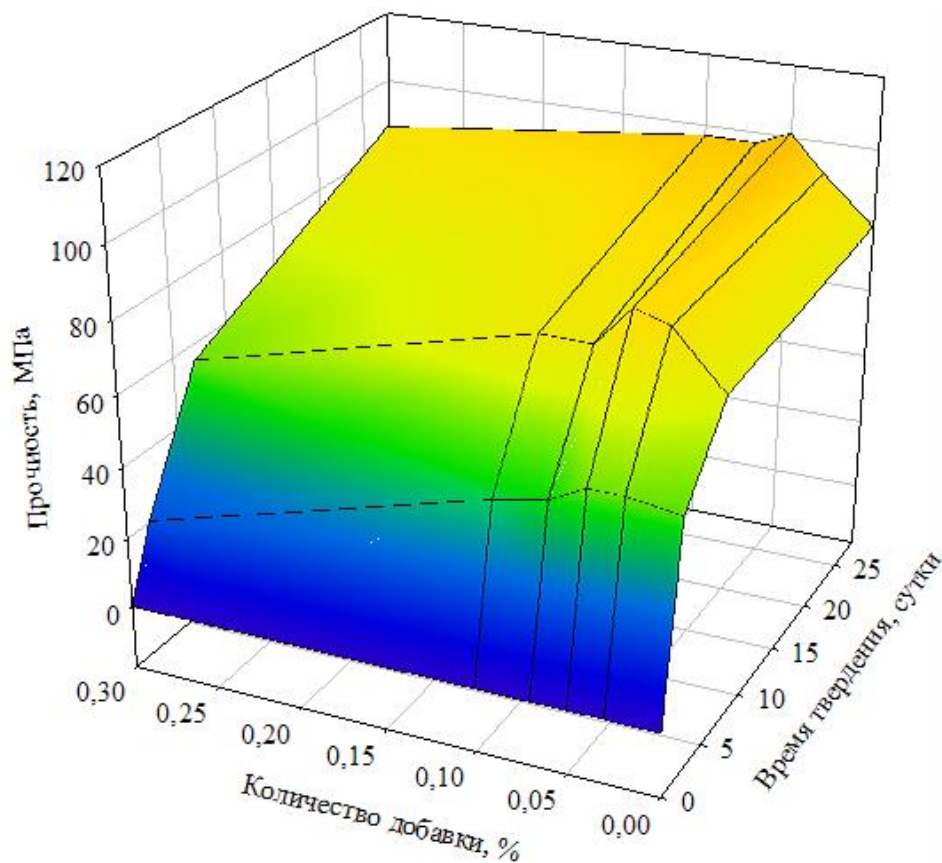


Рис. 3.17 – Поверхность отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания добавки триполифосфата натрия и сроков твердения

Отметим отличие прочностных характеристик для цементного теста на основе бездобавочного портландцемента и исследованных композиций.

Эффективное действие применяемых добавок проявляется во всем исследованном интервале концентраций к 28 суткам твердения образцов.

При введении ГМФН и ТПФН в количестве 0,07 – 0,1 масс. % наблюдается снижение прочности образцов к 2 суткам твердения по сравнению с цементом без добавки.

Введение добавок в количестве 0,3 масс. % не дает положительных результатов в ранние сроки твердения. При последующем повышении содержания добавок в момент вибрации отмечалось избыточное выделение жидкостной дисперсии на поверхности, а при последующем твердении поверхностные слои образца быстрее схватывались, в то время как внутренний объем образцов

оставался в вязкопластическом состоянии, т.е. наблюдалось макроструктурное расслоение материала образцов.

Проанализировав все результаты исследований можно сделать вывод о том, что количество вводимых добавок ГМФН и ТПФН больше, чем 0,05 масс. % не целесообразно с точки зрения экономической эффективности и допустимости отклонений в дозировке, что обуславливает технологический риск. Следовательно, оптимальная концентрация для добавок ГМФН и ТПФН является 0,05 масс. %.

Оптимальное количество добавок обеспечивает увеличение прочности цементного камня на 20 – 30 % по сравнению с бездобавочным цементом.

Проверка индивидуальной совместимости исследуемых добавок-электролитов с портландцементом ПЦ I-500-Н показала, что оптимальное количество использования добавок, установленное в результате проведенных испытаний, обеспечивает улучшение физико-механических показателей цементного камня по сравнению с традиционным портландцементом.

3.2 Проверка совместимости добавок в композициях с глиноземистыми цементами

Глиноземистый цемент занимает особое место в ряду специальных цементов. Он обладает весьма ценными свойствами, из которых в первую очередь следует отметить способность быстро затвердевать: трехдневная прочность цементного камня соответствует и даже в ряде случаев превышает 28-дневную прочность обычного портландцемента. Цемент характеризуется повышенной химической устойчивостью против воздействия различных агрессивных сред и высокой огнеупорностью. Эти качества определяют широкий спрос на эти цементы. Однако имеются две причины, ограничивающие их применение:

- дефицитность высокосортного сырья,
- фазовые превращения при твердении, сопровождающиеся снижением прочности цементного камня при длительном твердении.

В современных тенденциях развития огнеупорной промышленности производство и применение неформованных огнеупоров

в сравнении со штучными огнеупорами имеют большую динамику.

На современном этапе развития технологий неформованных огнеупоров отмечается тенденция интеграционного единства со строительным материаловедением в разработке и расширенном применении сухих бетонных смесей (СБС) на основе специальных вяжущих с конкретным функциональным назначением [125, 144]. Доминирующим фактором в расширенном применении СБС является простота их использования потребителем, предполагающая лишь перемешивание СБС с точно дозированным количеством воды. Все точные и наукоемкие технологические операции по выбору ингредиентов СБС, их рецептурной дозировке, в том числе сверхмалых количеств компонентов, равномерности смешения и др., – осуществляются производителем с учетом конкретных условий предстоящей эксплуатационной нагрузки, гарантирования требуемого уровня физико-механических свойств и технических характеристик материалов на основе СБС и изделий из них. Дифференциация решаемых задач между потребителем и производителем требует от последнего применения передовых технических средств и строго регламентированных гибких технологических подходов в управлении качеством всего ассортимента СБС [53, 124].

Разработка СБС любого функционального назначения является многоуровневой научной проблемой [124, 125, 144, 145], в которой выделяется одна из главных задач – обеспечить не только совместимость, но и синергетическое взаимодействие между суперпластифицирующей добавкой и минеральным вяжущим на основе специальных цементов. Применение суперпластифицирующей (СП) добавки в качестве ингредиента СБС является обязательным, но недостаточным условием обеспечения высоких эксплуатационных характеристик у полученных материалов. Особую роль СП выполняют в составе СБС, предназначенных для приготовления торкретмасс и монолитных огнеупорных футеровок, так как к ним предъявляются особые ограничения количества цемента из-за содержащегося в нем оксида кальция, существенно понижающего огнеупорность и максимальную температуру эксплуатации [68, 146 – 149]. Поэтому для огнеупорных СБС стремятся применять цементы с низким содержанием CaO и ограничивать

их количество, а суперпластификаторы предпочитают применять наиболее передовые – на основе поликарбоксилатов. Поликарбоксилаты называют суперпластификаторами «новой генерации» [126, 146], так как в сверхмалых количествах они наиболее эффективно влияют на реологические характеристики СБС при затворении их водой.

По вышепредставленным данным представляется актуальной задача в экспериментальной проверке совместимости разработанных поликарбоксилатных добавок и специального цемента, как основы для получения СБС для изготовления огнеупорных футеровок тепловых агрегатов.

Привнесение в бетон кремнезема в составе содержащих его компонентов позволяет обеспечить повышенные прочностные свойства и термостойкость за счет синтеза муллита в составе бетона в тепловых условиях эксплуатации, но ограничивает его огнеупорность. Кремнезем может применяться в качестве самостоятельного компонента сухих огнеупорных смесей, как правило, в ультрадисперсном состоянии. В такой ситуации он регулирует не только фазовый состав бетона, но и прежде всего реологические характеристики, так как обеспечивает более высокую подвижность и растекаемость в сравнении с реакционноспособным глиноземом [146, 150]. С этой точки зрения представляется актуальным рассмотреть перспективы использования кремнеземсодержащих отходов производства фосфорных удобрений.

3.2.1 Влияние добавки Sh-2 на характер твердения теста на основе высокоглиноземистого цемента

Применение разработанной поликарбоксилатной добавки с условным названием Sh-2 в композиции с портландцементом эффективно регулирует физико-механические свойства цемента в процессе его гидратации (глава 3.1.1).

При синтезе добавки Sh-2 по разработанной методике сульфирования полистирола осаждение высокомолекулярного продукта осуществлялось карбонатами щелочных металлов, что обеспечивало присутствие в добавке их сульфатных солей и мотивировалось необходимым в дальнейшем участием катионов щелочных металлов в образовании комплексных соединений продуктов гидратации высокоглиноземистого цемента, а также в позитивном

влиянии сульфатных ионов на целенаправленное формирование этtringита и этtringитоподобных фаз [53].

Исходя из вышеизложенного, представляло интерес в изучении эффективности действия разработанной поликарбоксилатной добавки в составе специального алюминаткальцевого цемента и анализе фазового состава продуктов гидратации.

В работе применялся разработанный авторами [54, 151] специальный цемент, экспериментально-промышленная партия, которого выпущена Харьковским опытным цементным заводом. По оксидному химическому составу цемент относится к высокоглиноземистому классу.

Основные кристаллические фазы цемента представлены моноалюминатом кальция ($CaAl_2O_4$), диалюминатом кальция ($CaAl_4O_7$), трехкальциевым алюминатом ($Ca_3Al_2O_6$) и геленитом ($Ca_2Al_2SiO_7$). За исключением геленита все кристаллические фазы цемента обладают гидравлической активностью, а наличие трехкальцевого алюмината способствует ограниченному интервалу схватывания из-за высокой гидратационной активности, характеризующейся значительным экзотермическим эффектом.

Образцом для сопоставительного анализа эффективности регулирования физико-механических свойств цементного камня использовалась суперпластифицирующая добавка на основе поликарбоксилатного эфира, производимая в Германии фирмой «SKW Polymers GmbH» с торговой маркой Castament FS-20, которая широко распространяется в Украине через сеть диллерских компаний.

Нормальная плотность цементного теста характеризуется водоцементным отношением и находится в сложной функциональной зависимости от количества вводимых с водой затворения суперпластифицирующих добавок [152]. Экспериментальные данные по физико-механическим свойствам образцов из цементного теста с введением различных количеств суперпластифицирующих добавок представлены в табл. 3.3.

Изменение предела прочности при сжатии ($\delta_{сж}$) для исследованных образцов функционально зависит от количества введенной добавки и срока набора прочности образцов, что отображено в графической форме соответствующими поверхностями отклика на рис. 3.18 и рис. 3.19.

Таблица 3.3 – Результаты экспериментов

Количество, % и тип добавки	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч-мин		Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сутки			
		начало	конец	1	3	7	28
без добавки	28,00	1-35	2-50	35	61	68	80
0,01 Sh-2	27,25	1-35	2-50	49	58	68	82
0,03 Sh-2	27,00	2-05	4-45	35	62	81	89
0,05 Sh-2	27,00	1-40	3-05	42	54	75	86
0,07 Sh-2	26,75	1-45	3-15	43	57	79	90
0,01 FS 20	27,00	1-25	3-45	12	65	71	78
0,03 FS 20	26,00	1-30	3-05	26	78	97	93
0,05 FS 20	26,50	1-40	3-45	3	39	52	78
0,07 FS 20	25,00	1-10	2-20	26	65	81	101

Для экспериментальной добавки Sh-2 наблюдается закономерное повышение прочности образцов к 28 суткам твердения для всего исследованного концентрационного интервала добавки (табл. 3.3).

Отмечается удлинение сроков схватывания цементного теста, а также мало значимое влияние добавки Sh-2 в количестве 0,01 масс. % на физико-механические свойства (за исключением раннего набора прочности в возрасте 1 суток).

Образцы из цемента с количеством добавки Sh-2 0,03 и 0,07 масс. % к 7 суткам твердения набирают прочность до значений, характерных для образцов из бездобавочного цемента в возрасте 28 суток.

Наиболее высокая прочность к 28 суткам отмечается у образцов с 0,07 масс. % добавки Sh-2, однако, она мало отличается от прочности образцов с количеством добавки 0,03 масс. %.

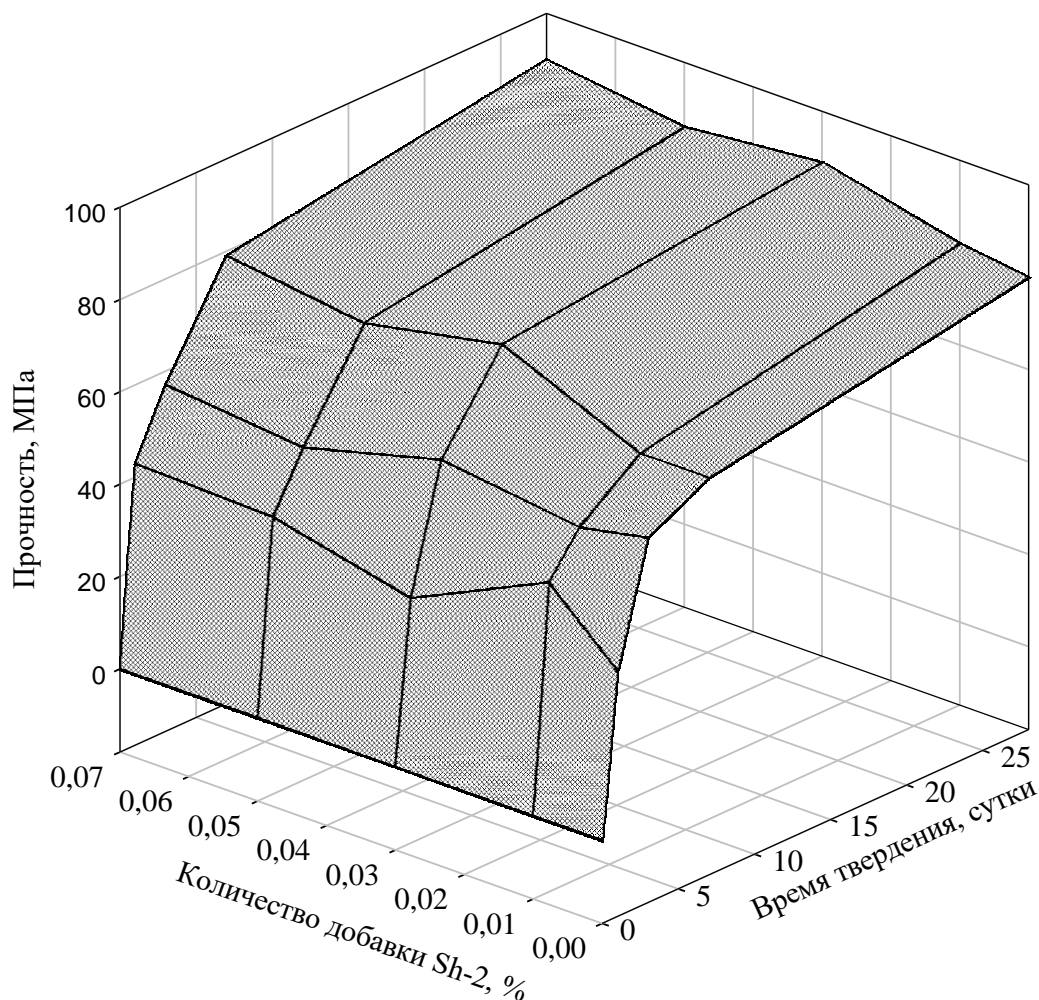


Рисунок 3.18 – Поверхность отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания добавки Sh-2 и сроков твердения

Применение добавки Sh-2 в количестве 0,03 масс. % более целесообразно из технико-экономических соображений, учитывающих достижение нормальной плотности цементного теста при минимальном водоцементном отношении (27 %) и максимальное расширение интервала технологической пригодности в соответствии с удлиненными сроками схватывания и гарантированным уровнем прочностных характеристик во все сроки твердения образцов. Соответствующие линии пересечения поверхности отклика на рис. 3.18 с изоконцентрационными плоскостями выглядят выпуклыми, монотонно возрастающими с увеличением времени твердения кривыми.

Для 0,03 масс. % количества добавки Sh-2 отмечается увеличенное на 12 % значение прочности образцов к 28 суткам твердения по сравнению с бездобавочным цементом. Линии пересече-

ния поверхности отклика с изохронологическими плоскостями (рис. 3.18) не монотонны и отмечаются локальные максимумы и минимумы. Однако, спады прочности не имеют критического характера, так как лишь при 3 сутках твердения и неоптимальном количестве добавки Sh-2 отмечается спад прочности на 3 – 7 МПа по сравнению с бездобавочным цементом.

Результаты экспериментов для образцов с добавкой FS-20 указывают (табл. 3.3), что ее различные количества также неоднозначно влияют на нормальную густоту цементного теста. Кроме того, добавка FS-20 фактически сокращает интервал технологической пригодности цементного теста из-за сокращения срока начала его схватывания на 5 – 25 мин (лишь для 0,05 масс. % FS-20 начало схватывания увеличивается на 5 мин). Это важно учитывать, так как этим показателем в технологической практике резко ограничивается возможный набор оборудования и методов, обеспечивающих удобоукладываемость при затворении водой СБС с использованием такого цемента и добавки.

Физико-механические свойства образцов непрогнозируемо и значительно зависят от количества добавки FS-20, что существенно ограничивает стабильность качества в зависимости от точности дозировки и равномерности распределения сверхмалых количеств добавки в объеме гетерофазной и полидисперсной СБС. Указанное обстоятельство прослеживается прежде всего по тому, что 0,05 масс. % добавки FS-20 ухудшает прочностные свойства образцов, особенно в ранние сроки твердения. В то же время, условно оптимальные составы (0,03 и 0,07 масс. %) находятся по концентрации добавки FS-20 в непосредственной близости с негативно отмеченным составом. Кроме того, условно оптимальный состав 0,03 % добавки FS-20 характеризуется сбросом прочности в поздние сроки твердения, что свидетельствует о несбалансированном фазовом составе продуктов его гидратации и о перекристаллизационных процессах в направлении деградации структурно-морфологических взаимосвязей. Добавка FS-20 в количестве 0,01 масс. % уменьшает начало и достаточно значительно увеличивает конец схватывания, но прочностные характеристики образцов к 28 суткам твердения имеют меньшие значения, чем

для бездобавочного цемента. Все исследованные концентрации добавки FS-20 не обеспечивают набора прочности на ранних сроках твердения сопоставимой с бездобавочным цементом. В связи с жесткими требованиями многих эксплуатационщиков к возможности снятия бетонной опалубки не позже 1 суток, отмеченное обстоятельство ухудшает потребительскую привлекательность добавки FS-20 в составе СБС.

Применение добавки FS-20 в количестве 0,07 масс. % обеспечивает максимальную прочность среди всех исследованных составов, но в связи с ее импортом и высокой стоимостью, наряду с резким ограничением технологичной консистенции цементного теста короткими сроками схватывания, – не рассматривается действительно оптимальным.

Соответствующие закономерности отмечаются в седловидном типе поверхности отклика функциональной зависимости $\delta_{сж.}$ от содержания добавки FS-20 и сроков твердения (рис. 3.19).

Изоконцентрационные кривые начинаются при существенно более низких значениях $\delta_{сж.}$ и имеют более крутой характер (не монотонный как у 0,03 масс. % FS-20) возростания, но для 0,01 и 0,05 масс. % FS-20 – до значений ниже, чем для бездобавочного цемента. Изохронологические кривые характеризуются существенно более глубокими локальными экстремумами в сравнении с аналогичными кривыми для добавки Sh-2, что отображает лучшую прогнозируемость и стабильную регулируемость физико-механических свойств для образцов из цементного теста с добавкой Sh-2. Оптимальность рассмотренных физико-механических свойств в их динамической взаимосвязи и в совокупности с ранее отмеченными технико-экономическими ограничениями обеспечивается добавкой Sh-2 в количестве 0,03 масс. %.

По результатам рентгенофазового анализа гидратированного цемента с различным количеством добавки Sh-2 (рис. 3.20) идентифицируются следующие кристаллические фазы: $CaAl_4O_7$, $CaAl_2O_4$, $CaAl_2O_4 \cdot 10H_2O$, $Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O$, $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$, соединение ряда канкринит – вишневит со структурой, подобной канкриниту $Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(CO_3) \cdot 2H_2O$.

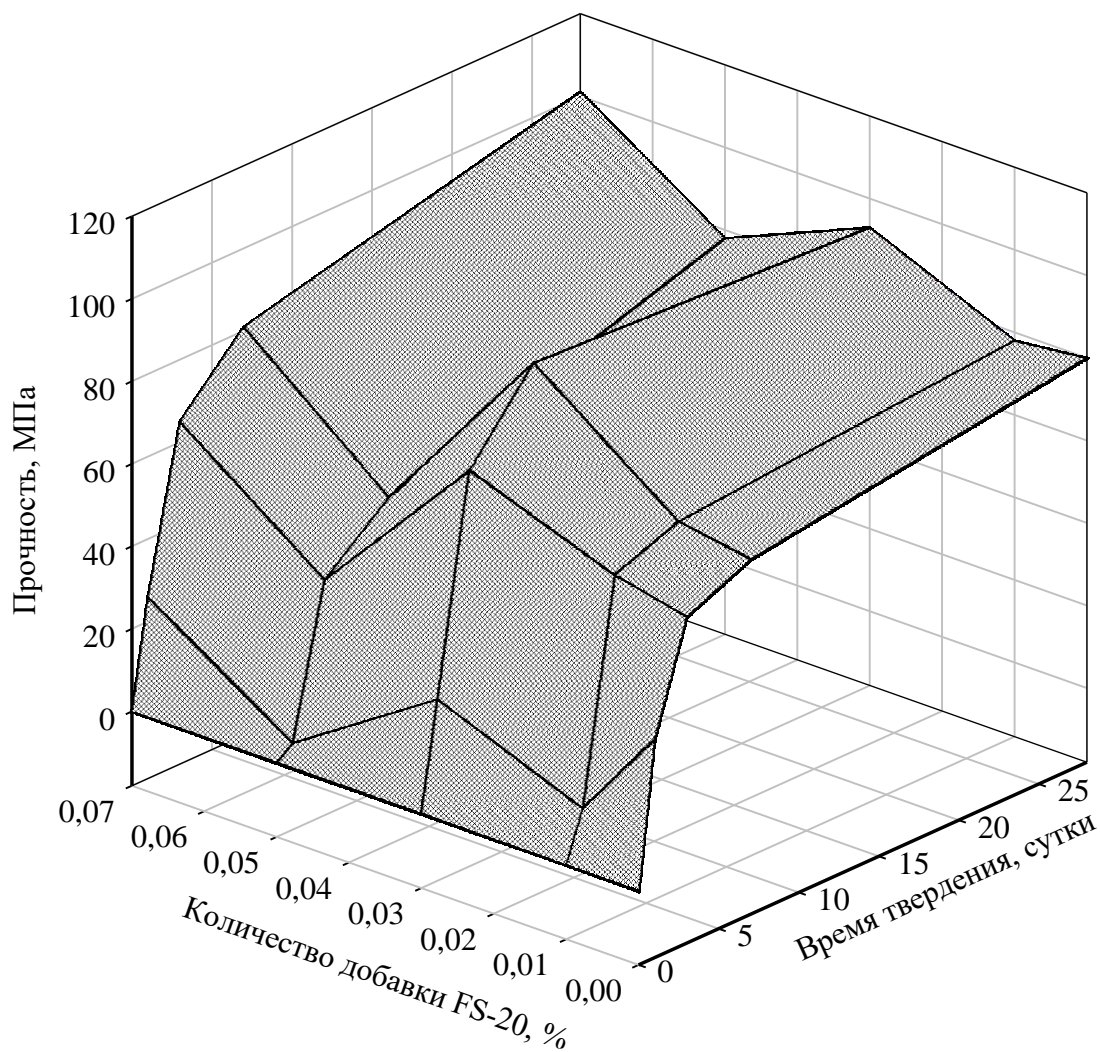


Рисунок 3.19 – Поверхность отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания добавки FS-20 и сроков твердения

Представленные штрих-рентгенограммы отображают интенсивности дифракционных максимумов кристаллических соединений в продуктах гидратации и подтверждают основные представления о закономерностях изменения физико-механических характеристик исследованных образцов в зависимости от количества добавки Sh-2. Наличие этtringита – $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ обусловлено спрогнозированными условиями его синтеза с игольчатой морфологией кристаллов и армированием не жесткой коагуляционно-кристаллизационной структуры цементного камня на начальных стадиях гидратации.

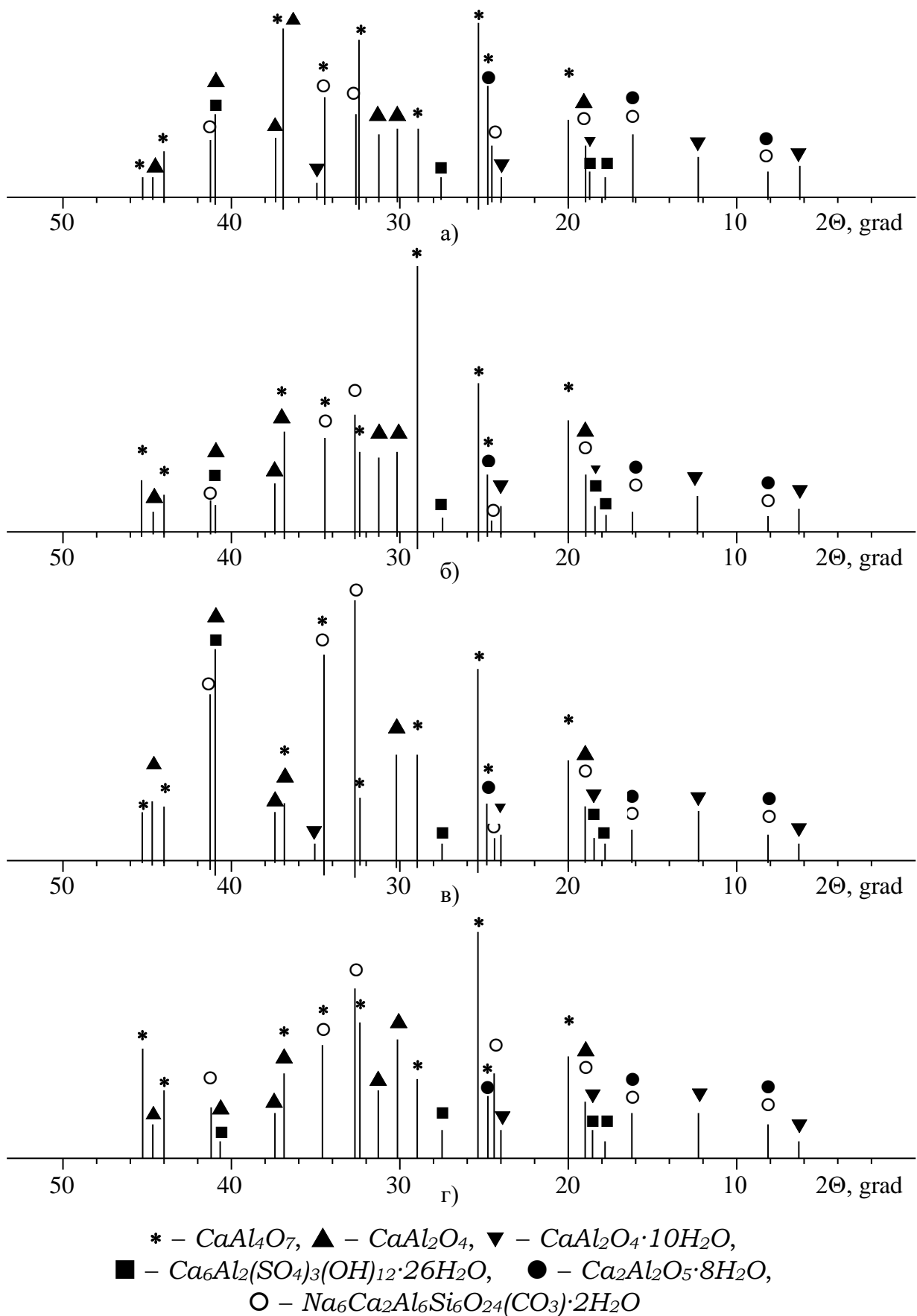


Рисунок 3.20 – Штрих-рентгенограммы исследованных образцов (28 суток твердения) с различным содержанием добавки Sh-2: а) 0,01 %, б) 0,03 %, в) 0,05 %, г) 0,07 %

Этим обстоятельством обусловлены ранний набор прочности цементного камня и благоприятные условия для постепенного и более полного гидратирования основных клинкерных фаз цемента. Важное влияние на полноту гидратационных процессов и достижения высоких прочностных характеристик оказывают катионы щелочных металлов. С их участием инертный к гидратации геленит, присутствующий в экспериментальном цементе из-за примесей кремнезема, вовлекается в сложные обменные химические взаимодействия с образованием щелочных алюмосиликат-кальциевых гидросульфокarbonатов, в частности группы канкринита – $Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(CO_3) \cdot 2H_2O$ (рис. 3.20). Разработанная поликарбоксилатная добавка Sh-2 эффективно регулирует физико-механические свойства экспериментального цемента в процессе его гидратации. Оптимальное количество добавки Sh-2 составляет 0,03 масс. % и обеспечивает увеличение прочности цементного камня на 12 % по сравнению с бездобавочным цементом.

Добавка Sh-2 в сравнении с импортным аналогом FS-20 менее чувствительна к погрешностям в дозировке, значительно удлиняет начало и конец сроков схватывания, а также обеспечивает требуемый уровень прочности цементного камня в возрасте 1 суток твердения.

По комплексу технико-экономических показателей добавка Sh-2 превосходит импортный аналог и рекомендуется для промышленного производства и применения совместно с экспериментальным цементом в составах СБС для выполнения огнеупорных футеровок тепловых агрегатов.

3.2.2 Исследование прочностных характеристик композиции высокоглиноземистого цемента с кремнеземсодержащими добавками

Для композиций общестроительного назначения пустотность частиц микрокремнезема не имеет определяющей роли, но в составах сухих смесей для огнеупорных бетонов и торкретмасс пустотность микросфер нежелательна. В композициях для использования в тепловых агрегатах применяют глиноземистые или высокоглиноземистые цементы, ограничивая их содержание из-за значительного понижения температуры плавления при повышении концентрации CaO . При этом стремятся обеспечить мини-

мальную пористость и максимальную прочность материала при спекании в условиях эксплуатации, что требует рационального количества SiO_2 из-за его участия в синтезе муллита $Al_6Si_2O_{13}$, протекающего с увеличением объема. Соответственно, целесообразно применять микрокремнезем со сферической формой частиц без внутренних полостей, что характерно для многих типов шламовых кремнеземсодержащих отходов. При этом шламовые отходы должны иметь высокое содержание SiO_2 и не токсичные примеси, совместимые с глиноземистым цементом, не снижая прочности цементного камня. С этой точки зрения представляется актуальным исследовать кремнеземсодержащие отходы производства фосфорных удобрений для установления целесообразности применения в сухих смесях для огнеупорных бетонов и торкрет-масс в качестве минеральной добавки.

Исследовались два типа минеральных добавок:

- шлам комплексной переработки низкосортного сырья в фосфорные удобрения с условным названием СОФУРИМ;
- шлам переработки обедненного фосфат – глауконитового концентрата Ново-Амвросиевского месторождения с условным названием СОФУБИС.

Анализ исследуемых шламов (глава 3.1.2) позволил сделать предположение о возможности их применения в качестве минеральных добавок. В связи с этим актуальным представлялось исследовать совместимость данных добавок с современными видами огнеупорных цементов и эффективность влияния таких добавок на особенности фазообразования композиций цемент-добавка в процессах гидратационного твердения.

Исследовался продукт гидратационного твердения (1 сутки в воде и последующее твердение в нормальных условиях в течение 1 года) композиции высокоглиноземистый цемент марки «Горкал 70» (Польша) и 5 масс. % СОФУРИМ [153]. Образцы цементного камня из такой композиции характеризовались повышенным пределом прочности при сжатии по сравнению с образцами из бездобавочного цемента – 116 и 91 МПа, соответственно.

По результатам химического, рентгенофазового и петрографического анализов в гидратированном цементе основные кристаллические соединения – моно- и диалюминат кальция ($CaAl_2O_4$

и CaAl_2O_7). Образующиеся при гидратационном твердении кристаллогидраты подробно исследовались и известны [68, 154].

Для получения дополнительной информации о наличии и характере межатомных связей в исследуемых производственных отходах и об их участии в механизме структурофазообразования цементного камня применяли метод инфракрасной фурье-спектроскопии. Выбор метода обусловлен преимуществами инфракрасной спектроскопии [110]: он позволяет определять координационное состояние ионов вне зависимости от кристаллического или аморфного состояния исследуемой пробы вещества; можно оценить степень диффузности спектра, обусловленной деполимеризацией ионов в твердых растворах, стеклах; можно определить вероятность образования кристаллических фаз по координационному состоянию фазообразующих ионов; он позволяет изучать степень замещения разнозарядных ионов в сложных соединениях. При этом учитывали и ограничения метода, касающиеся отсутствия характеристических полос в спектрах для связи катион – кислород, где катион представлен щелочными или щелочноземельными металлами (Na , K , Ca , Sr , Ba) [154].

На рис. 3.21 представлены ИК фурье-спектры, где указана шкала абсолютной интенсивности полос поглощения (в области волновых чисел $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$) и видны шумы спектров. Данные в табл. 3.4 дополняют характеристики спектров (без указаний абсолютной интенсивности полос и численных характеристик для шумов), где приведены ширина и относительная интенсивность спектральных линий (опорная частота – представлена дублетом высокой интенсивности с волновым числом $2360, 2342 \text{ см}^{-1}$).

Сравнивая результаты исследований для минеральных добавок СОФУБИС и СОФУРИМ, видно значительное сходство их спектров. В коротковолновой области спектров отмечают различия в интенсивности и ширине полос поглощения ($3750, 3649 \text{ см}^{-1}$), а также в ширине полосы 3724 см^{-1} . В спектре СОФУБИС отсутствуют линии $3546, 3526, 3503$ и 2854 см^{-1} , хорошо разрешимые в спектре СОФУРИМ. В средневолновой области спектра СОФУБИС также не отмечается полос поглощения $1868, 1844$ и 1829 см^{-1} .

