

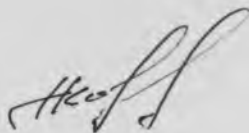
АКРАМОВ Авазжон Абдуллоевич

**Физико-химические основы повышения водонепро-
ницаемости и морозостойкости бетонов на модифици-
рованных цементах**

02.00.04 – физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**



Душанбе - 2007

Работа выполнена на кафедре "Химическая технология неорганических материалов" Таджикского Технического Университета им. академика М.С. Осими.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Шарифов Абдумунин

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
член-корр. АН РТ, профессор
Сафиев Хайдар Сафиевич

кандидат технических наук, доцент
Камолов Гоиб Камолович

Ведущая организация: Таджикский Государственный
Национальный Университет,
кафедра физической и коллоидной
химии

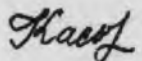
Защита диссертации состоится "28" марта 2007 года в "10⁰⁰" часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.

E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан "22" февраля 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

 **Касимова Г.Ф.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Цементный бетон находит широкое применение в конструктивных элементах при строительстве зданий и сооружений. Бетон строительных конструкций обеспечивает высокую их прочность, стойкость и долговечность. Бетонные изделия чаще всего разрушаются, если они водопроницаемы, что приводит к вымыванию из их структуры некоторых продуктов твердения цемента, в первую очередь гидратоксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Вымывание продуктов из состава бетона, называемое коррозией цементного камня в бетоне, наносит огромный ущерб строительным конструкциям. И значительно возрастает, если через структуру бетона проникает вода, содержащая соли или другие компоненты, отрицательно влияющие на продукты твердения цемента. Эти компоненты, вступая в реакцию с продуктами твердения цемента, образуют легкоразрушаемые и малопрочные соединения, которые, ослабляя структуру бетона, приводят к его разрушению.

Водопроницаемость бетона также отрицательно влияет на его морозостойкость, при низких температурах вода замерзает в порах бетона и разрушающее действие образующегося льда будет больше, чем действия самой воды.

Повышение водонепроницаемости и морозостойкости бетона является важнейшей задачей, решение которой позволит сохранить существующие и увеличить долговечность строящихся сооружений и, тем самым сэкономить огромные затраты при производстве бетонных конструкций.

Цель работы – разработка бетонов с повышенной водонепроницаемостью и морозостойкостью.

Наиболее технологичным способом повышения водонепроницаемости и морозостойкости бетона является модифицирование состава цемента добавками химического и минерального происхождения. Исходя из этого, задачами данной работы являются:

- выбор добавок из местных видов сырья, отходов других производств и растительных веществ, для модифицирования обычных цементов;
- изучение кинетики твердения бетонных составов на модифицированных цементах;
- исследование водонепроницаемости и морозостойкости бетонов на модифицированных цементах;
- определение оптимальных параметров модифицирования бетона добавками и выяснение механизмов влияния добавок на процес-

Работа выполнена на кафедре "Химическая технология неорганических материалов" Таджикского Технического Университета им. академика М.С. Осими.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Шарифов Абдумунин

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
член-корр. АН РТ, профессор
Сафиев Хайдар Сафиевич

кандидат технических наук, доцент
Камолов Гоиб Камолович

Ведущая организация: Таджикский Государственный
Национальный Университет,
кафедра физической и коллоидной
химии

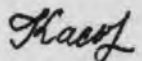
Защита диссертации состоится "28" марта 2007 года в "10⁰⁰" часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.

E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан "22" февраля 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

 **Касымова Г.Ф.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Цементный бетон находит широкое применение в конструктивных элементах при строительстве зданий и сооружений. Бетон строительных конструкций обеспечивает высокую их прочность, стойкость и долговечность. Бетонные изделия чаще всего разрушаются, если они водопроницаемы, что приводит к вымыванию из их структуры некоторых продуктов твердения цемента, в первую очередь гидратоксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Вымывание продуктов из состава бетона, называемое коррозией цементного камня в бетоне, наносит огромный ущерб строительным конструкциям. И значительно возрастает, если через структуру бетона проникает вода, содержащая соли или другие компоненты, отрицательно влияющие на продукты твердения цемента. Эти компоненты, вступая в реакцию с продуктами твердения цемента, образуют легкоразрушаемые и малопрочные соединения, которые, ослабляя структуру бетона, приводят к его разрушению.

Водопроницаемость бетона также отрицательно влияет на его морозостойкость, при низких температурах вода замерзает в порах бетона и разрушающее действие образующегося льда будет больше, чем действия самой воды.

Повышение водонепроницаемости и морозостойкости бетона является важнейшей задачей, решение которой позволит сохранить существующие и увеличить долговечность строящихся сооружений и, тем самым сэкономить огромные затраты при производстве бетонных конструкций.

Цель работы – разработка бетонов с повышенной водонепроницаемостью и морозостойкостью.

Наиболее технологичным способом повышения водонепроницаемости и морозостойкости бетона является модифицирование состава цемента добавками химического и минерального происхождения. Исходя из этого, задачами данной работы являются:

- выбор добавок из местных видов сырья, отходов других производств и растительных веществ, для модифицирования обычных цементов;
- изучение кинетики твердения бетонных составов на модифицированных цементах;
- исследование водонепроницаемости и морозостойкости бетонов на модифицированных цементах;
- определение оптимальных параметров модифицирования бетона добавками и выяснение механизмов влияния добавок на процес-

сы гидратации цемента и структурообразования цементного камня в бетоне.

