

водопоглощению по массе) соответствуют долговечности (атмосферостойкости) не менее 30-ти условным годам эксплуатации в климатических условия Республики Беларусь.

Уменьшение водопоглощения битумно-полимерных кровельных материалов при испытаниях на долговечность является следствием уплотнения структуры кровельного материала за счет химического взаимодействия молекул битума и каучука при ультрафиолетовом облучении во время испытаний на долговечность. Исследования на долговечность и критерии ее оценки, а также проведенные в НИИЛ БиСМ БНТУ испытания ряда кровельных материалов позволили оценить их долговечность при ускоренных испытаниях под воздействием искусственных климатических факторов, имитирующих гидрометеорологические условия Республики Беларусь и определить срок службы в условных годах эксплуатации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов К.Н. Современные кровельные материалы / Попов К.Н., Кадко М.Б. // Строительные материалы. – 1999. № 12.
2. Р. Костицин. Кровельные материалы из России. Строительный рынок. –2000. – № 3
3. Галузо О.Г. Эффективные битумные листовые кровельные материалы экон ом-класса/ О.Г. Галузо, Е.Г. Вершеня, А.В. Вершеня// Главный инженер в строительстве №3(39), 2016 – С.11–17.

УДК 666.97; 693.54

ОСНОВЫ ЭФФЕКТИВНОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО МИКРОКРЕМНЕЗЕМА В ЦЕМЕНТНОМ БЕТОНЕ

ГУРИНЕНКО Н. С., БАТЯНОВСКИЙ Э. И.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

Введение. Технология высокопрочного, особо плотного, повышенной долговечности бетона предполагает использование дополнительных компонентов и, в частности, микрокремнезема в активной (аморфной) форме в количестве (5–30)% от массы цемента [1, 2].

Традиционный микрокремнезем поставляется и используется в уплотненном состоянии (МК) с насыпной плотностью 150–200 кг/м³, в уплотненном состоянии (МКУ) с насыпной плотностью порядка 500–600 кг/м³ и в виде пасты – водной суспензии концентрацией (50–60) % [3–6]. Введение микрокремнезема в сухом состоянии требует дополнительного оборудования БСУ и с суспензиями тоже есть свои проблемы: осаждение и расслоение при длительном хранении, замерзание при отрицательных температурах и др. Те же проблемы сопутствуют использованию композиционного материала – «Модификатор бетона марки МБ-01» и его разновидностей, компонентом которых является микрокремнезем. Данный продукт представляет собой порошок насыпной плотностью 750–800 кг/м³, состоящий из гранул размером до 100 мкм [7]. Каждая гранула представляет собой агрегат из дисперсных частиц микрокремнезема, покрытых затвердевшей адсорбционной «пленкой» из суперпластификатора (С-3) и регулятора твердения. Вводится в бетон в количестве (8–15) % от массы цемента.

В последние годы развиваются исследования, направленные на использование в цементном бетоне нанокремнезема, который используют в виде коллоида с концентрацией SiO₂ от 20 % до (40–50) %, не допуская агломерации частиц, – так называемых кремнезолей.

Предварительная оценка авторами эффективности кремнезоля различной концентрации и ряда разновидностей ультрадисперсного микрокремнезема (УДМК) в цементном камне позволила выделить материал, эксперименты с которым положены в основу данной статьи. Кроме выявленной эффективности УДМК, выраженной в росте прочности цементного камня и бетона, достоинством является возможность его введения с водой затворения в виде устойчивой суспензии, т.к. оптимальная его дозировка (показано и в настоящей статье) составляет 1 % от МЦ. Это существенно упрощает технологию приготовления бетона с введением в его состав как индивидуально добавки УДМК, так и комплексных добавок, содержащих УДМК.

Характеристики материалов для исследований. В качестве вяжущего вещества в исследованиях использован портландцемент марки ПЦ 500 – по ГОСТ 10178, соответствующий классу СЕМ I 42,5 N по СТБ ЕН 197-1 (примерный минералогический состав:

$C_3S \sim 58,4\%$, $C_3A \sim 5,57\%$, $C_2S \sim 18,9\%$, $C_4AF \sim 13,3\%$; $K_{нт} = 0,25$, со сроками схватывания: начало – 2ч 10 мин, конец – 3 ч 50 мин.

Вода для затворения и последующего твердения бетона соответствующий требованиям СТБ 1114–98 и ГОСТ 23732–2011.

Сульфат натрия (Na_2SO_4 ; СН) кристаллизационный, по ГОСТ 21458-75.

Сульфат алюминия ($Al_2(SO_4)_3$; СА) по ГОСТ 12966–85.