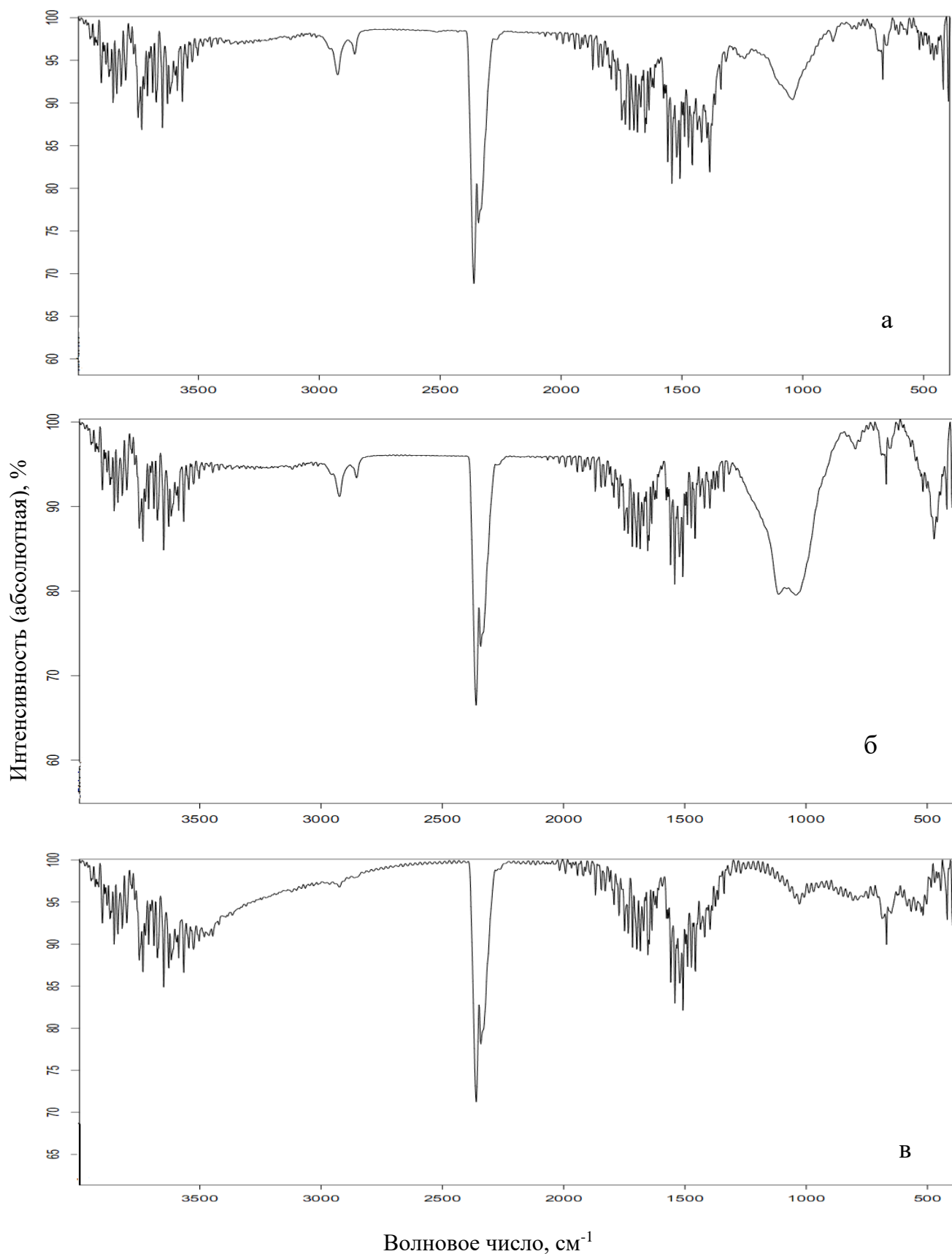


Рисунок 3.21 – ИК фурье-спектрограммы: а- добавка СОФУБИС; б – добавка СОФУРИМ; в – цементный камень из высокоглиноземистого цемента марки «Горкал 70» + 5 масс. % добавки СОФУРИМ

Таблица 3.4 – Характеристики ИК – спектров

Вол- новое число поло- сы, см ⁻¹	СОФУРИМ		СОФУБИС		Горкал 70 + СОФУРИМ	
	Относи- тельная интенсив- ность	Ши- рина, см ⁻¹	Относи- тельная интен- сивность	Ши- рина, см ⁻¹	Относи- тельная интен- сивность	Ши- рина, см ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7
3902	0,052	6,78	0,052	6,80	0,050	6,81
3870	0,037	11,79	0,037	11,75	0,036	11,75
3853	0,099	6,98	0,098	6,93	0,093	6,82
3839	0,066	8,82	0,066	8,83	0,063	8,75
3820	0,053	7,26	0,052	7,25	0,050	7,30
3801	0,064	10,42	0,063	10,46	0,060	10,48
3750	0,040	8,57	0,040	8,57	0,039	8,73
3735	0,116	22,75	0,132	32,66	0,104	9,12
3724	0,025	96,18	0,025	107,48	0,024	121,53
3710	0,054	5,34	0,055	5,35	0,052	5,39
3689	0,058	5,75	0,057	5,78	0,054	5,74
3675	0,076	10,49	0,077	10,41	0,074	10,77
3649	0,142	8,61	0,115	6,77	0,151	10,75
3629	0,068	6,65	0,069	6,57	0,067	6,81
3618	0,037	10,53	0,038	12,78	0,034	12,69
3596	0,013	6,93	0,013	6,94	0,012	7,09
3587	0,044	5,83	0,045	5,89	0,041	5,64
3567	0,065	6,04	0,065	5,99	0,076	7,22
3546	0,031	7,17	-	-	0,028	6,26
3526	0,026	8,76	-	-	0,033	10,41
3503	0,021	10,86	-	-	0,020	11,37
3482	-	-	-	-	0,012	10,70
3463	-	-	-	-	0,007	30,78
3447	-	-	-	-	0,009	5,57
3421	-	-	-	-	0,005	4,64
2924	0,048	35,10	0,051	32,58	-	-
2854	0,017	14,84	-	-	-	-
2360	0,337	61,50	0,313	57,61	0,288	56,15
2342	0,048	17,05	0,049	17,29	0,051	16,11

Продолжение таблицы 3.4

1	2	3	4	5	6	7
1868	0,042	5,84	-	-	-	-
1844	0,036	6,69	-	-	-	-
1829	0,028	7,73	-	-	-	-
1792	0,036	7,11	0,036	11,72	-	-
1772	0,042	6,07	0,041	5,90	-	-
1749	0,032	5,69	0,027	5,22	0,034	5,47
1733	0,067	21,90	0,073	21,93	0,069	7,87
1717	0,066	5,30	0,067	5,32	0,064	5,17
1699	0,067	8,50	0,067	7,80	0,075	9,20
1684	0,071	6,61	0,075	6,81	0,062	6,22
1670	0,033	6,66	0,033	7,23	0,036	7,49
1662	0,008	2,45	0,008	1,06	-	-
1653	0,107	12,52	0,092	11,60	0,097	11,60
1636	0,048	4,62	0,048	4,62	0,051	4,82
1648	0,012	8,33	0,011	0,19	0,010	7,95
1624	0,027	12,91	0,015	12,07	-	-
1617	0,014	4,24	0,029	13,55	-	-
1576	0,024	0,07	0,025	0,11	-	-
1569	0,013	3,83	0,012	3,78	0,023	1,42
1558	0,078	4,90	0,077	4,79	0,069	4,61
1541	0,148	9,13	0,185	44,02	0,080	5,49
1534	-	-	-	-	0,007	15,25
1521	0,055	9,52	0,054	9,59	0,046	9,76
1508	0,093	5,07	0,092	5,15	0,182	43,38
1498	0,020	4,11	0,019	3,97	0,017	3,96
1489	0,051	4,99	0,052	5,11	0,058	5,59
1473	0,059	5,46	0,056	5,51	0,060	5,68
1465	-	-	-	-	0,005	3,27
1457	0,087	5,93	0,086	6,29	0,075	5,72
1436	0,031	11,10	0,029	11,41	0,028	11,62
1419	0,053	8,03	0,048	7,76	0,053	24,32
1396	0,045	7,38	0,025	5,83	0,032	6,29
1387	0,015	8,67	-	-	-	-
1385	-	-	0,106	10,89	-	-
1375	0,025	6,22	-	-	-	-

Продолжение таблицы 3.4						
1	2	3	4	5	6	7
1362	0,025	4,86	0,015	3,68	-	-
1339	0,037	5,72	0,034	5,42	-	-
1113	0,012	115,80	-	-	-	-
1041	0,195	238,38	0,073	133,75	-	-
687	-	-	-	-	0,007	12,06
669	0,075	25,34	0,072	24,61	0,101	57,22
518	0,028	6,66	-	-	-	-
502	0,012	113,12	-	-	-	-
472	0,141	64,40	-	-	-	-
459	0,014	26,52	-	-	-	-
419	0,075	21,64	0,087	7,63	0,073	8,02

Количество различий в ширине и интенсивности полос поглощения в этой области спектров возрастает – 1792, 1749, 1699, 1684, 1670, 1662, 1653, 1648, 1624, 1617, 1576 и 1541 см⁻¹. В длинноволновой области спектров отсутствуют полосы поглощения 1387, 1375, 1113, 518, 502, 472 и 459 см⁻¹ – для СОФУБИС и 1385 см⁻¹ – для СОФУРИМ. Более значительными становятся различия по ширине полос поглощения и интенсивностей линий с волновыми числами 1419, 1396, 1362, 1339 и 419 см⁻¹. Особенно заметное визуальное отличие – смена синглета полосы поглощения 1385 см⁻¹ для СОФУБИС на более интенсивный и широкий дублет с максимумами при 1387 и 1375 см⁻¹. Кроме того в спектре СОФУРИМ отчетливо выражена интенсивная расщепленная полоса поглощения с максимумом 502 см⁻¹, которая на спектре СОФУБИС не выделяется из шума (соотношение сигнал / шум менее 10 %).

Многие из полос поглощения спектра СОФУРИМ сохраняют свою индивидуальность в спектре цементного камня, полученного при гидратации цемента Горкал с добавлением 5 % отхода СОФУРИМ. Это обстоятельство свидетельствует о сохранении инертности некоторых компонентов добавки в процессах гидратационного твердения цемента. Вместе с тем, другие компоненты добавки вступают в химическое взаимодействие с продуктами гидратации цемента и оказывают влияние на процессы тверде-

ния цементного камня и набора его прочности за счет синтеза кристаллогидратных новообразований. Это подтверждается отсутствием на фурье-спектрограмме полос поглощения 2924, 2854, 1868, 1844, 1829, 1792, 1772, 1662, 1624, 1617, 1576, 1387, 1375, 1362, 1339, 1113, 1041, 518, 502, 472 и 459 см^{-1} , которые на спектре добавки фиксируются. Кроме того, о существенных изменениях в характере химических связей между компонентами в цементном камне свидетельствует значительная разница в ширине полос поглощения 3724, 1733 и 419 см^{-1} , а также изменения интенсивности и ширины полос поглощения 3735, 3649, 3618, 1699, 1684, 1670, 1653, 1569, 1558, 1541, 1521, 1508, 1489, 1457, 1396 и 669 см^{-1} . Лишь полосы поглощения 3482, 3463, 3447, 1534, 687 и 459 см^{-1} относятся непосредственно к колебаниям связей в соединениях, характерных для продуктов гидратационного структурообразования бездобавочного цементного камня.

Следуя рекомендациям [111, 155 – 157] прежде всего, рассмотрим область колебаний групп *NH* и *OH* ($> 2500 \text{ см}^{-1}$). Полосы поглощения около 3700 и 3620 см^{-1} , полагают [158, 159], относятся к *OH*-группам или неассоциированной воде. На анализируемых спектрах эти полосы присутствуют в расщепленном виде, что обусловлено существенной вариабельностью валентных колебаний *OH*-групп в составе гетерофазных кристаллогидратов. Различие кристаллогидратных соединений проявляется наиболее значительно в изменениях интенсивности и ширины полос поглощения 3750 и 3724 см^{-1} , а также 3649 и 3618 см^{-1} . Отметим также, что в анализируемой области присутствуют на ИК-спектрах СОФУРИМ и цементного камня полосы поглощения 3546, 3526 и 3503 см^{-1} , которые находятся в пределах колебаний группы SO_4^{2-} (для гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – от 3500 до 3550 см^{-1} [159]). В добавке СОФУБИС наличие сульфатов не фиксируется.

В области валентных колебаний *CH* (2800 – 3300 см^{-1} [111]) отметим в спектрах добавок наличие полос поглощения 2924 и 2854 см^{-1} , которые в спектре цементного камня находятся на уровне шумов. Эти полосы [111] рассматривают характеристическими для метоксигруппы $-\text{CH}_2\text{O}-$, которые в составе цементного камня фактически отсутствуют.

В области прозрачности (1850 – 2700 см^{-1}) [111] в исследуемых спектрах присутствует лишь дублет полос поглощения, отве-

чающий опорной частоте спектрометра. Следует отметить, что дублетом может маскироваться характеристическая частота связи $P-H$, идентифицируемая по полосе поглощения в области $2275 - 2440 \text{ см}^{-1}$ [111]. Кроме того, соединения фосфора часто характеризуются наличием дублетов из-за поворотной симметрии в структуре кристаллов, а на ветви дублета (рис. 3.21) отмечается наличие «плеча».

В области двойной связи ($1430 - 1950 \text{ см}^{-1}$) [111] самыми распространенными и характеристическими группами являются карбонильные. Группа CO_3^{2-} идентифицируется по наличию полос поглощения $1457, 1436$ и 1419 см^{-1} , что характерно для колебаний CO_3^{2-} в карбонатах [154], а в области $860 - 880$ и $750 - 700 \text{ см}^{-1}$ колебания отмечаются на уровне шума и расщепляют другие более интенсивные и широкие полосы поглощения. Наличие валентных колебаний двойной связи $C=C$ проявляются присутствием на исследуемых спектрах полос поглощения в области $1690 - 1630 \text{ см}^{-1}$, характерных для алифатических соединений и сопровождаемых наличием обертонов в области $1650 - 2000 \text{ см}^{-1}$ [111]. Интенсивность и ширина полос поглощения, отмеченных для группы CO_3^{2-} и связи $C=C$, значительно изменяются в спектрах добавок и цементного камня, что свидетельствует о различии соединений с их участием в составах исследуемых проб. В интервале волновых чисел от 1650 до 1540 см^{-1} проявляют себя полосы поглощения, характеризующие ионизированные карбоксильные группы и плоскостные деформационные колебания $N=O$ в нитратах [111]. Логично отнести полосы поглощения $1653, 1648$ и 1636 см^{-1} к деформационным колебаниям кристаллизационной воды; $1624, 1617$ и 1576 см^{-1} – связи $N=O$ в нитратных кристаллогидратах, а $1659, 1558$ и 1541 см^{-1} – ионизированным карбоксильным группам. В составе цементного камня колебания группы $N=O$ видоизменяются, так как полосу поглощения 1534 см^{-1} относят к ν_2 колебаниям трехатомной группы NO_2^- [111] и она характерна только для спектра цементного камня.

В области «отпечатков пальцев» (ниже 1500 см^{-1}) [111] кроме характеристического поглощения отдельных типов молекул наблюдается ряд идентификационных групповых частот. Возможное присутствие органических примесей в добавках обуславливает необходимость отметить наличие вероятных ножничных

колебаний метиленовой группы вблизи 1467 см^{-1} и симметричное колебание около 1380 см^{-1} , в том числе и дублет ($1387, 1375\text{ см}^{-1}$) может указывать на геминальные диметильные группы [111]. Некоторые полосы поглощения в области $1650 - 2000\text{ см}^{-1}$ могут быть обусловлены обертонами связи $C-H$ в высокозамещенных алифатических соединениях. В то же время колебания сульфогруппы SO_4^{2-} обуславливают полосы поглощения в области $1415 - 1390\text{ см}^{-1}$, что должно сказываться на изменениях характеристик вышеназванных групповых частот. В области $1380 - 1310\text{ см}^{-1}$ находятся области поглощения сульфонамидов RSO_2N^{2+} , в области $1390 - 1360$ и $1080 - 1025\text{ см}^{-1}$ – сульфонилнитратов RSO_2NO_3 и сульфонилфторидов RSO_2F (R – углеводородный заместитель).

В области $1000 - 1100\text{ см}^{-1}$ характерны валентные колебания связи $Si-O$ и групповые колебания PO_4^{3-} . Внеплоскостные деформационные колебания $C-H$ могут обуславливать полосы поглощения в интервале $900 - 670\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения 669 см^{-1} характеристическая для группы SO_4^{2-} в составе двуводного гипса. Деформационным колебаниям связи $Si-O$ отвечают полосы поглощения в интервале $620 - 460\text{ см}^{-1}$ [111]. Отметим, что в спектре цементного камня с добавкой СОФУРИМ характерная для колебаний связи $Si-O$ область имеет существенно диффузный характер, что свидетельствует о ее значительном вхождении в состав гелевой части и в аморфные или криптокристаллические кристаллогидратные сростки.

Проверка картотеки спектров эталонных веществ [111, 159] позволяет отметить видоизменения в кристаллической решетке низкотемпературного кварца, присутствующего в исследованных пробах, но не проявляющих все характерные полосы поглощения. Высока вероятность присутствия двуводного гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ во всех пробах, но из характерных для него полос поглощения $3543, 3240, 1685, 1162$ и 668 см^{-1} не выделяются по интенсивности от шума полосы 3240 и 1162 см^{-1} . В пробах добавок присутствуют полевые шпаты, скорее всего не в форме триклинного микроклина или моноклинного ортоклаза $K[AlSi_3O_8]$ (характеристические полосы: 590 и триплет $1005, 1043$ и 1128 см^{-1}), а в калийнатрий-замещенной форме в виде санидина $(K, Na)/(Si, Al)_4O_8$, для которого в исследуемых спектрах наблюдается близкий к характеристическому дублет (1030 и 1122 см^{-1}). Однако, полоса поглощения

около 590 см^{-1} , характерная для полевых шпатов, не превышает по интенсивности 10 % от уровня шумов. В анализируемых спектрах проб карбонатные примеси присутствуют не только в виде кальцита, но и в виде более сложнотомещенных соединений – хунтита $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ и гидромагнезита $\text{Mg}_5[(\text{OH})(\text{CO}_3)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для хунтита характерно наличие дублета 1528 и 1508 см^{-1} , а для гидромагнезита – триплета 1535 , 1490 и 1430 см^{-1} . Близкие к указанным значениям полосы поглощения в спектрах исследуемых проб имеются (1436 , 1489 , 1521 и 1508 см^{-1}). Кроме того, по полосам поглощения 3960 , 3792 , 3699 , 3660 (отвечают за колебания Al-O-H в каолините), а также 3642 (связь $(\text{Mg}, \text{Al})\text{-O-H}$), 3624 (Al-O-H), 3420 (H-O-H), 2225 (H-O-H), 1630 (H-O-H), 1186 (Si-O), дублет 1115 и 1090 (Si-O), дублет 1038 и 1026 (Si-O-Si), 915 (Al-O-H), 878 ($(\text{Al}, \text{Fe})\text{-O-H}$), $845 - 835$ ($(\text{Al}, \text{Mg})\text{-O-H}$), 796 (Mg-O-H), 695 (Si-O-Al), 522 (Si-O-Al), 474 (Si-O), 467 (Si-O-Mg), 450 (Si-O-Fe) и 426 см^{-1} (Si-O), отвечающих монтмориллониту $[(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})_2(\text{OH})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, – можно идентифицировать наличие примесей глинистых минералов. Не исключено присутствие примесей гидрослюд, а также талька (1043 см^{-1} связь Si-O ; 1018 см^{-1} связь Si-O-Si ; 669 см^{-1} связь Si-O-Mg ; 691 см^{-1} связь Si-O-Al ; 647 см^{-1} связь Si-O ; 519 см^{-1} связь Si-O-Al ; 503 см^{-1} связь Al-O-H ; 465 см^{-1} связь Mg-O ; 452 см^{-1} связь Si-O-Mg ; 428 см^{-1} связь Si-O).

В результате проведенных исследований дополнены сведения о химическом и минералогическом составах кремнеземсодержащих добавок, перспективных для применения в огнеупорных бетонах и торкретмассах на высокоглиноземистых цементах [160]. Получены новые данные о примесях в исследуемых минеральных добавках и участии их компонентов в формировании цементного камня на основе высокоглиноземистого цемента.

Анализ ИК фурье-спектрограмм показал наличие в минеральных добавках органических микропримесей с вероятным содержанием непредельных углеводородов, в том числе замещенных и содержащих метильные, диметильные группировки, сульфонамиды, сульфонильфториды и сульфониленитраты, возможно, и фосфаты.

Детализированы виды микропримесей неорганического характера и установлено, что карбонаты в добавках представлены

не только кальцитом, но и более сложнозамещенными минералами – хунтитом и гидромагнетитом. Спрогнозирована вероятность присутствия в анализируемых пробах двуводного гипса, полевых шпатов, в том числе санидина, а также глинистых веществ каолинито-монтмориллонитового типа и талько-гидрослюдистых минералов.

Идентифицирована глубокая химическая трансформация органических примесей, серо- и азотсодержащих группировок в процессах гидратационного твердения цементного камня с исследуемой добавкой.

Характерные для этих примесных соединений типы химической связи в гелеобразных и кристаллических продуктах гидратации цементного камня не сохраняются, образуя другие соединения. Разрыв двойных углеродных связей и деструкция отмеченных группировок органических примесей повышает число степеней свободы структурных элементов и оказывает позитивное влияние на подвижность компонентов на стадии коагуляции цементного теста с добавкой.

В составе цементного камня значительные изменения фиксируются и для карбонатных примесей, талько-гидрослюдистые минералы разлагаются фактически полностью и их полосы поглощения на фурье-спектрограмме цементного камня не идентифицируются.

Вместе с тем, основные компоненты добавок (кварц, полевые шпаты) имеют нарушения кристаллической решетки (часть их характеристических полос поглощения на спектрах не наблюдается), что позволяет проявлять повышенную активность при формировании кристаллогидратных сростков цементного камня.

Определенная часть добавки в составе цементного камня остается неизменной, и она проявляет себя в роли инертного заполнителя, компенсирующего контракционные эффекты на стадии набора прочности цементного камня.

Таким образом, применение исследованных минеральных добавок в огнеупорных бетонах и торкретмассах на высокоглиноземистых цементах представляется перспективным в соответствии с оказываемым модифицирующим влиянием на процессы гидратационного твердения и набор прочности.

По итогам выполненных исследований можно констатировать:

1. Проведенными исследованиями изучено влияние разработанных видов добавок на физико-механические свойства цементного камня. Показано, что разработанные поликарбоксилатные добавки на основе сульфированного полиэтилена, полиакриловой кислоты, полиакрилата натрия, а также натриевой соли продукта сополимеризации акриловой кислоты и малеинового ангидрида наиболее эффективно регулируют физико-механические свойства портландцемента в процессе его гидратации, при этом снижая их себестоимость по отношению к известным, применяемым в настоящее время суперпластификаторам.

Определено рациональное количество добавок (0,01 масс. %, 0,05 масс. %, 0,05 масс. %, 0,1 масс. %, соответственно), которые обеспечивают повышение ранней ($\delta_{сж.}$ на 27 – 71 %) и марочной ($\delta_{сж.}$ на 20 – 33 %) прочности модифицирующих цементов.

Изучен фазовый состав продуктов гидратации портландцементных композиций с разработанными добавками и установлено, что эффект упрочнения с добавками обеспечивается изменением характера формирования кристаллогидратных сростков, качественными и количественными изменениями условий кристаллизации основных фаз и изменением соотношения полиморфных модификаций кристаллизующихся карбонатов кальция за счет синтезирующихся арагонита и ватерита (на фоне эквивалентного количества кальцита), которые характеризуются более высокой прочностью и твердостью.

2. По результатам исследования шламов установлено предположение о возможности применения шламов, образующихся при переработке низкосортного фосфорсодержащего сырья, которые являются отходами (кремнеземсодержащие) при производстве фосфорсодержащих удобрений и рассмотрены перспективы применения их в качестве модификатора для цементной промышленности.

Экспериментально проведена оптимизация концентрационного интервала во все сроки твердения (5 масс. % – СОФУРИМ и 20 масс. % – СОФУБИС) и доказана эффективность их действия на эффективность их действия на гидратационную активность

портландцемента (повышение $\delta_{сж.2сут.}$ более чем на 20 %, $\delta_{сж.28сут.}$ до 60 %).

Анализ результатов рентгенофазового анализа указывает на синергетическое влияние компонентов добавок на уплотнение структуры и повышение прочности цементного камня. Применение указанных попутных продуктов в качестве активной добавки в строительной индустрии полностью оправдывает стоимость процесса утилизации и способствует созданию безотходного производства фосфорных удобрений.

3. Проведенными испытаниями исследовано влияние разных видов добавок-электролитов (тиосульфат, гексаметафосфат, триполифосфат натрия и казеин) на физико-механические свойства цементного камня. Показано, что при оптимальном количестве (0,1 – 1,5 масс. %, 0,05 масс. %, 0,05 масс. %, 1,0 масс. %, соответственно) использования исследуемых добавок цементный камень имел повышенные показатели прочности при сжатии ($\delta_{сж.2сут.}$ до 65 %, $\delta_{сж.28сут.}$ до 40 %).

Применение казеина дает возможность использования его в качестве добавки, которая существенно понижает водоцементное отношение, расширяет интервал технологической пригодности до 10 часов и обеспечивает удобоукладываемость цементсодержащих композиций.

4. Расширяя области возможного использования исследуемых добавок, проведена экспериментальная их проверка на эффективность применения для высокоглиноземистого цемента. Разработанная поликарбоксилатная добавка Sh-2 эффективно регулирует физико-механические свойства экспериментального цемента в процессе его гидратации ($\delta_{сж.28сут.}$ до 12 %).

Важное влияние на полноту гидратационных процессов и достижения высоких прочностных характеристик оказывают катионы щелочных металлов.

По комплексу технико-экономических показателей добавка Sh-2 превосходит импортный аналог и рекомендуется для промышленного производства и применения совместно с экспериментальным цементом в составах СБС для выполнения огнеупорных футеровок тепловых агрегатов.

5. В результате проведенных исследований дополнены сведения о химическом и минералогическом составах кремнеземсо-

держащих добавок, перспективных для применения в огнеупорных бетонах и торкретмассах на высокоглиноземистых цементах. Получены новые данные о примесях в исследуемых минеральных добавках и участии их компонентов в формировании цементного камня на основе высокоглиноземистого цемента. Установлено, что применение исследованных минеральных добавок в огнеупорных бетонах и торкретмассах на высокоглиноземистых цементах представляется перспективным в соответствии с оказываемым модифицирующим влиянием на процессы гидратационного твердения и набор прочности ($\delta_{сж.}$ до 27 %).

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКОЙ

4.1 Теоретическое обоснование возможности образования нитридов железа при получении портландцементного клинкера

Технология бетонирования требует нового подхода к созданию цементной матрицы, основой которой является регулирование процесса структурообразования, а также наиболее полное использование вяжущих свойств портландцементных композиций с целью обеспечения высоких эксплуатационных характеристик строительных конструкций.

Наиболее распространенным и эффективным технологическим решением является использование комплексных химических добавок – модификаторов свойств бетонных смесей и бетона в широких пределах.

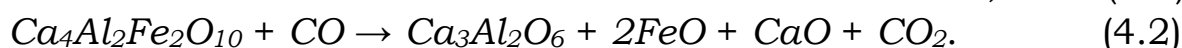
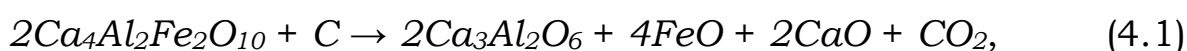
Применение комплексных химических добавок обусловлено стремлением максимально использовать положительные и устранить отрицательные свойства индивидуальных добавок. Сочетая типы и количественные соотношения добавок можно направленно регулировать структуру и, соответственно, физико-механические свойства цементного камня и бетона.

В современных условиях отмечается тенденция не только к повышению комфорта жилых и офисных помещений, но и к экологотоксической безопасности элементов их конструкций. К строительным изделиям и отделочным материалам на основе портландцемента до недавнего времени не имелось претензий санитарно-гигиенического характера. Однако, стремление к интенсификации производственных процессов и к технико-экономической рационализации рецептур сырьевых компонентов в технологии портландцемента, – обуславливают новые риски по накоплению азотсодержащих соединений с последующей эмиссией аммиака [78].

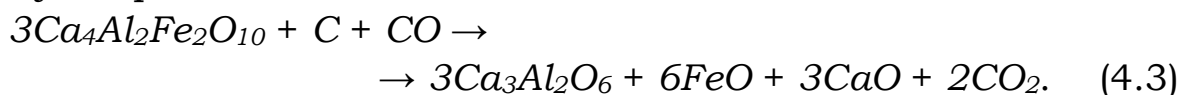
В настоящее время все большей популярности в мире приобретает концепция «зеленого» (или экологического) строительства, т.е. строительства таких объектов, в которых минимизировано отрицательное влияние на окружающую среду. Здания и соору-

жения, построенные соответственно к концепции строительной экологии, должны обеспечивать комфортные и безопасные условия проживания, а также сохранять и улучшать окружающую среду.

В работе [78] с термодинамических позиций рассматривается возможность синтеза нитридов железа в портландцементном клинкере из вюститита – оксида железа (+2) и азота в восстановительных условиях обжига. В свою очередь, оксид двухвалентного железа рассматривается в качестве продукта разложения браунмиллерита $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ в подобных условиях:



Суммарно:



К сожалению, в работе [78] не приведены исходные термодинамические данные и методика расчета изменений энергии Гиббса реакций синтеза нитридов железа. Кроме того, некоторые из результатов исследования имеют дискуссионный характер, а расчеты выполнены только до температур ниже 1000 °С. Так, по результатам расчетов (реакции № 3 и № 4 [78]) синтез Fe_2N термодинамически ограничен до 200 °С и в условиях высокотемпературного обжига клинкера портландцемента не должен осуществляться. Однако, в экспериментах [78] Fe_2N был идентифицирован рентгенографически по характерным дифракционным максимумам: $d = 0,336; 0,241; 0,219$ и $0,163$ нм. Кроме того, в экспериментах [78] не синтезировался Fe_8N , образование которого спрогнозировано термодинамическими расчетами (в работе [78] реакции № 7 и № 8). Отсутствие Fe_8N в продуктах обжига можно объяснить кинетическими причинами, т.к. известно [161] о его очень медленном образовании в малоуглеродистых сталях (месяцы), чем обусловлено понижение их пластичности. Однако, для устранения противоречия между результатами термодинамических расчетов и экспериментами в отношении синтеза Fe_2N , – требуется проведение дополнительных исследований. Корректно выполнить проверочные расчеты не представлялось возможным из-за отсутствия

термодинамических данных, тождественных в работе [78]. Поэтому нами проведен анализ диаграммы состояния $Fe - C - N_2 - O_2$ в соответствии с методикой исследований многокомпонентных физико-химических систем [113, 162].

Проверка стабильности нитридов железа по результатам анализа литературных источников показала [163]:

– орторомбический нитрид Fe_2N имеет узкую область гомогенности и неустановленный в настоящее время температурный предел существования;

– Fe_4N образует небольшую (2 – 3 ат. % азота) концентрационную область твердых растворов и выше 680 °С подвергается полному твердофазному растворению в ϵ -фазе, которая при указанной температуре занимает примерный концентрационный интервал 15 – 33 (ат. % азота);

– Fe_8N не рассматривается стехиометрическим соединением, не занесен в современную базу рентгенографических данных и на диаграмме состояния (рис. 4.1 [163]) его можно соотнести к близкой по форме вертикали кривой сольвуса, разграничивающей область аустенитоподобных твердых растворов на основе γ -Fe с ϵ -фазой и простирающуюся от 650 °С до экспериментально неопределенной температуры.

Отмеченные сведения важны для дальнейших исследований, но на данном этапе приняты исходные представления [78] о всех указанных нитридах, как о стехиометрических соединениях с неограниченным температурным интервалом существования.

Триангуляция тройных подсистем не требует дополнительных исследований и устанавливается в ходе логического анализа.

В подсистеме $Fe - C - O_2$ все конденсированные соединения с очевидностью сосуществуют с CO_2 , как оксидом с высшей степенью окисления. Соответственно, существуют конноды $CO_2 - FeO$, $CO_2 - Fe$ и $CO_2 - Fe_3C$, а наличие конноды $Fe_3C - CO$ однозначно по геометро-топологическим принципам триангуляции. Учитывая в подсистеме $Fe - C - N_2$ только существование нитридов железа Fe_2N , Fe_4N и Fe_8N , а также карбида железа Fe_3C (цементит), возможен единственный вариант триангуляции с существованием коннод: $Fe_3C - Fe_8N$, $Fe_3C - Fe_4N$, $Fe_3C - Fe_2N$ и $Fe_3C - N_2$.

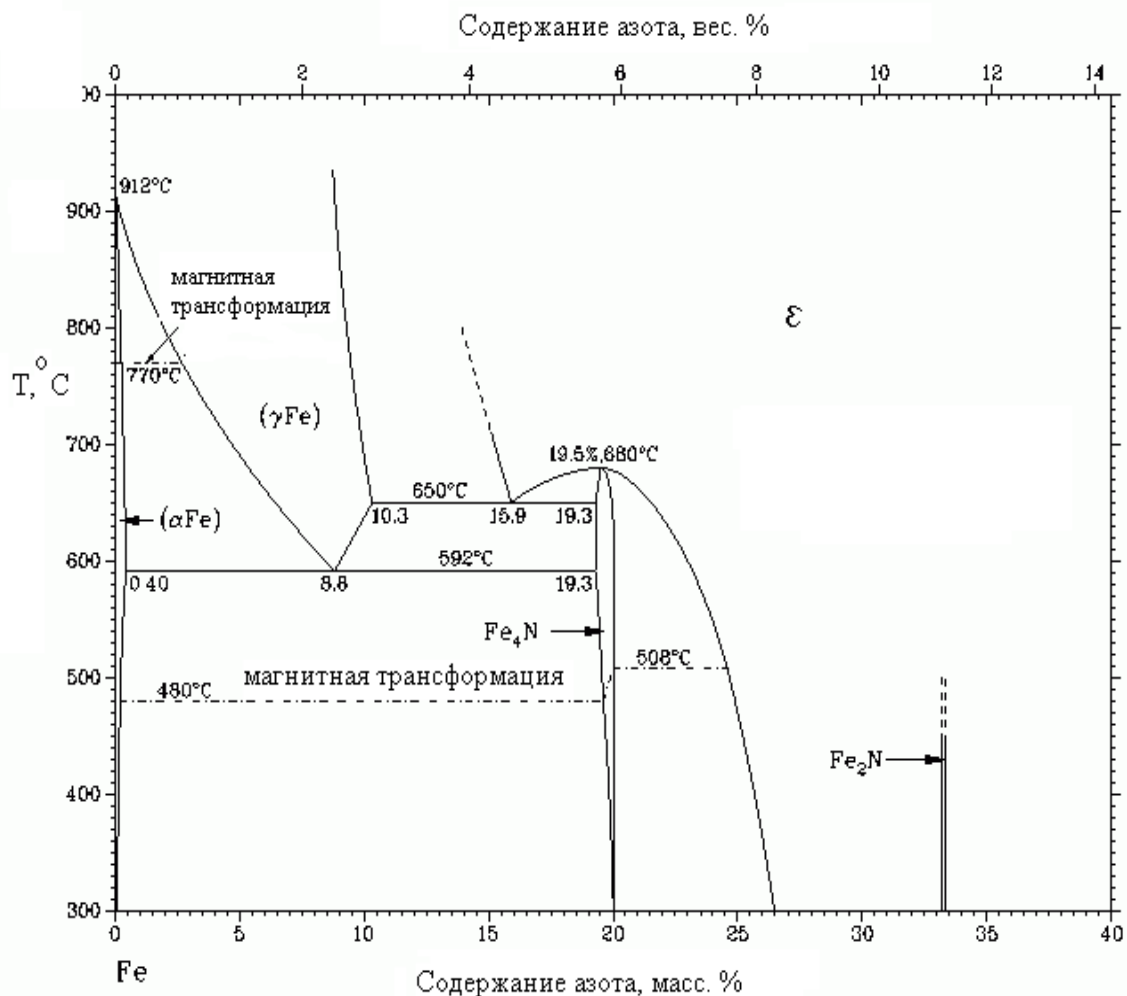


Рисунок 4.1 – Диаграмма состояния системы $Fe - N$ [163]

В подсистеме $C - N_2 - O_2$ множество оксидов азота можно в общей форме учесть формальной записью NO_x , где стехиометрический коэффициент x отображает вариации соотношений N/O . При этом триангуляция однозначна и определена наличием коннод: $N_2 - CO$, $N_2 - CO_2$ и $NO_x - CO_2$. В подсистеме $Fe - N_2 - O_2$ оксиды железа FeO , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 с очевидностью сосуществуют с N_2 , что определяет существование коннод $FeO - N_2$, $Fe_3O_4 - N_2$ и $Fe_2O_3 - N_2$, а также $Fe_2O_3 - NO_x$. В таком случае дальнейшая триангуляция возможна только за счет сосуществования FeO с нитридами железа, что определяет наличие соответствующих коннод: $FeO - Fe_2N$, $FeO - Fe_4N$ и $FeO - Fe_8N$.

Объединение триангулированных подсистем в концентрационный тетраэдр системы $Fe - C - N_2 - O_2$ (рис. 4.2) указывает на

однозначность ее тетраэдрации за счет стабильности трех “внутренних” (проходящих в концентрационном пространстве системы) коннод: $Fe_2N - CO_2$, $Fe_4N - CO_2$ и $Fe_8N - CO_2$.