Научная новизна:

- осуществлена модификация обычных цементов минерально-химическими добавками из волластонита, известняка, керамзита, декстрина, модифицированного лигносульфоната технического, щелочного экстракта стеблей хлопчатника и смешанных составов из них;

- установлен механизм влияния добавок на процессы гидратации цемента, структурообразования и твердения цементного камня согласно которому химические добавки, адсорбируясь на поверхности гидратных соединений минералов цемента, ускоряют скорость гидратации минералов цемента и способствуют диспергированию гидратных частиц для образования микрокристаллической малопористой структуры цементного камня. Минеральные добавки, изменяя минералогический и гранулометрический составы цемента, снижают соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в гидратирующем цементе и таким образом уменьшают количество легкорастворимых в воде продуктов гидратации цемента, в первую очередь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, способствуют уплотнению структуры цементного камня и образованию низкоосновных гидросиликатов кальция типа $\text{CSH}(\text{B})$.

Все эти факторы способствуют повышению прочности, водонепроницаемости и морозостойкости бетона при модифицировании цементов минеральными и химическими добавками.

Практическая ценность работы. Разработанная технология модифицирования цемента может быть использована в производстве бетонов, применяемых для гидротехнических, дорожных и кровельных сооружений.

Модифицирование цемента добавками позволяет значительно повысить качество бетона, улучшает технологические параметры бетонных конструкций и способствует уменьшению расхода цемента на 10-25%.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались и докладывались на Республиканской конференции "Природные ресурсы Таджикистана и их рациональное использование" (Душанбе, 1998 г.); Научно-практической конференции, посвященной 80-летию Сулаймонова А.С. (Душанбе, 1998 г.); Международной научно-практической конференции "16-ая сессия Шурои Оли Республики Таджикистан (12 созыва) и ее историческая значимость в развитии науки и образования" (Душанбе, 2002 г.); Научно-технической конференции "Пути развития промышленности строительных материалов республики"

(Душанбе, 2003 г.), Республиканской конференции "Роль г. Душанбе в развитии науки и культуры Таджикистана" (Душанбе, 2004 г.).

Публикации: по теме диссертации опубликованы 2 статьи и 6 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, включающего 85 наименований, изложена на 92 страницах текста компьютерного набора, включая 15 таблиц и 19 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Кинетика твердения цемента и бетона с эффективными добавками

Для получения модифицированного вяжущего, минеральную добавку смешивали с цементом в определенном соотношении и вяжущее вводили в состав бетонной смеси. Для модифицирования цемента использовали минеральные добавки: волластонит, отходы обогащения флюорита, известняк, пыль печей обжига клинкера, молотый керамзит; и химические добавки: декстрин, модифицированный лигносульфонат технический (МЛСТ), щелочной экстракт стеблей хлопчатника (ЩЭСХ), и их комплексные составы.

На рис. 1 показано действие добавок в виде диаграммы по результатам, полученным из усредненных расходов добавок в составе цемента. Как видно, все добавки (минеральные и химические) повышают прочность бетона, но их действие не одинаковое. Из химических добавок декстрин эффективен, чем МЛСТ. Из минеральных – эффективным является волластонит. Но более эффективным является совместное использование минеральных и химических добавок.

Исследование методом ртутной порометрии структуры цементного камня, приготовленного из теста стандартной консистенции и твердевшего 28 суток в нормальных условиях, показывает, что введение химических добавок изменяет характер распределения пор по размерам. Структура цементного камня с добавками является мелкопористой. Происходит существенное уменьшение объема пор размерами выше 100 нм при одновременном снижении среднего размера в 3-4 раза.

Кинетика водопоглощения бетона показала, что общий объем открытых пор цементного камня с МЛСТ снижается в 1,6-1,9 раз, а объем открытых пор камня с декстрином – в 2,3-2,5 раза. Эти изменения характеристики пористой структуры цементного камня благоприятно влияют на водонепроницаемость и морозостойкость бетона.

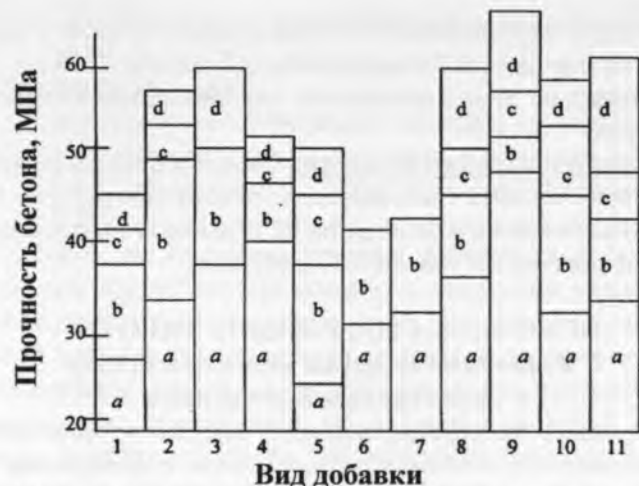


Рис. 1. Зависимость влияния добавки на прочность бетона при его твердении в : а – 7; б – 28; с – 180 и d – 360 сут. в нормальных условиях для образцов, содержащих: 1 – без добавки; 2 – МЛСТ; 3 – декстрин; 4 – волластонит; 5 – отходы обогащения флюорита; 6 – известняк; 7 – пыль печей обжига клинкера; 8 – волластонит + МЛСТ; 9 – волластонит + декстрин; 10 – отходы обогащения флюорита + МЛСТ; 11 – отходы обогащения флюорита + декстрин.

Химическая добавка первоначально значительно ускоряет реакции гидратации и гидролиза минералов C_3A и C_4AF и взаимодействие C_3A с гипсом и водой с образованием этtringита ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$). Ускорение реакции гидратации минералов C_3A и C_4AF в дальнейшем способствует увеличению степени гидратации силикатных минералов C_3S и C_2S и повышению скорости их твердения с образованием высокопрочных продуктов, что подтверждается также результатами ИК-спектроскопического анализа образцов.

