

Министерство образования и науки РФ
Южно-Уральский государственный университет (НИУ)
Институт «Архитектурно-строительный»
Кафедра «Строительные материалы и изделия»

ПРОЕКТ ПРОВЕРЕН

Рецензент

/ Ю.В. Ионов /

« »

2017 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

/ Т.Н. Черных /

« »

2017 г.

Пояснительная записка к выпускной квалификационной работе
08.04.01.2017.156.00.00.ПЗ
«Применение калориметрии в исследовании цементных систем»

Руководитель ВКР

/ Л.Я. Крамар /

« »

2017 г.

Автор ВКР

Студент группы АС –259

/ И.М. Иванов /

« »

2017 г.

Нормоконтролёр

/ Т.Н.Черных /

« »

2017 г.

Челябинск
2017

АННОТАЦИЯ

Иванов И.М. Применение калориметрии в исследовании цементных систем – Челябинск: ЮУрГУ, Стр. мат. и изд., 2017, 88 с., 23 ил., 14 табл.

Библиографический список – 61 наименование.

В диссертации установлено влияние водоцементного отношения, различных суперпластификаторов, микрокремнезёма и комплексных добавок на их основе на процессы тепловыделения, гидратации, твердения и формирования структуры и свойств цементного камня. В ходе работы изучены и дополнены основные аспекты гидратации цемента и цементных систем высокофункциональных бетонов с применением метода калориметрии. Дана оценка возможностей применения калориметрии в разработке высокофункциональных бетонов. Рассчитана и представлена высокая экономическая эффективность изученных комплексных составов на основе микрокремнезёма и суперпластификатора в качестве дорожного бетона.

					<i>08.04.01.2017.156.00.00.ПЗ</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Дата</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разработал</i>	<i>Иванов И.М.</i>				<i>Применение калориметрии в исследовании цементных систем</i>	<i>Литера</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Проверил</i>	<i>Крамар Л.Я.</i>					<i>МД</i>	<i>4</i>	<i>88</i>
<i>И. контр.</i>	<i>Черных Т.И.</i>				<i>ЮУрГУ, Кафедра «Строительные материалы и изделия»</i>			
<i>Утвердил</i>	<i>Черных Т.И.</i>							

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Оснoвы гидратации цемента	9
1.1.1 Фазoвый состав портландцементa	9
1.1.2 Механизм гидратации цемента как фактор управления твердением бетонов	11
1.1.3 Химические реакции гидратации минералов клинкера их продукты и тепловыделения	14
1.2 Добавки и их роль в формировании свойств цементного камня	19
1.2.1 Активные минеральные добавки	19
1.2.2 Добавки - суперпластификаторы	22
1.2.3 Поликарбоксилатные суперпластификаторы	26
1.3 Возможности и проблемы калориметрии цементных систем	31
1.4 Выводы по литературному обзору	33
1.5 Цели и задачи исследования	34
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	35
2.1 Исходные материалы и их характеристики	35
2.2 Методы исследований	37
2.2.1 Калориметрия	37
2.2.2 Дериватографический анализ	39
2.2.3 Рентгенофазовый анализ	40
2.2.4 Электроинная растровая микроскопия	42
3 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ	43
3.1 Влияние водоцементного отношения и суперпластификаторов на процессы тепловыделения, гидратации и твердения цемента	43
3.1.1 Калориметрический анализ	43
3.1.2 Дериватографический и рентгенофазовый анализ	47
3.1.4 Взаимосвязь интегральных тепловыделений и прочности	49

3.1.5 Выводы по разделу 3.1	52
3.2 Влияние дозировок суперпластификаторов, микрокремнезёма и их комплексов на процессы тепловыделения, гидратации и твердения цемента.....	53
3.2.1 Калориметрический анализ	53
3.2.2 Оценка физических показателей.....	55
3.2.3 Оценка фазового состава гидратов	58
3.2.4 Электроинная микроскопия.....	61
3.2.5 Выводы по разделу 3.2	63
3.3 Выводы по исследовательской части	64
4 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ.....	65
5 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ	69
5.1 Характеристика научно-исследовательской работы.....	69
5.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов рабочей среды, воздействию которых может подвергаться исследователь.....	70
5.3 Безопасность производственных процессов и оборудования.....	77
5.4 Электробезопасность.....	78
5.5 Пожаробезопасность	80
5.6 Охрана окружающей среды	81
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	82
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	83