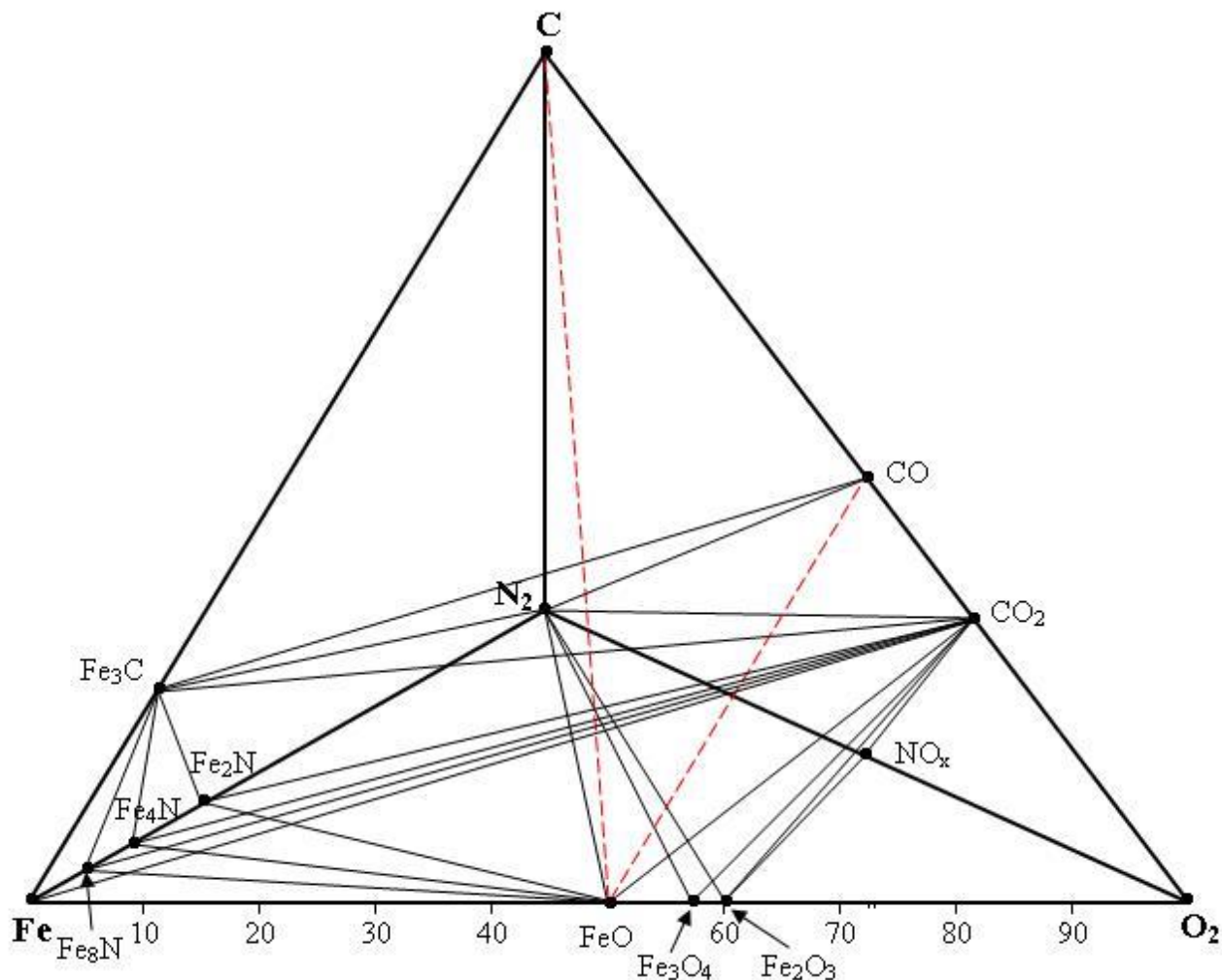
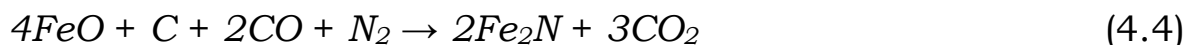


Рисунок 4.2 – Тетраэдрированная система $Fe - C - N_2 - O_2$ (- - -, конноды по результатам термодинамических расчетов [78])

В тетраэдрированной системе (рис. 4.2) существует 14 элементарных тетраэдров: 1) $C - Fe_3C - N_2 - CO$, 2) $Fe_3C - N_2 - CO - CO_2$, 3) $Fe_3C - N_2 - CO_2 - FeN_2$, 4) $Fe_3C - CO_2 - Fe_2N - Fe_4N$, 5) $Fe_3C - CO_2 - Fe_4N - Fe_8N$, 6) $Fe_3C - CO_2 - Fe_8N - Fe$, 7) $N_2 - CO_2 - FeO - Fe_2N$, 8) $CO_2 - FeO - Fe_2N - Fe_4N$, 9) $CO_2 - FeO - Fe_4N - Fe_8N$, 10) $CO_2 - FeO - Fe_8N - Fe$, 11) $N_2 - CO_2 - FeO - Fe_3O_4$, 12) $N_2 - CO_2 - Fe_3O_4 - Fe_2O_3$, 13) $N_2 - CO_2 - Fe_2O_3 - NO_x$, 14) $CO_2 - Fe_2O_3 - NO_x - O_2$, отсутствует элементарный тетраэдр, который должен был объединять исход-

ные соединения реакций № 3 и № 4 (по публикации [78]): FeO , C , CO , N_2 , а коннода $Fe_2N - CO_2$ существует, что указывает на возможность реакционного взаимодействия между отмеченными реагентами в направлении синтеза Fe_2N и CO_2 :



Геометро-топологические характеристики строения системы рассчитаны по методике [113] и представлены в табл. 4.1, 4.2 (тетраэдр № 13 условно принят элементарным, так как не принималось в рассмотрение его деление за счет наличия коннод от NO_x).

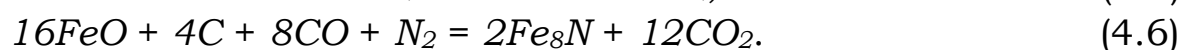
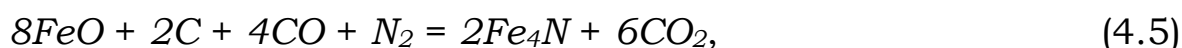
Таблица 4.1 – Характеристика элементарных тетраэдров системы $Fe - C - N_2 - O_2$

№ п/п	Элементарный тетраэдр	Объем, ‰	Степень асимметрии
1	$C - Fe_3C - N_2 - CO$	532,74	1,75
2	$Fe_3C - N_2 - CO - CO_2$	145,55	6,21
3	$Fe_3C - N_2 - CO_2 - Fe_2N$	43,30	10,00
4	$Fe_3C - CO_2 - Fe_2N - Fe_4N$	2,53	16,61
5	$Fe_3C - CO_2 - Fe_4N - Fe_8N$	1,41	30,31
6	$Fe_3C - CO_2 - Fe_8N - Fe$	1,46	29,84
7	$N_2 - CO_2 - FeO - Fe_2N$	54,12	4,63
8	$CO_2 - FeO - Fe_2N - Fe_4N$	3,17	16,61
9	$CO_2 - FeO - Fe_4N - Fe_8N$	1,77	30,31
10	$CO_2 - FeO - Fe_8N - Fe$	1,83	29,84
11	$N_2 - CO_2 - FeO - Fe_3O_4$	14,47	17,16
12	$N_2 - CO_2 - Fe_3O_4 - Fe_2O_3$	6,82	35,81
13	$N_2 - CO_2 - Fe_2O_3 - O_2$	190,83	3,66
Сумма	–	1000,00	–
Max	–	532,74	35,81
Min	–	1,41	1,75

Таблица 4.2 – Геометро-топологическая характеристика фаз системы $Fe - C - N_2 - O_2$

Соединение	В скольких тетраэдрах существует	Со сколькими фазами сосуществует	Объем существования V_i , ‰	Вероятность существования ω , ‰
Fe	2	3	3,29	0,82
C	1	3	532,74	133,19
N_2	7	9	987,83	246,96
O_2	1	3	190,83	47,71
Fe_3C	6	8	727,00	181,75
CO	2	4	678,29	169,57
CO_2	12	11	467,26	116,81
Fe_2O_3	2	4	197,65	49,41
Fe_3O_4	2	4	21,29	5,32
FeO	5	7	75,35	18,84
Fe_2N	4	5	103,12	25,78
Fe_4N	4	5	8,88	2,22
Fe_8N	4	5	6,47	1,62
Сумма	–	–	4000,00	1000,00
Max	13	12	987,83	246,96
Min	1	3	3,29	0,82

Для взаимодействий, приводящих к синтезу Fe_4N и Fe_8N , выполнены аппроксимационные расчеты с применением результатов термодинамических расчетов [78] в более высокотемпературном интервале обжига портландцементного клинкера для суммарных (по отношению к реакциям №№ 5, 6 и №№ 7, 8 в работе [78]) взаимодействий:



Результаты расчетов представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3 – Изменение энергии Гиббса (ΔG) реакций (4.5) и (4.6)

Реакция	ΔG (кДж/моль) при температуре (К)					
	1273	1373	1473	1573	1673	1773
(4.5)	+7,4	-18,4	-44,2	-70,0	-95,8	-122,0
(4.6)	-98,8	-162,8	-226,8	-290,8	-354,8	-418,8

Как следует из результатов расчетов (табл. 4.3), реакция (4.6) в прямом направлении термодинамически возможна во всем рассматриваемом интервале температур, а синтез Fe_4N по реакции (4.5) термодинамически вероятен выше 1302 К. Таким образом, возможность синтеза Fe_2N , Fe_4N и Fe_8N теоретически обоснована.

В работе [78] поставлен модельный эксперимент по проверке синтеза нитридов железа: смесь портландцементного клинкера с тонкоизмельченным углем (0,5 – 1,0 масс. %) обжигали в трубчатой печи в потоке азота при 800 – 1200 °С. Продукт обжига измельчали и “обрабатывали аналогичным образом, что и клинкер”, после чего проводили рентгенофазовый анализ. Концентрацию NH_4^+ определяли непосредственно в суспензии (водоцементное отношение равнялось 5) методом колориметрии с использованием реагента Несслера $K_2[HgJ_4] \cdot 2H_2O$, который связывает определяемый катион в комплекс с желтой окраской:



В результате зафиксировано выделение иона аммония в жидкой фазе в 25 – 100 раз выше, чем в исходном клинкере; введение с водой затворения 0,005 моль/л таких окислителей, как $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$, обуславливало концентрацию NH_4^+ в суспензии через 60 минут 26,4 – 38,1 мг-ион/л, а добавка восстановителя ($Na_2S_2O_3$) в аналогичных условиях не приводила к образованию аммиака.

Несмотря на существенные различия условий проведения модельного эксперимента с традиционными условиями получения портландцементного клинкера (прежде всего по максимальной температуре обжига 1400 – 1450 °С, а не 800 – 1200 °С), а также на значительную неохарактеризованность материалов и методик

исследований, – можно полагать экспериментально подтвержденным факт возможности синтеза нитридов железа в некоторых вероятных режимах обжига портландцементного клинкера.

Таким образом, теоретически обоснована возможность образования нитридов железа при получении портландцементного клинкера, которые могут быть источниками выделения аммиака из строительных материалов и конструкций, изготовленных с применением портландцемента. Экспериментально подтверждены результаты исследований С.П. Сивкова и И.С. Кудачевой о возможности гидролиза нитридов железа в составе портландцемента [164, 165]. Самостоятельную научную ценность имеют результаты по тетраэдрации системы $Fe - C - N_2 - O_2$ для прогнозирования фазообразования в чугунах и сталях при их азотировании и карбидизации.

При формировании бетонных конструкций на начальном этапе можно представить бетон в качестве реактора, в котором происходит гидратация минералов портландцемента и протекает процесс гидролиза аммониевых соединений с образованием целого ряда соединений, в том числе аммиака. В результате адсорбции аммиак удерживается в порах бетона. На следующем этапе можно считать, что бетонная конструкция работает как десорбер, т.е. идет эмиссия аммиака в объем помещения [79]. Обнаружено, что более 50 % от первоначально рассчитанного аммиака осталось в толще бетонной конструкции, и это остаточное количество аммиака будет диффундировать из бетона с очень низкой скоростью в течение длительного периода времени. В долгосрочной перспективе эмиссия аммиака из подобных конструкций станет причиной загрязнения газовой среды в помещениях.

Подводя итог, можно отметить следующие проблемы, вытекающие из рассматриваемой темы эмиссии аммиака из бетона:

- загрязнение воздуха внутрижилищной среды, вызывающее дискомфортные условия проживания и угрозу здоровью людей;
- дискомфортные, а порой и вредные условия труда у рабочих, производящих бетон;
- необходимость в специальных мерах по снижению эмиссии аммиака из бетона.

Эти обстоятельства обуславливают необходимость решения проблемы эмиссии аммиака из строительных конструкций в по-

мещениях построенных зданий, а также разработки методов и средств прогнозирования и нейтрализации вредного воздействия аммонийных соединений и других вредных примесей, присутствующих в сырьевых компонентах бетонных смесей.

Самостоятельным вопросом, требующим дополнительных комплексных исследований, является установление того, в какой период времени эмиссия аммиака из строительных изделий и материалов на основе портландцемента более вредно влияет на жизнедеятельность человека: в сравнительно короткий период гидратации и твердения портландцементного камня или в долговременный период эксплуатации соответствующих строительных конструкций и сооружений.

4.2 Анализ влияния добавок на эмиссию аммиака из цементного теста

Внедрение стандартов серии ISO 14000 по экологическому менеджменту и экологическому аудиту требует от разработчиков при продвижении проектов делать акцент на использовании экологических материалов.

Экологическое строительство невозможно без использования материалов, которые характеризуются малой эмиссией опасных веществ с поверхности и другими свойствами. Оценка строительных материалов имеет две группы критериев. Первая связана с оценкой влияния непосредственно на здоровье человека (санитарно-гигиеническая характеристика, радиологические показатели, параметры пожарной безопасности). Вторая связана с оценкой интегрального влияния на окружающую среду, для которой используется метод оценки за жизненным циклом материала.

Оценка экологического риска для здоровья населения широко признана во всем мире. Следует отметить, что здоровье населения рассматривается как системообразующий фактор социально-экономического развития общества, а показатель риска характеризует степень ущерба, наносимого окружающей среде и здоровью населения вредными факторами различной природы.

Особую опасность для здоровья представляют тяжелые металлы и естественные радионуклиды, обладающие канцерогенными свойствами и способные вызывать онкологические заболева-

ния, и газообразные вещества, оказывающие токсическое воздействие на организм человека.

Концептуальный подход к оценке экологического риска включает в себя два элемента – оценку риска и управление риском. Основной целью управления экологическим риском для здоровья населения является выявление путей снижения риска.

Согласно закону Габера [166], вероятность возникновения отдаленных последствий для здоровья человека, т.е. серьезность возникшего заболевания, пропорциональна концентрации химического вещества и времени воздействия химического вещества. В соответствии с данным законом, концентрации химических веществ, рассчитанные за определенный промежуток времени могут быть использованы для оценки рисков воздействия химических веществ.

Считается, что экологический риск, обусловленный воздействием на население опасных химических веществ, находящихся в окружающей природной среде, зависит от их количества, поступившего в организм человека. Индивидуальная доза при воздействии химического вещества определяется произведением концентрации химического вещества, интенсивности поступления вдыхаемого человеком воздуха и полным временем его поступления.

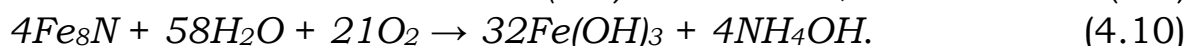
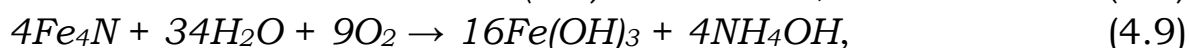
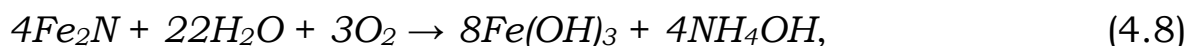
Априори может быть принята точка зрения о более вредном влиянии аккумулярованных в затвердевшем цементном камне источниках эмиссии аммиака и долговременном его выделении. Поэтому, полагается позитивным влияние добавок, способных интенсифицировать эмиссию аммиака в период затворения и в начальные сроки твердения цементного камня, что значительно уменьшает концентрацию азотсодержащих соединений и риски для здоровья человека при длительном выделении аммиака из строительных конструкций.

В работе [167] представлены сравнительные экологические риски негативного влияния аммиака на всех стадиях его эмиссии. Установлено, что на начальных стадиях производственного процесса вероятность возникновения негативных последствий от воздействия аммиака на работников ЖБК выше в несколько раз, чем при нахождении человека в помещениях, изготовленных из цементсодержащих конструкций, но не превышает уровня при-

емлемого риска. Отмечается, что риск на ЖБК является устранимым при организации местной вентиляции рабочих мест.

В публикации [78] отмечается определенный исторический момент – появление первого патента США в конце 50-х годов прошлого века на применение карбамида (мочевины) в качестве ускорителя твердения портландцементных композиций. В патенте сообщалось, что карбамид разлагается при твердении цементного камня с образованием аммиака. Поэтому в качестве начальной гипотезы об источниках эмиссии аммиака в портландцементе предполагались именно химические добавки, прежде всего, содержащие химические соединения, в которых азот проявляет степень окисления тождественную в аммиаке – минус три: пластификаторы, в частности, на основе сульфированных меламинаформальдегидных производных; регуляторы твердения, например, содержащие аминокислоты $R_1(NH_2)R_2COOH$, карбамиды $CO(NH_2)_2$ и амиды карбоновых кислот R_3CONH_2 ; азотсодержащие добавки биоцидного действия и другие. Кроме того, исключали из числа добавок, способных быть источником эмиссии аммиака химические соединения, в которых азот находится в степени окисления плюс три и плюс пять, в частности, нитриты и нитраты, т.к. полагали отсутствие в портландцементе веществ, способных восстановить азот из таких окисленных соединений.

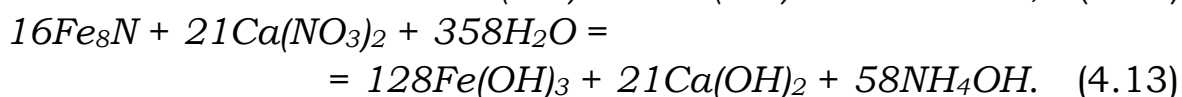
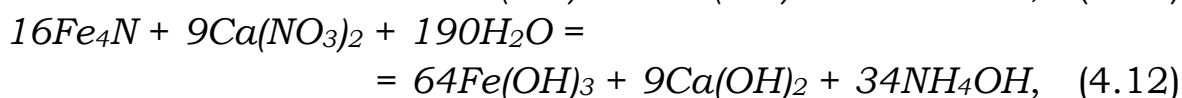
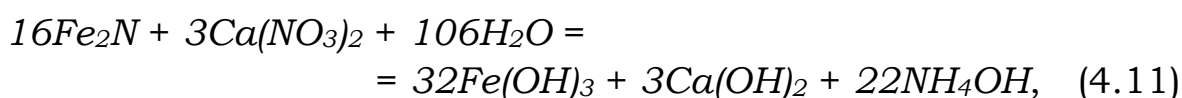
В результате исследований представленных в главе 4.1 теоретически обоснована возможность образования нитридов железа при получении портландцементного клинкера. В присутствии влаги и кислорода нитриды железа неустойчивы и быстро подвергаются окислительному гидролизу с образованием гидроксида аммония NH_4OH или $NH_3 \cdot H_2O$:



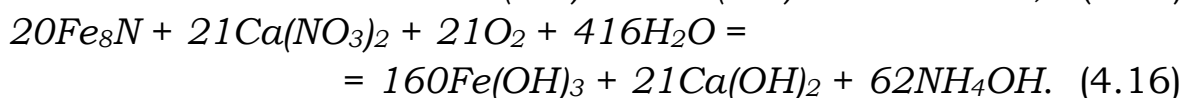
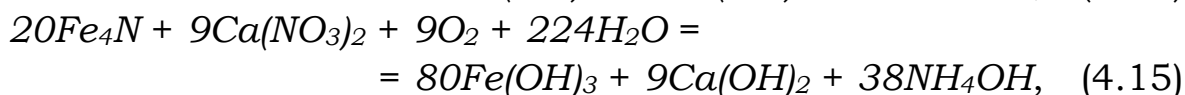
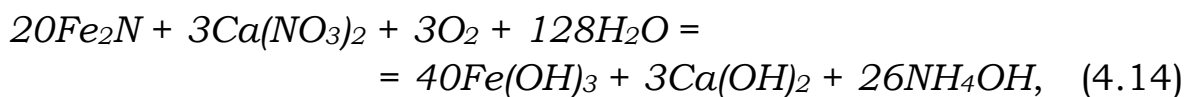
Обязательным условием гидролиза нитридов железа является присутствие кислорода или другого окислителя в составе цементного раствора. В присутствии добавок-окислителей скорость выделения аммоний-йона в жидкую фазу увеличивается, а в присутствии восстановителей заметно замедляется [78]. С целью интен-

сифицировать эмиссию аммиака в период затворения и в начальные сроки твердения цементного камня актуальным является применение добавок, которые способны активировать процесс гидролиза нитридов железа [164, 168].

В качестве рабочей гипотезы предполагается, что даже низкие концентрации $Ca(NO_3)_2$ способны оказать иницирующее влияние на гидролиз нитридов железа с вовлечением в механизм взаимодействия кислорода воздуха. Химические реакции иницирующих стадий описываются механизмами реакций:



После вовлечения во взаимодействие кислорода воздуха механизмы реакций отвечают уравнениям:



В экспериментах планировалось косвенными методами подтвердить наличие источников эмиссии аммиака в портландцементе, поступающим в розничную торговую сеть. Применяли портландцемент марки ПЦ I-500Н. В качестве добавки использовали азотнокислый кальций $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, который вводился в исследуемые составы с водой затворения. Для идентификации аммиака, выделяющегося из цементного теста, применяли органолептический анализ (нижний порог чувствительности запаха превышает предельно допустимую концентрацию аммиака в атмосферном воздухе населенных мест (среднесуточная – 0,04 мг/м³, максимальная разовая – 0,2 мг/м³)).

В результате рентгенофазового анализа на снятых дифрактограммах исходного портландцемента присутствуют максимумы, отвечающие основным кристаллическим фазам клинкера и маскирующие соответствующие характеристические пики нитридов железа (рис. 4.3).

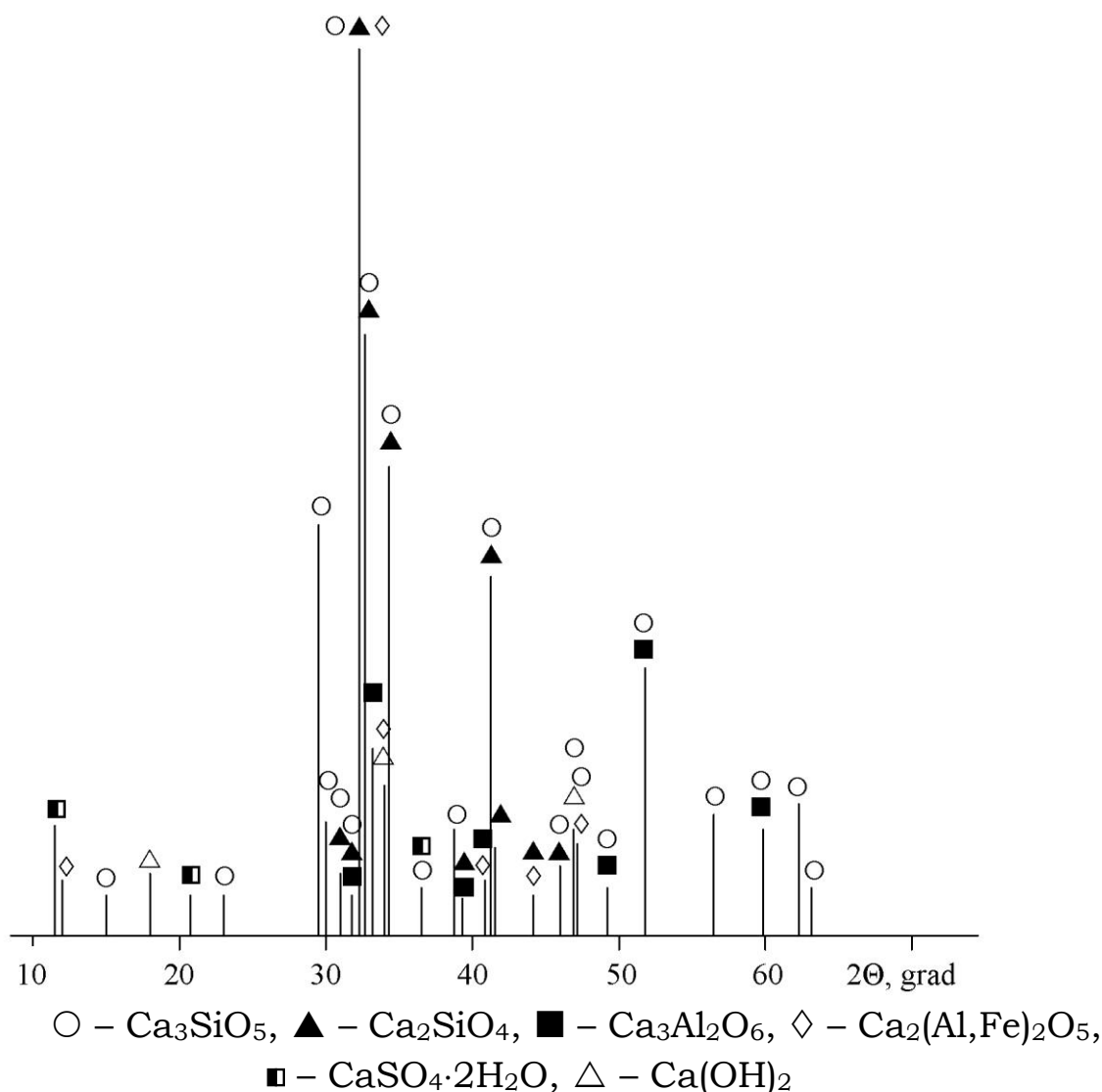


Рисунок 4.3 – Штрих-рентгенограмма портландцемента ПЦ I-500-Н

Применение азотнокислого кальция в значительных концентрациях является эффективным для регулирования сроков твердения цементного камня и в качестве противоморозной добавки [6]. При этом эффекты от добавки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ объясняются электролитическим влиянием на pH среды в цементном тесте и пониже-

нием температуры замерзания воды в присутствие второго компонента. Понятно, что эти факторы утрачивают свою роль при очень низких концентрациях азотнокислого кальция. Однако, в результате исследований (табл. 4.4) выявлено, что $Ca(NO_3)_2$ даже в низких концентрациях оказывает очень существенное влияние на физико-механические свойства цементного камня. При этом возможность взаимодействия с алюминатсодержащими соединениями портландцементного клинкера (C_3A , C_4AF) с образованием труднорастворимого кристаллогидрата $C_3A \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$ [168], также не проясняет механизм влияния. Вероятно, что именно механизм протекания реакций гидролиза (4.11) – (4.16) обеспечивает эффективное влияние $Ca(NO_3)_2$ на гидратационное твердение портландцементного камня с формированием характерной микроструктуры и повышенных физико-механических свойств.

Таблица 4.4 – Физико-механические свойства исследуемых композиций

Наименование добавки	Количество добавки, масс. %	НГ, %	Сроки схватывания, ч-мин		Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут.		
			начало	конец	2	7	28
Б/Д	–	27	3-15	4-30	53	73	78
Азотнокислый кальций	0,015	27	3-30	4-40	53	77	82
	0,017	27	3-30	4-40	58	80	83
	0,020	27	3-35	4-45	66	83	91
	0,025	27	3-35	4-45	66	84	95

По результатам определения нормальной густоты (НГ) можно считать, что добавление азотнокислого кальция в анализируемом диапазоне концентраций не оказывает практического влияния на его понижение (табл. 4.4). Это обстоятельство полностью согласуется с механизмами реакций гидролиза, в которых на каждый моль $Ca(NO_3)_2$ требуется от 19,8 до 42,7 молей воды. Безусловно, что в начальный период затворения цемента вода будет объектом конкуренции для реакций гидролиза и для гидратации основных

кристаллических фаз клинкера. Поэтому следует ожидать замедления сроков схватывания цементного теста, что и наблюдается по результатам их определения (табл. 4.4). Запах аммиака отмечался уже в первые минуты гидратационного твердения, что указывает на высокую скорость развития инициирующих стадий гидролиза по механизмам реакций (4.11) – (4.13).

Развитие реакций (4.11) – (4.13) обуславливает разжижающе-пластифицирующий эффект – снижается предел пластичности, возрастает растекаемость и удобоукладываемость массы, что взаимосвязано с барботажем цементной композиции микропузырьками выделяющегося аммиака с частичным возвратным выделением воды в реакционную систему. Углубление процесса гидролиза проявляется на вовлечении в механизм взаимодействия кислорода (растворенного в воде затворения, адсорбированного и замкнутого в тупиковых порах цементных частиц), соответственно, будет отмечаться эффект уплотнения продуктов гидратации и кольматационное заполнение пор смешанным золем кальция – железистого гидроксида. Косвенный эффект от формирования подобной гетерофазной структуры реализуется в кинетике набора прочности и значительном повышении предела прочности при сжатии образцов в возрасте 28 суток нормального твердения (табл. 4.4). Кроме того, что формируется плотная микроструктура цементного камня в образцах после 1 суток твердения проявляется эффект его гидрофобизации. В отличие от образцов на основе бездобавочного портландцемента, которые впитывают размещенную на их поверхности каплю воды в течение нескольких секунд, образцы с добавкой $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ не смачиваются водой, а капля воды на их поверхности не способна проникать в структуру цементного камня до полного их испарения. Обнаруженный эффект нами трактуется с позиций того, что реакции (4.11) – (4.16) относятся к окислительно-восстановительным и могут оказывать влияние на формирование двойного электрического слоя гидратированных цементных частиц вплоть до перезарядки и изменения знака ζ -потенциала при коагуляционно-кристаллизационных процессах по механизму электрогетерогенных взаимодействий [170, 171].

В дополнение следует отметить и возможную активацию азотнокислым кальцием сульфат-иона, содержащегося в традиционной добавке на помол портландцементного клинкера – гипсе.

Соответственно, сульфат-ион также может вовлекаться в процесс гидролиза нитридов железа, подобно реакциям (4.11) – (4.16), дополнительно интенсифицируя эмиссию аммиака на ранних сроках гидратационного твердения цементного камня. При этом следует ожидать и дополнительного выделения серосодержащих газов, что целесообразно предусматривать в обеспечении соответствующей системы вентиляции на растворобетонных узлах и при выполнении опалубочных работ.

Из предложенных механизмов стадий развития процессов гидролиза нитридов железа в присутствии азотнокислого кальция следует, что даже низкие концентрации $Ca(NO_3)_2$ способны оказать иницирующее влияние на раннюю эмиссию аммиака из цементного камня, а также на формирование гидрофобной и плотной микроструктуры, определяющей повышенные физико-механические свойства. Поэтому актуальным является применение азотнокислого кальция в качестве добавки для портландцементной композиции, которая значительно уменьшает концентрацию азотсодержащих соединений и риски для здоровья человека, при этом улучшая качество строительных материалов.

4.3 Оптимизация вида и количества комплексной добавки для портландцементной композиции

Из результатов исследований представленных в главе 4.2 следует, что применение азотнокислого кальция в качестве добавки для портландцементной композиции является целесообразным, которая способна даже в низких концентрациях оказать иницирующее влияние на раннюю эмиссию аммиака из цементного камня, а также на формирование гидрофобной и плотной микроструктуры. Поэтому представляет интерес в создании комплексной добавки для портландцементной композиции, в составе которой $Ca(NO_3)_2$ является одним из ингредиентов, который значительно уменьшает концентрацию азотсодержащих соединений, придавая строительным материалам меньшую опасность, влияющую на здоровье человека.

Выбор состава комплексных добавок предусматривает проведение экспериментальной проверки влияния каждого ингредиента и их комбинаций на формирование цементного камня. При этом определяется рациональный диапазон варьирования количе-

ства ингредиентов, возможность полифункционального применения отдельных комбинаций ингредиентов для строительных материалов различного назначения, технико-экономическая целесообразность применения комплексных добавок и технологический риск при критических отклонениях в составах портландцементных композиций.

В главе 3.1 проверка индивидуальной совместимости исследуемых добавок с портландцементом показала, что оптимальное количество использования добавок, установленное в результате проведенных испытаний, обеспечивает повышение прочностных характеристик цементного камня по сравнению с традиционным портландцементом.

Выбор дополнительных компонентов был обусловлен результатами, полученными при исследовании однокомпонентных добавок, а также технологичностью, стоимостью и доступностью.

В результате проведения экспериментальных проверок разных комбинаций азотнокислого кальция с исследуемыми добавками было установлено, что $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ наиболее эффективно повышает прочностные свойства цементного камня с натриевыми солями фосфорных кислот [172, 173].

Повышенная эффективность смеси гексаметафосфата и триполифосфата натрия в составе низкоцементных бетонов на высокоглиноземистом и глиноземистом цементе известна и доказана экспериментальными исследованиями [144, 174, 175].

Представленные результаты в разделе 3.1 обусловили проведение дополнительных исследований, направленных на улучшение свойств портландцемента за счет добавок ГМФН и ТПФН, вводимых в прежнем количестве, но в разных соотношениях.

Для определения оптимального состава предлагаемой комплексной добавки с варьируемым соотношением ТПФН и ГМФН, а также для проведения сравнительных испытаний были изготовлены и исследованы на прочность при сжатии (рис. 4.4) четыре цементные композиции.

Из представленных данных (рис. 4.4) видно, что портландцемент, модифицированный добавкой на основе комплекса ПЦ I-500-Н + 0,075 % (33,33 % НК : 22,67 % ТПФН : 44 % ГМФН) обеспечивает более существенное повышение прочности цементного камня. При этом уровень интенсификации набора прочности

очень значителен, к 7 суткам твердения превышает значения, характерные для бездобавочных композиций в возрасте 28 суток по прочности более чем на 45 %.

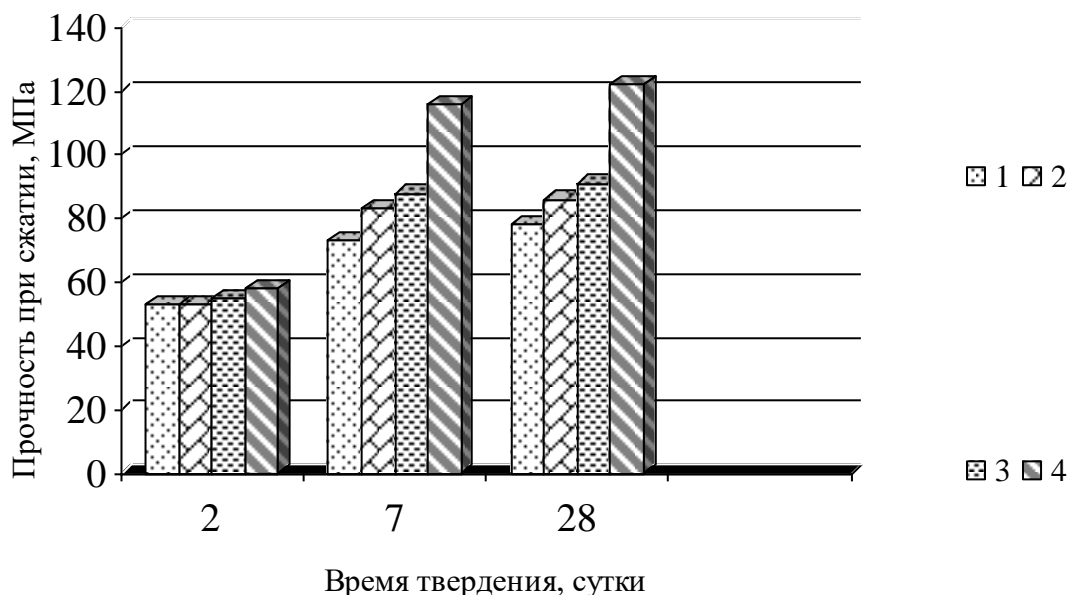


Рисунок 4.4 – Графическая интерпретация прочностных показателей испытываемых цементных композиций: 1 – ПЦ I-500-Н, 2 – ПЦ I-500-Н + 0,075 % (33,33 % НК : 33,33 % ТПФН : 33,33 % ГМФН), 3 – ПЦ I-500-Н + 0,075 % (33,33 % НК : 44 % ТПФН : 22,67 % ГМФН), 4 – ПЦ I-500-Н + 0,075 % (33,33 % НК : 22,67 % ТПФН : 44 % ГМФН)

Использование цементных композиций на основе комбинаций ПЦ I-500-Н + 0,075 % (33,33 % НК : 33,33 % ТПФН : 33,33 % ГМФН) и ПЦ I-500-Н + 0,075 % (33,33 % НК : 44 % ТПФН : 22,67 % ГМФН) не ухудшают прочностные свойства стандартных образцов, но и не обеспечивают эффективность их применения с данным портландцементом, т.е. они не дали существенного результата в сравнении со значениями характерными для композиции при использовании их как индивидуальных добавок.