Сравнение рентгенограмм цементного камня с декстрином и без него показывает, что структура цементного камня без добавки через 28 суток нормального твердения полностью не сформировалась, так как в его составе еще присутствуют минералы негидратированного цемента, например C_3S , и значительное содержание гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

В то же время, на рентгенограмме цементного камня с декстрином через 28 суток отсутствуют негидратированные минералы цемента и этtringит. По фазовому составу цементный камень, содержащий

декстрин в 28 суточном возрасте, практически соответствует цементному камню без добавки в 360 суточном возрасте, что свидетельствует об ускоряющем действии добавки на процессы гидратации и твердения цементных минералов.

Рентгенограмма цементного камня с минеральной добавкой из волластонита показывает, что интенсивность твердения цементного камня усиливается к 7 суткам. На рентгенограмме наблюдаются линии, относящиеся к гидратированным минералам цементного камня. Из гидросиликатов кальция наблюдаются линии, относящиеся к низкоосновным гидросиликатам типа $CSH(B)$, которые отличаются более высокими показателями прочности, чем высокоосновные гидросиликаты типа $CSH(A)$. Характерной особенностью волластонитсодержащего камня является отсутствие на рентгенограммах фазы этtringита $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$. Возможно, это объясняется существенным уменьшением содержания минералов C_3A и C_4AF в составе вяжущего при замене части цемента на минеральную добавку из волластонита.

2. Классификация твердофазных отходов производства алюминия для их возможного использования в качестве минеральных добавок к цементам и бетонам

При производстве алюминия на ТадАЗе образуется большое количество твердофазных отходов, таких как: угольные (подовые и боковые блоки) выделения после демонтажа электролизёра с примесями огнеупорных материалов, огнеупорная и теплоизоляционная футеровка электролизёров, анодные огарки, угольная пена, блюмс (катодный стержень), криолитно-глинозёмная корка и другие.

Эти отходы по-разному влияют на реологические свойства цемента и бетона. Отходы шамотной футеровки электролизера снижают нормальную плотность цементного теста, в то же время увеличивают время его схватывания, а углеродсодержащие отходы увеличивают нормальную плотность цемента, но резко снижают время его схватывания. Так, при использовании первого отхода в количестве 20% в составе цемента его нормальная плотность уменьшается от 23,25% до 22,5%, а второго отхода - увеличивается до 26%. В то же время сроки схватывания цемента с первым отходом составляют от 3 ч 30 мин до 6 ч 50 мин (для обычного цемента 3 ч 10 мин - 5 ч 40 мин), со вторым отходом - всего от 17 до 24 минут. Разумеется, изменяются и другие свойства цемента, например, прочность, стойкость при влиянии агрессивных веществ на бетон и т.д.

Однако предварительные исследования показывают, что без более тонкого разделения этих отходов на сравнительно чистые компоненты, выяснить их эффективность в качестве минеральных добавок для повышения прочности и непроницаемости бетонов невозможно. Поэтому следует разработать наиболее эффективные технологии разделения и очистки компонентов данных отходов с тем, чтобы получить сравнительно однородные составы шамота или углеродсодержащего компонента, которые могут быть добавками к бетонам. Разработка таких технологий является задачей отдельных исследований, не связанных с темой данной работы, поэтому нами не рассматривается.

3. Водонепроницаемость бетонов с добавками из местного сырья.

Водонепроницаемость бетона изучена на образцах-цилиндрах размером 15x15 см, твердевших 28 суток в нормальных условиях. Сравнение водонепроницаемости бетона оценено по давлению воды, когда на поверхности образца появляется "мокрое пятно".

На рис. 2 показано сравнение зависимости водонепроницаемости бетона от содержания химических добавок МЛСТ и декстрина в цементе. Как видно, величина водонепроницаемости бетона с добавками выше, чем водонепроницаемость бетона без добавки.

Для волластонитсодержащих составов (рис. 3) также водонепроницаемость бетона с добавкой выше водонепроницаемости бетона без нее: при содержании волластонита 20% водонепроницаемость бетона достигает $W 0,7$ против $W 0,5$ для бетона на цементе без добавки, то есть возрастание водонепроницаемости составляет 40%.

При твердении цементно-волластонитовых вяжущих меньше образуются контракционные поры и поры цементного геля, чем при твердении соответствующего количества цемента. Это вызвано меньшим содержанием клинкера в составе вяжущего.

Уменьшение объема контракционных пор и пор цементного геля будет пропорционально увеличению содержания волластонита в составе вяжущего. Влияние других минеральных добавок на повышение водонепроницаемости бетона изучено при испытаниях микробетонной черепицы.

На водонепроницаемость черепицы влияет ее водопоглощение, которое определяется после погружения черепицы на 24 часа в воду (табл.1).



Рис. 2. Водонепроницаемость бетона состава 1:1,57:2,57:0,4 с и без МЛСТ (а) и бетона состава 1:1,3:2,33:0,38 с и без декстрина (б) в составе сульфатостойкого (1) и обычного (2) портландцементов



Рис. 3. Зависимость водонепроницаемости бетона от содержания минеральной добавки волластонита в составе обычного портландцемента

Водопоглощение бетона с добавками на 15-30% ниже, чем для бетона без добавок. Величина водопоглощения также характеризует открытую пористость в структуре бетона. Следовательно, данные табл. 1 подтверждают эффективность применения добавок для снижения пористости структуры цементного камня в бетоне и повышения ее непроницаемости.

В табл. 1 приведены характеристики черепицы по водонепроницаемости.