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и внедрение в производство высокофункциональных и долговечных бетонов является одним из основных направлений научно-технического прогресса в сфере строительства [33, 40, 58]. Речь идёт в первую очередь о дорожных бетонах, применяемых при строительстве автомобильных дорог, высокоскоростных ЖД магистралей, мостов, эстакад, развязок, туннелей и т.д. Такие бетоны должны отвечать высоким требованиям по прочности, морозостойкости, водонепроницаемости, сульфатостойкости и долговечности [32]. По этому тенденция современного развития технологии вяжущих веществ и бетонов на их основе характеризуются усложнением композиций применяемых материалов для получения изделий с высокими эксплуатационными характеристиками. В связи с этим разработка высокофункциональных бетонов требует максимально глубокого понимания механизмов гидратационного твердения цементного камня, как основного структурного компонента бетона.

Гидратация и твердение цемента относится к области сложных, многостадийных физико-химических процессов, протекающих в дисперсных системах. Взаимодействия в таких системах, следовательно, и исследования закономерностей проявления и природы вяжущих свойств, осложняются комплексом сопутствующих явлений, наложением эффектов одновременно протекающих элементарных реакций [34, 46, 49, 50]. Даже на сегодняшний день остаются под вопросом основные аспекты механизма и кинетики гидратации, хотя для их изучения используются самые современные методы физико-химического анализа, математический аппарат интерпретации полученных результатов и электронно-вычислительная техника.

Как за рубежом, так и в нашей стране изучение тепловых эффектов при получении и гидратации вяжущих веществ и бетонов начаты ещё в начале XX века. Развиваются два направления: учёт и использование экзотермии в технологических целях; получение данных о механизме и кинетике гидратации [31, 45].

Первое направление – использование экзотермии в технологических целях получило широкое распространение во многом благодаря усилиям советской

научной школы. Параметры тепловыделения при гидратации используются в технологии вяжущих веществ для выбора рациональных режимов производства, характеристик химического и минералогического составов, дисперсности, гранулометрии, добавок и т.д. Тепловыделение в технологии монолитного и сборного железобетона играет на сегодня немаловажную роль. Его учёт при возведении зданий и сооружений гидротехнического, промышленного, дорожного, транспортного и гражданского назначения в летнее и зимнее время создаёт возможность эффективного производства работ, снижения расхода цемента, использования шлаков, зол и других минеральных добавок с одновременным повышением прочности и трещностойкости бетона. При производстве сборного железобетона экзотермия входит в общий тепловой баланс процесса, а в случаях изготовления массивных конструкций является существенным резервом сокращения длительности цикла термообработки и снижения энергозатрат [31, 45].

Второе направление – получение данных о механизме и кинетике гидратации базируется в основном на исследованиях кинетики тепловыделения мономинеральных вяжущих веществ – полуводного гипса, силикатов и алюминатов кальция при твердении в широких температурных интервалах в присутствии добавок, регулирующих протекающие процессы, и особенно эффективно на ранних стадиях гидратации и твердения [45, 51, 53]. Использование экзотермии в исследовательских целях, связанных с получением высокофункциональных бетонов, на сегодняшний день переживает период своего становления.

В принципе можно говорить о формировании нового – термокINETического направления в изучении твердеющих сложных дисперсных систем. ТермокINETика как раздел химической кинетики преследует цель установления закономерностей тепловыделения в изменяющейся реакционной системе «вяжущее-вода», определения интенсивности и длительности основных стадий процессов, регулирования на этой основе скорости и полноты протекающих реакций.

1 ЛИТЕРАТУРИЙНЫЙ ОБЗОР

1.1 Основы гидратации цемента

Вопрос о механизме взаимодействия портландцемента с водой стоит перед учеными уже более ста лет и, несмотря на многочисленные исследования, в нем остается еще много неясного и спорного. Это объясняется сложным механизмом гидратации, обусловленным многими факторами: температурой, давлением, соотношением между твердой и жидкой фазой и, что самое главное, гетерогенным химическим составом твердеющей системы и др. В связи с этим необходимо провести литературный обзор и получить основные положения о том, как проходит процесс гидратации и твердения цемента.