Преимущество комбинированных добавок состоит в том, что благодаря указанной совокупности ингредиентов и их количественному соотношению, более существенно повышается механическая прочность при сжатии по сравнению с индивидуальным

применением данных добавок и, как следствие, улучшается качество строительных материалов.

4.4. Электрокинетические и микроструктурные особенности гидратации портландцемента в присутствии исследуемой комплексной добавки и ее составляющих

Эффективным технологическим решением в обеспечении гарантированной прочности цементного камня является модифицирование его фазового состава и микроструктуры полифункциональными добавками для регулирования раннего коагуляционно-кристаллизационного твердения без развития микронапряжений до критического уровня при армировании гелевой фазы за счет синтеза новообразований игольчатой морфологии. Из основных фаз цементного клинкера основную роль в обеспечении прочности играет алит – твердый раствор на основе трехкальциевого силиката Ca_3SiO_5 , так как цементный камень из монокристаллов Ca_3SiO_5 имеет по данным [176] предел прочности при сжатии 68 МПа в сравнении с Ca_2SiO_4 – 63 МПа, $Ca_3Al_2O_6$ – 8 МПа и $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ – 17 МПа. Однако, полифазный состав портландцемента вносит значительные изменения в механизм гидратационного твердения каждого из минералов. По мнению [177] лишь в начальный момент гидратации цемента, механизм взаимодействия остается таким же, как в индивидуальных системах, а последующее наличие в водном растворе наряду с ионами, входящими в состав индивидуальной фазы, других ионов приводит к наложению на первичные реакции гидратации вторичных, с участием продуктов первичных реакций и образованием в цементном тесте комплексных соединений. Процессы взаимодействия клинкерных минералов с водой и перевод продуктов гидратации в раствор чрезвычайно сложны, относятся к атомно-молекулярному иерархическому уровню взаимодействия [178] и дополняются развитием электрогетерогенных контактов [171]. Исследование этих процессов входит в область научных направлений деятельности ведущих специалистов по вяжущим материалам и является актуальным для управления микроструктурой и свойствами цементного камня.

Поэтому представляются актуальным исследования, которые предусматривают сопоставление изменений температуры, окис-

лительно-восстановительного потенциала, концентрации OH^- -ионов и значений pH в системе “портландцемент-вода-добавка” в зависимости от времени гидратации и отображение особенностей гидратационных процессов в микроструктуре цементного камня.

Исследуемая реакционная система “портландцемент – вода – добавка” приготавливалась путем отдельного растворения добавок ГМФН, ТПФН, НК и их смесью (комплексная добавка с условным обозначением НКФН) в ранее установленном оптимальном количестве [112, 173] в 100 мл дистиллированной воды с последующим введением 10 г цемента и началом замеров с интервалом 15 мин до начала схватывания (2 ч 25 мин).

Измеренные значения электрокинетических параметров систем “портландцемент – вода – добавка” отображены графическими зависимостями от времени гидратации на рисунках 4.5 – 4.8.

Непосредственная причина нарушения седиментационного равновесия Перрена имеет электрокинетическую природу и объясняется различным влиянием добавок на реакционное формирование кристаллогидратных фаз.

Предваряя анализ влияния добавок на гидратацию портландцемента, отметим аналогию кривых для изменения pH и концентрации ионов OH^- (рис. 4.5, 4.6) для всех видов исследуемых добавок, что подчеркивает доминирующее влияние гидроксильных анионов, образующихся в результате гидратации основных кристаллических фаз портландцемента, в сравнении с другими анионными остатками в реакционной системе (SO_4^{2-} – от растворения гипса – добавки на помол клинкера; NO_3^- , PO_3^- и др. – от растворения исследуемых добавок).

На рисунке 4.9 зафиксировано явление, наблюдавшееся только в системах с добавками НК и ГМФН (в меньшей степени) и достигшее максимального развития через 15 минут после начала экспериментов. На рисунке 4.9 видно, что в осевших слоях портландцементных частиц (вблизи центра) вспучился купол в форме шарового сектора.

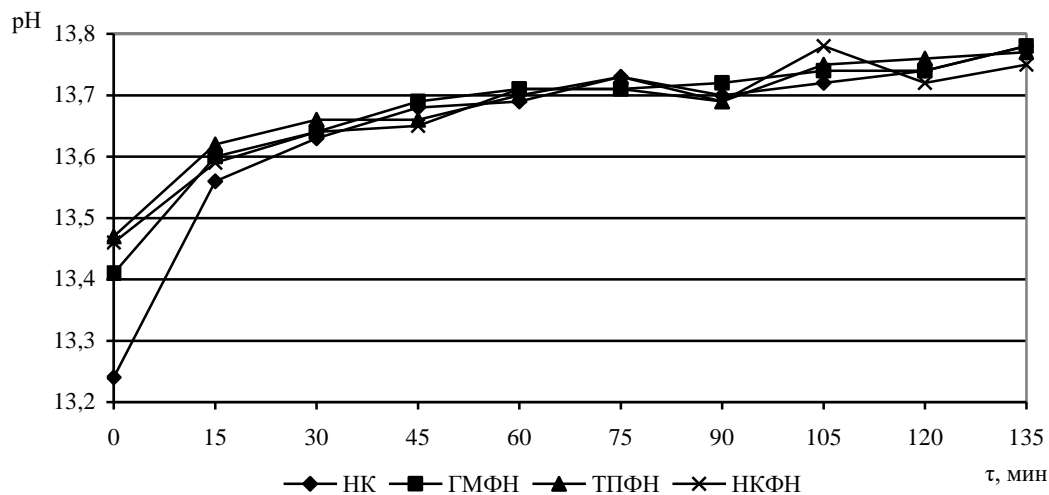


Рисунок 4.5 – Графическая зависимость изменения рН от времени гидратации для всех видов исследуемых добавок

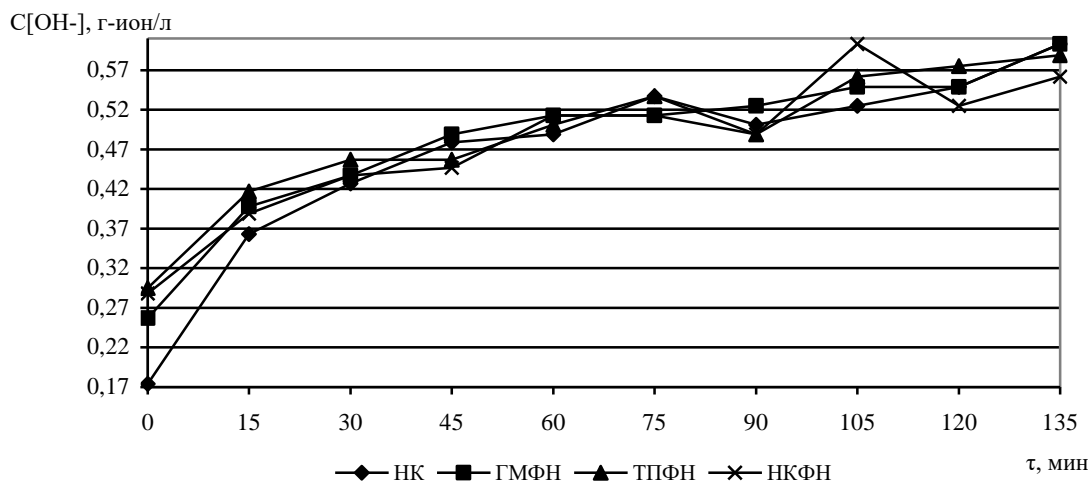


Рисунок 4.6 – Графическая зависимость изменения концентрации ионов OH^- от времени гидратации для всех видов исследуемых добавок

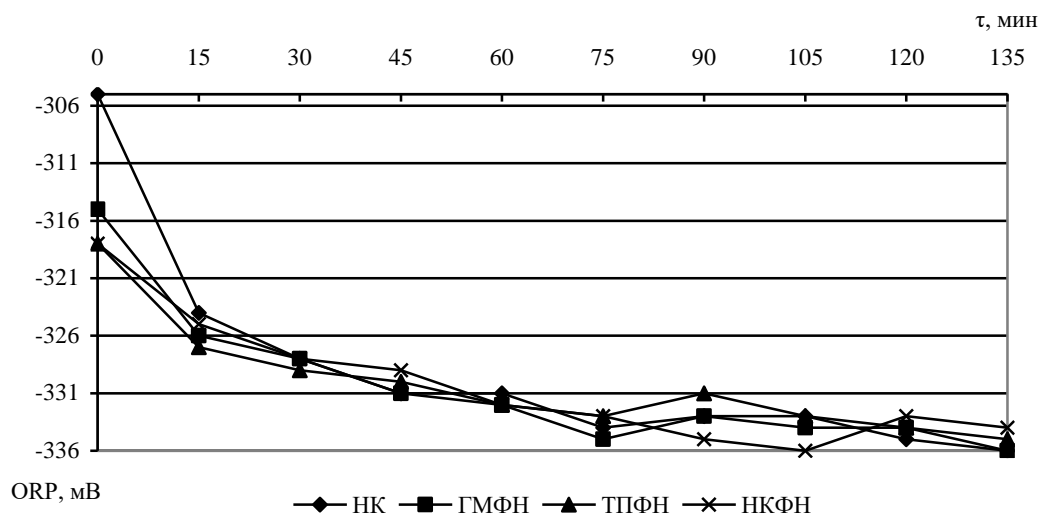


Рисунок 4.7 – Графическая зависимость изменения окислительно-восстановительного потенциала от времени гидратации для всех видов исследуемых добавок

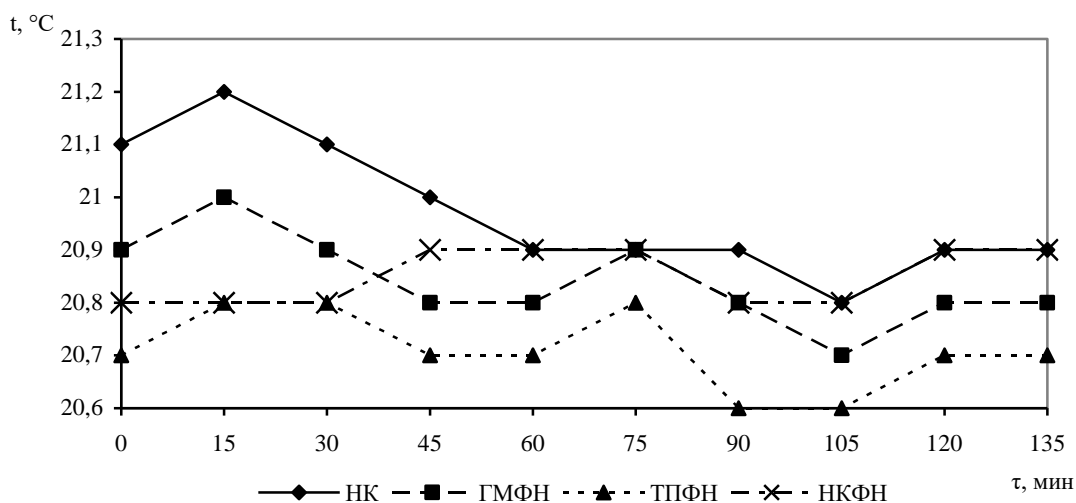


Рисунок 4.8 – Графическая зависимость изменения температуры от времени гидратации для всех видов исследуемых добавок

Данное специфическое явление обусловлено нарушением седиментационного равновесия Перрена, которое известно и давно исследовалось в коллоидных системах, называемых суспензоидами [179, 180]. Суть такого равновесия в том, что частичка, локализуемая у дна, попадает в область более высокой концентрации и будет получать за счет движений других частиц (подобно

броуновскому движению) значительно больше толчков снизу, чем сверху, – в результате чего оказывается определенное противодействие силе тяжести и устанавливается некоторый градиент концентрации частиц по вертикали седиментационного слоя. Поэтому в слое осевших частиц портландцемента существуют силы, разделяющие их. Если частички велики, то обоюдные толчки не смогут доставить тот минимум энергии, который необходим для их приведения в движение против силы тяжести [180]. Соответственно, формирование купола обусловлено диспергацией частиц портландцемента к 15 мин гидратации. Локализация купола вблизи центра слоя осадка, очевидно, обусловлена тем, что именно там наиболее затруднен теплообмен при повышении температуры из-за экзотермичности реакций гидратации, особенно, НК и ГМФН (рис. 4.9).

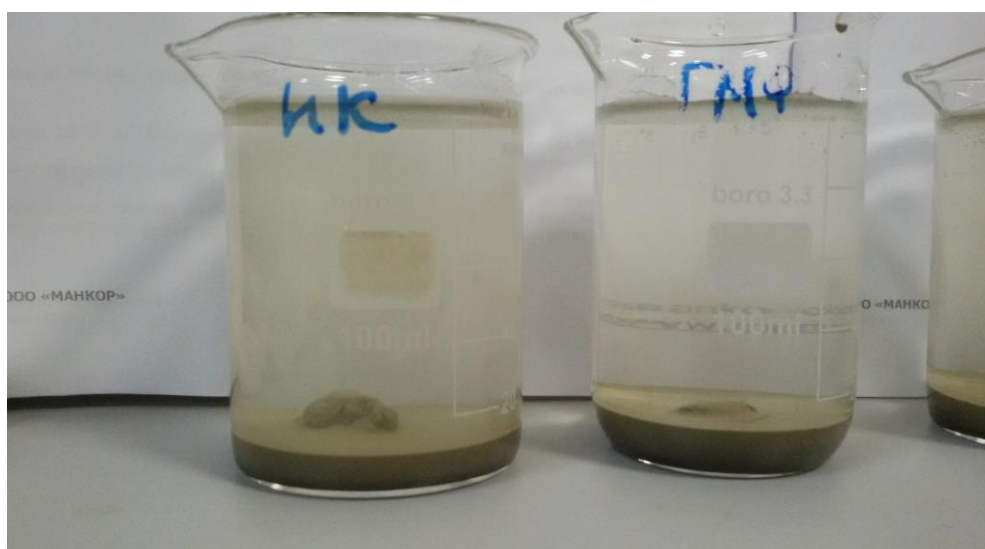


Рисунок 4.9 – Формирование купола в системах с добавками НК и ГМФН

Столь же очевидна аналогия в обратных зависимостях pH , $C_{[OH^-]}$ в сравнении с зависимостями для изменения окислительно-восстановительного потенциала, который в отличие от концентрации гидроксильных анионов выступает мерой способности присоединять электроны (рис. 4.5 – 4.7). Изменение температуры от времени (рис. 4.8) отображает более сложные процессы, в том числе с наложением тепловыделения от протекания реакций гид-

ратации различных фаз, процессов диссоциации и адсорбции, перекристаллизации кристаллогидратов, теплообмена с окружающей средой и т.д. Подчеркнем важную особенность изменения всех измеряемых электрокинетических параметров – в ранней стадии гидратации портландцемента (до 3 часов, по мнению [177]) выделяются три периода: 1 – очень быстрый (на рис. 4.5 – 4.8 не отображается и его наличие следует из сопоставления значений параметров калибровки до начала измерений с первыми значениями параметров при $\tau = 0$); 2 – быстрый (от $\tau = 0$ до $\tau = 15$ мин) и 3 – медленный (от $\tau = 15$ мин и более).

Различие периодов 2 и 3 отчетливо наблюдается на рисунках 4.5 – 4.7 по изменению угла наклона соответствующих зависимостей к оси τ , что характеризует скорость процессов.

Кроме того, в первом периоде гидратации наиболее значимо влияние добавок ТПФН и НКФН, а во втором периоде наибольшая скорость изменения значений электрокинетических параметров обеспечивается добавкой НК и немного медленнее – добавкой ГМФН. В третьем периоде гидратации влияние всех добавок имеет симбатный характер, наиболее плавное развитие зависимостей изменения электрокинетических параметров отмечается для добавки ТПФН, а в период от 75 до 120 мин характерно инверсионное развитие процессов с образованием локальных экстремумов (наиболее ярко выраженные под действием добавки НКФН). Вместе с тем, добавки НК и ГМФН обеспечивают наибольшие абсолютные значения и скорость роста температуры в 1 и 2 периодах гидратации, затем температура понижается до минимума на соответствующих зависимостях (рис. 4.8) при 105 минутах. Наименьшие температурные изменения наблюдаются для добавки НКФН (в пределах 0,1 °С), соответствующая зависимость имеет “размытые” формы максимума и минимума и очевидно объединяет в себе индивидуальные особенности температурного поведения от добавок НК, ГМФН и ТПФН, которые слагают состав добавки НКФН. Наибольшая скорость изменения электрокинетических параметров и температуры в течение 15 минут с начала эксперимента для добавок НК и ГМФН (рис. 4.5 – 4.8) обуславливают значительное развитие диспергации продуктов гидратационного взаимодействия вплоть до перегрева и проявления эффекта

нарушения седиментационного равновесия Перрена с образованием купола (рис. 4.9).

Механизм фазо- и структурообразования в продуктах гидратации портландцемента до настоящего времени остается дискуссионным из-за полиминеральности, различий в фазовом составе клинкера, в дисперсности, в степени дефектности кристаллических соединений, концентраций компонентов в алите и белите (твердые растворы на основе трех- и двукальциевого силиката, соответственно), содержания стеклофазы и многих других причин. В связи с этим результаты исследований трактуются с наиболее общих позиций [171, 176 – 178] протекания гидратации:

– адсорбция молекул воды на активных центрах поверхности частиц цемента с возможностью электролитического разложения части молекул воды на H^+ и OH^- , дополняемое влиянием добавок с соответствующим выделением их ионов в раствор;

– усиление адсорбционного взаимодействия с развитием хемосорбционных связей;

– возникновение усилий для ионного обмена типа $Ca^{2+} \leftrightarrow 2H^+$ (протонизация), обуславливающего перевод части структурных единиц кристаллических фаз портландцемента (Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ и др.) в водный раствор и возможность доступа ионов из раствора к другим структурным единицам с образованием первичных зародышей метастабильных кристаллогидратов нестехиометрического состава;

– интенсификация перехода в раствор простых и сложных гидратированных ионов типа $Ca(OH)^+$, $H_2SiO_4^{2-}$ и т.п. до насыщения и пересыщения.

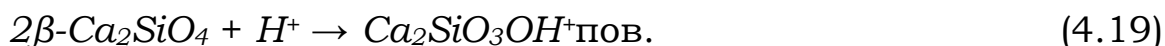
Некоторые современные исследователи, например [178], дополняют общие положения схематической записью отдельных процессов протонизации поверхности клинкерных минералов по типу топохимических реакций (4.17), (4.18):



или



Подобным взаимодействием с протонизацией оксидного иона объясняется нарушение связи в кристаллической решетке и эстафетный перевод ионов металла (*Me*) под влиянием сил гидратации в раствор. При этом механизм протонизации применим не только к простым оксидам, но и к сложным соединениям типа силикатов, алюминатов, а способность к реализации этого механизма характеризуется минимальным значением рН, необходимым для разрыва связи *Me – O*. Для оксидов *CaO*, *MgO* значение рН = 10 – 11 полагают [178] достаточным для протонизации, для более сложных оксидов эффект протонизации, сопровождаемый переводом оксида в раствор, возможен только при более высоких концентрациях протона, что требует подкисления исходной воды затворения. В исследуемых системах эффект протонизации возможен за счет применения добавок и схема передачи протона сложным оксидам может быть представлена как 4.19:



Для подобных оксидов характерно наличие ионного характера связей *Ca – O – Me* из-за более значительной электроотрицательности *Me* в сравнении с *Ca*, но пониженная способность к их протонизации обуславливается одновременным возрастанием степени ковалентности связей при увеличении электроотрицательности *Me*. Поэтому в ряду *Ca – O – Ca*, *Ca – O – Al*, *Ca – O – Fe*, *Ca – O – Si* при ионном механизме растворения активность по отношению к воде должна возрастать, в то время как для топохимического механизма взаимодействия с передачей протона – должна падать. Соответственно, логично обосновать более высокую гидравлическую активность *Ca}_3\text{SiO}_5* в сравнении с $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ повышенным содержанием связей *Ca – O – Ca*, что предполагает возможность реализации механизма растворения в начальный момент контакта *Ca}_3\text{SiO}_5* с водой по схеме 4.20:



В алюминатных фазах портландцемента межфазный процесс по механизму топохимической реакции протонизации должен протекать более легко, перевод части структурных единиц их

кристаллов следует ожидать затрагивающим более глубокие слои, поскольку алюминий менее электроотрицателен, чем кремний. Некоторые исследователи, в частности [178], обосновывают кроме топохимического механизма, еще и автокаталитический характер гидратации по механизму гидролиза трехкальциевого алюмината с переводом в раствор гидроксилалюминатных комплексов. Общий процесс растворения рассматривают как многостадийное разрушение поверхности клинкерных частиц: подвод растворителя к твердой поверхности, собственно химические реакции на границе раздела фаз “твердое – жидкость” и отвод в объем жидкости молекул и ионов, образующих раствор, в котором образование гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроферритов и других гидратированных фаз является результатом химического взаимодействия продуктов гидролиза и гидратации.

Отметим, что изменением рН воды затворения равновесие реакции (4.20) и ей подобным может смещаться: избыток H^+ (или H_3O^+) понижает рН и смещается равновесие вправо, вплоть до образования геля ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 ; увеличение рН за счет избытка ионов OH^- смещает равновесие вправо из-за повышения вероятности образования $Ca(OH)_2$ и соответственного понижения его растворимости. Кроме того, исследуемые добавки различаются по значениям энтальпии в реакциях их гидратации, что соответствующим образом детерминирует различие в начальных значениях исследуемых параметров (рис. 4.5 – 4.7). Дополнительный эффект ускорения процесса гидратации по реакциям типа (4.20) обусловлен различием в схеме гидролиза добавок. Добавки, которые гидролизуются по схеме 4.21:



могут способствовать ускорению гидратации за счет транспорта ионов типа $MeOH^+$ при его движении к поверхности цементной частицы не только молекулы H_2O , но и ионов OH^- . Безусловно, что катионная составляющая добавок также вносит свой вклад в возможное ускорение реакций гидратации, так как Na^+ (добавки ГМФН, ТПФН и НКФН) может обеспечивать воздействие подобное протонизации, а Ca^{2+} (добавки НК и НКФН) является слишком крупным катионом и, к тому же, присутствует в правой части ре-

акции (4.20). Поэтому ускоряющее действие добавок в начальном периоде гидратации выстраивает их в ряд ТПФН, НКФН, ГМФН, НК. Ускоренное развитие реакций типа (4.20) определяет очень быстрый рост значения рН исследуемых систем (рис. 4.5) до 13,24 – 13,47 (обычные значения при гидратации портландцементов близки 11,5) и закладывают основу формирования кристаллогидратов в продуктах взаимодействия. Сопоставляя температурные зависимости (рис. 4.8) с зависимостями для измеряемых электрокинетических параметров (рис. 4.5 – 4.7) во втором периоде гидратации (до $\tau = 15$ мин), можно предположить, что фосфатные добавки наиболее существенно ускоряют реакции гидратации с меньшим экзотермическим эффектом (с участием силикатов кальция: теплота гидратации 500 кДж/моль Ca_3SiO_5 и 260 кДж/моль Ca_2SiO_4 [177]), а азотнокислый кальций ускоряет более экзотермические реакции (с участием алюмината и алюмоферрита кальция: 865 – 1090 и примерно 419 кДж/моль, соответственно [177]). При этом на основе силикатных соединений формируется гель и образуются тоберморитоподобные фазы разной степени кристалличности и основности ($xCaO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$, которые принято [172, 176 – 178] обозначать $CSH(I)$, $CSH(II)$ или $CSH(A)$, $CSH(B)$), а на основе алюминатных и алюмоферритных соединений формируется гидрогранат состава $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, гидроалюминатные AF_m и AF_t фазы.

Индексы m и t в гидроалюминатных фазах отвечают понятиям моно и три, которые характеризуют повторяемость портландитоподобных слоев в их кристаллических решетках. Вероятность образования кубических кристаллов гидрограната мала из-за его термодинамической стабильности выше 25 °С [176], а температуры реакционного взаимодействия не превышают 21,2 °С (рис. 4.8). Поэтому, во втором периоде гидратации (до $\tau = 15$ мин) характерным является синтез AF_t и AF_m фаз, чему в наибольшей мере способствует добавка НК. Эти фазы кристаллизуются в гексагональной и тригональной сингониях, где крупные катионы Ca^{2+} располагаются в середине пакетов из OH^- – групп. Кристаллохимическую основу AF_m фаз составляют группировки [176] $[Ca_2Al(OH)_6]^+$, а AF_t фаз – $[Ca_3Al(OH)_3 \cdot 12H_2O]^{3+}$. Вероятность их синтеза зависит от соотношения OH^-/Ca^{2+} : если меньше 2, то Ca^{2+} и Al^{3+} разделены в отдельные слои столбчатой структуры и образу-

ются эттрингитоподобные кристаллы AF_t фаз с игольчатым габитусом; если отношение от 2 до 3, то часть Ca^{2+} занимает в портландитовых слоях позиции Al^{3+} , что определяет кристаллическую гексагональную упаковку AF_m фаз. AF_m фазы структурно подобны двойным гидроксидам $[(Me^{2+})_{1-x}, (Me^{3+})_x(OH)_2] \cdot [xX \cdot nH_2O]$, в которых третья часть Ca^{2+} может быть замещена на катионы Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и т.п., а анионами могут быть [176]: одновалентные анионы $X = OH, Cl, Br, NO_3, ClO_4$; двухвалентные анионы $X = 0,5[CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, CrO_4^{2-}]$ и даже трехвалентные комплексные ионы, например, $X = 1/3[Fe(CN)_6]^{3-}$. Важно отметить, что тонкие игольчатые кристаллы эттрингитоподобных фаз способны в более поздние периоды гидратации перекристаллизовываться в менее низкоосновные гексагональные гидроалюминаты кальция и твердые растворы на их основе (AF_m фазы), а также в кубический $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$. Такая перекристаллизация до начала схватывания цементного теста не вызывает технологически негативных эффектов, но по мере набора прочности цементного камня может значительно увеличить его пористость, обусловить усадочные деформации и понизить прочность. В основе перекристаллизационных процессов такого типа лежит значительное различие катионных радиусов Ca^{2+} и Al^{3+} , что обуславливает возможность стабилизации эттрингитоподобных кристаллических фаз за счет частичного замещения анионных группировок OH на CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_3 и т.п., которые способны уменьшить размерную несокомпенсированность в портландитоподобных слоях. Именно этим обстоятельством обусловлено аномальное (не аддитивное по отношению к слагающим ингредиентам) влияние добавки НКФН на изменение электрокинетических параметров во втором периоде гидратации, особенно характерное при $\tau = 90$ и 105 мин (рис. 4.5 – 4.7). Повышенная способность к образованию гидратных кристаллов смешанного типа обусловлена наиболее разнообразным набором катионных и анионных групп в добавке НКФН, что проявляется в ранние сроки гидратации, не вызывает упругих напряжений и сопровождается затратами тепловой энергии (рис. 4.8) на стабилизацию эттрингитоподобных фаз. Кроме того, стабилизация эттрингитоподобных фаз со смешанным составом анионной подрешетки и высоким содержанием связанной воды способствует снижению значений pH реакционной системы (рис. 4.5), что со-

здает условия для продления высокой гидратационной активности всех компонентов и полноты протекания дальнейших кристаллизационных процессов.

Микроструктуру образцов цементного камня, образованную при твердении цементного теста нормальной густоты и с оптимальным содержанием добавок различного вида, исследовали на микроскопе в проходящем поляризованном свете иммерсионным методом и на прозрачных шлифах при увеличениях 160 – 480 раз. Кроме того, исследовались поверхности излома образцов цементного камня. Необходимость применения комплекса оптических методов изучения микроструктуры была обусловлена известной сложностью изготовления качественных прозрачных шлифов из-за частичной дегидратации кристаллогидратов цементного камня при шлифовке и термопропитке смолами [181]. Кроме того, малый размер зерен в совокупности с высоким показателем преломления (часто выше 2,00) и интенсивной окраской “промежуточных” [181] – железосодержащих кристаллогидратов и значительного количества аморфных или скрытокристаллических фаз, – затрудняет надежную идентификацию соединений.

Микроструктура образцов цементного камня с исследованными добавками имеет лишь незначительные различия (рис. 4.10 а – г).

Основную массу исследованных петрографических проб составляет полупрозрачная крипстокристаллическая масса и густой сросток из мелких (< 4 мкм) кристаллов неправильной формы, оптически не ориентированных, что придает материалу образца тонкомозаичное погасание и позволяет их идентифицировать как портландит и вторичный кальцит. В межкристаллическом пространстве отмечаются многочисленные скрученные тонкопленочные и нитевидные образования, морфологические особенности которых указывают на их принадлежность к наполовину закристаллизованным тоберморитам ($CSH(I)$, $CSH(II)$) и этtringитоподобным фазам.

Игольчатый габитус кристаллов и наличие нитевидных форм более характерно в пробах (рис. 4.10 а и г). Во всех образцах присутствуют в небольших количествах исходные кристаллические фазы портландцемента – Ca_3SiO_5 и Ca_2SiO_4 , окаймленные плот-

ным и более темным (бурым) веществом – гидроалюмоферриты кальция.

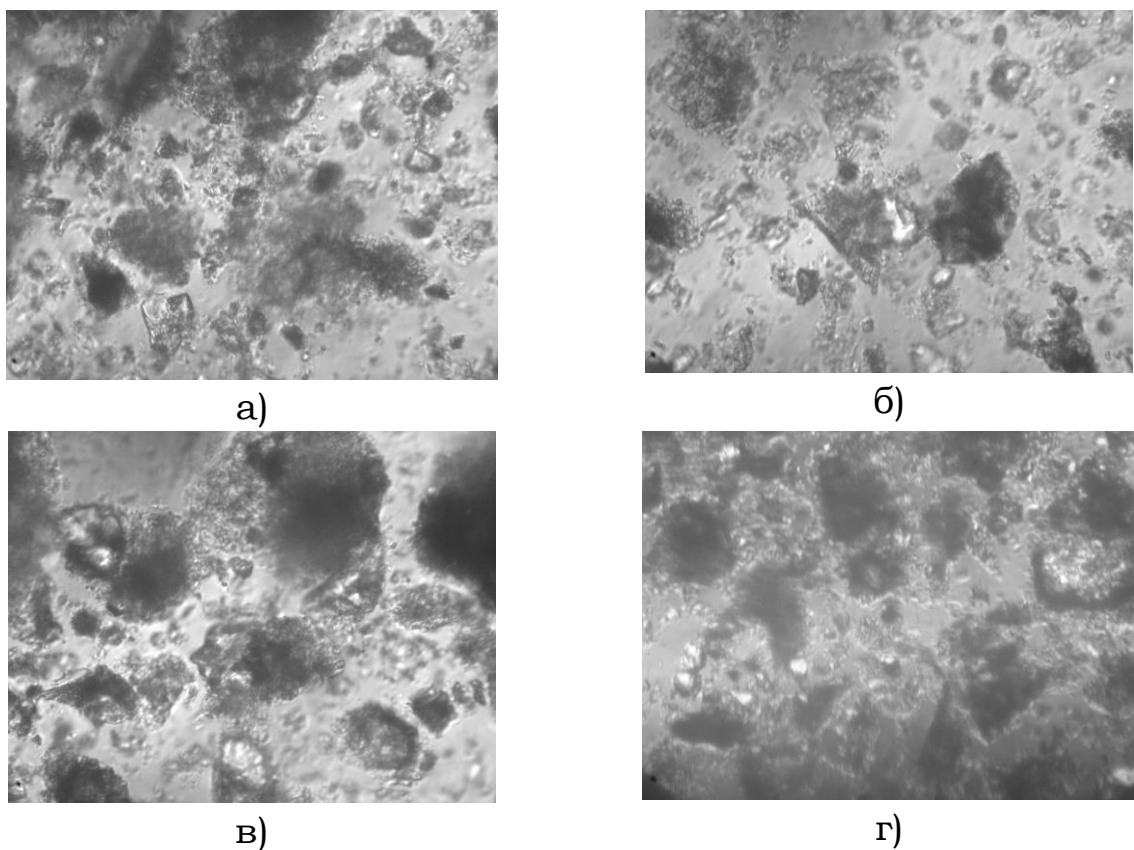


Рисунок 4.10 – Микроструктура цементного камня в возрасте 28 суток (увеличение $\times 480$): а – НК, б – ГМФН, в – ТПФН, г – НКФН

Кроме того, изредка присутствуют слабо перерожденные зерна ферритов и алюмоферритов кальция (в более значительном количестве в образцах с добавкой ТПФН (рис. 4.11)). Вторичный кальцит в пробах наблюдается в виде отдельных зерен размером до 6 мкм и, редко, в виде скоплений до 20 мкм.

Хорошо развитых кристаллических граней во всех образцах не отмечалось, обычными являются округлые формы частиц и их агломератов, что указывает на глубину развития гидратационных процессов. Высокое двупреломление и мелкозернистость кристаллов вторичного карбоната кальция часто перекрывают и маскируют другие продукты гидратации, что характерно для идентифицируемых кристаллов [182].

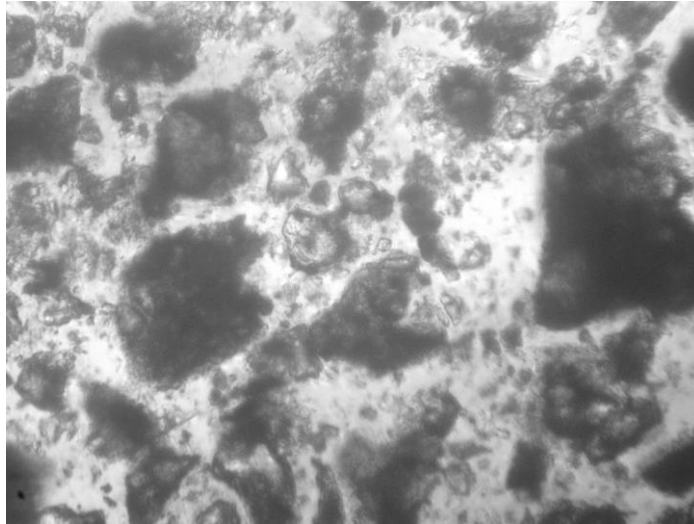
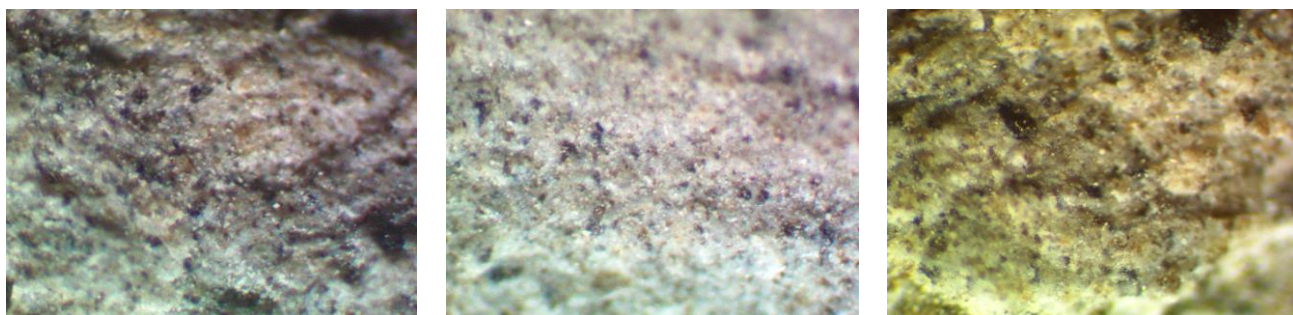


Рисунок 4.11 – Реликтовые зерна ферритов и алюмоферритов в цементном камне с добавкой ТПФН (увеличение $\times 480$, 28 суток)

Поверхности скола образцов цементного камня с исследуемыми добавками (рис. 4.12 – 4.16) проходят через наименее прочные структурные элементы, результатом чего является вскрытие значительного количества пор, зерен вторичного кальцита (светлые точечные вкрапления) и их скоплений. Вместе с тем, отмечается плотная мелкозернистая структура материала всех образцов с неравномерно распределенными порами (в цементном камне с добавками ГМФН и ТПФН (рис. 4.14, 4.15)). В отличие от образцов с добавкой НКФН (рис. 4.12), на изломе образцов с добавкой НК отмечались участки с извилистым характером пор (рис. 4.13 а), располагающиеся на значительной площади. В образцах с добавкой ГМФН наблюдалось (по сравнению с НКФН и НК) большее число пор (преобладающий размер около 6 мкм), основное их количество имеет изометрическое сечение, однако, встречаются и отдельные более крупные поры (до 30 мкм) с характерным округлым сечением (рис. 4.14 б). Внутренняя часть поверхности таких пор в неполной мере заполнена тоберморитоподобными частично закристаллизованными фазами. В образцах с добавкой ТПФН подобные поры встречаются в большем количестве и даже отмечаются области их скоплений (рис. 4.15 в). Кроме того, в образцах цементного камня с добавкой ТПФН отмечена очень крупная проницаемая пора (90 мкм диаметром), сечение которой близко к идеальной окружности (рис. 4.16 б).