«Стахемент 2000» – добавка I группы согласно СТБ 1112-98 (суперпластификатор с повышенным водоредуцирующим эффектом). В тексте обозначена «Ст».

Микрокремнезем – в соответствии с требованиями СТБ EN 197-1-2007 с содержанием аморфного диоксида кремния не менее 85 % по массе; потери при прокаливании не более 4,0 %; удельная поверхность (по методу БЭТ) $\sim 15,0 \text{ м}^2/\text{г}$ (при использовании приборов типа «ПСХ» $S_{уд}^{МК} \sim 3,0 \text{ м}^2/\text{г}$).

Ультрадисперсный микрокремнезем, соответствующий ТУ 2168-002-14344269-09 «Ковелос» (диоксид кремния осажденный) с характеристиками, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики ультрадисперсного микрокремнезема (УДМК)

Показатель	Фактически
Внешний вид и цвет	Белый рыхлый порошок
Запах	Не выражен
Массовая доля диоксида кремния (в сухом остатке), %	98
Массовая доля воды, %	6
Массовая доля растворимого Fe, %	0,1
Массовая доля сульфатов, %	1,8
Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	350
pH (5%-ная водная суспензия)	6,1
Насыпная плотность при 20°C, г/л	55

Пуццолановая активность исходных материалов определялась по методике, приведенной в источнике [13]. Результаты измерений приведены на рис. 1., из которого следует, что наибольшей пуццолановой активностью обладает УДМК, а наименьшей – каменная мука.

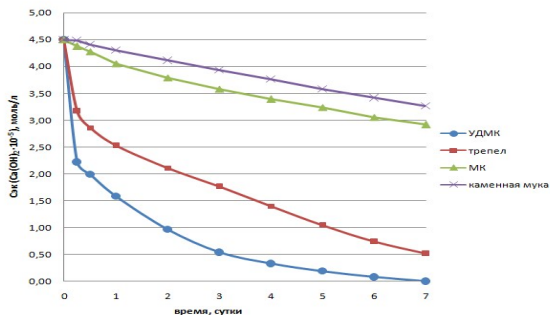


Рис. 1. Пуццолановая активность

Результаты экспериментальных исследований. Результатами ранее выполненных исследований [14, 15] был выявлен рост прочности тяжелого бетона с добавкой УДМК и с комплексной добавкой, дополнительно включающей ускоритель твердения (Na_2SO_4) и уплотняющую структуру цементного камня и бетона добавку – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. С учетом этого следовало установить причинно-следственную связь данного явления с действием вещества этих добавок на процесс гидратации цемента. Кроме того, связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ аморфным кремнеземом может снизить защитную способность бетона по отношению к стальной арматуре, что недопустимо для железобетонных конструкций. С целью ответов на эти вопросы были осуществлены соответствующие экспериментальные исследования.

Определения рН водной вытяжки цементного камня. Пробы цементного камня готовили в соответствии с СТБ 1168-99 п. 6.15.2. В мерные колбы вместимостью 50 мл засыпали 1г проб, заливали дистиллированной водой (20мл) и закрывали резиновыми пробками. Перед каждым измерением рН полученный раствор перемешивали. Измерения производили на портативном рН-метре HI83141.

Исследуемое вещество (УДМК) в целом не критически снижает рН-фактор и, соответственно, при использовании УДМК в железобетоне не потребуются дополнительной защиты арматуры.

Кинетика тепловыделения цементного теста. В исследованиях использовали методику, описанную в источниках [16, 17]. Готовили цементное тесто нормальной густоты, которое укладывали (400 г) в пластмассовые стаканчики (диаметром 70 мм и высотой 80 мм) и уплотняли постукиванием.

На поверхность теста устанавливали запрограммированные датчики температуры DS 1921, стаканчики закрывали крышками и помещали в гнезда термокассеты, выполненной из экструдированного пенопласта. Изменение температуры фиксировали в течении суток (рис. 2).

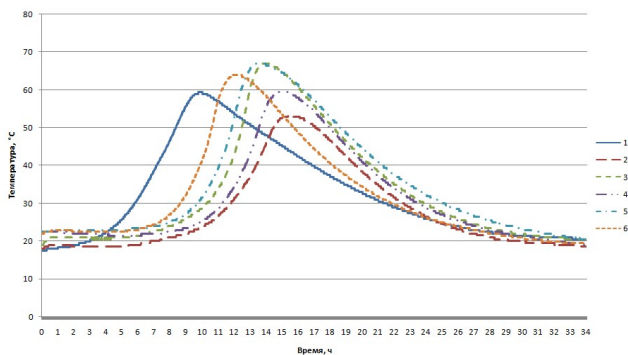


Рис. 2. Кинетика изменения температуры цементного теста, где 1-"Без добавок", 2-0,5%Ст, 3-0,5%Ст+ 10%МК, 4-0,5%Ст+1%УДМК, 5-0,5%Ст+1,5%УДМК, 6-0,5%Ст+1%УДМК+ 0,5%СН+ 0,25%СА