1.1.1 Фазовый состав портландцемента

Портландцемент – это основной вид вяжущего в современном строительстве. Портландцементом называют гидравлическое вяжущее вещество, получаемое тонким измельчением портландцементного клинкера с гипсом, а иногда и со специальными добавками. Клинкер получают обжигом до спекания (температура достигает 1450°C) тонкодисперсной однородной сырьевой смеси, состоящей из известняка и глины (иногда с корректирующими добавками). При обжиге обеспечивается преимущественное содержание высокоосновных силикатов кальция ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Кроме того, в состав клинкера входят алюмоферритная и алюминатная фазы, клинкерное стекло. Сложный минералогический состав обеспечивает цементу наиболее благоприятное сочетание свойств: высокие показатели прочности, водостойкости, морозостойкости и др. Выделяют следующие главные фазы клинкера [34, 49, 50]:

Алит. Является наиболее важной составляющей всех цементных клинкеров, содержание его составляет 50-70 %. Это трехкальцевый силикат, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S), состав и структура которого модифицированы за счет размещения в решетке инородных ионов, особенно Mg^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+} . Алит относительно быстро реагирует с водой и в нормальных цементах из всех фаз играет наиболее важную

роль в развитии прочности. Для 28-суточной прочности вклад этой фазы особенно важен.

Белит. Содержание белита для нормальных цементных клинкеров составляет 15-30 %. Это двукальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S), модифицированный введенным в структуру ионов и обычно полностью или большей частью присутствующий в виде β -модификации. Белит медленно реагирует с водой, таким образом слабо влияя на прочность в течение первых 28 суток, но существенно увеличивает прочность в более поздние сроки. Через год прочности чистого алита и чистого белита в сравнимых условиях примерно одинаковы.

Алюминатная фаза. Содержание алюминатной фазы (C_3A) составляет 5-10 % для большинства нормальных цементных клинкеров. Это трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, существенно измененный по составу, а иногда и по структуре, за счет ионов, особенно Si^{4+} , Fe^{3+} , Na^+ и K^+ . Алюминатная фаза быстро реагирует с водой и может вызвать нежелательно быстрое схватывание, если не добавлен контролирующий схватывание реагент, обычно гипс.

Ферритная фаза. Ферритная фаза (C_4AF) составляет 5-15 % обычного цементного клинкера. Это — четырехкальциевый алюмоферрит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, состав которого значительно меняется при изменении отношения Al/Fe и размещении в структуре ионов. Скорость, с которой ферритная фаза реагирует с водой, может несколько варьировать из-за различий в составе или других характеристиках, но, как правило, она высока в начальный период и является промежуточной между скоростями для алита и белита в более поздние сроки.

В клинкере обычно присутствуют в небольших количествах и несколько других фаз, таких как щелочные сульфаты, оксиды кальция и магния [34, 49, 50].

1.1.2 Механизм гидратации цемента как фактор управления твердением бетонов

Развитие учения о механизме гидратации протекало сложно: в спорах между сторонниками «топохимического» и «сквозь-растворного» механизмов гидратации и твердения прояснилась суть этапов взаимодействия вяжущего и воды.

Порошок портландцемента, состоящий из мономинеральных и полиминеральных частиц, активно взаимодействует с водой сразу после приведения их в соприкосновение.

Совершенствование методов исследования, накопление богатого экспериментального и теоретического материала позволили выработать обобщенный подход к объяснению механизма гидратации C_3S и $\beta-C_2S$ с перенесением его на портландцемент. Принято весь процесс гидратации алита, основного клинкерного минерала, делить на 5 стадий [34, 50, 53].

При затворении алита водой происходит адсорбция молекул воды с образованием комплексов и частичная гидратация поверхностных атомов зерна вяжущего, весь этот процесс длится не более 20 минут и сопровождается выделением тепла в результате «диссоциативной» адсорбции воды происходит протонизация участков поверхности вяжущего с последующим образованием активных гидросиликатных групп $H_nSiO_4^{n+4}$ и выделением в жидкую фазу ионов Ca^{2+} и OH^- . В то же время на поверхности гидратирующихся зерен образуется пленка из насыщенного кальцием гидросиликата, способного к перекристаллизации, без изменения внешней формы. Эта пленка полупроницаема и способна пропускать к поверхности клинкерного минерала воду, а от него – ионы Ca^{2+} и OH^- , что приводит к накоплению гидроксированного слоя кремнезема под пленкой типа $H_3SiO_4^{1-}$ и $H_4Si_2O_7^{2-}$, в основном с водородными связями, а в жидкой фазе увеличивается содержание ионов Ca^{2+} и OH^- . Этот процесс экспериментально выявлен Ю.С. Малинным, а предположение о нем высказывалось еще А.А. Байковым.