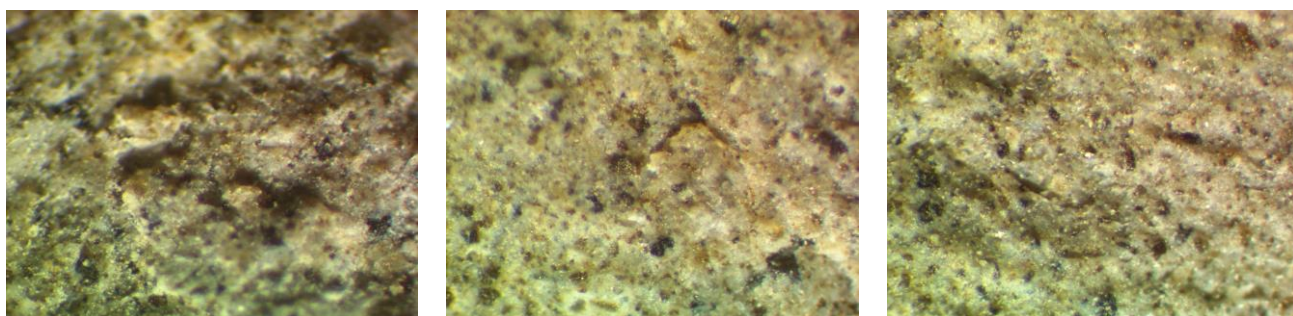


а)

б)

в)

Рисунок 4.12 – Скол образца цементного камня с добавкой НКФН (28 суток): а – в – различные участки поверхности скола

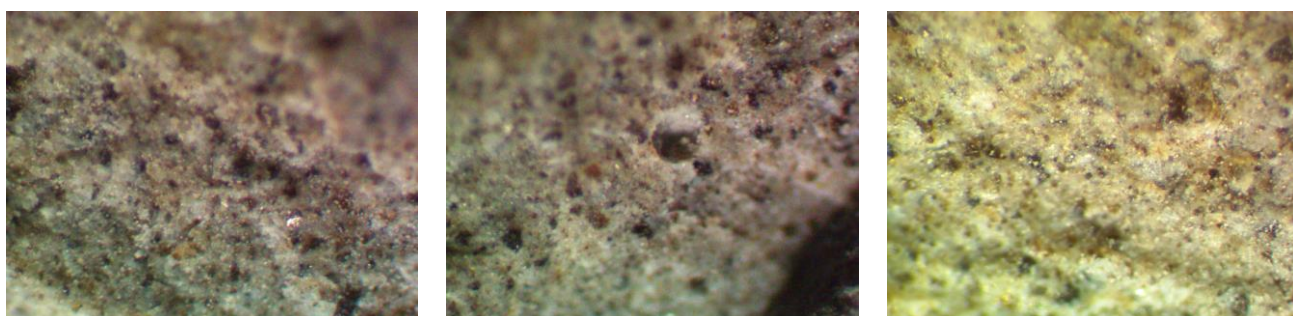


а)

б)

в)

Рисунок 4.13 – Скол образца цементного камня с добавкой НК (28 суток): а – в – различные участки поверхности скола

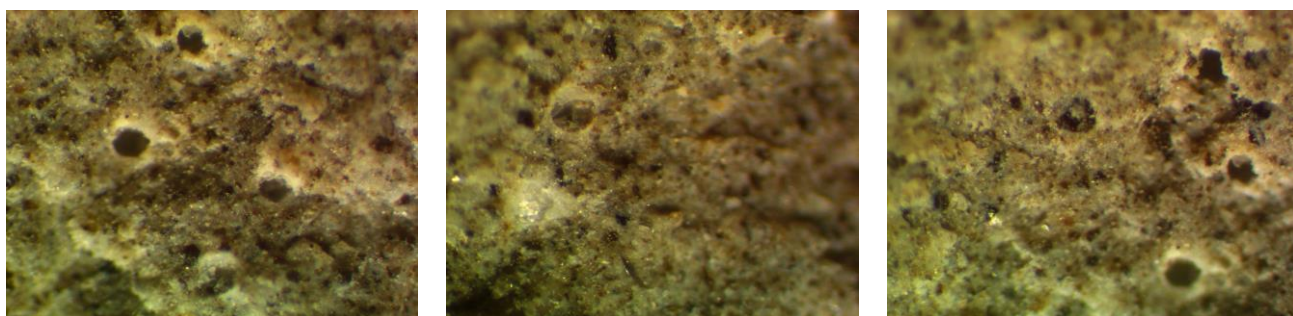


а)

б)

в)

Рисунок 4.14 – Скол образца цементного камня с добавкой ГМФН (28 суток): а – в – различные участки поверхности скола

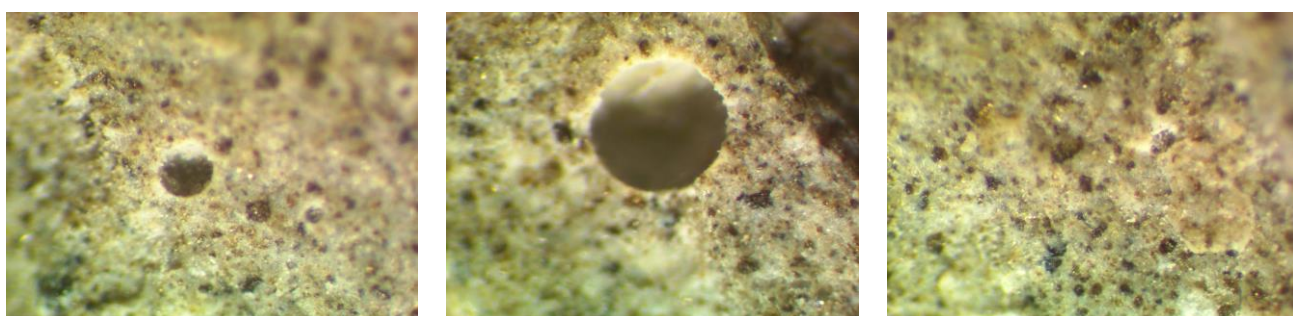


а)

б)

в)

Рисунок 4.15 – Скол образца цементного камня с добавкой ТПФН (28 суток): а – в – различные участки поверхности скола



а)

б)

в)

Рисунок 4.16 – Характерная пористость в цементном камне с добавкой ТПФН (28 суток): а – в – различные участки поверхности скола

Выполненный комплекс исследований по установлению кинетики изменения концентрации OH^- ионов, окислительно-восстановительного потенциала и pH среды в системе “портландцемент – вода – добавка” позволил установить закономерности и особенности влияния каждой из добавок на процессы гидратационного структуро- и фазообразования в портландцементном тесте в ранние сроки твердения. Обнаруженные эффекты в эволюционном поведении электрокинетических параметров реакционной системы предоставляют технологам дополнительные возможности в направленном регулировании синтеза заданной комбинации кристаллогидратных фаз, роста кристаллов с желательной морфологией, а также обеспечении стабилизации структурно-неустойчивых твердых растворов с повышением плотности и прочности цементного камня. Изучение особенностей взаиморасположения отдельных фаз в кристаллогидратных сростках це-

ментного камня, а также характера пористости его микроструктуры [183] подтверждает наличие общих качественных корреляций с поведением электрокинетических параметров исследуемых систем, аппроксимируемых на более поздние сроки твердения цементного камня.

4.5 Исследование фазового состава и микроструктуры цементного камня с комплексной добавкой

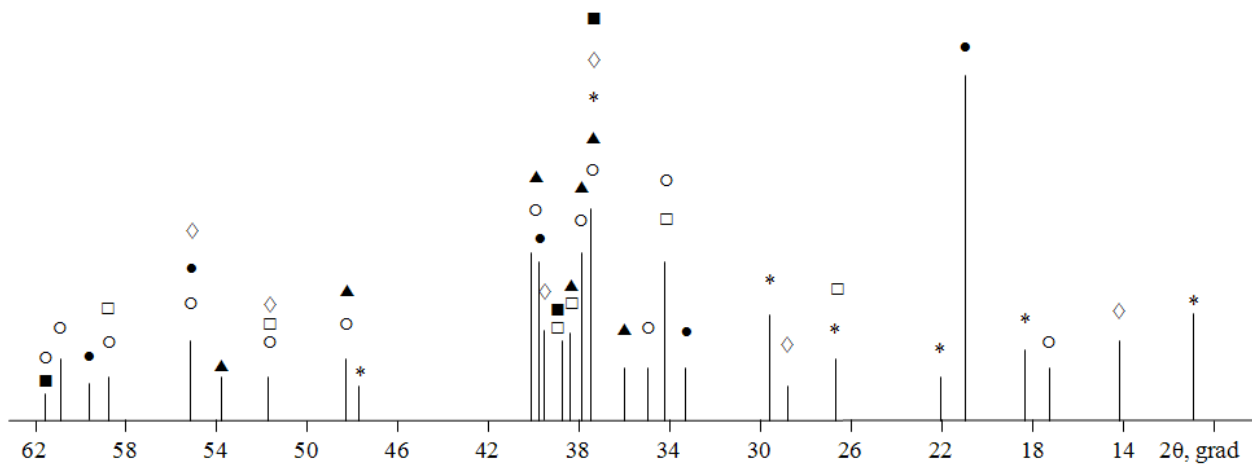
Известно [184, 185], что комплекс строительно-технических свойств разных видов вяжущих и изделий на их основе определяются фазовым составом и микроструктурой образовавшегося искусственного камня.

Основным функциональным назначением добавок электролитов считается интенсификация набора прочности бетона и влияние на ход процессов гидратации цемента, характер фазового состава гидратных новообразований и порового пространства. Поэтому изучение особенностей физико-химических процессов, которые происходят в цементном камне, модифицированном комплексной добавкой, являются необходимыми исследования его структуры и фазового состава в процессе твердения.

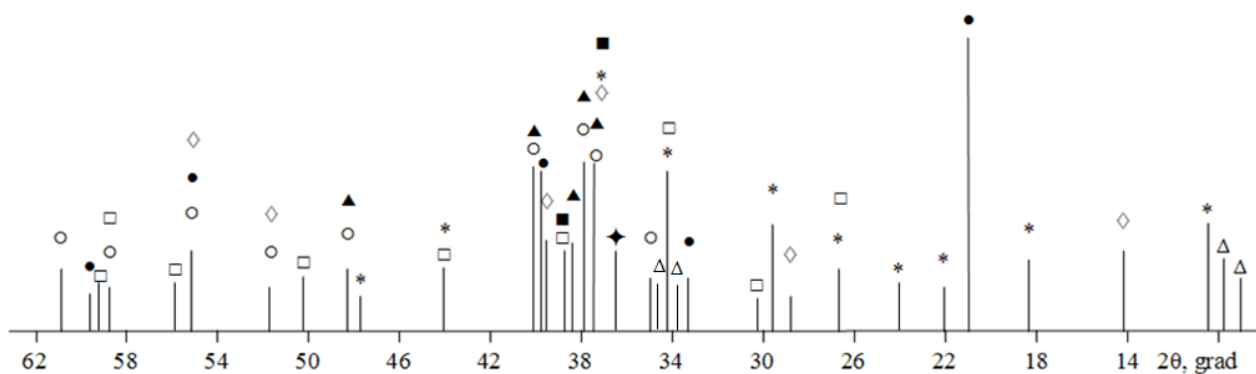
Для определения фазового состава продуктов гидратации образцы гидратированного бездобавочного портландцемента и с оптимальным составом комплексной добавки подвергались рентгенофазовому анализу. Результаты исследования представлены в виде штрих-рентгенограмм на рис. 4.17.

Представленные штрих-рентгенограммы (рис. 4.17) отображают интенсивности дифракционных максимумов для кристаллических соединений в продуктах гидратации и подтверждают основные представления о закономерностях изменения физико-механических характеристик исследованных образцов. Повышение прочности цементного камня с введенной комплексной добавкой обусловлено структурно-фазовыми изменениями в процессе гидратационного твердения [186].

Эффект упрочнения с комплексной добавкой обеспечивается изменением характера формирования кристаллогидратных сростков, качественными и количественными изменениями условий кристаллизации основных фаз.



а)



б)

* – $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, ● – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ○ – Ca_3SiO_5 ,
 ▲ – Ca_2SiO_4 , ■ – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, ◇ – $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$, □ – CaCO_3 ,
 Δ – тоберморитоподобные фазы, ◆ – AF_m -фаза

Рисунок 4.17 – Шрих-рентгенограммы гидратированных цементных композиций в возрасте 28 суток: а) бездобавочный портландцемент; б) портландцемент с оптимальным составом комплексной добавки

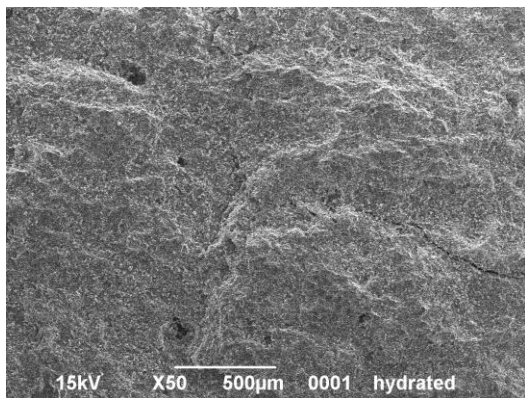
Добавка способствует более полной гидратации основных клинкерных фаз и дополнительному образованию тоберморитоподобных фаз (межплоскостные расстояния 1,41, 1,268, 0,3076, 0,3001 нм) разной кристалличности и основности, а также формированию AF_m фазы (межплоскостные расстояния 0,2885, 0,1666 нм) и AF_t фазы (межплоскостные расстояния, соответствующие эттрингиту, которые распознаются по его сильным пикам 0,973, 0,561, 0,388 нм).

Микроструктура цементного камня без добавок отличается разнообразием морфологии, а введение комплексной добавки обеспечивает создание плотной микроструктуры цементного камня.

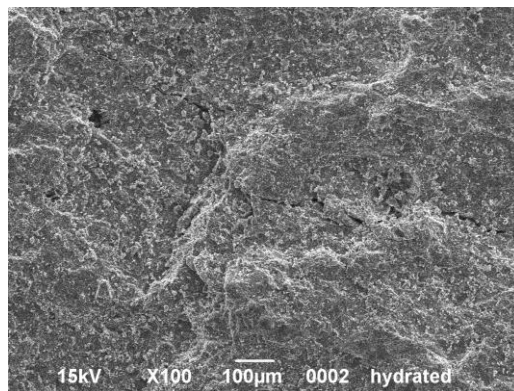
Для исследований микроструктуры цементного камня с комплексной добавкой взят обломок от стандартного образца после разрушения при испытании на определение марочной прочности. Образец представлен портландцементом и комплексной добавкой, растворенной в воде затворения, оптимальное количество которой определено ранее.

На микрофотографии рис. 4.18 а при малом увеличении ($\times 50$) наблюдается участок образца площадью 5 мм^2 ($2,5 \times 2,0$), материал которого имеет равномерную, мелкозернистую и очень плотную структуру. Отмечаются лишь отдельные поры с максимальным размером около 30 мкм и развитая трещина. Очевидно, что трещина (максимальное раскрытие до 20 мкм , протяженность около 2 мм : из нижнего правого края кадра к левому верхнему с окончанием в крупной поре) имеет привнесенный характер из-за условий получения пробы от раздавленного образца. На последующих микрофотографиях зафиксированы выделенные участки образца в порядке возрастания кратности увеличения. На рис. 4.18 б виден характер распространения трещины в материале образца – транскристаллитный со вскрытием микропор в местах их скопления. На рис. 4.18 в, г отображается типичное (светлое) окаймление микрочастиц портландитом и тоберморитоподобными фазами (*CSH I, II*), которые имеют характерный игольчатый габитус и выход микрокристаллов внутрь порового пространства. Подобная особенность способствует рекристаллизации мелких частиц, самоармированию микроструктуры и заполнению пор, не вызывая механических напряжений.

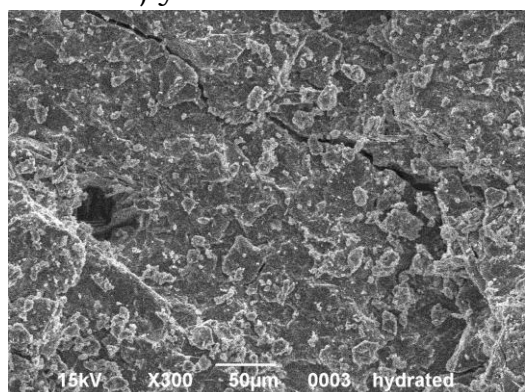
Фрагмент участка образца, отмеченный на рис. 4.18 г, рассмотрен при еще более высоком разрешении микроскопа для установления механизма рекристаллизации игольчатых частиц и коагуляции пор (рис. 4.18 д, ж). На рис. 4.18 д отчетливо виден характер срастания боковыми гранями продолговатых единичных кристаллов, слагающих основу плотной структуры межпоровых перегородок.



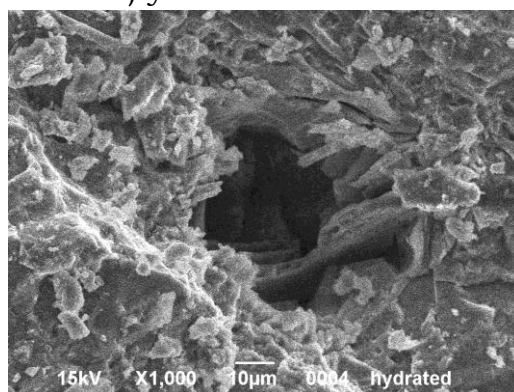
а) увеличение ×50



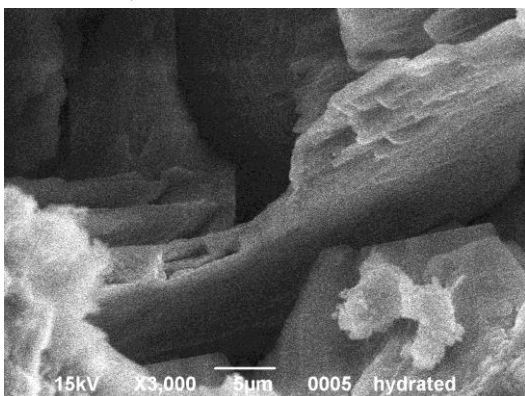
б) увеличение ×100



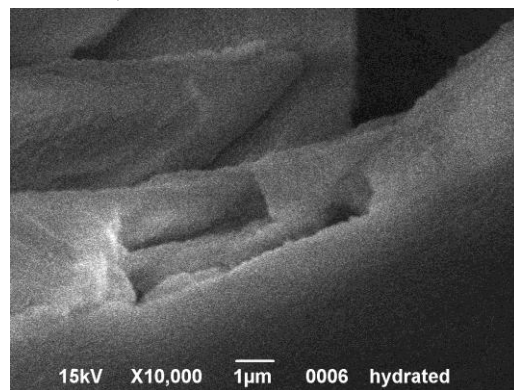
в) увеличение ×300



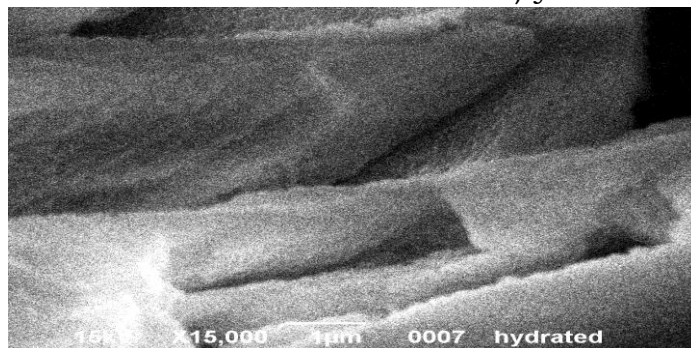
г) увеличение ×1000



д) увеличение ×3000



е) увеличение ×10000



ж) увеличение ×15000

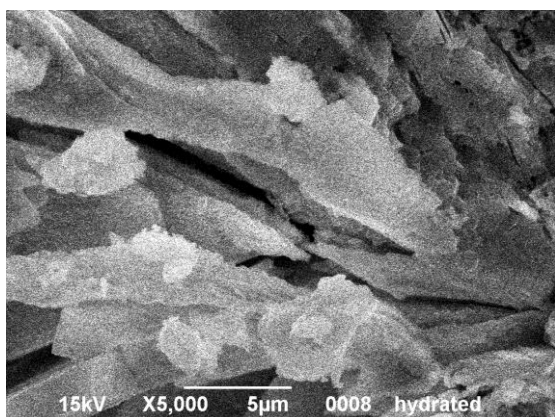
Рисунок 4.18 – SEM поверхности скола портландцементного камня с комплексной добавкой при различном увеличении

Кристаллографические несовершенства срастающихся единичных кристаллов компенсируются за счет формирования наноразмерных канальных пустот в более массивном теле межпоровых перегородок, что обеспечивает им близкую транслопной структуру (рис. 4.18 е). Кроме того, на рис. 4.18 е видно, что в поровое пространство выходят пластинчатые кристаллы с совершенной огранкой близкой гексагональной симметрии (угол $\approx 120^\circ$, длина стороны 10 мкм у более крупного и 5 мкм у более мелкого кристалла). По внешним признакам материал этих кристаллов имеет одинаковый состав с материалом межпоровых перемычек, что позволяет рассматривать их в качестве “недостроенных” межпоровых перемычек. Отличающиеся по составу микрочастицы имеют более светлую окраску и слагают бесформенные округлые агрегаты, контактирующие с пластинчатыми ограненными кристаллами, что позволяет рассматривать бесформенные агрегаты в качестве транспорта (вероятно, это портландит или высокоосновные *CSH*-фазы) основных фаз к растущим более совершенным кристаллам межпоровых перегородок. Материал стенок перегородок очень однородно сложен из наноразмерных частиц и плотен, что видно на рис. 4.18 ж.

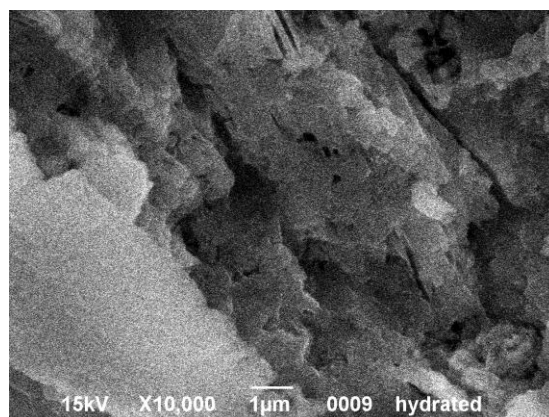
Аналогичный результат следует и из анализа микроструктуры участка образца, отмеченный на рис. 4.18 г и рассмотренный при последовательном увеличении разрешения (рис. 4.19 а – в).

В центре и в правом верхнем углу микрофотографии на рис. 4.19 а наблюдаются свежевскрытые микротрещины, на что указывает резкий контраст их берегов и косой излом удлиненного микрокристалла в центре кадра. На одном из торцов косого излома присутствуют скопления мелкокристаллических частиц, имеющих наиболее светлую окраску, что позволяет отнести их к вторичному кальциту – результату карбонизации вскрытого портландита углекислым газом воздуха.

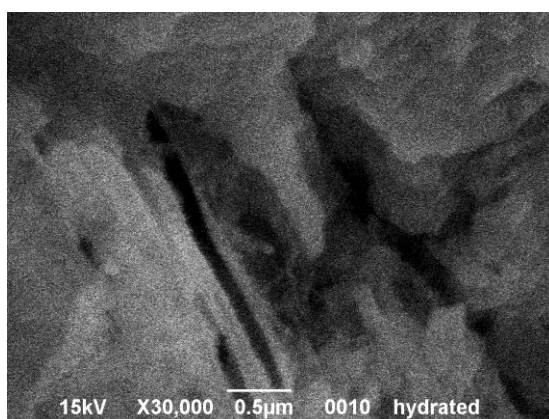
На рис. 4.19 а также наблюдаются скопления мелкодисперсного вторичного кальцита на поверхности образца, они приурочены к несовершенным светло-серым кристаллам и выстилают их основания (рис. 4.19 а, б). Развитие и ветвление микротрещин в материале раздавленного образца иллюстрирует рис. 4.19 б.



а) увеличение ×5000



б) увеличение ×10000



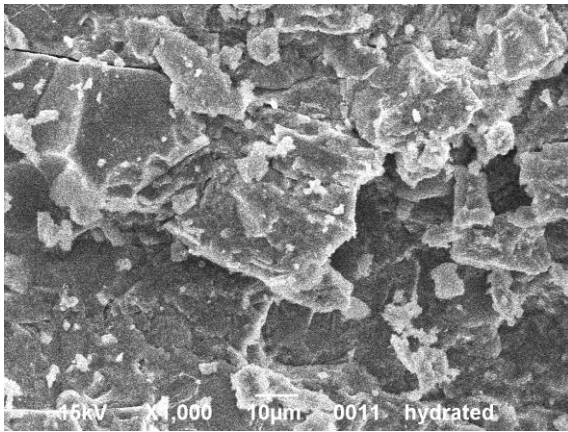
в) увеличение ×30000

Рисунок 4.19 – SEM поверхности участка образца (рис. 4.18 г) при различном увеличении

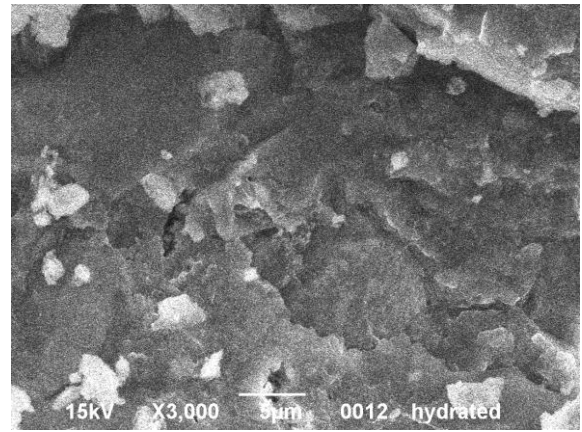
Видно, что при разрушении вскрыты скопления микропор, имевших закрытый характер, что проявилось в наблюдаемом изломанном рельефе остатков стенок пор.

Вблизи растущей и ветвящейся на дефектах структуры микротрещины присутствуют короткие (до 3 мкм) щелевидные поры со сравнительно ровными краями, которые остались неизменными после разрушения материала образца (рис. 4.19 б, в). Вершины щелевидных пор имеют закругленный вид, а ширина не превышает 0,2 мкм (рис. 4.19 в).

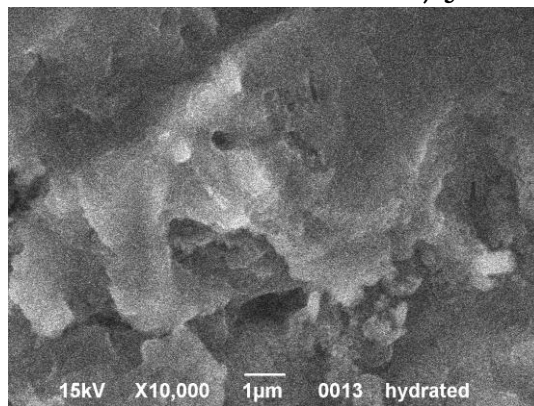
На микрофотографиях (рис. 4.20 а – в) виден транскристаллитный участок распространения микротрещины, останавливающейся внутри поры из-за рассеивания энергии на микронеоднородностях внутренней ее поверхности.



а) увеличение $\times 1000$



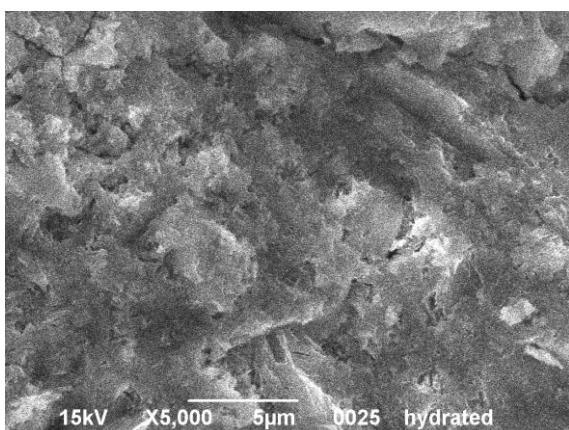
б) увеличение $\times 3000$



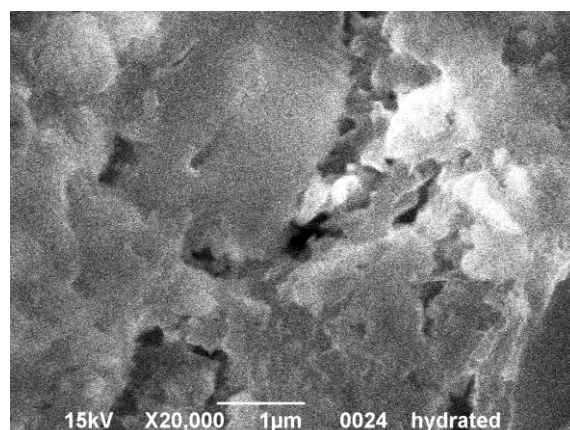
в) увеличение $\times 10000$

Рисунок 4.20 – SEM транскристаллитного участка распространения микротрещины при различном увеличении

Характер микронеоднородности внутренних поверхностей порового пространства более отчетливо виден на рис. 4.21 а, б. Отметим различия характера строения мелких и крупных пор в материале исследуемого образца. В крупных порах (до 60 мкм в диаметре) внутренняя поверхность покрыта многочисленными, в том числе длинными тонкими кристаллами этрингитоподобных фаз, соединяющими противоположные стенки (рис. 4.22 а). На микрофотографии рис. 4.22 а отмечен участок образца, рассмотренный при более высоком разрешении на рис. 4.22 б, где виден характерный для игольчатых кристаллов тип срастания с типичными ступеньками винтовых дислокаций, разворачивающих сросток в результате компенсации различий параметров и разориентировки кристаллических решеток исходных кристаллов.

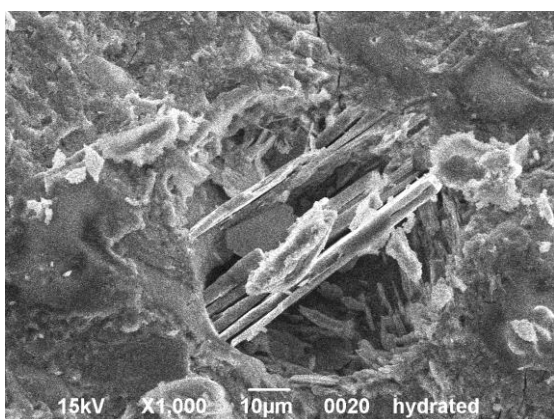


а) увеличение $\times 5000$

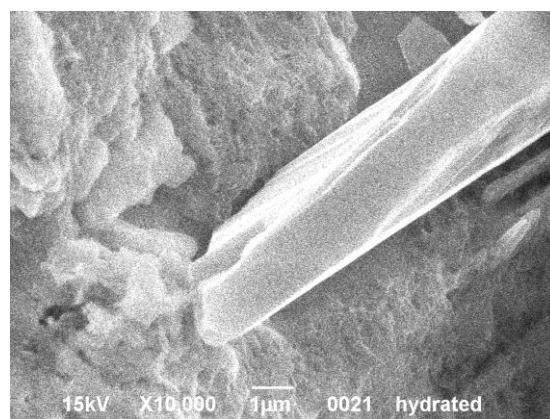


б) увеличение $\times 20000$

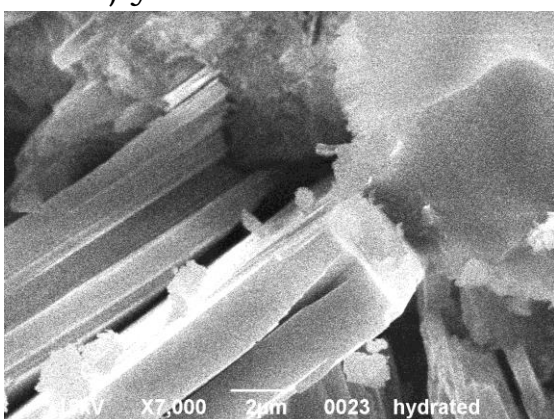
Рисунок 4.21 – SEM микронеоднородности внутренних поверхностей порового пространства при различном увеличении



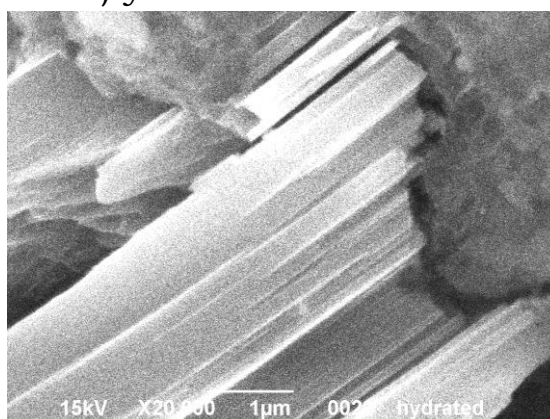
а) увеличение $\times 1000$



б) увеличение $\times 10000$



в) увеличение $\times 7000$



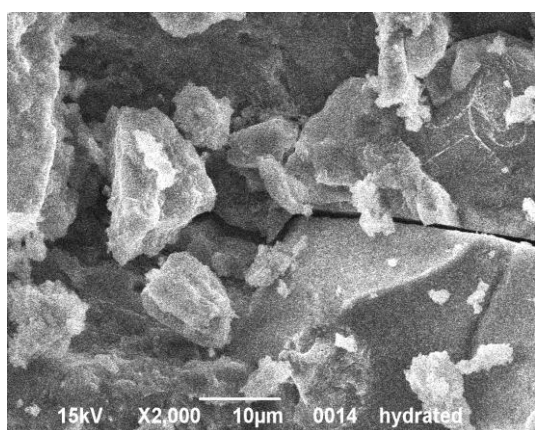
г) увеличение $\times 20000$

Рисунок 4.22 – SEM игольчатых этtringитоподобных кристаллов порового пространства при различном увеличении

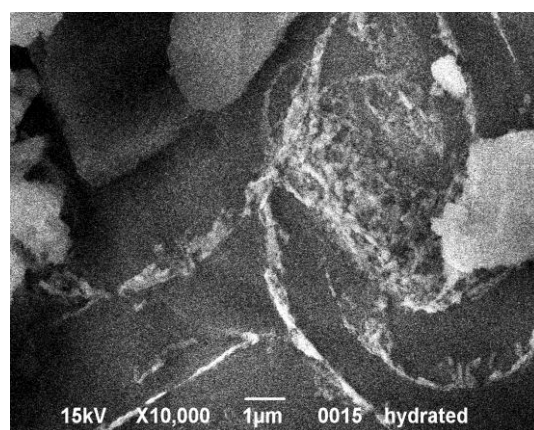
В изломе длинного игольчатого кристалла видно (рис. 4.22 в), что его основанием является квадрат со стороной около 3 мкм, а грань не полностью сформирована и наблюдаются отдельные пластинки.

Отмеченный на рис. 4.22 в участок образца рассмотрен при повышенном разрешении на рис. 4.22 г, где видно, что идеальная огранка продолговатых кристаллов характерна лишь вблизи поверхности пор. Ребра продолговатых кристаллов обеспечивают им повышенную жесткость в местах защемления дефектами внутренней поверхности пор (рис. 4.22 г). Такие морфологические особенности указывают на дополнительные резервы прочности материала при восприятии внешних механических нагрузок.