Из результатов эксперимента следует, что введение комплексных добавок, которые содержат пластификатор (особенно - только пластификатор, график № 2) сдерживает гидратационный процесс. Это отражается в «запаздывании» эффекта тепловыделения в сравнении с графиком № 1 (цемент без добавок). Однако с течением времени проявляется эффект ускорения гидратации цемента под влиянием микрокремнезема (МК) и УДМК (№ 3и № 5), а также при совокупном действии УДМК и добавок « $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ » (№ 6).

Степень гидратации вяжущего определили по количеству химически связанной воды из зависимости: $\alpha = w_{\text{xc}} / w_0 \cdot 100, \%$, где w_0 – количество воды, которое связывается при полной гидратации вяжущего и которое принято равным 22,7 % или приблизительно 23 % от массы вяжущего [18]. В табл. 2 приведены результаты испытаний проб образцов (в возрасте 28 суток) цементного камня «без добавок» и содержащего исследуемые добавки. Очевидно влияние последних, отражающееся ростом количества «ХСВ» и степени гидратации вяжущего.

Таблица 2

Результаты определения степени гидратации цемента

Номер и состав пробы	m_{105}	$m_{\text{прок}} (4 \text{ часа} - 700^{\circ}\text{C})$	w_{xc}	w_0	$\alpha, \%$
1. Без добавки	7,71	6,9	0,1174	0,227	51,71
2. 0,5%Ст	6,22	5,55	0,1207		53,18
3. 0,5%Ст +10%МК	6,22	5,43	0,1455		64,09
4. 0,5%Ст +1%УДМК	8,22	7,15	0,1490		65,62
5. 0,5%Ст +1,5%УДМК	8,72	7,53	0,1580		69,62
6. 0,5%Ст +1%УДМК+ 0,5%СН+0,25%СА	8,75	7,53	0,1620		71,37

Детермический анализ. Возможные фазово-структурные изменения затвердевшего цементного камня исследовали в сравнительном варианте: испытывали пробы на «чистом» цементе, сопоставляя с данными проб, содержащих добавки (по табл. 3).

Исследования термического воздействия на пробы материала осуществили с помощью прибора – термогравиметрического анализатора TGA/DSC1-1/1600 HF (METTLER TOLEDO) 6.

Под воздействием постоянно возрастающей температуры начинает проявляться сущность химического строения испытываемого вещества в виде развития химических реакций и физических превращений, происходящих под влиянием тепла в составляющих испытываемый материал химических соединениях, или, в случае многокомпонентных систем – между отдельными соединениями. Термические процессы, будь это химические реакции, изменение состояния или превращение фазы, сопровождаются всегда более или менее значительным изменением внутреннего теплосодержания системы. Превращение влечет за собой поглощение тепла (эндотермическое превращение) или выделение тепла (экзотермическое превращение). Такие теплоэффекты обнаруживаются и фиксируются методом дифференциального-термического анализа в виде графика «ДТА» на дериватограмме. В частности, для нашего случая – это эндокринные эффекты снижения температуры (и, одновременно, снижение массы проб – график «ТГ») из-за испарения воды

в диапазонах температур: « $\geq 110^{\circ}\text{C}$ » (удаляется «структурированная» адсорбционно связанная микропорами жидкость); « $\geq 380^{\circ}\text{C}$ » (температурная область разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$) и « $\geq 650^{\circ}\text{C}$ » – разложение кристаллогидратных новообразований, основных «носителей» прочности цементного камня.

Из анализа приведенных данных следует, что введение аморфного кремнезема SiO_2 существенно снижает количество разлагающегося под действием температуры $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и возрастает количество кристаллогидратных новообразований. Эти данные согласуются с результатами определения количества химически связанной воды цементом аналогичных проб и теоретическими воззрениями на роль аморфного кремнезема в процессах взаимодействия клинкерного цемента с водой.

Кинетика твердения и прочность цементного камня с добавками. В таблице 5 приведены данные, полученные на сериях из 6 образцов, размером $20*20*20$ мм, изготовленных из цементного теста нормальной густоты с уплотнением на встряхивающем столике (25 раз) при хранении их в нормально-влажностных условиях.