С этого момента начинается вторая стадия гидратации – индукционный период, который продолжается от 2-х до 6-х часов у бездобавочных цементов. Под

слоем гидратной оболочки накапливается гидроксированный кремнезем, а в жидкой фазе – ионы Ca^{2+} и OH^- , поступающие в нее благодаря протнводиффузии через слой гидратов. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не начнется пересыщение жидкой фазы относительно ионов Ca^{2+} . На этом индукционный период заканчивается. В жидкой фазе возникают условия для образования и роста зародышей гидроксида кальция и C-S-H фазы, т.к. при $\text{pH} \geq 12,4$ в жидкой фазе формируются устойчивые зародыши гидросиликатов кальция.

Появление в жидкой фазе устойчивых центров кристаллизации гидросиликата кальция и достижение предельного значения pH приводит к перекристаллизации устойчивой ранее пленки гидросиликата, сорбции ионов Ca^{2+} активным гидроксированным слоем кремнезема и формированию гидросиликатов кальция в виде аморфных масс.

Четвертая и пятая стадии процесса формируют в результате кристаллизации геля гидросиликата кальция вначале внешний, а потом и внутренний гидрат. Изменение в этот период pH или концентрации ионов Ca^{2+} в жидкой фазе влияет на состав формирующихся гидратов, их основность и количество закристаллизовавшегося вторичного свободного гидроксида кальция в цементном камне. В этот период формируются совокупности устойчивых связей в твердом теле, обеспечивающих его целостность и технические свойства, т.е. структура.

Структуру цементного камня можно оценивать по трем основными взаимосвязанным признакам:

- а) химико-минералогическом составу;
- б) характеру связей, зависящих от размеров кристаллов, их свойств и условий срастания;
- в) поровому пространству, характеру распределения пор по размерам.

Объединяя два первых признака А.Е. Шейкин [56] предлагает в вещественном составе цементного камня выделить три основные составляющие:

- кристаллический сросток, состоящий из гидросиликатов кальция, гидроксида кальция, гидроалюминатов, гидроферритов кальция и их сульфатосодержащих фаз;

- тоберморитовый гель или цементный гель, в котором дисперсной фазой являются субмикрочастицы гидросиликатов кальция;
- не до конца гидратированные зерна клинкера.

Меняя соотношения между основными структурными элементами, можно изменять свойства цементного камня в широком диапазоне даже при постоянной степени гидратации вяжущего.

Поровое пространство, так же является значимым фактором, по А.Е. Шейкину [56] – поровым пространством материала считать все его несплошности, не занятые твердой фазой исходных материалов и новообразований.

Согласно классификации пор:

- гелевые или ультрамикropоры с радиусом менее 5 нм;
- микрокапиллярные или переходные поры с радиусом 5...100 нм;
- макропоры более 100 нм.

Макропоры дополнительно делят на капиллярные – с радиусом 100...1000 нм и макрокапиллярные – с радиусом более 1000 нм.

В гелевых порах или ультрамикropорах, радиус которых менее 5 нм, вода находится под действием молекулярных поверхностных сил, изменяющих ее свойства. Основным критерием деления микро- и макрокапилляров является способность паров воды к капиллярной конденсации. Микрокапилляры с радиусом 5...100 нм могут заполняться водой за счет сорбции паров из окружающей среды. При радиусе пор более 100 нм мениски воды не смыкаются, и капиллярная конденсация может происходить только в замкнутых порах, макропоры заполняются жидкостью только при непосредственном контакте с ней вследствие капиллярного процесса. Открытые капиллярные поры являются основными путями переноса жидкой и газовой фаз и снижают стойкость цементного камня.

Таким образом, соотношения структурных элементов определяют механические свойства цементного камня, а стабильность продуктов гидратации и характеристики пористости – его стойкость.

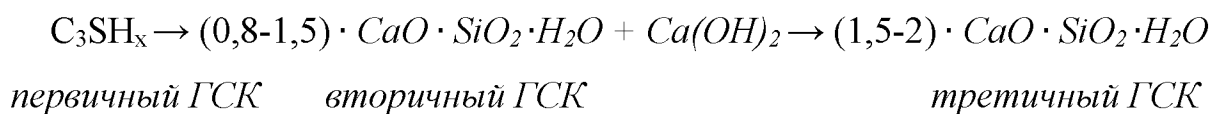
1.1.3 Химические реакции гидратации минералов клинкера их продукты и тепловыделения

Гидратация алитов и белитов - образование гидросиликатов кальция и их структурные особенности