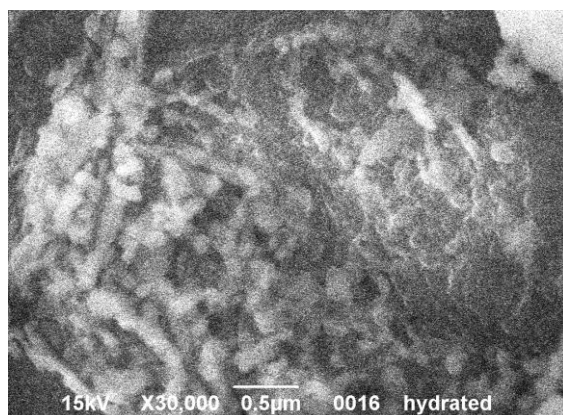
На микрофотографиях (рис. 4.23 а – в) на поверхности крупного кристалла, через который проходит трещина, наблюдаются



а) увеличение $\times 2000$



б) увеличение $\times 10000$



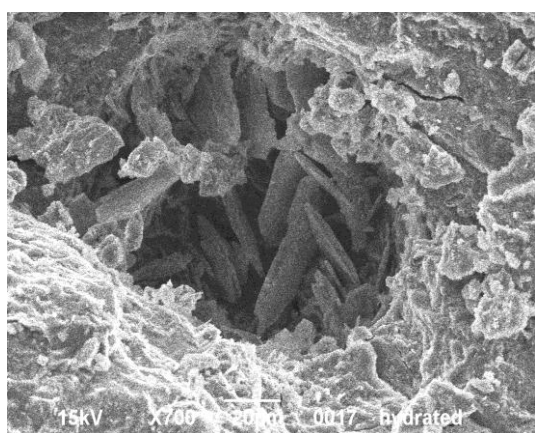
в) увеличение $\times 30000$

Рисунок 4.23 – SEM портландитовых слоев и частиц кристалло-гидратных CSH-фаз при различном увеличении

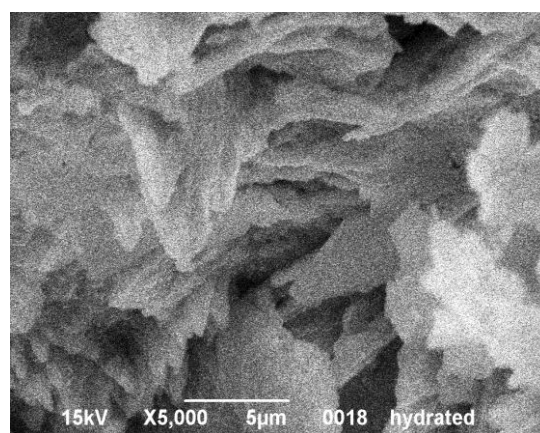
ступеньки роста его граней в форме расходящихся из разных центров спиралевидных “гребней” – портландитовых слоев, частично карбонизированных углекислым газом воздуха и имеющих светлую окраску.

На рис. 4.23 б наблюдается хаотичное расположение частиц кристаллогидратных *CSH*-фаз, которые являются основным компонентом для роста грани кристалла и по мере формирования ее плоскости остаются в форме аморфных скоплений лишь на внешних границах каждого слоя. Отдельные скопления *CSH*-фаз способны агломерироваться в протяженные области, но основной размерный их уровень существенно меньше 200 нм.

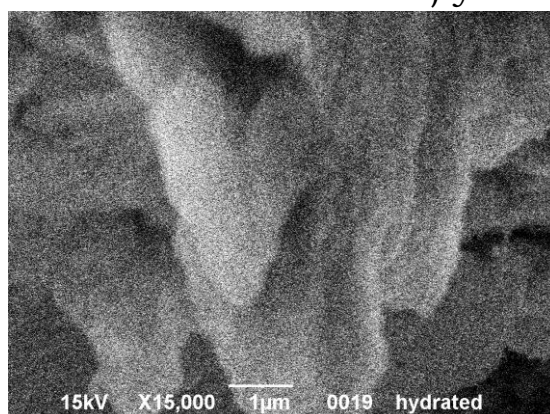
Пластинчатые и игольчатые кристаллы AF_m - и AF_t -фаз имеют более темную окраску и часто встречаются в качестве своеобразного заполнителя в крупных порах (рис. 4.24 а – в).



а) увеличение $\times 700$



б) увеличение $\times 5000$



в) увеличение $\times 15000$

Рисунок 4.24 – SEM пластинчатых и игольчатых кристаллов AF_m - и AF_t -фаз при различном увеличении

Лишь на углах таких таблитчатых кристаллов наблюдаются светлые каемки тоберморитоподобных фаз (рис. 4.24 а) и изредка встречаются контактные межфазные образования, имеющие светло-серую переходную окраску (рис. 4.24 б, в).

Как видно из рисунков цементный камень с комплексной добавкой имеет плотнее структуру, что подтверждает значительную степень гидратации портландцемента и зарастание пор гидратными соединениями и уменьшение их размеров, что имеет важное значение для омоноличивания камня и синтеза его прочности.

Использованием комплексной добавки обеспечивается ускорение процессов гидратации и повышение ранней прочности портландцементного камня, благодаря образованию плотной мелкопористой структуры. Формирование сложных элементов разного уровня размерной иерархии способствуют синтезу камня с необходимыми структурно-механическими свойствами.

Применение разработанной комплексной добавки представляется перспективным в соответствии с оказываемым модифицирующим влиянием на процессы гидратационного твердения и набора прочности твердеющих композиций, а также для получения материалов, которые характеризуются малой эмиссией опасных веществ с поверхности и, как следствие, повышенной экологичностью.

4.6. Концепции и современные решения в управлении свойствами портландцементного камня, исследуемыми модифицирующими добавками

Регулирование качественного и количественного состава клинкера, его дисперсности, морфологических особенностей отдельных фаз, их кристаллохимического совершенства и т.п. – составляют одну из групп решений повышения эксплуатационных характеристик цементосодержащих композиций, но организуемых в крупнотоннажных условиях производства цемента. Не менее важны решения, которые можно реализовать у потребителя или у производителя специальных сухих строительных смесей. Такие решения основаны на применении добавок, которые разнообразны по оказываемому влиянию и ассортименту.

Интерес представляли добавки, способные обеспечить:

1. Дисперсионное упрочнение (неорганическим компонентом добавки организовать микрокомпозиционную структуру).

2. Самоармирование микроструктуры за счет игольчатой морфологии кристаллогидратных новообразований.

3. Пуццолановый эффект («срастание» микронаполнителя добавки с продуктами гидратации клинкерных фаз).

4. Полноту гидратации силикатов кальция и формирования рационального состава коагуляционно-кристаллизационных фаз.

5. Активное вовлечение в процесс гидратационного твердения алюмината и алюмоферрита кальция с формированием AF_m и AF_t фаз с морфологией «скрученной фольги», игольчатоволокнистых и тонких таблитчатых или дисковидных кристаллогидратов.

6. Ингибирование перекристаллизации гексагональных и игольчатых кристаллогидратов в кристаллы кубической симметрии, сопровождаемой повышением пористости и разрыхлением структуры.

7. Стабилизация температурных условий гидратации в ранние сроки и образование высокогидратных форм этtringитоподобных фаз в гелеобразных продуктах, что не вызывает механических напряжений в структуре.

8. Препятствие избыточной контракции при старении геля за счет формирования специфической пористости (сферические, цилиндрические замкнутые, извилистые микрокапилляры).

9. Микрогетерогенная карбонизация портландита с формированием вторичных карбонатов кальция в разных полиморфных модификациях, которые демпфируют механические напряжения при образовании кристаллокоагуляционной структуры.

10. Формирование развитых электрогетерогенных контактов кристаллогидратных фаз различного типа.

11. Изменение свойств воды затворения и интермицеллярной жидкости (вязкость, плотность и т.п.) за счет электролитического действия ПАВ.

12. Специфическая адсорбция компонентов и ионов добавки на активных центрах клинкерных минералов с последующей протонизацией и ионным обменом $Ca^{2+} \leftrightarrow 2H^+$ с переводом структурных единиц кристаллических фаз в раствор, где они «расталкиваются» из-за одноименной электрoзарядности.

13. Стерическое «расталкивание» продуктов гидратации с проявлением суперпластифицирующего эффекта за счет ориентации и распрямления длинных углеводородных остатков органических молекул добавки.

14. Пластифицирование продуктов гидратации за счет микро-пузырькового выделения адсорбированных газов и газообразных продуктов реакционного взаимодействия примесных фаз клинкера с компонентами добавок.

На рис. 4.25 представлена принципиальная схема влияния исследуемых добавок на свойства цементного камня.

Из рис. 4.25 видно, что исследуемые добавки в оптимальном количестве повышают прочностные характеристики цементного камня, но при этом неоднозначно влияют на нормальную густоту сроки схватывания. На основании представленных результатов по оказываемому влиянию добавок на цементные композиции путем рационального их подбора возможно получение сухих строительных смесей разного назначения с прогнозируемыми технологическими и эксплуатационными свойствами.

Выполненные исследования позволят констатировать следующее:

1. Рассмотрена одна из возможных причин, обуславливающая накопление азотсодержащих соединений в портландцементе. Теоретически обоснована возможность образования нитридов железа при получении портландцементного клинкера, которые могут быть источниками выделения аммиака из строительных материалов и конструкций, изготовленных с применением портландцемента.

2. Предложено решение по разработке специальных мер снижения эмиссии аммиака из строительных материалов и конструкций, изготовленных с применением портландцемента. Показана эффективность малых концентраций $Ca(NO_3)_2$ на раннюю эмиссию аммиака из цементного камня, а также на формирование гидрофобной и плотной микроструктуры, определяющей повышенные физико-механические свойства.

3. Самостоятельную научную ценность имеют результаты по тетраэдрации системы $Fe - C - N_2 - O_2$ для прогнозирования фазообразования в чугунах и сталях при их азотировании и карбидизации.

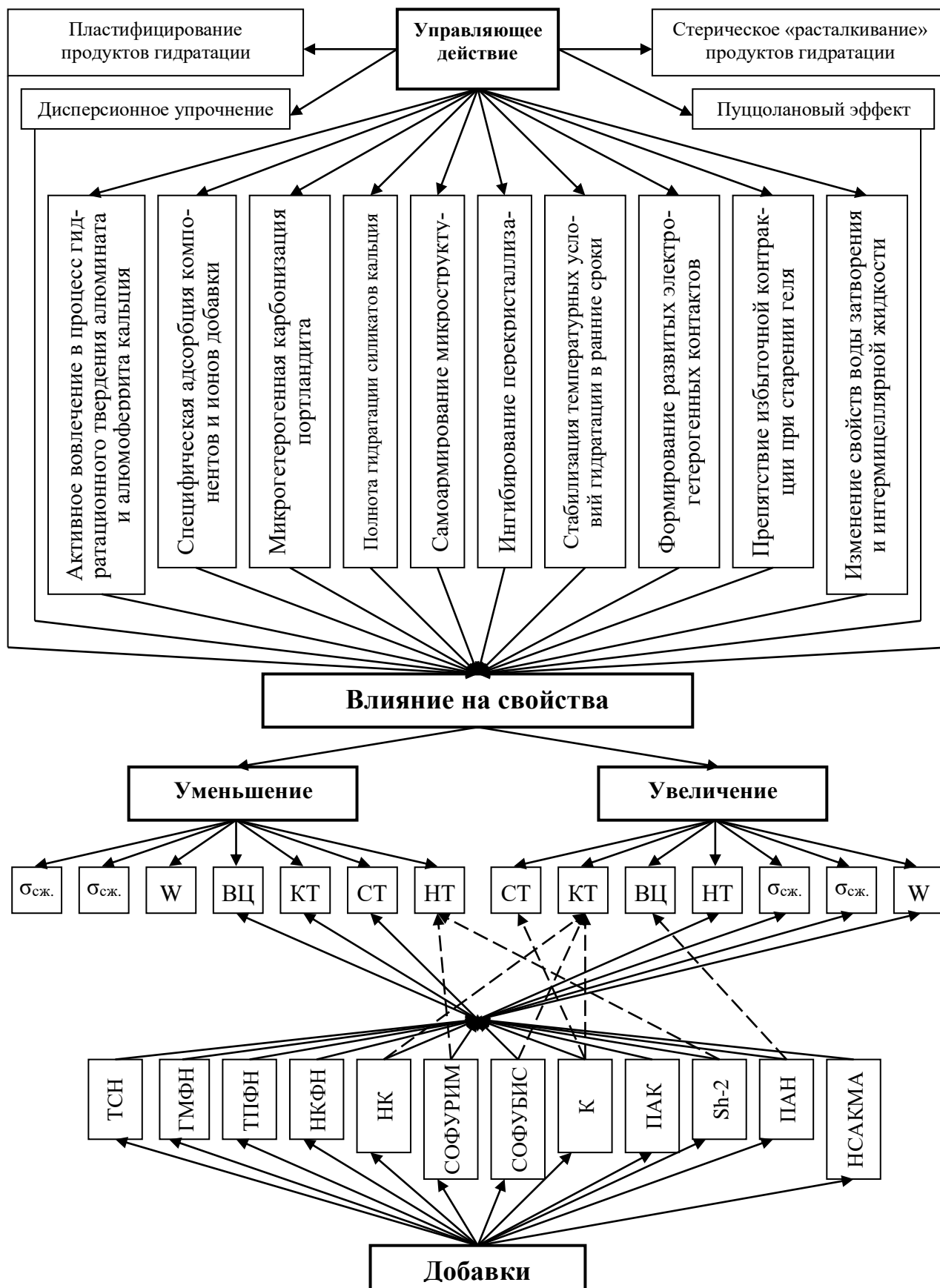


Рисунок 4.25 – Принципиальная схема взаимосвязей “вид добавки – оказываемое влияние – свойства цементного камня”

4. Разработана и оптимизирована комплексная добавка для портландцементной композиции, применение которой представляется перспективным в соответствии с оказываемым модифицирующим влиянием на процессы гидратационного твердения и набора прочности твердеющих композиций, а также для получения материалов, которые характеризуются малой эмиссией опасных веществ с поверхности и, как следствие, повышенной экологичностью.

5. Представлены результаты электрокинетических измерений в реакционной системе “портландцемент – вода – добавка” и установлены закономерности и особенности влияния каждой из исследуемых добавок, входящие в состав комплексной добавки, на процессы гидратационного структуро- и фазообразования в портландцементном тесте в ранние сроки твердения. Отображены особенности гидратационных процессов в микроструктуре цементного камня.

6. Исследован фазовый состав и микроструктура цементного камня с оптимальным количеством комплексной добавки. Установлено, что повышение прочности цементного камня с введенной комплексной добавкой обусловлено структурно-фазовыми изменениями в процессе гидратационного твердения с образованием более плотной структуры.

7. Представлены современные решения в управлении свойствами портландцементного камня исследуемыми модифицирующими добавками. Такие решения основаны на применении добавок, которые разнообразны по оказываемому влиянию и ассортименту.

Глава 5
**АПРОБАЦИЯ РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ
В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

5.1 Применение исследуемых добавок в композиции с глиноземистым цементом

5.1.1 Применение разработанной добавки Sh-2 для приготовления огнеупорных бетонов и неформованных масс

В последнее десятилетие особенно динамично ведутся работы по разработке и промышленному освоению выпуска сухих смесей для низкоцементных огнеупорных бетонов. Основной их потребитель – промышленность черной металлургии, которая активно проводит системную модернизацию теплового оборудования и технологических процессов [187 – 191]. Вместе с тем, сухие смеси для огнеупорных бетонов полифункциональны, их эксплуатационные возможности отвечают не только конкретному применению в агрегатах черной металлургии, но и требованиям к материалам футеровок или тугоплавким изделиям других областей промышленности. Максимально полифункциональность должна проявляться в сухих смесях для низкоцементных бетонов с шамотным заполнителем, как наиболее широко распространенного материала в технологии огнеупоров [54]. Содержание вяжущего (чаще высокоглиноземистого или глиноземистого цемента), как и добавок-модификаторов, стремятся минимизировать в составе таких смесей. Минимизация количества и вида добавок-модификаторов, по возможности обладающих унифицированным действием, диктуется их высокой стоимостью и значительными затратами на равномерное распределение их малых и сверхмалых количеств в сухой смеси для огнеупорных бетонов. В связи с этим актуальным представлялось апробировать совместимость добавок-модификаторов с современными видами огнеупорных цемента и эффективность влияния таких добавок на особенности фазообразования композиций цемент-добавка в процессах гидратационного твердения и термообработки.

Эффективность влияния добавок FS-20 и Sh-2 проверялась в композициях с высокоглиноземистым цементом опытного цементного завода (г. Харьков) [152]. Добавки вводились в состав

исследуемых масс с водой затворения. Образцы твердели в нормальных условиях. Изменение предела прочности при сжатии ($\delta_{сж}$) для исследованных образцов функционально зависит от количества введенной добавки и срока набора прочности образцов.

В 2007 г. была выпущена опытно-экспериментальная партия огнеупорного торкретбетона 5F1 – аналога Basatix SP1700, фазовый состав которой отработан на кафедре технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей НТУ «ХПИ» с учетом применения модифицирующей добавки Sh-2. Суперпластифицирующая поликарбоксилатная добавка Sh-2 разработана авторами и синтезирована в лабораторных условиях по методике сульфирования полистирола. Опытная партия торкретбетона была передана промышленному заказчику для проведения обжига и исследования эксплуатационных характеристик. В 2008 г. внедрен в производство состав сухой смеси для торкретмасс для комплектования различных зон футеровки промежуточных ковшей кислородно-конвертерного производства стали (первичный объект апробации – ММК им. Ильича, г. Мариуполь). Основные свойства, определенные в центральной заводской лаборатории огнеупорного завода, на метрологически поверенном оборудовании после обжига (при температуре 1600 °С) следующие: пористость – не более 22 %, объемный вес – не менее 2,79 г/см³, предел прочности при сжатии – не менее 40 МПа. Освоенная на одном из огнеупорных заводов Украины сухая смесь соответствует и по отдельным показателям превосходит технико-эксплуатационные характеристики аналогов импортного производства.

5.1.2 Комплексная добавка для огнеупорных неформованных масс и бетонов

Модифицирование структуры активными минеральными добавками является прогрессивным направлением в строительстве, в том числе тепловых агрегатах [192 – 197]. В работе представлена принципиальная возможность использования побочных продуктов – кремнеземсодержащих отходов производства фосфорных удобрений и установлено целесообразность применения в качестве индивидуальной минеральной добавки для цементсодержащих композиций на основе портландцемента (глава 3.1.2) и глиноземистого цемента (глава 3.2.2).

Разработана и запатентована [192] комплексная добавка для огнеупорных неформованных масс и бетонов. В основу комплексной добавки заложен синергетический эффект диспергации фосфатными и нитратными кислотными остатками, которые содержатся в шламе переработки фосфат-глауконитовой породы, компонентов композиций из тугоплавких наполнителей и минеральных вяжущих гидратационного твердения при их затворении водой, что дополняется пластифицирующим влиянием суперпластификаторов различного типа и пуццолановым действием аморфного и/или кристаллического диоксида кремния в направлении формирования наиболее плотной упаковки структурных элементов огнеупорных неформованных масс и бетонов (глава 3.2.2).

Суть данного исследования по разработке комплексной добавки состоит в изменении условий гидратационного твердения многокомпонентных композиций и сбалансированности состава комплексной добавки для формирования наиболее прочного кристаллогидратного сростка не только на основе фаз портландцемента, но и на основе фаз других типов минеральных вяжущих, например, алюминаткальциевых и силикатбариевых цементов. Повышенная совместимость фосфатных и нитратных кислотных остатков с различными типами минеральных вяжущих обусловлена возможностью формирования с их участием сложных кристаллогидратов.

При низких концентрациях комплексной добавки в составах композиций проявляется диспергирующее действие кислотных остатков совместно с эффектом растекаемости под влиянием суперпластификатора, а при высоких концентрациях – более существенно влияние пуццоланового эффекта, что способствует повышению прочности огнеупорных неформованных масс и бетонов. Химическая добавка обеспечивает коллоидную защиту ее компонентов до наиболее благоприятного момента гидратации минерального вяжущего, а затем способствует редиспергирующему эффекту. Отмеченные эффекты значительно усиливаются из-за оптимизированного количественного баланса между диоксидом кремния, химической добавкой и суперпластификатором в составе комплексной добавки.

Для приготовления комплексной добавки используют:

– аморфный и/или кристаллический диоксид кремния – 1 – 99 масс. % сухой шлам комплексной переработки фосфат-глауконитовой породы, в частности, Ново-Амвросиевского месторождения и минеральный продукт природного происхождения и/или продукты сухой газоочистки печей производства кристаллического кремния и/или ферросплавов, таких как ферросилиций, ферросиликохром. В составе аморфного и/или кристаллического диоксида кремния может применяться микрокремнезем различных торговых марок, в частности, МК-85 по ТУ 7-249533-90 “Микрокремнезем конденсированный. Технические условия”, Elkem Microsilica ® Crade 971 U фирмы Cofermin Rohstoffe GmbH;

– суперпластификатор – вещество, отвечающее пластификаторной группе I согласно ГОСТ 24211 “Добавки для бетонов. Общие технические требования”, в т.ч. на основе эфиров поликарбоксилатов, например, Castament FW10 фирмы BASF Construction Polymers GmbH, поликарбоксилат ViscoCrete Pulver (VC-105P) – сополимер оксиэтиленовых и оксипропиленовых соединений и др.;

– химическая добавка – поливинилацетат, являющийся полимером на основе $H_3C - C - OO - CH = CH_2$, и / или полибутилакрилат, являющийся полимером на основе $H_9C_4 - OO - C - CH = CH - C_4H_9$.

Для оценки влияния комплексной добавки на свойства огнеупорных неформованных масс и бетонов проводили испытания с применением следующих компонентов:

– портландцемент марки ПЦ 1-500-Н, производства ОАО «Балцемент» (ДСТУ Б В. 2.7-112-2002);

– алюминаткальциевый цемент марки «Gorkal 70», производства завода «Gorka Cement» (Польша);

– вяжущее на основе ортосиликатов кальция и бария, приготовленное согласно патента UA № 57398 (опубл. 16.06.2003 Бюл. № 6);

– известь гашеная (ДСТУ 9179 «Вапно Будівельне. Технічні умови»);

– суперпластификатор марки С-3 на основе натриевой соли продукта конденсации β-нафталинсульфокислоты и формальдегида;

- суперпластификатор нафталин-формальдегидного типа марки «Полипласт СП-1» (Россия, ОАО «Полипласт»);
- песок кварцевый ($M_{кр} = 1,5$) Водолажского месторождения Харьковской обл. (ГОСТ 22551);
- щебень из природного камня фракции 5 – 20 мм (ГОСТ 8267);
- гранотсев фракции 0 – 5 мм (ГОСТ 26873);
- заполнитель кварцитовый для огнеупорных бетонов марки ЗКМ-97 (ТУ 14-8-92);
- заполнитель шамотный для бетонных изделий, масс, смесей, покрытий и мертелей марки ЗША (ГОСТ 23037);
- тонкомолотый кремнеземистый заполнитель – диатомитовый порошок марки А (ТУ 18 РСФСР 865-83).

Эффективность действия комплексной добавки (табл. 5.1) для огнеупорных неформованных масс и бетонов изучали на образцах, изготовленных из многокомпонентных смесей в соответствии с требованиями ГОСТ для определяемых свойств: подвижность растворных и бетонных смесей по осадке конуса (ДСТУ 5802 и ДСТУ 10181.1) и предел прочности при сжатии (ДСТУ 10180) (табл. 5.2, 5.3).

Испытания на определение предела прочности при сжатии проводили в возрасте: для бетонных образцов – 1 и 28 суток, для образцов строительных растворов и огнеупорных неформованных масс – 7 и 28 суток, нормального твердения (температура 20 ± 2 °С, влажность 98 %).

Составы бетонных и растворных смесей производились при применении предлагаемой добавки в количестве 1,5 %. Для вариантов применения в бетонных и растворных смесях других типов минеральных вяжущих количество предлагаемой добавки (табл. 5.1) изменялось в соответствии с заранее определенным значением нормальной густоты цементного теста и откорректированным водоцементным отношением (В/Ц) при содержании в составах сопоставимых количеств цемента (табл. 5.2, 5.3).

Из результатов испытаний следует, что составы предлагаемой добавки (табл. 5.1) обеспечивают более высокую подвижность смесей и предел прочности при сжатии образцов бетонов и огнеупорных неформованных масс, во всех сроках нормального их твердения.

Таблица 5.1. – Составы комплексных добавок

№ п/п	Шлам	Аморфный и/или кристаллический диоксид кремния, масс. %				Химическая добавка, масс. %		Суперпластификатор, масс. %			
		МК-85	Microsilca	Ам	Кр	ПВА	ПБА	С-3	СП-1	FW 10	VC-105 P
1	9,50	25,50	-	50,00	-	0,50	-	-	14,50	-	-
2	10,00	-	-	74,00	-	1,00	-	-	15,00	-	-
3	15,00	-	-	30,00	30,00	2,50	2,50	-	-	20,00	-
4	40,00	-	-	-	10,00	10,00	-	-	-	-	40,00
5	40,50	-	8,50	-	-	5,00	5,50	40,50	-	-	-

Примечание: Ам – аморфный диоксид кремния (тонкомолотый кремнезем, наполнитель диатомитовый); Кр – кристаллический диоксид кремния (тонкомолотый кварцит); ПВА – поливинилацетат; ПБА – полибутилакрилат.

Таблица 5.2. – Свойства образцов бетонов с комплексными добавками

№ п/п	№ до- бавки в табл. 5.1	Состав бетонной смеси, масс. %											По- дви- жность, см	Предел прочности при сжатии, МПа	
		ПЦ-500	Горкал 70	Вя- жушее	Щебень	Гран- отсев	ЗША	ЗКМ-97	До- бавка	Вода	1 сут.	28 сут.			
1	1	14,02	-	-	41,59	36,10	-	-	1,50	6,79	15,0	15,10	39,70		
2	2	14,02	-	-	41,59	36,10	-	-	1,50	6,79	16,5	20,20	43,30		
3	3	14,02	-	-	41,59	36,10	-	-	1,50	6,79	17,5	21,50	45,30		
4	4	14,02	-	-	41,59	36,10	-	-	1,50	6,79	17,0	20,90	44,70		
5	5	14,02	-	-	41,59	36,10	-	-	1,50	6,79	15,5	14,80	39,60		
6	2	-	14,00	-	41,60	30,00	-	-	7,90	6,50	15,5	16,10	40,10		
7	2	-	14,00	-	-	25,00	25,00	-	30,20	5,80	17,5	17,80	43,40		
8	2	-	14,00	-	-	-	-	40,00	40,00	6,00	17,5	15,30	40,00		
9	2	-	14,00	-	41,60	-	-	-	39,60	4,80	15,5	17,50	43,20		
10	3	-	-	14,00	41,60	30,00	-	-	8,70	5,70	16,0	19,50	41,50		
11	3	-	-	14,00	-	-	41,60	-	38,50	5,90	16,5	21,10	53,30		
12	3	-	-	14,00	-	-	-	41,60	38,40	6,00	16,5	23,30	54,00		
13	3	-	-	14,00	-	-	-	-	21,60	5,70	17,0	24,70	54,50		
14	4	-	14,00	-	41,60	30,00	-	-	8,30	6,10	15,5	17,90	41,40		
15	4	-	14,00	-	-	-	41,60	-	38,30	6,10	16,0	18,30	42,20		
16	4	-	14,00	-	-	-	-	-	41,60	5,90	16,5	19,00	43,10		
17	4	-	14,00	-	-	-	-	-	21,10	5,70	17,0	19,00	41,90		

Таблица 5.3 – Эффективность комплексных добавок в строительных растворах и огнеупорных неформованных массах

№ п/п	№ до- бавки в табл. 5.1	Состав строительных растворов и огнеупорных неформованных масс, масс. %										Предел прочности при сжатии, МПа			
		ПЦ-500	Известь гашеная	Песок, фр. до 5мм, (M _{кр} =1,5)	Сорткал 70	Вя- жущее	ЗША	ЗКМ-97	Добав- ка	Вода	По- движ ност ь, см	7 сут.	28 сут.		
1	1	11,62	7,41	66,19	-	-	-	-	-	-	1,50	13,28	8,2	40,1	58,9
2	2	11,62	7,41	66,19	-	-	-	-	-	-	1,50	13,28	9,6	44,7	61,4
3	3	11,62	7,41	66,19	-	-	-	-	-	-	1,50	13,28	10,4	43,3	63,2
4	4	11,62	7,41	66,19	-	-	-	-	-	-	1,50	13,28	10,6	42,5	60,3
5	5	11,62	7,41	66,19	-	-	-	-	-	-	1,50	13,28	8,4	39,7	58,8
6	2	11,62	7,41	-	-	-	-	-	-	-	67,69	13,28	10,4	46,1	61,9
7	2	-	-	66,00	12,00	-	-	-	-	-	13,44	8,56	10,2	45,0	62,2
8	2	-	-	-	12,00	-	-	66,00	-	-	13,44	8,56	10,4	46,1	62,4
9	2	-	-	-	-	-	-	12,00	-	-	13,44	8,56	9,8	44,8	59,1
10	3	11,62	7,41	-	-	-	-	-	-	-	67,69	13,28	10,6	42,3	60,0
11	3	-	-	66,00	12,00	-	-	-	-	-	13,44	8,56	10,8	44,8	60,1
12	3	-	-	-	12/00	-	-	-	66,00	-	13,44	8,56	10,8	45,1	62,4
13	3	-	-	-	-	-	-	12,00	-	-	13,44	8,56	11,2	43,7	61,9
14	4	11,62	7,41	-	-	-	-	-	-	-	67,69	13,28	11,6	40,9	59,7
15	4	-	-	66,00	12,00	-	-	-	-	-	13,44	8,56	11,2	41,3	60,1
16	4	-	-	-	12,00	-	-	-	66,00	-	13,44	8,56	10,8	41,0	61,5
17	4	-	-	-	-	-	-	12,00	-	-	13,44	8,56	10,8	41,1	61,5

При этом предложенная комплексная добавка совместима с различными типами минеральных вяжущих и оказывает эффективное действие в широком интервале концентраций добавки, что явилось следствием проявления особенностей гидратационного твердения сбалансированных по составу многокомпонентных композиций, включающих в составе добавки сухой шлам переработки фосфат-глауконитовой породы и выбранные ингредиенты в оптимальных соотношениях.

Техническая новизна разработанных составов подтверждена патентом Украины [192].

5.2 Применение исследуемых добавок в композиции с портландцементом

5.2.1 Ресурсосберегающая технология гидроизоляционной композиции для бетонных строительных конструкций и сооружений

На основе портландцементного клинкера (портландцемента) и добавок, можно получать различные по прочности и функциональным назначениям вяжущие композиции для изготовления разнообразных материалов, которые содержат в качестве добавки кремнезем, отличающиеся тем, что в качестве химической добавки используются шламовые отходы, образующиеся при азотно-кислотной переработке обедненного фосфат-глауконитового концентрата производства фосфорных удобрений, не требующие значительной дополнительной подготовки и содержащие высокое количество диоксида кремния и нетоксичные примеси при следующем соотношении компонентов, масс. %:

портландцемент	80 – 90
сухой шлам переработки обедненного фосфат-глауконитового концентрата производства фосфорных удобрений	10 – 20

Вяжущую композицию можно получать путем смешивания составных компонентов или добавляя указанную добавку при помоле портландцементного клинкера.

В основу композиции заложен синергетический эффект диспергации фосфатными и нитратными кислотными остатками, которые содержатся в используемом шламе и пуццолановым дей-

ствием тонкодисперсного кремнезема в направлении формирования наиболее плотной упаковки структурных элементов. Предлагаемая вяжущая композиция обеспечивает более высокие показатели предела прочности при сжатии. Техническая новизна разработанной композиции подтверждена патентом Украины [193].

В строительстве применяются гидроизоляционные покрытия разных видов, но подавляющее их большинство способно работать “на прижим” (гидродинамический напор прижимает покрытие к поверхности защищаемого бетона) и совершенно не пригодно в условиях эксплуатации “на отрыв”. В конце XX века композиция “Хурех” (Канада) совершила научно-технический прорыв, так как выполненное из нее гидроизоляционное тонкое (до 1,5 мм) покрытие на поверхности бетона было способно работать не только “на прижим”, но и “на отрыв”, обеспечивая марку по водонепроницаемости $W \geq 12$ атм. Подобные гидроизоляционные композиции обладают существенными преимуществами, так как могут применяться на доэксплуатационной и ремонтно - восстановительной стадиях строительных работ, особо эффективны для подземных сооружений из-за устранения трудоемких и не всегда возможных вскрышных земельных работ, способны восстанавливать, пассивировать и консервировать металлическую арматуру в железобетоне за счет наличия в их составе преобразователей ржавчины и ингибиторов коррозии. Принципиальный механизм действия таких композиций основан на том, что в их составе содержится одготипное с бетоном связующее – портландцемент, тонкодисперсный фракционированный наполнитель на основе кварца и добавка химических веществ, которая в условиях нанесения на обводненный бетон усиливает осмотическое давление и заставляет диффундировать растущие из состава композиции кристаллогидратные новообразования навстречу гидродинамическому потоку, втягивая в открытые поры бетона компоненты своего состава и запирая их не только механически частицами наполнителя, но и вовлекает частицы наполнителя в рост кристаллогидратов.

Технология гидроизоляционных композиций проникающего типа (“Кольматрон” (Россия), “Thoroseal” (Бельгия), “Penetron” (США), “Osmoseal” (Италия), “Vandex” (Швейцария)) предусматривает применение малоэффективного и энергоемкого сухого из-

мельчения твердых кварцсодержащих ингредиентов, а также фракционирование, дозировку и длительное смешивание тонкодисперсных порошков с химическими добавками [194 – 199]. Возможность использования в таких композициях крупнотоннажных промышленных отходов различных производств в качестве отдельных компонентов или комбинации из них, – не только способно решить экологическую проблему утилизации пылящих кварцсодержащих отходов, но и существенно повысить технико-экономические показатели производства и конкурентоспособность технологических решений.

Исследования заключались в определении эксплуатационных характеристик гидроизоляционной композиции проникающего типа, в составе которой применены отходы производства фосфорных минеральных удобрений, а в технологии – стадии длительного помола кварцевого песка и его фракционирования заменены кратковременной механохимической активацией отдозированных компонентов с уменьшенной по сравнению с базовым вариантом [199] концентрацией химических добавок.

Научная гипотеза исследований заключалась в том, что в составе гидроизоляционной композиции [199] можно осуществить замену одного из основных ингредиентов (тонкодисперсный кварцевый песок определенного фракционного состава) и часть компонентов химической добавки кварцсодержащим отходом промышленного производства без потери эксплуатационной надежности покрытий из таких композиций. Подобная замена не является строго тождественной из-за вариаций химического и минералогического состава отходов промышленности, что переводило поиск решения из области инженерных задач в область научных исследований и требовало выполнения не только корректировочных расчетов, но и проведение серии экспериментов по корректировке рецептурно-технологических параметров состава и способа изготовления гидроизоляционной композиции наряду с изучением функциональных возможностей. В связи с тем, что до настоящего времени не существует технологических условий и стандартных методов испытаний гидроизоляционных композиций проникающего типа, – для определения их свойств и эксплуатационных параметров привлекались два независимых испытательных сертификационных центра, аккредитованных в системе

УКРСЕПРО. Выбираемые методы испытаний согласовывались и были в максимально возможной мере адаптированы к стандартным методам испытания бетонных образцов. Условия проведения всех испытаний однотипны: температура воздуха 20 ± 2 °С, относительная влажность 75 ± 5 %, атмосферное давление – 745 мм рт.ст.

Гидроизоляционная композиция готовилась на основе материалов, необходимых для изготовления базовой композиции [198] за исключением кварцевого песка. Кроме того в состав гидроизоляционной композиции вводился ингредиент на основе отходов – шлама комплексной переработки обедненной фосфат-глауконитовой породы (Ново-Амвросиевского месторождения) производства фосфорных удобрений, а также химические добавки органических веществ, обеспечивающие коллоидную защиту определенным компонентам композиции и релаксирующий эффект в необходимый момент гидратационного твердения покрытия. В качестве органических химических добавок применяли компоненты для формирования коллоидной защиты на базе поливинилацетата (полимер на основе $H_3C-C-O-O-CH=CH_2$) и полибутилакрилата (полимер на основе $H_9C_4-O-O-C-CH=CH-C_4H_9$), рациональное использование которых установлено для близких по технической сути решений [160].