Водопоглощение черепицы без и с минеральными добавками

Минеральная добавка	Водопоглощение (%) для состава вяжущего (цемент:минеральная добавка), масс. %			
	100:0	90:10	85:15	80:20
---	7,3	---	---	---
Известняк	---	6,2	5,2	5,6
Молотый керамзит	---	6,1	5,35	5,9
Речной песок	---	6,2	5,4	5,7
Флотационные отходы обогащения флюоритовых руд	---	5,9	5,1	5,5

Все образцы без и с добавками не пропускали воду через себя и являются водонепроницаемыми, то есть за 24 часа на обратной стороне образцов не обнаружено появление капель воды (метод “мокрое пятно”). Однако снижение водопоглощения бетона с добавками показывает, что степень водонепроницаемости цементного камня с предложенными добавками намного выше. Подтверждением этому является также значение коэффициента водостойкости бетона, характеризующего отношение прочности образца в водонасыщенном состоянии к прочности эквивалентного образца в воздушно-сухом состоянии. Значение такого коэффициента для образца без добавки составляет 0,91, в то же время для образцов с добавками значение коэффициента увеличивается от 0,95 до 1,05 в зависимости от вида и расхода минеральной добавки в составе цемента.

4. Морозостойкость бетонов с одинарными добавками.

Морозостойкость бетона изучена как по стандартной методике на образцах-кубах размером 10x10x10 см при температуре $-18 \pm 20^\circ\text{C}$, и на целых материалах. Во втором случае испытание морозостойкости проведено на образцах микробетонной черепицы как по стандартной методике в морозильной камере, так и при отрицательных температурах в естественных условиях. На рис. 4 показано сравнение значений коэффициента морозостойкости бетона состава 1:1,51:2,57:0,4 (цемент:песок:щебень:вода) от содержания химической добавки МЛСТ. При всех содержаниях МЛСТ морозостойкость бетона с добавкой выше морозостойкости бетона без добавки. Следует отметить, что аналогичный характер изменения коэффициента морозостойкости

был получен и при испытании образцов бетона составов 1:1,93:3,2:0,5 и 1:2,03:3,47:0,5.

При 300 циклах замораживания воды и оттаивания льда, потери прочности бетона без добавки составляли 19,9%, а с добавкой МЛСТ в количестве 0,1 и 0,3% от массы цемента соответственно 8,8 и 9,7%, то есть в 2-2,3 раза меньше.

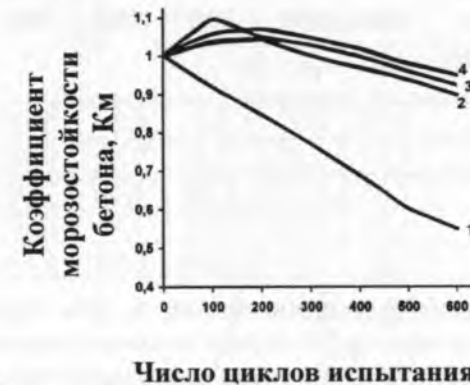


Рис. 4. Зависимость коэффициента морозостойкости бетона (Км) состава 1:1,51:2,57:0,4 от содержания МЛСТ при расходах добавки: 1 - 0%; 2 - 0,2%; 3 - 0,075%; 4 - 0,3%.

Морозостойкость бетона с добавкой декстрина исследовали на образце состава 1:1,3:2,33:0,38 на обычном портландцементе. Результаты приведены в табл. 2 и на рис.5.

Образцы без добавки сохраняют высокую морозостойкость при испытаниях до 400 циклов, где коэффициент стойкости больше 0,84, потеря их массы не превышает 4,2%. При дальнейшем испытании их морозостойкость резко снижается, коэффициент стойкости снижается до 0,65 при 600 циклах испытаний, а потери массы образцов возрастают до 7,8%.

Введение декстрина в состав цемента существенно повышает морозостойкость бетона, прирост коэффициента стойкости образцов при разных содержаниях декстрина изменяется от 5-17,3% при 100 и до 56-72,7% при 600 циклах испытаний.

Через 600 циклов испытаний образцы декстриносодержащего бетона сохранили не только высокий коэффициент стойкости, но и целостность структуры, потери их массы не превышают 4%, когда потери массы образцов без добавки изменяются от 6,5 до 8%.

**Морозостойкость бетона состава 1:1,3:2,33:0,38
в зависимости от содержания декстрина в цементе**

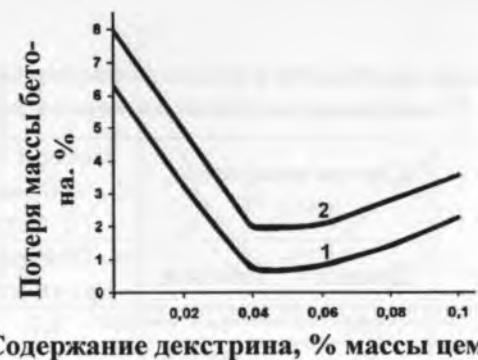
Содержание декстрина, % массы цемента	Прочность бетона перед испытанием морозостойкости, МПа	Коэффициент морозостойкости бетона после циклов испытания					
		100	200	300	400	500	600
---	41,2	0,98	0,97	0,9	0,84	0,76	0,65
0,03	46,0	1,13	1,12	1,1	1,05	0,98	0,93
0,045	47,0	1,15	1,13	1,08	1,06	1,03	0,95
0,075	44,9	1,09	1,06	1,03	1,01	0,97	0,91
0,1	42,5	1,03	1,01	0,98	0,96	0,91	0,86

Результаты испытания приведены на рис. 6. Для образцов без добавки после 600 циклов испытаний потеря их массы превышает 5% и начинается их разрушение, в то же время для волластонитсодержащих образцов при содержании добавки 10% потеря массы не превышает 2,3%.