При взаимодействии трехкальциевого силиката C_3S (алита) с водой в системе образуются гидросиликаты кальция (ГСК) и гидроксид кальция $Ca(OH)_2$. В большинстве случаев ход реакции можно представить следующим уравнением:



Фактически алит при взаимодействии с водой дает гидросиликаты кальция разного состава в зависимости от температуры среды и концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе. По данным ряда исследователей, в начальной стадии образуется первичный гидросиликат - $3CaO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$. Образование этой фазы является причиной возникновения первичной пленки на частицах C_3S и появления индукционного периода. По истечении 2-6 часов C_3SH_x распадается с выделением гидроксида кальция и вторичного ГСК меньшей основности по схеме:



Затем вторичный гидрат взаимодействует с гидратом окиси кальция в водном растворе, контактирующем с кристаллами, с образованием третичного ГСК (уравнение реакции выше, продолжено). Высокоосновный третичный ГСК кристаллизуется в виде волокнистых (нитевидных) кристаллов. Они образуют внешнюю сферу гидратных оболочек и поэтому чаще всего наблюдаются при микроскопических исследованиях.

Таким образом, при нормальных температуре и давлении и невысоких значениях В/Ц = 0,4-0,7 равновесные ГСК, образующиеся при гидратации C_3S , имеют отношение $CaO/SiO_2 = 1,5...3$. В отдельных случаях отмечается образование также и афвиллита $C_3S_2H_3$.

Чем ниже концентрация CaO в окружающем водном растворе, тем меньше основность образующегося гидросиликата. Наличие CaO в растворе обусловлено растворением небольшого количества свободной извести портландцементного клинкера в начале твердения и гидролизом минералов-силикатов в дальнейшем.

Коицеитрация CaO в жидкой фазе системы «цемент-вода» зависит от многих факторов и, в первую очередь, от основиости портлаидцементного клиикера, продолжительности твердеия и температуры. При обычной температуре и коицеитрации Ca(OH)₂ до 1,1 г/л (в расчете на CaO) образуются гидросиликаты примерио следующего переменеиого состава: (0,8- 1,5)CaO · SiO₂ · (1-2,5)H₂O. При коицеитрации Ca(OH)₂ в жидкой фазе, соответствующей полиому иасыщению (иапример, 1,25 г/л при 10°C), C₃S гидратируется с образоваиием метастабильного гидросиликата кальция состава (1,5-2) CaO · SiO₂ · nH₂O. Степеиь гидратации C₃S в разиые сроки твердеия составляет (температура 20°C): 1 сутки – 25-35 %, 10 суток – 55-65 %, 28 суток – 78-80 %, то есть алит отличается высокой активностью при взаимодействии с водой.

Гидратация β-C₂S, в отличие от C₃S, протекает медлеиио: даже через иесколько лет можно обиаружить лишь до 85 % соответствующих гидратированиых соединеиий. Степеиь гидратации β-C₂S через 1 сутки составляет 5-10 %, через 10 суток – 10-20 %, через 28 суток – 30-50 %. Химический состав гидросиликатов кальция этой группы измеияется по мере развития гидратации цемента. Их основиость меияется от 1,65 до 1 в пределах степеии гидратации 25-30 %. При дальиейшем твердеиии основиость остается практически постояииой.

Образующиеся при гидратации алита и белита в обычных условиях гидросиликаты кальция представляют собой слабо закристаллизованные (субмикрористаллические) продукты, реитгеиоструктуриая идеитификация которых затрудиена. Морфология, дисперсиость и состав этих иовобразований зависит от многих факторов, главииыми из которых являются температура и иаличие в жидкой фазе примесиых (отиосительно цементного клиикера) соединеиий. Большииство исследователей считают, что практически все гидросиликаты кальция близки по структуре к природиому миинералу – тобермориту, имеющему средиий состав 5CaO · 6SiO₂ · 5H₂O с определяющим размером элементарной ячейки 1,13 нм. Поэтому такие гидросиликаты получили иазваиие тоберморитоподобиых. Прииято делить гидросиликаты кальция, образующиеся в цементеиом камие, на два вида: C-S-H(I) или CSH(B), в котором

отношение $CaO/SiO_2 < 1,5$, и $C-S-H(II)$ или C_2SH_2 (иногда его называют C_2S α-гидрат), в котором отношение $CaO/SiO_2 > 1,5$.

Гидросиликаты первого вида называются низкоосновными и кристаллизуются в виде тончайших пластинок (лепестков) толщиной $2-3 \cdot 10^{-3}$ нм (2-3 молекулярных слоя), шириной $40-55 \cdot 10^{-2}$ нм.