Высушенный при 110 °С (до отсутствия изменений массы) шламовый отход по результатам химического анализа средней пробы имеет оксидный состав (масс. %): SiO_2 – 98,8; P_2O_5 – 0,1 и NO_3^- – 1,1. Минимальное содержание SiO_2 зарегистрировано на уровне 95,9 масс. %, при исследовании одной из 15 квартованных проб, потери при прокаливании которой составили 0,7 % и содержащей также (масс. %): Al_2O_3 – 0,6; Fe_2O_3 – 0,3; CaO – 1,4; MgO – 0,05; P_2O_5 – 0,1; K_2O – 0,23; Na_2O – 0,2; F – 0,2; нерастворимый остаток – 0,62. По результатам петрографических исследований проб высушенного шлама в иммерсиях (ИЖ-1) под поляризационном микроскопом МИН-8 отмечается, кроме низкотемпературного кварца, наличие полевых шпатов и талькогидрослюдистых минералов, оптические показатели которых не удавалось точно определить из-за малой количественной их представленности в общем составе. Результатами рентгенофазовых исследований в пробах отмечено наличие следовых количеств кристалличе-

ских веществ, идентифицированных в форме низко-температурной модификации кварца SiO_2 ; $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$; $K(Mg,Fe,Al)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$; $KAlSi_3O_8$; $Ca(NO_3)_2 \cdot 1,24H_2O$. Уточнение содержащихся в пробах шлама микропримесей проведен с применением инфракрасной фурье-спектроскопии (глава 3.2.2).

Для изготовления контрольных образцов и образцов под наносимое покрытие из гидроизоляционной композиции оптимизированного состава применяли портландцемент ПЦ II/A-III-400 (ДСТУ Б В.2.7-46) и песок (ДСТУ Б В.2.7-32). Цементно-песчаный раствор (1:2,5) корректировался по консистенции 110 – 120 мм по ГОСТ 310.4 и расход материалов для образцов составлял ($кг/м^3$): цемент – 551, песок – 1377 и вода – 303. Для одного испытательного центра образцы готовили с применением песка, модуль крупности которого $M_k=1,0$, а для другого – $M_k=2,4$. Во втором испытательном центре в ряде исследований определялись и характеристики оригинальных материалов Osmoseal и Хурех “Concentrate”, а некоторые сравнения осуществлены с указанными [200] свойствами зарубежных аналогов. Условия твердения образцов – над поверхностью воды, на воздухе с относительной влажностью не менее 90 %. Время твердения образцов до нанесения покрытия 28 суток. Условия нанесения и ухода за покрытием идентичны рекомендуемым для Хурех (4 разовое увлажнение водой в течение каждых из 14 суток до начала испытаний). Контрольные образцы хранились и смачивались аналогично. Все испытания проводились на статистически представительных сериях образцов.

Морозостойкость по ДСТУ Б В.2.7-47 предусматривала проверку образцов ($100 \times 100 \times 100$ мм) по потере прочности на сжатие при ускоренной методике испытаний (45 и 75 циклов “заморозка – оттаивание” в 5 % растворе $NaCl$). Покрытие наносилось на все грани образцов шпателем (толщина до 1,5 мм).

Водопоглощение по ГОСТ 12730.3 определялось на образцах в форме балочек ($40 \times 40 \times 160$ мм), все грани которых имели покрытие, способ нанесения и толщина которого аналогичны вышеприведенному.

Коррозионная стойкость покрытий определялась в соответствии с ГОСТ 25881:

– в 5 % растворе H_2SO_4 – кислотостойкость;

- в 5 % растворе $NaOH$ – щелочестойкость;
- в минеральном машинном масле марки МС-10 – маслостойкость.

Испытания на коррозионную стойкость также выполняли на образцах в форме балочек (40×40×160 мм), все грани которых имели покрытие. Конечный срок выдержки испытываемых и контрольных образцов в агрессивных средах – 60 суток. Кроме того, определяли способность покрытия противостоять диффузии хлоридов, когда такие же образцы выдерживали 70 суток в 5 % растворе $NaCl$. После окончания срока выдержки балочки раскалывали близко к центру, на поверхность скола наносили 0,1 % водный раствор нитрата серебра и по толщине слоя раствора с образовавшимся светлым налетом рассчитывали среднюю глубину проникновения хлоридов вглубь материала образцов.

Способность покрытия сохранять газопроницаемость определялась по глубине карбонизации материала образцов. Испытания проводили также на образцах в форме балочек, аналогичных предыдущим, которые вначале выдерживали в герметичной камере в воздушно-влажной среде (влажность 75 ± 3 %, температура 20 ± 5 °С) до стабилизации постоянного веса, затем через редуктор от газового баллона с CO_2 обеспечивали замещение воздуха углекислым газом (объемная концентрация CO_2 – 10 ± 5 %) и выдерживали в течение 7 суток. По окончании срока испытаний балочки раскалывали близко к центру, на скол наносили 0,1 % спиртовой раствор фенолфталеина и по глубине окрасившегося в малиновый цвет раствора рассчитывали среднюю толщину карбонизировавшегося слоя мелкозернистого бетона образцов. Концентрация CO_2 контролировалась газоанализатором ГиАМ-14.

По результатам испытаний и абсолютным значениям характеристик с разработанным покрытием, контрольных образцов без покрытия и образцов с покрытиями – аналогами были определены соответствующие эффекты улучшения свойств от нанесения покрытий:

$$E = \frac{|X_n - X_c|}{X_c} \times 100$$

где X_n, X_c – величина характеристики образцов с покрытиями и контрольных образцов без покрытия, соответственно.

Такая форма представления результатов испытаний (табл. 5.4) наиболее эффективна для сопоставительного анализа достоинств и недостатков гидроизоляционных покрытий различных составов и марок.

Таблица 5.4 – Результаты исследований

Показатель		Испытательный центр					
		№ 1		№ 2			
		Без покрытия	С покрытием	Без покрытия	С покрытием	Хурех	Osmoseal
Морозостойкость	Изменение прочности после 45 циклов, %	-57	-25	-	-	-	-
	Эффект (уменьшение потери прочности), %	0	56	-	-	-	-
	Изменение прочности после 75 циклов, %	-100	-32	-	-	-	-
	Эффект (уменьшение потери прочности), %	0	68	-	-	-	-
Водонепроницаемость	Гидростатическое давление, атм.	2	7	3	8	6	6
	Эффект (увеличение), %	0	250	0	167	100	100
Кислотостойкость	Коэффициент стойкости	0	0,73	-	-	-	-
	Изменение массы, г	-80	-50	-72	-35	-12	-65
	Эффект (уменьшение потери массы), %	0	38	0	51	83	10
Щелочестойкость	Коэффициент стойкости	0	1,04	-	-	-	-
	Изменение массы, г	+0,7	+0,1	-	-	-	-
	Эффект (уменьшение потери массы), %	0	86	-	-	-	-
Маслостойкость	Коэффициент стойкости	0	1,21	-	-	-	-
	Изменение массы, г	+4,2	+8,0	-	-	-	-
	Эффект (увеличение прироста массы), %	0	90	-	-	-	-
Диффузия хлоридов	Глубина диффузии, мм	19,2	13,0	9,3	3,9	4,7	4,6
	Эффект (уменьшение), %	0	32	0	58	49	51
Карбонизация	Глубина карбонизации, мм	2,7	0,9	5,0	1,2	2,4	1,5
	Эффект (уменьшение), %	0	67	0	76	52	70

Кроме того, при исследовании коррозионной стойкости определялось изменение предела прочности образцов при 3-х точечном изгибе и путем сравнения с исходными образцами, рассчитывался коэффициент стойкости (табл. 5.4).

Результаты исследований показывают, что заявленных по рекламным проспектам марок по водонепроницаемости импортные покрытия – аналоги не обеспечивают. Вместо заявленных значений $W \geq 12$ на любых типах бетонов марка водонепроницаемости аналогов не превышает $W = 6$ при исходной водонепроницаемости мелкозернистого бетона под покрытие $W = 3$. Вместе с тем, импортные аналоги достаточно эффективны, увеличивая водонепроницаемость бетона с покрытием в два раза, но существенно уступают по основной функции разработанному составу покрытия – гидроизоляционная способность которого выше, чем у аналогов в 1,67 раза и на более мелкозернистых бетонах их эффективность возрастает (250 % для бетона в испытательном центре № 1, см. табл. 5.4). Таким образом, разработанный состав эффективен для гидроизоляционных покрытий и обеспечивает повышение водонепроницаемости бетонов с исходной маркой $W = 2 - 3$ до $W = 7 - 8$.

Следующее важное обстоятельство установлено результатами испытаний – разработанный состав не только эффективно выполняет функцию гидроизоляции, но способствует повышению прочности и морозостойкости бетонных образцов (табл. 5.4).

Предел прочности при сжатии контрольных образцов имел значение 16 МПа, уменьшался вдвое после 45 циклов замораживания-оттаивания и фактически терял несущую способность через 75 циклов (до 0,1 МПа). При аналогичных испытаниях образцы с разработанным покрытием показывали средние значения предела прочности при сжатии 19, 14 и 12 МПа, соответственно.

Не менее важно отметить, что разработанный состав покрытия можно применять для гидроизоляции объектов строительства, эксплуатирующихся в условиях воздействия различных агрессивных сред. Кислотостойкость образцов с покрытием увеличивается на 38 и 51 %, по результатам исследований в 1 и 2 испытательных центрах (табл. 5.4). Этот показатель выше всего у состава-аналога Хурех, но для разработанного покрытия он выше, чем у состава-аналога Osmoseal. Щелочестойкость для разработанного покрытия

увеличивается более существенно (на 86 %), чем кислотостойкость. Это обстоятельство согласуется с основным характером гидратных новообразований цементного камня и объясняет изменение характера потерь массы образцов – с уменьшения при кислотной коррозии, на рост при щелочной коррозии (табл. 5.4). Рост массы образцов также отмечался при испытаниях на маслостойкость, которая повышается на 90 % при применении разработанного состава покрытия, но однозначной трактовке не поддается без проведения специальных исследований. Разработанная композиция для покрытия более эффективно (повышение на 58 %) противодействует диффузии хлоридов в защищаемый бетон по сравнению с покрытиями из составов-аналогов (49 % эффект от Хурех и 51 % от Osmoseal). По данным испытаний центра № 1 эффективность противодействия диффузии хлоридов несколько меньше (32 %), что по нашему мнению обусловлено, в основном, структурно-фазовыми отличиями цементного камня образцов под наносимые покрытия: различный модуль крупности кварцевого песка и разные партии портландцемента. Оценка коэффициента раздвижки зерен наполнителя в твердеющем цементном камне образцов в испытательном центре № 1 дает значения $\mu = 1,12$ (оптимум 1,14), что указывает на достаточно плотную, мелкозернистую и мелкопористую структуру материала [201]. Вероятно, для очень малых по размеру ионов хлора подобная структура бетона лишь увеличивает вариантность путей диффузии вглубь образцов. Для более крупнопористой структуры бетонных образцов во 2 испытательном центре поровое пространство по характеру строения ближе к четочной модели. В крупных порах более вероятно накопление продуктов коррозии, через которые вынуждены диффундировать новые порции хлорид-ионов. Лимитирование процесса коррозии в этом случае более существенно способно уменьшить глубину диффузии. Аналогичная ситуация зафиксирована при проверке глубины зоны карбонизации, что косвенно подтверждает наличие отмеченных структурно-фазовых причин при диффузии агрессивных сред в исследованных образцах. По противодействию карбонатной коррозии разработанный состав покрытия более эффективен, чем аналоговые составы (67 и 76 % по данным испытательных центров № 1 и № 2 по сравнению с 52 % у Хурех и 70 % у Osmoseal), а газопроницае-

мость – ниже. Отметим, что разработанная композиция и аналоговый состав Хурех формируют гидрофильное покрытие, а аналоговый состав Osмосеal – гидрофобное.

Результаты испытаний разработанной композиции для гидроизоляции бетонных образцов показали высокую эффективность по увеличению основной эксплуатационной характеристики – водонепроницаемости, а также улучшение других важных показателей (прочность, морозостойкость, коррозионная стойкость по отношению к агрессивным средам разного вида и агрегатного состояния) [202]. Разработанная композиция по всем исследованным характеристикам превышает таковые у лучших мировых аналогов, лишь незначительно уступая по повышению кислотоустойчивости покрытию на основе Хурех. Рецептурно-технологические особенности производства разработанной композиции создают ряд дополнительных конкурентных преимуществ:

1. утилизируются крупнотоннажные отходы промышленного производства, накапливающиеся в шламоборниках и ухудшающие экологическую обстановку;

2. не требуется применять дефицитные кварцевые пески, месторождения которых ограничены;

3. снижается количество химически чистых веществ, используемых в качестве исходных ингредиентов композиции;

4. применяться композиция может как на доэксплуатационной стадии строительных бетонных конструкций, так и на стадии ремонтно-восстановительных работ различных сооружений, особенно, подземных и находящихся в условиях воздействия коррозионных сред;

5. значительно уменьшается время гомогенизации химических добавок в гетерогенном составе композиции и устраняется длительная и энергоемкая технологическая операция – помол кварцсодержащих компонентов.

5.2.2 Применение комплексной добавки и Sh-2 в портландцементных композициях для приготовления бетонов и неформованных масс

В работе разработана и оптимизирована комплексная добавка для портландцементной композиции, применение которой представляется перспективным в соответствии с оказываемым

модифицирующим влиянием на процессы гидратационного твердения и набора прочности твердеющих композиций, а также для получения материалов, которые характеризуются малой эмиссией опасных веществ с поверхности и, как следствие, повышенной экологичностью.

В марте 2016 года выпущена экспериментальная партия портландцемента модифицированного разработанной комплексной добавкой, состоящая из натриевых солей фосфорных кислот – гексаметафосфата и триполифосфата натрия, выполняющие функцию пластификатора и ускорителя твердения – азотнокислого кальция, которая вводилась с водой затворения в количестве 0,075 масс. %.

С целью исследования влияния комплексной добавки на одном из промышленных предприятий Украины проведены испытания прочностных характеристик модифицированного портландцемента. В результате испытаний прочностных свойств экспериментальных образцов изготовленных с применением портландцемента без добавок и модифицированного портландцемента установлено, что портландцемент с комплексной добавкой обеспечивает повышение прочности при сжатии, что эффективно для снижения удельного расхода цемента и повышения качества строительного материала. На основе проведенных исследований были выполнены работы по заливке вибро- и ударостойкого фундамента (размер фундамента, мм: ширина – 1500, длина – 2000, высота – 500) под испытательный гидравлический пресс П-10 (для испытаний на сжатие строительных материалов), который представляет собой установку, состоящую из нагружающего устройства и пульта управления.

В ходе выполнения работ по приготовлению бетонной смеси использовались портландцемент и заполнитель, являющиеся материалами предприятия и разработанная комплексная добавка. Введение прессы в эксплуатацию происходило на 14 сутки после заливки фундамента, что свидетельствует о повышенных прочностных характеристиках приготовленной бетонной смеси в более ранние сроки твердения. Ускоренный набор прочности бетона на портландцементе с комплексной добавкой позволило сократить сроки выдержки бетона в опалубке. В течение всего режима экс-

плуатации до настоящего времени на поверхности бетона не выявлены внешние дефекты (трещины, сколы, каверны и т.п.).

По результатам осмотра технического состояния фундамента определена эксплуатационная пригодность бетонной смеси при повышенных нагрузках и дана оценка по эффективности применения разработанной добавки. Экономический эффект в основном обеспечивается за счет увеличения срока эксплуатации фундамента.

В сентябре 2012 года на механическом участке промышленного предприятия Украины применен экспериментальный цемент с использованием разработанной поликарбоксилатной добавки Sh-2 для выполнения влаго-, вибро-, ударостойкого фундамента под гильотинные ножницы. По состоянию на июнь 2016 г. срок эксплуатации фундамента превысил ранее использовавшийся вариант в 1,42 раза. Визуальный осмотр технического состояния фундамента в ноябре 2019 г. и его ультразвуковая дефектоскопия не выявили внешних разрушений и внутренних повреждений. Экономический эффект от внедрения фундамента на экспериментальном цементе составляет 37 тыс. грн/год (12,5 грн/кг цемента).

В результате проведенных испытаний установлено, что цементсодержащие композиции с разработанными модифицирующими добавками являются перспективными для применения их в различных отраслях промышленности.

По результатам апробации исследований на различных предприятиях Украины следует отметить:

1. В результате проведения сопоставительного анализа эффективности применения разработанной добавки Sh-2 и импортной добавки FS-20 в композиции с глиноземистым цементом установлено, что по комплексу технико-экономических показателей разработанная добавка превосходят импортные аналоги ($\delta_{сж.1сут.}$ на 30 %, значительно продливает начало (55 мин) и конец (2 ч 25 мин) сроков схватывания) и рекомендуются для промышленного производства и применения совместно с высокоглиноземистым цементом в составах сухих смесей для изготовления бетона, торкрет-масс, набивных масс, которые эффективно могут использоваться в качестве футеровок теплонапряженных участков высокотемпературных агрегатов. В результате чего выпущена

опытно-экспериментальная партия огнеупорного торкретбетона и внедрен в производство состав сухой смеси для торкретмасс для комплектования различных зон футеровки промежуточных ковшей кислородно-конвертерного производства стали. Освоенная на одном из огнеупорных заводов сухая смесь соответствует и по отдельным показателям превосходит технико-эксплуатационные характеристики аналогов импортного производства.

2. Разработан и применен экспериментальный цемент с применением разработанной поликарбоксилатной добавки Sh-2 для выполнения влаго-, вибро-, ударостойкого фундамента под гильотинные ножницы. Срок эксплуатации фундамента превысил ранее использовавшийся вариант в 1,42 раза. Экономический эффект от внедрения фундамента на экспериментальном цементе составляет 37 тыс. грн/год (12,5 грн/кг цемента).

3. Расширяя область возможности применения исследуемых добавок, разработана комплексная добавка, относящаяся к технологии тугоплавких неметаллических материалов, применяемым в строительной отрасли и огнеупорном производстве, а именно к составам полифункционального назначения на основе многокомпонентных композиций из тугоплавких наполнителей и минеральных вяжущих гидратационного твердения. Из результатов испытаний следует, что составы предлагаемой добавки обеспечивают более высокую подвижность смесей и предел прочности при сжатии образцов бетонов и огнеупорных неформованных масс, во всех сроках нормального их твердения. При этом предложенная комплексная добавка совместима с различными типами минеральных вяжущих и оказывает эффективное действие в широком интервале концентраций добавки, что явилось следствием проявления особенностей гидратационного твердения сбалансированных по составу многокомпонентных композиций, включающих в состав добавки сухой шлам переработки фосфат-глауконитовой породы и выбранные ингредиенты в оптимальных соотношениях.

4. Исследованы эксплуатационные характеристики разработанной гидроизоляционной композиции проникающего типа, в составе которой применены отходы производства фосфорных минеральных удобрений, а в технологии – стадии длительного помола кварцевого песка и его фракционирования заменены кратковременной механохимической активацией отдозированных

компонентов с уменьшенной по сравнению с базовым вариантом концентрацией химических добавок. Результаты испытаний разработанной композиции для гидроизоляции бетонных образцов показали высокую эффективность по увеличению основной эксплуатационной характеристики – водонепроницаемости (с W2 до W8), а также улучшение других важных показателей (прочность, морозостойкость, коррозионная стойкость по отношению к агрессивным средам разного вида и агрегатного состояния). Разработанная композиция по всем исследованным характеристикам превышает таковые у лучших мировых аналогов, лишь незначительно уступая по повышению кислотостойкости покрытия на основе Хурех. Рецептурно-технологические особенности производства разработанной композиции создают ряд дополнительных конкурентных преимуществ.

5. Разработана и оптимизирована комплексная добавка для портландцементной композиции, применение которой представляется перспективным в соответствии с оказываемым модифицирующим влиянием на процессы гидратационного твердения и набора прочности твердеющих композиций, а также для получения материалов, которые характеризуются малой эмиссией опасных веществ с поверхности и, как следствие, повышенной экологичностью. Выпущена экспериментальная партия портландцемента, модифицированного разработанной комплексной добавкой, состоящая из натриевых солей фосфорных кислот – гексаметафосфата и триполифосфата натрия и азотнокислого кальция. В результате испытаний прочностных свойств установлено, что портландцемент с комплексной добавкой обеспечивает повышение прочности при сжатии и это использовано для снижения удельного расхода цемента и повышения качества строительного материала. На одном из предприятий Украины были проведены работы по заливке вибро- и ударостойкого фундамента под испытательный гидравлический пресс П-10. По результатам осмотра технического состояния фундамента определена эксплуатационная пригодность бетонной смеси при повышенных нагрузках и дана оценка по эффективности применения разработанной добавки. Экономический эффект наблюдается в основном за счет увеличения срока эксплуатации фундамента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решена важная научно-практическая задача по разработке рецептурно-технологических параметров получения для неформованных масс цементсодержащих композиций с использованием физико-химических особенностей модифицирующих добавок, способствующих формированию плотной и прочной структуры цементного камня и обеспечивающих улучшение эксплуатационных свойств.

Проведенный комплекс теоретических и экспериментальных исследований позволяет сформулировать следующие выводы:

1. Синтезированы добавки поликарбоксилатного типа на основе акриловой кислоты совместно с другими ненасыщенными кислотами и их производными и сульфированного полистирола, предусматривая простоту промышленного освоения технологии, снижая их себестоимость по отношению к известным суперпластификаторам, которые применяются в настоящее время.

Разработаны цементсодержащие композиции с применением синтезированных поликарбоксилатных добавок на основе полиакриловой кислоты, полиакрилата натрия, натриевой соли продукта сополимеризации акриловой кислоты и малеинового ангидрида, а также сульфированного полистирола и установлено влияние на совместимость и эффективность их действия на гидратационную активность цементов. Определено рациональное количество добавок (0,01 – 0,1 масс. % – для портландцементных композиций; 0,03 масс. % – для высокоглиноземистых композиций), которые обеспечивают повышение ранней ($\Delta\sigma_{сж.}$ на 27 – 71 %) и марочной ($\Delta\sigma_{сж.}$ на 12 – 33 %) прочности модифицированных цементов. Установлено, что в основе механизма упрочнения портландцементного камня лежат изменения характера формирования кристаллогидратных сростков, качественные и количественные изменения условий кристаллизации основных фаз, в том числе в соотношениях полиморфных модификаций кристаллизующихся карбонатов кальция (арагонита и ватерита на фоне эквивалентного количества кальцита). Выявлено влияние катионов щелочных металлов на полноту гидратационных процессов и достижение высоких прочностных характеристик цементного камня на высокоглиноземистом цементе.

2. Исследовано возможность использования кремнеземсодержащих отходов, образующихся при переработке низкосортного фосфорсодержащего сырья в фосфорсодержащие удобрения и установлено эколого-экономическую целесообразность их использования в качестве модификаторов в цементсодержащих композициях. Показаны значения эффектов в сокращении цемента (от 5 % до 16 %), повышение плотности и прочности цементного камня ($\Delta\sigma_{сж.}$ на 25 – 60 % – портландцементных композиций; $\Delta\sigma_{сж.}$ на 27 % – для высокоглиноземистых композиций). Установлено, что повышение прочности цементного камня с введенными добавками обусловлено структурно-фазовыми изменениями в процессе гидратационного твердения. Наличие компонентов в составе исследуемых добавок и их участие способствует проявлению синергетического эффекта на уплотнение структуры и повышению прочности цементного камня.

3. Термодинамическими расчетами спрогнозирована возможность образования нитридов железа при получении портландцементного клинкера, которые могут быть источниками вредных для жизнедеятельности людей выделений аммиака из строительных материалов конструкций, изготовленных с применением портландцемента. Экспериментально доказана эффективность добавки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для снижения экологического риска, что имеет социально-экологическое значение при эксплуатации строительных материалов и конструкций за счет установленного механизма влияния этой добавки в сверх низких концентрациях (0,025 масс. %) на раннюю эмиссию аммиака с параллельным развитием пластифицирующего и гидрофобизирующего эффектов портландцементного камня.

4. Разработана и оптимизирована комплексная добавка на основе смесей электролитов (азотнокислый кальций, гексаметафосфат и триполифосфат натрия) для получения материалов из портландцементных композиций, характеризующихся улучшенными эксплуатационными свойствами и малой эмиссией вредных веществ с поверхности и, как следствие, повышенной экологичностью. Установлено, что в присутствии комплексной добавки уровень интенсификации набора прочности превышает значения, характерные для бездобавочных портландцементных композиций в возрасте 28 суток более чем на 55 %. Выявлены электрокине-

ческие зависимости и микроструктурные особенности процессов фазообразования при гидратации портландцемента в присутствии комплексной добавки и отдельных ее компонентов. Отмечено, что взаиморасположение отдельных фаз в кристаллогидратных сростках цементного камня, а также характер пористости и микроструктуры качественно коррелирует с изменениями значений параметров (pH , $C_{[OH^-]}$, t) исследуемых систем, закономерно проявляясь в поздние сроки твердения цементного камня с повышением физико-механических свойств.

Современными методами физико-химического анализа установлено, что разработанная комплексная добавка способствует более полной гидратации основных клинкерных фаз и дополнительному образованию тоберморитоподобных фаз разной степени кристалличности и основности, а также образованию AF_m - и AF_t - фаз с характерной морфологией кристаллов. Цементный камень с комплексной добавкой имеет более плотную структуру, что подтверждает повышенную степень гидратации портландцемента и зарастание пор гидратными соединениями с уменьшением и микроармированием их размеров, что имеет важное значение для омоноличивания камня и синтеза его прочности.

5. Теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность получения неформованных масс на основе портландцемента и глиноземистого цемента с применением разработанных поликарбоксилатных добавок, кремнеземсодержащих добавок техногенного происхождения, добавок-электролитов и их комбинаций в установленных количественных соотношениях, что позволило направленно регулировать процессы гидратации, твердения и управлять формированием физико-химических свойств цементного камня.

В результате проведения практической апробации разработанных цементсодержащих композиций с модифицирующими добавками в условиях эксплуатации выпущена опытно-экспериментальная партия огнеупорного торкретбетона с применением добавки Sh-2 и внедрен в производство состав сухой смеси для торкретмасс на глиноземистом цементе, который соответствует требованиям и по отдельным показателям превосходит технико-эксплуатационные характеристики аналогов импортного производства.

На промышленном предприятии Украины апробирован с позитивным эффектом экспериментальный цемент с использованием Sh-2 для выполнения влаго-, вибро-, ударостойкого фундамента.

Апробирована в промышленности портландцементная композиция с применением комплексной добавки НКФН, которая позволила сократить сроки выдержки бетона в опалубке за счет повышенной интенсивности набора прочности в более ранние сроки твердения.

Разработана гидроизоляционная композиция проникающего типа, в составе которой применены в качестве компонента кремнеземсодержащие отходы производства фосфорных удобрений. Композиция для гидроизоляции показала высокую эффективность по увеличению водонепроницаемости, а также улучшение показателей, таких как прочность, морозостойкость и коррозионная стойкость.

Для применения в строительной отрасли и огнеупорном производстве разработана и предложена комплексная добавка на основе кремнеземсодержащих отходов. Добавка обеспечивает высокую подвижность смесей и повышенное значение предела прочности при сжатии образцов бетонов и огнеупорных неформованных масс.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по применению химических добавок в бетоне. – М.: Стройиздат, 1980. – 55 с.
2. Харченко Я.І. Особливості застосування в будівництві особливотонкомелених цементів / Я.І. Харченко // Будівництво України. – 2000. – № 6. – С. 18 – 20.
3. Цементные композиции с минеральными наполнителями / Л.И. Дворкин, В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, С.Н. Чудновский. – К.: Будівельник, 1991. – 136 с.
4. Łukowski P. Domieszki do zapraw i betonów / P. Łukowski // Kraków: Polski cement. – 2003. – 64 s.
5. Бетони і будівельні розчини / Гоц В.І. – К.: ТОВ УВПК “ЕксОб”, К.: КНУБА, 2003. – 472 с.
6. Изотов В.С. Химические добавки для модификации бетона: монография / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. – М.: Казанский Государственный архитектурно-строительный университет: Изд-во “Палеотип”, 2006. – 244 с.
7. Зимтинг В.Н. Пути экономии цемента в строительстве / В.Н. Зимтинг, Е.Н. Щербаков // Транспортное строительство. – 1989. – № 4. – С. 1 – 4.
8. Каушанский В.Е. Использование техногенных материалов для экономии энергосырьевых ресурсов в технологии цементов / В.Е. Каушанский // II Международное совещание по химии и технологии цемента. – М.: “П-Центр”, 2000. – Т. 2. – С.133 – 140.
9. Коваль С.В. Модифицирование – магистральное направление совершенствования свойств и технологии бетона / С.В. Коваль // Строительные материалы и изделия. – 2004. – С. 20 – 23.
10. Мхитарян Н.М. Особенности сложных систем монолитного строительства / Н.М. Мхитарян, Г.В. Бадеян // Строительные материалы и изделия. – 2004. – № 2. – С. 29 – 33.
11. Энтин З.Б. О некоторых аспектах перехода на новые стандарты / З.Б. Энтин, Л.С. Нефедова, Б.С. Альбац // Цемент. – 1995. – № 1. – С. 22 – 24.
12. Бабаєвська Т.В. Бетони на цементах, модифікованих комплексною добавкою: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.23.05 “Будівельні матеріали та вироби” / Т.В. Бабаєвська. – Одеса, 2003. – 17 с.

13. Василик П.Г. Особенности применения поликарбоксилатных гиперпластификаторов Melflux / П.Г. Василик, И.В. Голубев // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 24 – 26.

14. Демьянова В.С. Сравнительная оценка влияния отечественных и зарубежных суперпластификаторов на свойства цементных композиций / Демьянова В.С., Калашникова В.И., Ильина И.Е. // Строительные материалы. – 2002. – № 9. – С. 4 – 10.

15. Terzijski I. Cement-plasticizer compatibility of polycarboxylate superplasticizers / I. Terzijski // Proc. of the Intern. Symp. "Non-traditional cement and concrete". – Brno, 2002. – P. 175 – 181.

16. Kucharska L. Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej / L. Kucharska // Cement, wapno, beton. – 2000. – № 2. – S. 46 – 61.

17. Ратинов В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.

18. Bonem D. The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore composites, and parameters affecting flow loss / D. Bonem, S. Sarkar // Cement and concrete resistance. – 1995. – № 25(7). – 1423 s.

19. Matsuda O. The influence of hardened conditions on hydrate new formation morphology / O. Matsuda // Cement and concrete resistance. – 1985. – № 3. – P. 2 – 4.

20. Афанасьев Н.Ф., Целуйко М.К. Добавки в бетоны и растворы / Н.Ф. Афанасьев, М.К. Целуйко. – К.: Будівельник, 1989. – 128 с.

21. Урьев Н.Б. Текучесть суспензий и порошков / Н.Б. Урьев, А.А. Потанин. – М: Химия, 1992. – 256 с.

22. Фаликман В.Р. Новые суперпластификаторы в современной технологии бетона / В.Р. Фаликман, Н.Ф. Башлыков // Международная научно-практическая конференция. – Запорожье: Будиндустрія ЛТД. – 2002. – С. 17 – 20.

23. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны / Батраков В.Г. – М.: Стройиздат, 1990. – 396 с.

24. Collepardi M. Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete / M. Collepardi // Cement and Composites. – 1998. – № 20. – 103 s.

25. Jolicoeur C. Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physicochemical Concepts / C. Jolicoeur,

M. Simard // Cement and Concrete Composites. – 1998. – № 20. – 67 s.

26. Tanaka Y. A new polycarboxylate based polymer: Chemistry and dispersing performance / Y. Tanaka, S. Okazawa // Concrete 2000. – FN Spon. – 1993. – 352 s.

27. Баженов Ю.М. Технология бетона / Баженов Ю.М. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 500 с.

28. Венюа М. Цементы и бетоны в строительстве / Венюа М. – М.: Стройиздат, 1980. – 120 с.

29. Досвід використання пластифікаторів у монолітно-каркасному домобудуванні / [О.С. Пилипенко, В.Ю. Суруп, Л.Д. Пашина, П.В. Кривенко та ін.] // Будівництво України. – 2003. – № 3. – С. 44 – 47.

30. Баженов Ю.М. Новый век: новые эффективные бетоны и технологии / Ю.М. Баженов, В.Р. Фаликман // Материалы 1-й Всероссийской конференции по проблемам бетона и железобетона. – М.: Ассоциация “Железобетон”, 2001. – С. 91 – 102.

31. Глубіш П.А. Амкіроз – новий високоефективний розріджувач бетонної суміші / П.А. Глубіш // Будівництво України. – 2000. – № 4. – С. 24 – 31.

32. Новые и перспективные виды цементов для строительного комплекса / [В.И. Шубин, Б.Э. Юдович, А.М. Дмитриев, С.А. Зубехин] // Цемент и его применение. – 2001. – С. 13 – 21.

33. Шумик Д.В. Суперпластифікована цементно-водяна композиція для ремонту гірських тунелів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.23.05 “Будівельні матеріали та виробы” / Д.В. Шумик. – Харків, 2001. – 24 с.

34. Комохов П.Г. Диссипативные свойства цементной матрицы бетонного композита повышенной прочности / П.Г. Комохов // Строительные материалы и изделия. – 2001. – № 2. – С. 31 – 33.

35. Современные представления об использовании тонкомолотых цементов и ВНВ в бетонах / [В.И. Калашников, А.А. Борисов, Л.Г. Поляков и др.] // Строительные материалы. – 2000. – № 7. – С. 12 – 13.

36. Цемент низкой водопотребности – вяжущее нового поколения / [Б.Э. Юдович, А.М. Дмитриев, Н.Ф. Башлыков и др.] // Цемент и его применение. – 1999. – № 4. – С. 15 – 18.

37. Duval R. Influence of silica fume on the workability and the compressive strength of high-performance concretes / R. Duval, E.H. Kadri // *Cement and concrete resistance*. – 1998. – № 28(4). – 533 p.

38. Matsuda O. The influence of hardened conditions on hydrate new formation morphology / O. Matsuda // *Cement and concrete resistance*. – 1985. – № 3. – P. 2 – 4.

39. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона / Ахвердов И.Н. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.

40. Лівша Р.Я. Вплив умов тверднення на співвідношення вологісної і контракційної складових загальної усадки цементно-піщаних розчинів / Р.Я. Лівша // *Збірник фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка “Діагностика, довговічність та реконструкція мостів і будівельних конструкцій”*. – Вип. 4. – Львів: Каміньяр. – 2002. – С. 103 – 111.

41. Jamrozy Ż. Beton I jego technologie / Jamrozy Ż. – Warszawa: Wydawnictwo naukowe pwn, 2000. – 486 s.

42. Шведов В.Н. Усадка и трещиностойкость бетонов / Шведов В.Н. – Кишинев: “Штиинца”, 1985. – 110 с.

43. Файнер М.Ш. Новые закономерности в бетоневедении / М.Ш. Файнер. – К.: Наукова думка, 2002. – 448 с.

44. Зоткин А.Г. Микронаполняющий эффект минеральных добавок в бетоне / А.Г. Зоткин // *Бетон и железобетон*. – 1994. – № 3. – С. 7 – 9.

45. Лівша Р.Я. Вплив масштабного фактора та співвідношення вологісної і контракційної складових загальної усадки цементно-піщаних розчинів на напружений стан виробів і конструкцій на їх основі / Р.Я. Лівша // *Вісник НУ “Львівська політехніка”, “Теорія і практика будівництва”*. – № 462. – Львів, 2002. – С. 95 – 102.

46. Uchikawa H. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixtures / H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki // *Cement and concrete resistance*. – 1997. – № 27 (1). – 37 s.

47. Волженский А.В. Влияние дисперсности портландцемента В/Ц на долговечность камня и бетонов / А.В. Волженский // *Бетон и железобетон*. – 1990. – № 10. – С. 16 – 17.

48. Концепція застосування модифікаторів для підвищення якості та довговічності залізобетону / [М.А. Саницький, У.Д. Марущак, О.Т. Мазурак, М.М. Чемерис] // Міжвідомчий науково-техн. збірник “Будівельні конструкції”. – К.: НДІБК, 2003. – Вип. 59. – С. 448 – 455.

49. Кривенко П.В. Современные проблемы долговечности бетона: состояние и перспективы / П.В. Кривенко // Міжвідомчий науково-техн. збірник “Будівельні конструкції”. – К.: НДІБК, 2002. – Вип. – 56. – С. 15 – 27.

50. Батраков В.Г. Модификаторы бетона – новые возможности / В.Г. Батраков // Материалы 1-й Всероссийской конференции по проблемам бетона и железобетона. – М.: Ассоциация “Железобетон”, 2001. – С. 184 – 209.

51. Энтин З.Б. Специальные многокомпонентные цементы / З.Б. Энтин, Б.Э. Юдович // II Международное совещание по химии и технологии цемента. – М.: “П-Центр”, 2000. – Т. 2. – С. 91 – 103.