Разрушение волластонитсодержащих образцов начинается после 700 циклов испытаний. Наблюдается пропорциональная зависимость морозостойкости бетона от содержания волластонитовой добавки в составе вяжущего, с увеличением количества последнего потери массы и прочности образцов снижаются.

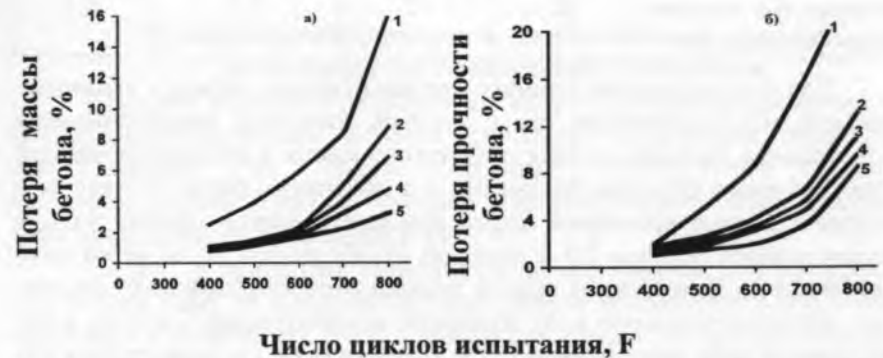
Только после 800 циклов испытаний для образцов с содержанием добавки 10-30% в составе вяжущего потеря их массы превышает 5%, хотя при этом потеря прочности цементно-волластонитовых составов не превышает 11,4%.

Через 800 циклов испытаний коэффициент морозостойкости цементно-волластонитового бетона 0,89-0,91, когда для цементного бетона без добавки его значение 0,78. Модифицирующее действие минеральных добавок из известняка, речного песка, молотого керамзита и флотационного отхода обогащения флюоритовых руд на свойства цемента для повышения морозостойкости бетона изучено при испытаниях образцов микробетонной черепицы по стандартной методике путем охлаждения до -18°C и оттаивания в воде в количестве 25 циклов.



Содержание декстрина, % массы цемента

Рис. 5. Потеря массы бетона состава 1:1,3:2,33:0,38 от содержания декстрина после циклов испытания на морозостойкость: 1 – 500; 2 – 600



Число циклов испытания, F

Рис. 6. Зависимость потери массы (а) и прочности (б) образцов бетона состава 1:1,51:2,57:0,4 от числа циклов испытаний для вяжущего (цемент:волластонит), масс. %: 1-100:0; 2-90:10; 3-80:20; 4-70:30; 5- 60:40.

Число испытаний ограничено 25 циклами, так как целью такого испытания является получение сравнительных показателей свойств бетона без и с добавками. В табл. 3 приведены данные по потерям прочности и массы образцов после 25 циклов испытаний. Все добавки увеличивают морозостойкость бетона: снижение потери прочности для образцов с добавками составило от 34,5 до 46%, а потеря массы – от 25,9 до 37,9%. Вышеизложенные данные свидетельствуют, что причиной возрастания водонепроницаемости и морозостойкости бетонов является модифицирующее действие добавок на уплотнение структуры цементного камня.

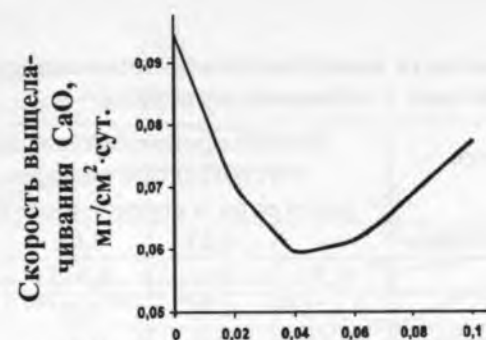
Потеря прочности и массы образцов бетона
после 25 циклов испытаний на морозостойкость

Минеральная добавка	Состав вяжущего, масс. %		Потери прочности и массы образцов бетона, %	
	Цемент	Добавка	Потери прочности	Потери массы
---	100	---	8,7	5,8
Известняк	85	15	5,7	4,3
Молотый керамзит	85	15	4,7	3,6
Речной песок	85	15	5,1	4,2
Флотационные отходы обогащения флюоритовых руд	85	15	5,2	4,1

Для подтверждения данного предположения, наряду с вышеуказанными исследованиями была изучена кинетика выщелачивания гидратоксида кальция состава цементного камня в дистиллированной воде. Для этого образцы бетона без и с добавками были помещены в сосуды с дистиллированной водой при соотношении объема воды к объему одного образца 2,5 с заменой отработанной воды через каждые 20 суток. При каждой замене порции отработанной воды на свежую дистиллированную воду измеряли концентрацию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в отработанной воде титрованием 0,1 н раствором HCl в присутствии индикатора. Образцы бетона находились в воде 360 суток, при этом 18 раз заменяли воду в сосудах. По концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в отработанной воде вычисляли количество CaO в мг растворенного в воде с 1 см^2 поверхности образца в течение 1 суток.

На рис. 7 показана зависимость средней скорости выщелачивания извести из структуры цементного камня в течение 360 суток влияния воды на бетонные образцы от содержания декстрина в составе цемента.

Наименьшее выщелачивание CaO происходит при содержании декстрина 0,025-0,075%, где количество растворенного оксида кальция в воде составляет 20,8-23,9 мг/см^2 . Затем, при возрастании содержания декстрина в цементе количество растворенного CaO возрастает, но значительно меньше, чем при растворении CaO в воде из состава цементного камня без добавки.