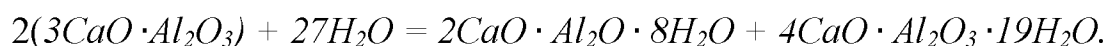
Длина кристаллов может достигать нескольких десятков и даже сотен нанометров. Удельная поверхность этих частиц составляет 250-380 м²/г. С повышением основности тонкие лепестки, напоминающие фольгу, начинают скручиваться, образуя волокна с внутренней полостью, в которой могут размещаться молекулы воды. Такая вода относится к адсорбционной; вода, которая входит в состав кристаллогидратов и размещается между слоями кристаллической решетки, называется химически связанной.

Гидросиликаты группы $C-S-H(II)$ имеют более высокие отношения CaO/SiO_2 и называются высокоосновными. Такие гидросиликаты кристаллизуются в виде отдельных волокон и пучков.

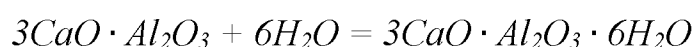
Важно обратить внимание на то, что низкоосновные гидросиликаты кальция характеризуются повышенными прочностными показателями, а высокоосновные – более низкими. Это явление связывают со степенью конденсации кремнекислородных анионов. В первом случае система обогащается, при прочих равных условиях, элементами с более прочными ковалентными связями, создающими предпосылки к развитию высокой прочности. Высокоосновные гидросиликаты содержат преимущественно более слабые кальцийкислородные ионные связи, и это отрицательно сказывается на прочностных показателях цементного камня.

Гидратация алюминатной фазы клинкера - образование гидроалюминатов кальция их структурные особенности

В начальный период гидратации C_3A преобладают высокоосновные продукты состава $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$ и $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$. Реакцию гидратации можно представить так:

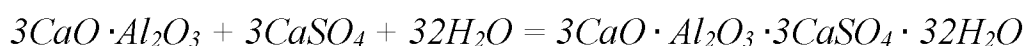


Изучение процесса гидратации под электронным микроскопом показало, что на поверхности зерен трехкальциевого алюмината C_3A сразу же после соприкосновения его с водой образуется рыхлая оболочка из пластинчатых кристаллов гидроалюминатов кальция. Такая оболочка не препятствует проникновению молекул воды к негидратированной части и поэтому реакция гидратации трехкальциевого алюмината идет очень быстро: через 1 сутки успевает прореагировать до 80 % этого соединения. Схема реакции гидратации трехкальциевого алюмината, представленная уравнением выше, считается не единственной. Так, при температуре выше 25°C может иметь место следующая химическая реакция:

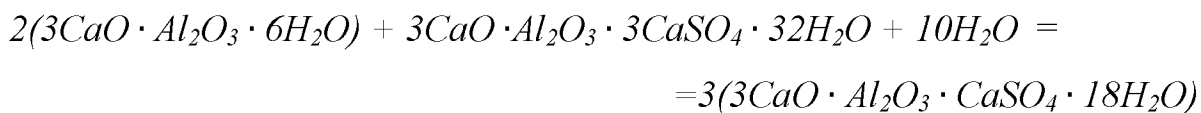


Образующийся при этом гидроалюминат выделяется в виде кристаллов кубической формы. Появление кристаллов кубической формы обуславливается нестабильностью пластинчатых гидроалюминатов кальция при повышении температуры. Также из-за нестабильности гидроалюминатов пластинчатой формы, образующихся согласно первому уравнению, со временем даже при обычных температурах, происходит медленный их распад с перекристаллизацией в более стабильные формы – гиббсит (AH_3) и кубический C_3AH_6 . Все это приводит к некоторому снижению прочности.

Если в системе присутствуют ионы $[\text{SO}_4]^{2-}$ (например, за счет добавки гипса, вводимой при помоле клинкера), то образуется высокосульфатная форма гидросульфоалюмината кальция (эттрингит) [34]. Реакцию его образования можно представить, как:



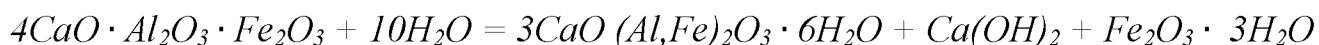
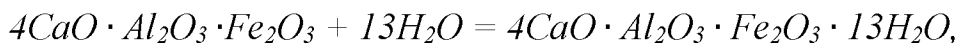
Считается, что процесс связывания сульфат-ионов в эттрингит заканчивается примерно в возрасте 1 суток. Кристаллы эттрингита имеют игольчатую форму. Если ионов $[\text{SO}_4]^{2-}$ недостаточно для полного связывания гидроалюминатов кальция в эттрингит, то идут реакции взаимодействия с образованием низкосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция по схеме [34]:



Кристаллы образующегося соединения имеют пластинчатую форму.