Таблица 3

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

Номер состава, вид добавки и количество в % от МЦ	В/Ц	<i>f_{ст.цк}</i> , МПа	<i>f_{ст.цк}</i> , МПа	<i>f_{ст.цк}</i> ,	
		1 сутки	3 сутки	МПа	%*
				28 суток	
1. Без добавки	0,255	34,2	59,3	71,7	100
2. 0,5%Ст	0,19	37,0	67,1	77,6	108
3. 0,5%Ст +10%МК	0,21	34,2	70,7	87,5	122
4. 0,5%Ст +1%УДМК	0,20	43,5	74,9	88,5	123
5. 0,5%Ст +1,5%УДМК	0,21	41,5	72,8	86,9	121
6. 0,5%Ст +1,0%УДМК+0,5%СН+0,25%СА	0,20	44,6	78,3	91,1	127

* в % – ах от прочности образцов "без добавок" в возрасте 28 суток

Из полученных данных очевидна роль снижения начального водосодержания (№ 1 и № 2) и эффективность введения в состав аморфного SiO_2 в виде как «МК», так и «УДМК». Здесь (и в других экспериментах) подтверждено, что оптимальное количество ультрадисперсного микрокремнезема соответствует 1 % от массы цемента.

Очевиден более высокий прирост прочности цементного камня с комплексной добавкой (состав № 6), базирующихся на многоплановом воздействии входящих в нее веществ на гидратационный процесс и формирование структуры цементного камня и цементного бетона.

Заключение. На основании приведенных и других, не отраженных в материале настоящей статьи данных, можно сделать следующие выводы.

Более высокая степень дисперсности УДМК по сравнению с традиционным микрокремнеземом обеспечивает практически равную (по приросту прочности) эффективность в цементном камне (и бетоне) при дозировке на порядок меньше (то есть, в 1,0 % от массы цемента вместо 10 % традиционного микрокремнезема) за счет возрастающей пуццолановой активности этого материала.

Снижение рН-фактора с введением УДМК в цементном бетоне на 0,1–0,2 единицы (с 12,70 до 12,50 за 20 и более суток твердения) не является критическим с позиции защиты стальной арматуры от внешней агрессии. Особенно с учетом того обстоятельства, что одновременно возрастает прочность, плотность и непроницаемость бетона.

Возрастающее в присутствии аморфного SiO_2 тепловыделение гидратирующегося цемента и степень гидратации вяжущего согласуется с выводом о росте плотности и непроницаемости цементного бетона с проверенными добавками и, в особенной мере, с многофункциональной, комплексной, содержащей УДМК в сочетании с ускоряющей (Na_2SO_4) твердение и уплотняющей структуру ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) цементного камня и бетона.

Данные дериватографического (и не приведенные в статье рентгенофазового) анализа подтверждают снижение количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ под влиянием аморфного SiO_2 в продуктах гидратации цемента при одновременном росте содержания кристаллогидратов силикатной группы. При этом для проб с многофункциональной добавкой (кроме отмеченного) характерно увеличение количества эттрингитоподобных соединений, что в совокупности обеспечивает более высокую эффективность данной добавки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батяновский, Э.И. Особенности технологии бетона прочностью 100-150 МПа с углеродными наноматериалами / Э.И. Батяновский, В.Д. Якимович, П.В. Рябчиков // Строительная наука и техника. – 2012. – № 2. – С. 59–67
2. Батяновский, Э.И. Особенности технологии высокопрочного бетона на отечественных материалах, включая нанокремнеземные добавки / Э.И. Батяновский, В.Д. Якимович, П.В. Рябчиков // Сборник научных трудов «Проблемы современного бетона и железобетона». Выпуск 3: в 2 т. – Минск, РУП «БелНИИС», 2011 Т. 2. – С. 53–68.
3. Holland T.C. Working with Silica Fume in Ready-Mixed Concrete - USA Experience. CANMET/ACI Third International Conference. Trondheim, Norway, 1989, Proceedings, V.2, p.p. 763-781.
4. Radjy F.F., Bogen T., Sellevold E.J., Loeland K.E. A Review of Experiences with Condensed Silica-Fume Concretes and Products. CANMET/ACI Second International Conference. Madrid, Spain, 1986, Proceedings, V.2, p.p.1135-1152.
5. Method of Producing Stabilized aqueous dispersions of Silica Fume. US Patent ¹ 4321243 C04B, 33/141.

УДК 666.97; 693.54

ТЕОРЕТИКО-ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОВЫШЕНИЯ МОРОЗОСТОЙКОСТИ ЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА

КОРСУН А. М., БАТЯНОВСКИЙ Э. И

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

Теоретические аспекты морозной деструкции бетона. Морозостойкость – один из основных показателей, по которому оценивают ожидаемую долговечность бетонных и железобетонных изделий и конструкций. В особой мере это относится к наружным ограждающим здания и сооружения конструкциям, эксплуатируемым в условиях попеременного замораживания – оттаивания, увлажнения – высушивания. Наиболее «жесткие» условия эксплуатации при этом