Содержание декстрина, % массы цемента

Рис. 7. Зависимость скорости выщелачивания CaO от содержания декстрина в составе цемента

5. Водонепроницаемость и морозостойкость бетонов на вяжущих со смешанными добавками

Влияние декстрина на морозостойкость и водонепроницаемость воластонитсодержащих бетонов изучалось испытанием образцов, изготовленных из смеси состава 1:1,57:2,57:0,4 (вяжущее:песок:щебень:вода) на обычном портландцементе М400. Результаты исследования приведены в табл. 4.

На рис. 8 приведена зависимость коэффициента морозостойкости бетона (K_m) от содержания декстрина и воластонита в составе вяжущего и количества циклов испытания. После 500 циклов испытания морозостойкость образцов, особенно с добавкой декстрина, высокая и значение K_m изменяется от 0,98 до 1,1. При этом потеря массы и прочности бетона практически не происходят.

Разрушение образцов фактически начинается после 800 циклов испытания и усиливается после 900 и 1000 циклов, при этом потеря массы образцов составляет 8,6-10,5% и потеря прочности 17,3-19,5% для бетонов без декстрина против соответственно 6,3% и 15,1% для декстринсодержащих бетонов.

Морозостойкость бетона в пределах изменения содержания добавок практически характеризуется постоянными параметрами, хотя после 500 циклов испытания коэффициент стойкости образцов с 15-20% воластонитовой добавкой на 6-7% превышает значение K_m для состава с 30% воластонитовой добавкой.

Химическая добавка МЛСТ также эффективно влияет на возрастание водонепроницаемости и морозостойкости бетона на вяжущих с минеральными добавками.

Водонепроницаемость цементно-волластонитсодержащего бетона с добавкой декстрина

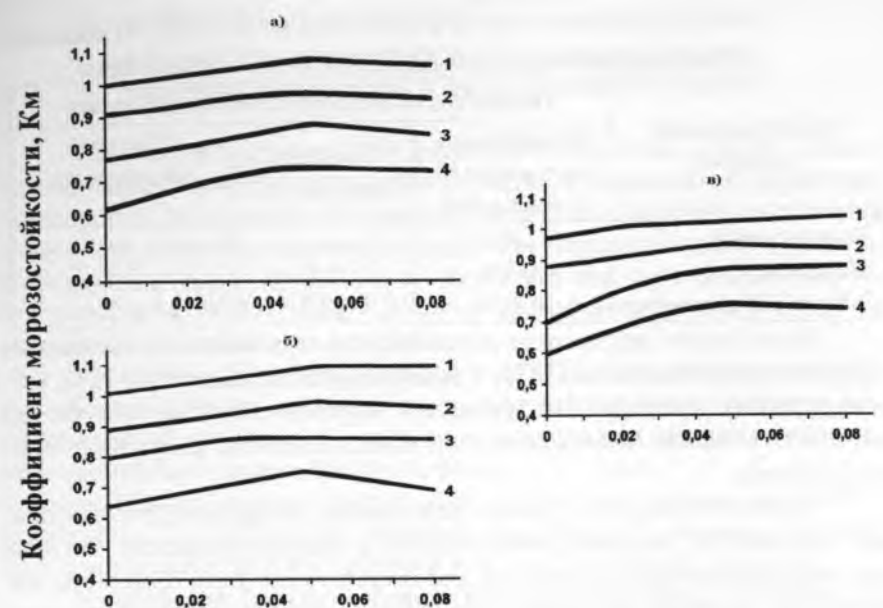
Состав вяжущего, масс. %		Водонепроницаемость бетона (W, МПа) при содержании декстрина в составе вяжущего, %			
Цемент	Волластонит	---	0,03	0,05	0,075
100	---	0,5	0,6	0,675	0,625
85	15	0,675	0,75	0,8	0,8
70	30	0,66	0,8	0,85	0,85

В табл. 5 приведены результаты испытания водонепроницаемости бетона состава 1:1,51:2,57:0,4, а на рис.7- значения K_m и других показателей морозостойкости бетона с использованием 0,3% МЛСТ и других добавок в составе бетона.

Прирост водонепроницаемости бетона с минерально-химическими добавками по сравнению с показателями бетона без добавок составил 0,4-0,47 МПа, в то же время химическая добавка МЛСТ увеличила водонепроницаемость бетона на 0,31-0,38 МПа, а минеральные добавки – на 0,1-0,175 МПа. Увеличение водонепроницаемости бетона способствовало также повышению его морозостойкости.

Образцы с добавками сохранили высокую стойкость, потери их массы и прочности ничтожные и ими можно пренебречь. Наибольшую эффективность имеет смешанная добавка из волластонита и МЛСТ, для которой не происходит практическое изменение массы и прочности образцов. Другие добавки также имели высокую эффективность при незначительных потерях их массы и прочности.

Выше были приведены данные по возрастанию водонепроницаемости бетонов при воздействии декстрина и МЛСТ на реологические свойства цемента: МЛСТ повышает водонепроницаемость бетона от 0,3 МПа (для бетона без добавки) до 0,7-0,9 МПа, а декстрина – от 0,42 МПа до 0,97 МПа, то есть более чем в два раза. Морозостойкость бетонов с МЛСТ и с декстрином также выше, чем морозостойкость бетонов без них. Поскольку добавка ЩЭСХ в комплексе с декстрином и с МЛСТ оказывает регулирующее влияние на свойства цемента в бетоне, представляет научный интерес изучение влияния смешанных добавок из ЩЭСХ и декстрина и из ЩЭСХ и МЛСТ на водонепроницаемость и морозостойкость бетона.



Содержание декстрина, % от массы вяжущего

Рис. 8. Зависимость коэффициента морозостойкости бетона состава 1:1,51:2,57:0,4 от содержания декстрина в составе волластонитсодержащего вяжущего (цемент: волластонит), масс. %: а) 85:15; б) 80:20; в) 70:30 после циклов испытания: 1 – 500; 2 – 800; 3 – 900; 4 – 1000.