Гидратация алюмоферритной фазы клинкера - образование гидроалюмоферритов кальция и их структурные особенности

Реакции гидратации алюмоферритных минералов протекают по сложным схемам с образованием различных кристаллогидратов:



Возможны и другие варианты реакций. При температуре выше 35°C образуются кубические структуры в виде твёрдых растворов из C_3AH_6 и C_3FH_6 ; если температура твердения понижается до 15°C и ниже, то появляются те же фазы в гексагональной форме. В интервале температур от 15°C до 35°C одновременно существуют гексагональные и кубические твёрдые растворы.

Кроме этого образуется C_2AH_8 , высокожелезистый твёрдый раствор - $C_4(A_{1-x}F_x)H_{19}$ и гель $Fe(OH)_3$.

Характерным является то, что начальный период гидратации реакция взаимодействия C_4AF с водой идет быстро: через 3 суток степень гидратации составляет 50-70 %. Затем зёрна C_4AF покрываются оболочкой из мелких кристаллогидратов и геля гидроокиси железа, которая тормозит дальнейшее протекание реакции [34, 49, 50].

Тепловая энергия гидратации основных минералов цементного клинкера

Для правильной интерпретации данных калориметрии важно понимать вклад в тепловыделение каждого из минералов цементного клинкера. На рисунке 1 представлены реакции гидратации и их тепловыделение (справа) на кг мономинерала [34, 50]. Важно отметить – чем больше воды присоединяет минерал, тем с большим тепловыделением он гидратируется. Так, трехкальцевые алюминаты присоединяют самое большое число молекул воды и, соответственно, выделяют самую большую тепловую энергию.



Рисунок 1 – Реакции гидратации минералов клинкера и их тепловая энергия

Однако, если пересчитать тепловую энергию на среднее содержание фаз в цементном клинкере, то получится, что на кг цемента минерал алит выделяет самое большое количество тепла (рис. 1, слева). В связи с этим и в связи с тем, что алит гидратирует на ранних сроках, калориметрию цементных систем справедливо относить к гидратации алита.

1.2 Добавки и их роль в формировании свойств цементного камня

Для регулирования свойств бетона, бетонной смеси и экономии цемента применяют различные добавки. Их подразделяют на два вида: химические добавки, вводимые в бетон в небольшом количестве (0,1 ... 2% от массы цемента) и изменяющие в нужном направлении свойства бетонной смеси и бетона, и тонкомолотые добавки (5...20% и более), используемые для экономии цемента, получения плотного бетона при малых расходах цемента и повышения стойкости бетонов [44, 48]. Применение химических добавок является одним из наиболее универсальных, доступных и гибких способов управления технологией бетона и регулирования его свойств. Планы развития строительной индустрии предусматривают значительное расширение производства бетонных смесей с использованием эффективных добавок, применение новых видов добавок.

1.2.1 Активные минеральные добавки

К активным минеральным добавкам относят следующие тонкодисперсные вещества: микрокремнезём, шлак, зола уноса, метакраолин, горелые породы,

цеолиты и др. Наиболее широко используемой и перспективной является микрокремнезем. Микрокремнезем прекрасно совместим со всеми пластифицирующими добавками и широко применяется в комплексе с пластификаторами, обеспечивая полученным бетонам высокие коррозионные и эксплуатационные свойства [42, 59, 37].

Микрокремнезем является одной из наиболее активных кремнеземистых АМД, представляющий собой диоксид кремния (SiO_2) в аморфном реакционноактивном состоянии. Он образуется в результате возгонки кремния при температуре 1700°C в электропечах, этот кремний далее окисляется до SiO_2 и осаждается на электрофильтрах. Охлаждение порошка кремнезёма протекает так быстро, что он не успевает закристаллизоваться.