52. Калитина М.А. Гидратация, твердение цементов и свойства бетонов с комплексными добавками на основе суперпластификаторов: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.17.11 “Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів” / М.А. Калитина. – М., 1991. – 16 с.

53. Соболев Х.С. Модифіковані композиційні цементи з додатками поліфункціональної дії: дис. ... докт. техн. наук: 05.17.11 / Христина Степанівна Соболев. – Львів, 2006. – 292с.

54. Вернигора Н.К. Сухі суміші на основі системи $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ для торкрет-мас та бетонів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.17.11 “Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів” / Н.К. Вернигора. – Харків, 2008. – 20 с.

55. Троян В.В. Сухі суміші та розчини на їх основі для влаштування підлог промислових будівель: автореф. дис на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.23.05 “Будівельні матеріали та виробы” / В.В. Троян. – К., 2007. – 24 с.

56. Никифоров А.П. Добавки для бетона. Состояние и перспективы / А.П. Никифоров // Будівельні конструкції. – К.: НДІБК. – 2002. – Вип. 56. – С. 186 – 190.

57. Саницкий М.А. Некоторые вопросы кристаллохимии цементных минералов / М.А. Саницкий. – К.: УМК ВО, 1990. – 64 с.

58. Добавки в бетон / [Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. и др.]: пер. с англ. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.

59. Сухие строительные смеси / [Карапузов Е.К., Лутц Г., Герольд Х. и др.]. – К.: Техника, 2000. – 226 с.

60. Особенности гидратации и твердения цементных систем с суперпластификаторами на основе акрилатов / [В.В. Чистяков, В.И. Гоц, О.Г. Гелевера и др.] // Строительные материалы и изделия. – 2004. – № 4. – С. 8 – 12.

61. Хімічні і мінеральні добавки в бетон / под ред. О. Ушерова-Маршака. – Х.: Колорит, 2005. – 280 с.

62. Кащеев И.Д. Свойства и применение огнеупоров / Кащеев И.Д. – М.: Теплотехник, 2004. – 352 с.

63. Саницький М.А. Модифіковані композиційні цементы / М.А. Саницький, Х.С. Соболев, Т.Є. Марків. – Львів: Львівська політехніка, 2010. – 130 с.

64. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. П.Г. Бабаевского: [пер. с англ.]. – М.: Химия, 1981. – 736 с.

65. Ушеров-Маршак А.В. Бетоны нового поколения: основы получения и перспективы развития / Ушеров-Маршак А.В., Сопов В.П. – С. 231 – 239.

66. Комохов П.Г. Научно-техническая технология конструкционного бетона как композиционного материала (часть 2) / П.Г. Комохов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2002. – № 5. – С. 26 – 27.

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

68. Алюминаткальциевые цементы для бетонов с пониженным содержанием цемента / [К. Парр, Ф. Симонен, В. Муха и др.] // Новые огнеупоры. – 2006. – № 4. – С. 135 – 141.

69. Combination of Silica Fume, Fly Ash and Amorphous Nano-Silica in Superplasticized High-Performance Concretes /

[M. Collepardi, Olagot J.J. Ogoumah, R. Troli et. el] // The VII AIMAT Congress, 2004: Proc. – Ancona (Italy), 2004.

70. Цементы и бетоны на основе топливных зол шлаков: монография / Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Гоц В.И., Ковальчук Г.Ю. – К.: ООО «ИПК Экспресс-Полиграф», 2012. – 258 с.

71. Предельский Л.В. Строительная экология / Л.В. Предельский, О.Е. Приходченко. – Ростов н/Д.: Феникс, 2003. – 320 с.

72. Румянцева Е.Е. Экологическая безопасность строительных материалов, конструкций и изделий / Е.Е. Румянцева, Ю.Д. Губернский, Т.Ю. Кулакова. – М.: Университетская книга, 2011. – 200 с.

73. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности / под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной. – Л.: Химия, 1977. – Т. 3. Неорганические и элементоорганические соединения. – 608 с.

74. Краткая медицинская энциклопедия / под ред. Г.В. Петровского. – М.: Советская энциклопедия, 1989. – Т. 1. – 624 с.

75. Higuchi Takayuki [et al]. Method for electrochemical treatment of ready mixed concrete. Patent JP2004122620, 22.04.2004.

76. Pollak Vladimir, Chodak Ivan. Vtthod for the treatment of concrete. Patent SK151099, 11.06.2001.

77. Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure / Z. Bai, Y. Dong, Z. Wang, T. Zhu // Environment International 32. – 2006. – № 3. – P. 303 – 311.

78. Sivkov, S.P. Ammonia emission from cement concretes / S.P. Sivkov, I.C. Kudysheva // 19 Internationale Baustofftagung, 16-18 September 2015, Tagungsbericht, Band 2, Weimar, Bundesrepublik Deutschland. – Weimar, 2015. – S. 973 – 977.

79. Шиманов В.Н. Проблема эмиссии аммиака из железобетонных конструкций / В.Н. Шиманов // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/105-7025>.

80. Falikman V.R. New High Performance Polycarboxilate Superplasticizers based on Derivative Copolymers of Maleinic Acid / V.R. Falikman // Proc. Of 6th Intern. Congress “Global Construction”. Advances in Admixture Technology. – Dundee, Scotland, 2005. – P. 41 – 46.

81. Дун Цзінь-Дао. Сучасний стан використання золивиносу в Китаї в цілому і в Шанхаї зокрема / Дун Цзінь-Дао // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – 2003. – № 18. – С. 9 – 13.

82. Malhotra V.M. Structural concrete imparting high volume of ASTM class F fly ash / V.M. Malhotra, G.G. Corro, W.S. Langley // ACI Material Journal. – № 88-448. – 1989. – P. 507 – 513.

83. Дворкин Л.И. Основы бетоноведения / Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. – Санкт-Петербург: ООО “Строй-Бетон”, 2006. – 690 с.

84. Зайченко Н.М. Структурообразование бетонов с комплексной химической добавкой полифункционального действия / Н.М. Зайченко, В.Н. Губарь А.В. Рыжов // Будівельні конструкції. – К.: НДІБК, 1999. – Вип. 50. – С. 29 – 34.

85. Колбасов В.М. Полифункциональные многокомпонентные добавки как средство оптимизации структуры цементного камня / В.М. Колбасов, М.А. Калитина, Т.В. Ревтон // Техника и технология силикатов. – 1994. – № 1. – С. 16 – 18.

86. Климов Ю.А. Современные тенденции развития мирового железобетона / Ю.А. Климов // Будівельні конструкції. – К.: НДІБК, 1999. – Вип. 50. – С. 12 – 18.

87. Рояк С.М. Пластифицированные цементы / Рояк С.М., Рояк Г.С. – М.: Стройиздат, 1983. – 99 с.

88. Тимашев В.В. Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов / Тимашев В.В. – М.: Наука, 1986. – 424 с.

89. Физико-химические особенности гидратации портландцементов / [М.А. Саницкий, У.Д. Марущак, О.Т. Мазурак, Н.М. Чемерис] // Строительные материалы и изделия. – 2003. – № 3. – С. 17 – 20.

90. Чернявский В.Л. Влияние многокомпонентных водных растворов на гидратацию цемента в растворе / В.Л. Чернявский // Цемент. – 2000. – № 1. – С. 36 – 39.

91. Чистяков В.В. Фізико-хімічні аспекти інтенсифікації процесів гідратації та структуроутворення мінеральних в'язучих систем: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра техн. наук: спец. 05.17.11 “Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів” / В.В. Чистяков. – К., 1994. – 33 с.

92. Шишкин А.А. Активированные вяжущие вещества и бетоны на их основе / Шишкин А.А., Астахов Н.В. – Кривой Рог: Изд-во “Минерал” АГНУ, 2001. – 104 с.

93. Синякин А.Г. Выбор составов многокомпонентных добавок в бетоны по данным калориметрии / А.Г. Синякин, Т.В. Бабаевская // Строительные материалы и изделия. – 2001. – № 2. – С. 33 – 36.

94. Дворкин Л.И. Эффективность цементов с минеральными добавками в бетонах / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин // Цемент и его применение. – 2002. – С. 41 – 43.

95. Дворкін Л.І. Проектування складів бетону із заданими властивостями / Дворкін Л.І., Дворкін О.Л., Гарніш Ю.В. – Рівне: Вид-во Рівненського державного технічного університету, 2000. – 215 с.

96. Дугуев С.В. Механо-химическая активация в производстве сухих строительных смесей / С.В. Дугуев, В.Б. Иванова // Строительные материалы. – 2000. – № 5. – С. 28 – 29.

97. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ / под ред. А.А. Пащенко. – К.: Вища шк., 1990. – 223 с.

98. Дворкин Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – М.: Феникс, 2007. – 368 с.

99. Шабанов Д.Н. Влияние активных минеральных компонентов сырьевой смеси и добавок электролитов на особенности формирования структуры бетона / Д.Н. Шабанов, С.А. Терехов // Репозитарий БНТУ. – С. 237 – 242.

100. Модифицированные высокопрочные мелкозернистые бетоны с улучшенными деформационными характеристиками / [С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кащумян, В.Г. Дондуков] // Бетон и железобетон. – 2006. – № 2. – С. 2 – 7.

101. Взаимосвязь структуры и свойств бетона. – 31.03.2016. – Режим доступа: <http://stroi-archive.ru/shlakoschelochnoy-beton/1077-vzaimosvyaz-struktury-i-svoystv-betona.html>. – Дата обращения: 27 марта 2017.

102. Ратинов В.Б. Процессы гидратационного твердения цементов / В.Б. Ратинов, З.М. Ларионова, И.И. Курбатова // Цемент. – 1989. – № 2. – С. 12 – 13.

103. Решетнік Л.М. Модифікування мікроструктури цементного каменю в бетоні комплексними хімічними добавками: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.23.05 “Будівельні матеріали і виробы” / Л.М. Решетнік. – Харків, 2006. – 20 с.

104. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / Батраков В.Г. – М.: Стройиздат, 1998. – 768 с.

105. Петров А.А. Органическая химия / Петров А.А., Кальян Х.В., Терещенко А.Т. – М.: Высшая школа, 1981. – 265 с.

106. Wutz K. Пат. 6150437 США, МПК С 04 В 24/32. Flow improving agents for suspensions containing cement / K. Wutz, A. Kern, J. Weichmann (Germany); SKW Trostberg Aktiengesellschaft. – № 08/478331; Заявл. 07.07.1995; Опубл. 21.11.2000; НПК 524/26. – 6 с.

107. Рищенко І.М. Теоретичні основи і технології комплексних добрив із фосфоритів з низьким вмістом фосфору (V) оксиду: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук: 05.17.01 “Технологія неорганічних речовин” / І.М. Рищенко. – Харків, 2014. – 39 с.

108. Шумейко В.М. Використання хімічних відходів у якості добавки для портландцементу / В.М. Шумейко, Н.П. Болдирєва, Г.М. Шабанова // Тези доповідей IV Університетської науково-практичної студентської конференції магістрантів НТУ “ХПІ”, 23 – 25 березня 2010 р. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2010. – Т. 3. – С. 62 – 63.

109. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names). – Pennsylvania (USA): JCPDS (Intern. Centr. Diffr. Data), 1985. – 1856 p.

110. Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения / под ред. Г.Н. Жижина: [пер. с франц. и англ.]. – М.: Мир, 1972. – 352 с.

111. Смит А. Прикладная спектроскопия / Смит А. – М.: Мир, 1982. – 328 с.

112. Оптимизация вида и количества комплексной добавки, повышающей прочностные характеристики портландцементного камня / [Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, И.М. Рыщенко и др.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Х.: НТУ “ХПІ”, 2014. – Вип. 53(1095). – С. 153 – 160.

113. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / Бережной А.С. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.

114. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.

115. Айрапетов Г.А. Строительство в Германии / Г.А. Айрапетов, Б.Х. Бретшнайдер. – М.: Стройиздат, 1996. – 283 с.

116. Батраков В.Г. Теория и перспективные направления развития работ в области модифицирования цементных систем / В.Г. Батраков // Цемент и его применение. – 1999. – № 5, 6. – С. 14 – 19.

117. Шумейко В.Н. Синтез и исследование гидрофильных сополимеров для улучшения реологических свойств цементов / В.Н. Шумейко // Тези доповідей ІХ конференції молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України, 16 – 17 жовтня 2006 р. – Одеса: ПНЦ НАНУ ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України. – 2006. – С. 75.

118. Шумейко В.Н. Синтез и исследование сульфированного полистирола для использования в качестве суперпластификатора строительных материалов / В.Н. Шумейко, Е.С. Лисовая // Тези доповідей Х конференції молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України, 16 – 17 жовтня 2007 р. – Одеса: ПНЦ НАНУ ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України. – 2007. – С. 62.

119. Синтез та дослідження водорозчинних суперпластифікаторів / [О.С. Лісова, В.Б. Дістанов, Г.М. Шабанова та ін.] // Тези доповідей ІІ Університетської наук.-практ. студ. конф. магістрантів НТУ “ХПІ”, 25 – 27 березня 2008 р. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2008. – Т. 2 – С. 178.

120. Вплив імпорتنних добавок фірми “AKZO NOBEL” на фізико-механічні властивості портландцементу / [В.М. Шумейко, Г.М. Шабанова, С.М. Логвінков, О.В. Пастух] // Тези доповідей ХVІ Міжнародної науково-практичної конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” НТУ “ХПІ”, 4 – 6 червня 2008 р. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2008. – Ч. 2. – С. 502.

121. Розробка суперпластифікаторів на основі полікарбоксилатів / [О.С. Лісова, А.С. Артюшенко, В.М. Шумейко та ін.] // Тези доповідей ІІІ Університетської науково-практичної студентської

конференції магістрів НТУ “ХПІ”, 14 – 16 квітня 2009 р. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2009. – 43. – С. 95 – 96.

122. Шумейко В.М. До питання про отримання пластифікуючої добавки на основі поліакрилової кислоти / В.М. Шумейко, Г.М. Шабанова, Н.П. Болдирєва // Тези доповідей XVII Міжнародної науково-практичної конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” НТУ “ХПІ”, 20 – 22 травня 2009 р. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2009. – Ч. 1. – С. 601.

123. Шумейко В.Н. Синтез и исследование полиакриловой кислоты и сополимеров на ее основе для использования в качестве суперпластификаторов портландцемента / В.Н. Шумейко, Е.С. Лисовая, А.С. Артюшенко // Тези доповідей XII конференції молодих учених та студентів–хіміків південного регіону України, 7 – 8 грудня 2009 р. – Одеса: ПНЦ НАНУ ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України. – 2009. – С. 66.

124. Мазурак О.Т. Портландцементи з комплексними модифікаторами на основі полікарбоксилатів: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Мазурак Оксана Тимофіївна. – Львов, 2006. – 183 с.

125. Сучасні композиційні будівельно-оздоблювальні матеріали / [П.В. Захарченко, Е.М. Долгий, Ю.О. Галаган та ін.] – К.: КНУБА, 2005. – 512 с.

126. Ушеров-Маршак А.В. Совместимость цементов с химическими и минеральными добавками / А.В. Ушеров-Маршак, М. Циак // Цемент. – 2002. – № 6. – С. 6 – 8.

127. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.

128. Влияние акрилостирольных добавок на физико-механические свойства портландцемента / В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, В.Б. Дистанов // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2008. – Вип. 41. – С. 129 – 135.

129. Исследование влияния сульфированных акрилостирольных добавок на прочностные характеристики цемента / [А.В. Пастух, В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, В.Б. Дистанов] // Материалы I Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Современные технологии тугоплавких неметаллических и

силикатных материалов” НТУ “ХПИ”, 23 – 24 марта 2009 г. – Х.: НТУ “ХПИ”. – 2009. – С. 55.

130. Синтез полиакриловой добавки и ее влияние на гидратационную активность портландцемента / [В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, В.Б. Дистанов та ін.] // Вісник Національного технічного університету “ХПИ”. – Х.: НТУ “ХПИ”. – 2009. – № 24. – С. 7 – 13.

131. Шумейко В.М. Дослідження міцнісних характеристик портландцементу, модифікованого хімічними добавками / В.М. Шумейко, Г.М. Шабанова, О.В. Костиркін // Тези доповідей XVIII Міжнародної науково-практичної конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” НТУ “ХПИ”, 12 – 14 травня 2010 р. – Х.: НТУ “ХПИ”. – 2010. – Ч. 2. – С. 273.

132. Шумейко В.Н. Синергетическое влияние суперпластификаторов различного типа на гидратационные процессы цементов / В.Н. Шумейко // Тези доповідей XIII конференції молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України, 3 – 5 листопада 2010 р. – Одеса: ПНЦ НАНУ ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України. – 2010. – С. 66.

133. Эффективность влияния поликарбоксилатных добавок на гидратационную активность портландцемента / В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, З.И. Ткачева, Т.С. Бондаренко // Керамика: наука и жизнь. – К.: ПП “Укрпринтком”. – 2011. – № 1 (11). – С. 23 – 30.

134. Complex modifying additives with application of the silica-containing waste for Portland cement compositions / [S.M. Logvinkov, G.N. Shabanova, V.N. Shumejko, N.K. Kryvtsova] // 18 International Baustofftagung, 12 – 15 September, 2012. – Tagungsbericht. – Band 1. – Weimar, Bundesrepublik, Deutschland. – Weimar. – 2012. – S. 923 – 928.

135. Ангелов А.И. Перспективы обеспечения промышленности минеральных удобрений фосфатным сырьем / А.И. Ангелов, Д.П. Алейчанов, Б.В. Левин // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – № 7. – С. 11 – 17.

136. Проблемы современной переработки фосфорного сырья в минеральные удобрения / [И.С. Белогур, А.С. Савенков, Н.М. Ушакова и др.] // Вісник Національного технічного університету “ХПИ”. – Х.: НТУ “ХПИ”. – 2006. – Вип. 11. – С. 13 – 16.

137. Утилизация отходов, образующиеся при переработке низкосортного фосфорсодержащего сырья / [Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, И.М. Рыщенко и др.] // Экология и промышленность. – Х.: УкрГНТЦ “Энергосталь”. – 2010. – № 1. – С. 62 – 66.

138. Отходы производства фосфорных удобрений – эффективный материал для использования в цементной промышленности / [В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, И.М. Рыщенко и др.] // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – К.: ІВЦ Товариство “Знання” України. – 2010. – Вип. 35. – С. 39 – 43.

139. Использование отходов химической промышленности в строительной индустрии / [В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, И.М. Рыщенко, Т.С. Бондаренко] // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции “Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов”, 20 – 23 сентября 2010 г. – Х.: Каравелла. – 2010. – С. 155 – 156.

140. Исследование влияния фосфорсодержащих отходов на физико-механические свойства портландцемента / В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, И.М. Рыщенко, Т.С. Бондаренко // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – Х.: Каравела, 2010. – № 110. – С. 531 – 536.

141. Болдырева Н.П. Исследование прочностных характеристик портландцемента с использованием отходов химической промышленности / Н.П. Болдырева, В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова // Тези доповідей V Університетської науково-практичної студентської конференції магістрів НТУ “ХПІ”, 22 – 24 березня 2011р. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2011. – С. 59 – 60.

142. Шабанова Г.Н. Влияние добавок-электролитов на физико-механические свойства портландцемента / Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, Д.А. Литвинов // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2015. – Вип. 50(1159). – С. 114 – 121.

143. Дрималик А.С. Безгіпсові портландцементи з органічно-мінеральними додатками для сухих будівельних сумішей: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.11 “Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів” / А.С. Дрималик. – Львів, 2005. – 20 с.

144. Эффективность добавок-модификаторов в процессах гидратационного твердения высокоглиноземистого цемента / [С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова и др.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2006. – Вип 13. – С. 16 – 24.

145. Термодинамическое обоснование использования алюмомагнезиальной шпинели в составе низкоцементных огнеупорных бетонов / [Логвинков С.М., Вернигора Н.К., Шабанова Г.Н. и др.] // Новые огнеупоры. – М: Фолиум. – 2008. – № 2. – С. 56 – 60.

146. Влияние дефлокулянта новой генерации и количества микрокремнезема на свойства традиционного жаростойкого бетона с шамотным заполнителем / В. Антонович, С. Гоберис, И. Пундене, Р. Стонис // Новые огнеупоры. – 2006. – № 5. – С. 44 – 48.

147. Василик П.Г. Новые диспергаторы (дефлокулянты) для производства огнеупорных бетонов / П.Г. Василик // Новые огнеупоры. – 2003. – № 8. – С. 28 – 31.

148. Влияние вида и количества пластифицирующих добавок на свойства корундового и шамотного бетонов с содержанием СаО более 3 масс. % / [Л.А. Бабкина, Л.Н. Солошенко, И.В. Хончик и др.] // Збірн. наук. праць ВАТ “УкрНДІВ ім. А.С. Бережного”. – Х.: Каравела. – 2006. – № 106. – С. 63 – 70.

149. Исследование влияния вида органического волокна и диспергатора на свойства глиноземошпинельной низкоцементной бетонной смеси / [Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Бабкина Л.А. и др.] // Збірн. наук. праць ВАТ “УкрНДІВ ім. А.С. Бережного”. – Х.: Каравела. – 2005. – № 105. – С. 98 – 105.

150. Карибозорг З. Влияние Al_2O_3 и MgO на свойства огнеупорных шпинельных низкоцементных бетонов / З. Карибозорг, М. Гасимзаде, Х. Юзбаши-заде // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 3. – С. 37 – 41.

151. Логвинков С.М. Тугоплавкі поліфункціональні матеріали на основі композицій системи $(CaO, ZrO_2) - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$: дис. ... доктора техн. наук: 05.17.11 / Логвинков Сергій Михайлович. – Х., 2010. – 453 с.

152. Влияние суперпластифицирующих поликарбоксилатных добавок на физико-механические свойства высокоглиноземистого цемента / [С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко и др.]

// Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Х.: НТУ „ХПІ”. – 2006. – Вип. 43. – С. 143 – 152.

153. Использование отходов химической промышленности в композициях на высокоглиноземистых цементах / В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, И.М. Рыщенко // Тези доповідей XIX Міжнародної науково-практичної конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я НТУ “ХПІ”, 1 – 3 червня 2011 р. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2011. – Ч. 2. – С. 271.

154. Горшков В.С. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы. Структура и свойства / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, А.В. Абакумов. – М.: Стройиздат, 1994. – 584 с.

155. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов / Плюснина И.И. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – 189 с.

156. Инфракрасная спектроскопия / [Е.С. Бойчинова, Е.Д. Брынзова, А.А. Мохов и др.]. – Л.: Изд-во ЛТИ, 1972. – 51с.

157. Томпкинс Х. Инфракрасная отражательно – абсорбционная спектроскопия. Методы анализа поверхности / Томпкинс Х.; под ред. А. Задерны; пер. с англ. В.В. Кораблев, Н.Н. Петров. – М.: Мир, 1979. – С. 543 – 570.

158. Lander K. Infrared and Powder X-Ray Diffraction on Studies on the Polymorphism on Cordierite / K. Lander, W. Schreyer // Amer. Mineralogist. – 1969. – V. 54 (9/10). – P. 1442 – 1459.

159. Van der Marel H.W. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures / Van der Marel H.W., Beutelspacher H. – Amsterdam – Oxford – New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976. – 396 p.

160. Исследование минеральных добавок к композициям на основе высокоглиноземистого цемента методом инфракрасной фурье-спектроскопии / [С.М. Логвинков, В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – № 10. – 2012. – С. 16 – 23.

161. Металлургия стали / [В.И. Явойский, Ю.В. Кряковский, В.П. Григорьев и др.]. – М.: Metallurgy, 1983. – 584 с.

162. Логвинков С.М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография / С.М. Логвинков. – Х. ХНЭУ, 2013. – 250 с.

163. Wriedt, H.A. The Fe-N (Iron-Nitrogen) System / H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1987. – Vol. 8, No. 4. – 355 p.

164. Влияние добавки азотнокислого кальция на эмиссию аммиака из цементного камня / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Т.В. Школьников, В.Н. Шумейко // Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту. – Х.: УкрДУЗТ. – 2016. – Вип. 162. – С. 189 – 201.

165. Теоретическое обоснование возможности образования нитридов железа при получении портландцементного клинкера / [Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, А.Н. Корогодская и др.] // Новітні технології, обладнання та системи управління у будівництві: колективна монографія; під загальною ред. В.П. Сопова. – Х.: ХНУБА, 2016. – С. 34 – 41. (150 с.)

166. Ваганов П.А. Экологические риски. Изд-е 2-е / П.А. Ваганов, Им. Ман-Сунг. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. – 152 с.

167. Сравнительный анализ экологических рисков от эмиссии аммиака при производстве и эксплуатации бетонных изделий / С.М. Логвинков, Г.С. Попенко, Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2017. – Вип. 48(1269). – С. 58 – 62.

168. Шумейко В.Н. Модифицирование портландцемента химическими добавками / В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, С.Л. Лигезин // Тези доповідей XXII Міжнародної науково-практичної конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я НТУ “ХПІ”, 15 – 17 жовтня 2014 р. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2014. – Ч. 2. – С. 305.

169. Костюк Т.О. Спрямоване формування структури цементних композитів для гідроізоляції: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук: 05.23.05 “Будівельні матеріали та виробництво” / Т.О. Костюк. – Харків, 2015. – 35 с.

170. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: в 3-х т. / [Плугин А.Н., Плугин А.А., Трикоз Л.В. и др.]. – К.: Наукова думка, Т.1: Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов. – 2011. – 331 с.

171. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: в

3-х т. / [А.Н. Плугин, А.А. Плугин, О.А. Калинин и др.]; под ред. А.Н. Плугина. – К.: Наукова думка, Т.2: Теория твердения портландцемента. – 2012. – 224 с.

172. Шумейко В.Н. Прочностные характеристики цементного камня в присутствии фосфатсодержащих добавок / В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова // Тези доповідей XXIV Міжнародної науково-практичної конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” НТУ “ХПІ”, 18 – 20 травня 2016 р. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2016. – Ч. 2. – С. 239.

173. Шабанова Г.Н. Оптимизация цементсодержащей композиции с модифицирующими добавками / Г.Н. Шабанова, А.Н. Коргодская, В.Н. Шумейко // 6-а Міжнародна науково-технічна конференція “Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті”, Харків, 19 – 21 квітня 2017 р.: тези доповідей. – Х.: УкрДУЗТ, 2017. – С. 36 – 38.

174. Влияние фосфатных связей на свойства и микроструктуру торкрет-слоя промежуточных ковшей МНЛЗ / [Х. Резайе, Ф. Арианпур, Р. Нагизаде и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 7. – С. 35 – 39.

175. Определение термо-механических свойств неформованных огнеупоров для сталеразливочных ковшей / [С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова и др.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2007. – Вип. 31. – С. 118 – 123.

176. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження у будівництво: наукова монографія / [Р.Ф. Рунова, В.І. Гоц, І.І. Назаренко та ін.]. – К.: УВПК “ЕксОб”, 2008. – 360 с.

177. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.

178. Шматько Е.И. Химия цемента и вяжущих веществ / Е.И. Шматько, А.В. Крылова, В.В. Шаталова. – Воронеж: Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, 2005. – 164 с.

179. Рабинерсон А.К. Проблемы коллоидной химии: Стабилизирующие коллоидные слои. Устойчивость. Сверхмицеллярные

структуры / А.К. Рабинерсон. – Л.: ОНТИ Химтеорет, 1937. – 379 с.

180. Льюис У. Химия коллоидных и аморфных веществ (теория и приложения) / У. Льюис, Л. Скуайрс, Дж. Брутон; пер. с англ. Н.И. Никурашиной; под ред. С.А. Гликмана. – М.: Гос. изд-во иностранной литературы, 1948. – 535 с.

181. Инсли Г. Микроскопия керамики, цементов, стекол, шлаков и формовочных песков / Г. Инсли, В.Д. Фрешетт; пер. с англ. З.М. Ларионовой; под ред. В.В. Лапина. – М.: Гос. изд. лит. по строит., архитект. и строймат., 1960. – 298 с.

182. Винчелл А.Н. Оптические свойства искусственных минералов / А. Н. Винчелл, Г. Винчелл; пер. с англ. Н.Н. Курцевой, Н.И. Овсянниковой; под ред. В.В. Лапина. – М.: “Мир”, 1967. – 526 с.

183. Электрокинетические и микроструктурные особенности гидратации портландцемента в присутствии добавок в воде затворения / [В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков и др.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2016. – Вип. 35(1207). – С. 14 – 24.

184. О фазообразовании цемента при его твердении / З.А. Естемесов, Т.К. Султанбеков, Н.А. Васильченко, Г.З. Шаяхметов // Цемент. – № 3. – С. 32 – 35.

185. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / [Л.Г. Шпынова, В.И. Чих, М.А. Саницкий и др.]. – Львов: Высшая школа, 1981. – 160 с.

186. Shabanova G., Korohodska A., Shumejko V. Phase composition and strength of cement stone with a complex additive / “Reliability and Durability of Railway Transport Engineering Structures and Buildings” Transbud-2017: 6th International Scientific Conference, April 19 – 21, 2017, Kharkiv, Ukraine: Materials Science, Engineering and Chemistry: Matec Web of Conferences. – Les Ulis Cedex (France), 2017. – Vol. 116 (01014). – 6 p.

187. Влияние количества микрокремнезема на реологию цементного теста и характеристики низкоцементного жаростойкого бетона с шамотными заполнителями / С. Гоберис, В. Антонович, И. Пундене, Р. Стонис // Новые огнеупоры. – 2007. – № 3. – С. 30 – 31.

188. Голоперов Ю.Л. ООО “Метпромснаб” – весь спектр неформованных огнеупоров / Ю.Л. Голоперов, С.В. Долгих, А.С. Спицын // Новые огнеупоры. – № 3. – 2007. – С. 31 – 32.

189. Влияние количества SiC на физические, механические и коррозионные свойства бетона в системе $Al_2O_3 - SiC - C$ / Н. Эбрахим, А. Сабери, Х. Сарнулаки, Ф. Галестани-Фард // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 4. – С. 16 – 19.

190. Парр К. Новые виды плотных огнеупорных бетонов на алюминаткальциевой связке с улучшенными укладочными свойствами / К. Парр, П. Гудовских, К. Вохмаер // Новые огнеупоры. – № 3. – 2007. – С. 39 – 40.

191. Огнеупоры для ковшевой металлургии / В.Я. Сакулин, В.П. Мигаль, А.П. Маргишвили, С.И. Гершкович // Новые огнеупоры. – № 3. – 2007. – С. 43 – 44.

192. Пат. 74792 Україна, МПК⁷ С 04 В 22/06, С 04 В 24/24, С 04 В 28/02, С 04 В 35/66, С 04 В 103/32. Комплексна домішка для вогнетривких неформованих мас та бетонів / Логвінков С.М., Шумейко В.М., Шабанова Г.М. [та ін.]; заявник та патентовласник НТУ “ХПІ”. – № u201205200; заявл. 27.04.2012; опубл. 12.11.2012, Бюл. № 21.

193. Пат. 91550 Україна, МПК⁷ С 04 В 22/06 (2006.01), С 04 В 28/04 (2006.01). В'язуче / Шабанова Г.М., Шумейко В.М., Рищенко І.М., Савенков А.С.; заявник та патентовласник НТУ “ХПІ”. – № u 2014 00797; заявл. 28.01.2014; опубл. 10.07.2014, Бюл. № 13.

194. Кондращенко Е.В. Обоснование подбора и способа введения добавок в бетоны / Е.В. Кондращенко, Т.А. Костюк // Вісник НТУ “ХПІ”. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2008. – Вип. 33. – С. 143 – 150.

195. Плуґін А.А. Управління міцністю дрібнозернистого бетону одразу після формування на основі урахування електроповерхневих властивостей його складових / А.А. Плуґін, В.І. Бабушкін, Т.А. Костюк // Науковий вісник будівництва. – Х.: ХДТУБА, ХОТВ АБУ. – 1999. – Вип. 7. – С.63 – 67.

196. Бабушкин В.И. О влиянии коллоидно-химических и осмотических явлений на процессы гидратации вяжущих веществ и бетонов / В.И. Бабушкин, Е.В. Кондращенко // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Х.: НТУ “ХПІ”. – 2000. – Вип. 105. – С.104 – 112.

197. Костюк Т.А. О формировании структуры проникающей гидроизоляции / Т.А. Костюк, Е.В. Кондращенко // Науковий вісник будівництва. – Х.: ХДТУБА, АБУ. – 2007. – Вип. 43. – С.138 – 141.

198. Пат. 73395 Україна, МПК⁷ С 04 В 28/00, С 04 В 22/06, С 04 В 41/00. Композиція проникної дії для відновлювання зруйнованого бетону / Бабушкін В.І., Кондращенко О.В., Костюк Т.О. [та ін.]; власник Бабушкіна Г.І. – № 2003065846; заявл. 24.06.2003; опубл. 15.07.2005, Бюл. № 7.

199. Пат. 43448 Україна, МПК⁷ С 04 В 28/00, С 04 В 14/06. Гідроізоляційна композиція / Логвінков С.М., Тарасенко В.М., Духовний О.Р.; власник Логвінков С.М., Тарасенко В.М., Духовний О.Р. – № 98126820; заявл. 23.12.1998; опубл. 17.12.2001, Бюл. № 11.

200. Розенталь Н.К. Новые материалы для повышения водонепроницаемости бетона в конструкциях / Н.К. Розенталь, Г.В. Чехний // Бетон и железобетон. – 1995. – № 5. – С.29 – 31.

201. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: в 3-х т. / [А.Н. Плугин, А.А. Плугин, О.А. Калинин и др.]; под ред. А.Н. Плугина. – К.: Наукова думка. – Т.3: Теория прочности, разрушения и долговечности бетона, железобетона и конструкций из них. – 2012. – 287 с.

202. Ресурсосберегающая технология гидроизоляционной композиции для бетонных строительных конструкций и сооружений / [С.М. Логвинков, В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова и др.] // Техника и технология силикатов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2015. – Т. 22. – № 3. – С. 24 – 30.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1	
АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	6
1.1. Современные пластификаторы для растворов и бетонов	7
1.2. Анализ практики применения минеральных добавок для цементсодержащих композиций	11
1.3. Модифицирование цементов комплексными добавками и их применение в технологии строительных материалов	19
ГЛАВА 2	
ХАРАКТЕРИСТИКА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	28
2.1. Характеристика используемых материалов	28
2.2. Методы исследования	32
2.3. Способы получения разработанных добавок	35
ГЛАВА 3	
ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИИ С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ	41
3.1. Добавки для портландцементных композиций и сопоставление их функциональных возможностей	41
3.1.1. Влияние разработанных поликарбоксилатных добавок на гидратационную активность портландцемента	41
3.1.2. Исследование прочностных свойств портландцементной композиции с кремнеземсодержащими добавками	49
3.1.3. Анализ влияния добавок-электролитов на физико-механические свойства портландцементного камня	66

3.2. Проверка совместимости добавок в композициях с глиноземистыми цементами	74
3.2.1. Влияние добавки Sh-2 на характер твердения теста на основе высокоглиноземистого цемента	76
3.2.2. Исследование прочностных характеристик композиции высокоглиноземистого цемента с кремнеземсодержащими добавками	84

ГЛАВА 4

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКОЙ

99

4.1. Теоретическое обоснование возможности образования нитридов железа при получении портландцементного клинкера	99
4.2. Анализ влияния добавок-ускорителей твердения на эмиссию аммиака из цементного камня	108
4.3. Оптимизация вида и количества комплексной добавки для портландцементной композиции	115
4.4. Электрокинетические и микроструктурные особенности гидратации портландцемента в присутствии исследуемой комплексной добавки и ее составляющих	118
4.5. Исследование фазового состава и микроструктуры цементного камня с комплексной добавкой	134
4.6. Концепции и современные решения в управлении свойствами портландцементного камня, исследуемыми модифицирующими добавками	144

ГЛАВА 5

АПРОБАЦИЯ РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

149

5.1. Применение исследуемых добавок в композиции с глиноземистым цементом	149
5.1.1. Применение разработанной добавки Sh-2 для приготовления огнеупорных бетонов и неформованных масс	149

5.1.2. Комплексная добавка для огнеупорных неформованных масс и бетонов	150
5.2. Применение исследуемых добавок в композиции с портландцементом	157
5.2.1. Ресурсосберегающая технология гидро- изоляционной композиции для бетонных строительных конструкций и сооружений	157
5.2.2. Применение комплексной добавки и Sh-2 в портландцементных композициях для приготовления бетонов и неформованных масс	166
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	171
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	175