Таблица 5

Водонепроницаемость бетона с минерально-химическими добавками

Минеральная добавка	Содержание добавки, %	Водонепроницаемость бетона (W, МПа) при содержании МЛСТ в составе вяжущего, %		
		-	0,15	0,3
---	---	0,5	0,88	0,81
Волластонит	15	0,675	0,97	0,925
Известняк	15	0,60	0,92	0,90
Молотый керамзит	15	0,615	0,94	0,92

В табл. 7 приведены характеристики бетонов, изготовленных из равноподвижных смесей состава 1:1,7:3,45:0,45 по водонепроницаемости и морозостойкости со смешанными добавками.

Таблица 6

Показатели морозостойкости бетона с добавками

Минеральная добавка	Показатели морозостойкости бетона		
	Коэффициент морозостойкости	Потеря массы, %	Потеря прочности, %
Волластонит	1,02	---	---
Известняк	0,98	0,7	2,0
Молотый керамзит	0,975	0,87	2,2

Возрастание водонепроницаемости по сравнению с вариантом отдельного использования МЛСТ и декстрина составляет до 15%. Образцы имели высокий коэффициент морозостойкости: потери их прочности и массы после испытания ничтожные и не влияют на стойкость бетона.

Чтобы подтвердить ранее полученные результаты по повышению прочности, водонепроницаемости и морозостойкости бетонов при модифицировании цементов добавками проводили сравнение химических составов некоторых образцов цементного камня, твердевшего 360 суток в нормальных условиях, при влиянии дистиллированной воды на них.

Таблица 7

Водонепроницаемость и морозостойкость бетонов со смешанными добавками

Состав смешанной добавки	Расход добавки, % от массы цемента	Водонепроницаемость бетона, W (МПа)	Характеристики морозостойкости после 300 циклов испытания	
			Потеря прочности, %	Потеря массы, %
МЛСТ + ЩЭСХ	0,2	1,03	1,7	0,8
Декстрин + ЩЭСХ	0,3	0,95	2,1	0,93
Декстрин + ЩЭСХ	0,1	1,07	1,05	0,42
	0,25	1,12	1,3	0,51

Сравнение содержания компонентов показывает, что состав цементного камня при влиянии дистиллированной воды на него в течение 360 суток, при замене отработанной воды на свежую воду через каждые 20 суток, практически не отличается от состава цементного камня нормального твердения, что подтверждает об уплотняющей роли добавок на структуру бетона и возрастания его непроницаемости.

6. Предполагаемый механизм влияния добавок на свойства цементного камня для повышения водонепроницаемости и морозостойкости бетона

Химические добавки, регулируя реологические свойства цементосодержащих смесей, значительно улучшают технические характеристики цементного камня в бетоне. Функциональная общность влияния добавок на свойства цемента вытекает из морфологического родства применяемых видов сырья для их производства: источником получения декстрина, МЛСТ и ЩЭСХ является растительное сырье, точнее некоторые компоненты его состава.

Сравнение структурных формул МЛСТ и декстрина показывает, что оба соединения являются высокомолекулярными полимерами с разветвленной структурой, содержат кислородсодержащие циклические элементы с кислородным мостиком $-O-$ (связь $-C-O-C-$) и функциональные гидроксильные $-OH$, гидроксиметильные $-CH_2OH$ и спиртовые $-C-OH$ группы. Наличие этих общих признаков и определяет одинаковый характер действия добавок на свойства цементов.

Химические добавки играют роль катализатора в системе цемент-вода и ускоряют скорость взаимодействия минералов цемента с водой. Катализирующее влияние добавок на процессы гидратации и твердения цемента проявляется благодаря их адсорбции и образованию моно- и полимолекулярных слоев на поверхности гидратированных частиц.

Адсорбция добавок на поверхности гидратированных частиц цемента происходит в основном функциональными группами, которые располагаются вдоль поверхности твердой фазы, она влияет на морфологию образования гидратных фаз: они становятся короче и тоньше, изменяется из анизометрия. Образуется блочно-ритмичная структура гидратных фаз, однако в результате экранизации их поверхности добавками тормозится рост кристаллов, и, следовательно, структура цементного камня становится более дисперсной и мелкокристаллической со сравнительно низкими объемами и размерами пор. Образование такой высокодисперсной и мелкокристаллической структуры обеспечивает высокую плотность и непроницаемость цементного камня, следствием которого является повышение прочности, водонепроницаемости и морозостойкости бетонов под влиянием добавок.

Механизм влияния минеральных добавок на свойства цемента можно объяснить, прежде всего, изменением минералогического и гранулометрического составов образующегося вяжущего: при добавлении минеральной добавки, например волластонита, к цементу изменяются содержание минералов и соотношение количества оксидов

CaO, Al₂O₃ и Fe₂O₃ к SiO₂. Форма и размер минеральной добавки изменяют гранулометрический состав частиц вяжущего: с увеличением содержания воластонита возрастает доля нитевидных и продолговатых частиц, которые будут играть роль армирующего компонента в структуре цементного камня.

В цементно-воластонитовых вяжущих снижается суммарное содержание высокоосновных минералов C₃S, C₃A и C₄AF при одновременном увеличении суммарного содержания низкоосновных силикатов кальция (C₂S и CS). С увеличением содержания минеральной добавки, значение CaO:SiO₂ в составе вяжущем уменьшается. Это приводит к уменьшению количества образующегося Ca(OH)₂ при гидратации цемента. Тогда твердение продуктов гидратации вяжущего с добавкой протекает при меньшем насыщении поровой жидкости цементного камня гидратоксидом кальция, чем при твердении цемента. В результате, при твердении бетона образуются гидросиликаты кальция низкоосновной формы CSH(B), которые отличаются более высокими показателями плотности и прочности, чем высокоосновные гидросиликаты кальция типа CSH(A).

Таким образом можно заключить, что модифицирующее влияние минерально-химических добавок на свойства цемента выражается в ускорении скорости гидратации минералов цемента, регулировании процесса структурообразования для получения мелкокристаллического строения системы мелких закрытых пор, уменьшении отношения CaO:SiO₂, позволяющего меньшему образованию Ca(OH)₂ и большему образованию гидросиликатов кальция низкой основности CSH(B) в структуре цементного камня, уплотнении структуры цементного камня частицами минеральной добавки как микронаполнителя.

Все эти факторы способствуют образованию высокопрочной структуры цементного камня в бетоне, обеспечивающей высокую водонепроницаемость и морозостойкость бетона при воздействии воды и отрицательных температур на бетонные изделия.

Выводы

1. Осуществлено модифицирование состава обычных цементов минерально-химическими добавками из воластонита, известняка, керамзита, декстрина, модифицированного лигносульфоната технического, щелочного экстракта стеблей хлопчатника и комплексных составов из них. Установлено, что указанные добавки, регулируя реологические свойства цементсодержащих смесей, способствуют повышению прочности цементного камня в бетоне.

2. Установлено, что химические добавки и их комплексные составы, значительно ускоряют взаимодействие минералов C₃A и C₄AF с водой и гипсом с образованием этtringита и других продуктов твердения цемента, способствующих увеличению степени гидратации силикатных минералов C₃S и C₂S, и приводящий к образованию мелкопористой и мелкокристаллической структуры цементного камня в бетоне.

3. Изучена кинетика твердения цементного камня с добавками в течение 360 суток. Установлено, что наиболее эффективными добавками для повышения прочности цементного камня являются декстрин, МЛСТ, воластонит и их комплексные химико-минеральные составы.

4. Исследованы химические и минералогические составы твердофазных отходов производства алюминия. Установлено, что эти отходы являются полиминеральными и многокомпонентными, содержащими ценные продукты, однако для их эффективного применения в качестве минеральных добавок к цементам необходимо тонкое разделение данных отходов на сравнительно чистые продукты.

5. Установлено, что бетоны на модифицированных цементах имеют низкое водопоглощение, высокую водостойкость и водонепроницаемость. Минеральные и химические добавки повышают водонепроницаемость бетона в 2-3 раза.

6. Снижение пористости, повышение прочности и водонепроницаемости бетона с добавками способствуют повышению их морозостойкости. Добавки позволяют увеличить морозостойкость бетона до F500-600 без заметного снижения их массы и прочности. Бетоны с добавками имеют низкие скорости выщелачивания Ca(OH)₂ из их структуры. Наиболее эффективным является совместное применение химических и минеральных добавок для повышения прочности, водонепроницаемости и морозостойкости бетона.

7. Предложен механизм влияния добавок на процессы гидратации цемента, структурообразования и твердения цементного камня в бетоне. Указано, что химические добавки адсорбируясь на поверхности гидратных соединений минералов цемента способствуют их диспергированию для получения мелкокристаллической малопористой структуры цементного камня. Минеральные добавки, изменяя минералогический и гранулометрический составы цемента, снижают количество легко растворимых в воде продуктов гидратации цемента, в первую очередь Ca(OH)₂, способствуют уплотнению структуры цементного камня и образованию низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH (B).

**Основные результаты диссертационной работы
изложены в следующих публикациях:**

1. Шарифов А., Бобошеров Г., Акрамов А. Повышение долговечности микробетонной черепицы. // Материалы научно-практической конференция, посвященная 80-летию со дня рождения одного из основателей Таджикского технического университета Сулайманова А.С. – Душанбе, 1998. – С. 64-65.

2. Шарифов А., Бобошеров Г., Акрамов А. Эффективный способ повышения долговечности микробетонной черепицы. // Вестник Педагогического университета (Серия естественных наук). – Душанбе, 1998. – С. 143-144.

3. Шарифов А., Бобошеров Г., Акрамов А. Повышение стойкости микробетонной черепицы. // Материалы международной научно-практической конференции "16-ая сессия Шурои Оли Республики Таджикистан (12 созыва) и ее историческая значимость в развитии науки и образования". – Душанбе, 2002. – С. 100-102.

4. Шарифов А., Акрамов А. Получение непроницаемых бетонов из модифицированных цементов // Материалы республиканской конференции "Пути развития промышленности строительных материалов республики". – Душанбе, 2003. – С. 23-26.

5. Шарифов А., Муродиён А.Ш., Умаров М., Акрамов А. Классификация твердофазных отходов производства алюминия для их вторичного использования. – Докл. АН РТ, 2006. т.49. №4, С. 344-347.

6. Шарифов А., Акрамов А., Джабборов И.С. Модифицирование портландцемента добавками для его использования в производстве специальных бетонов. // Докл. АН РТ, 2006. т.49. №5, С. 458-463.

7. Шарифов А., Акрамов А., Саидов Д. Водонепроницаемые и морозостойкие бетоны для городских сооружений. // Материалы республиканской конференции "Роль г. Душанбе в развитии науки и культуры Таджикистана". - Душанбе, 2004. – С. 38-39.

8. Шарифов А., Бобошеров Г., Акрамов А. Рациональный вариант повышения долговечности микробетонной черепицы. // Материалы научно-практической конференции, по проблемам «Природные ресурсы Таджикистана и их рациональное использование» – Душанбе, 1998. – С. 143-144.