При конденсации возгона в процессе охлаждения образуется мелкодисперсный пылеобразный, большей частью аморфный материал. Преобладающий размер частиц микрокремнезема от 1 до $0,01$ мкм и менее. Частицы микрокремнезёма имеют сферическую форму, их размер в 100 раз меньше цементных зёрен (удельная поверхность микрокремнезёма $14\text{-}25$ м²/г). Микрокремнезем сильно агрегирован и эти агрегаты сохраняют устойчивость даже при смешивании его с водой и ПАВ. Плотность вещества микрокремнезёма составляет $2,24$ г/см³, насыпная плотность – $0,2\text{...}0,3$ г/см³. Фотография микрокремнезема в электронном микроскопе представлена на рисунке 2.

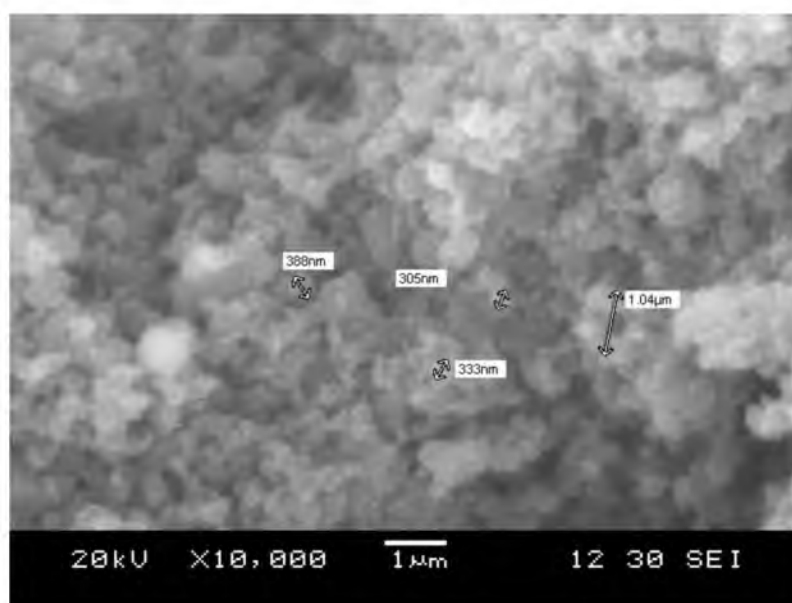


Рисунок 2 – Микрокремнезем под электронным микроскопом

При введеннн в цементное тесто мнкрокремнезём заполняет свободное пространство между отдельнымн зёрнамн цемента и в значнтельной мере повышает прочность цементной матрицы. Это происходит на физнческом уровне.

На химнческом уровне материал создает плотную структуру, благодаря образованию иизкоосиовиой C-S-H (I) фазы, за счет пуццолановой реакции между МК и Ca(OH)₂, который образовался в результате гидратацнн C₃S и β-C₂S [42, 48]. Эта реакция выглядит так:



В результате мнкрокремнезем, как высокорреакционная пуццолана способствует получению более прочного и долговечного цементного камня. Микрокремнезем улучшает такие характеристнкн бетона, как прочность на сжатне, прочность сцепления, нзносостойкость, морозостойкость, химнческую стойкость и значнтельно сннжают проннцаемость. Это позволяет длнтельное время протнвостоять внешнм природным и производственным средам.

Микрокремнезём, взаимодействуя с гидроксидом кальцня, способствует сннжению капиллярной порнстостн цементного камня за счёт уплотнения структуры и кольматацнн пор иизкоосиовиыми ГСК. Таким образом МК позволяет получить плотный цементный камень с повышенной прочностью.

Колнчество вводной добавкн завнснт от содержания C₃S в цементе и для портландцемента ПЦ 400 и ПЦ 400 Д20 составляет примерно 8% (макснмум 10%). Такое колнчество берется с учетом, того что останется примерно 3-4% Ca(OH)₂. [42, 44]. Поскольку, после ввода мнкрокремнезема остается Ca(OH)₂ в колнчестве 3-4%, а структура формируется с иизкой карбоннзацней, очень плотная, то все это обеспечнвает сохранность как арматуры, так и самого бетона долгие годы, это подтверждается нсследованиямн бетонных конструкций в возрасте до 12 лет [33].

Низкая проннцаемость и повышенная плотность цементного камня обеспечнвают высокую морозостойкость бетона с мнкрокремнеземом (которая как правнло превышает 1000 цнклов). В связн с этнм МК широко применяют в производстве дорожных бетонов [59, 61].

Микрокремнезем обеспечнвает высокую прочность, превышающую прочность обычных бетонов, и здесь ограннчнвающим фактором является только

прочность заполнителя. Благодаря действию добавки МК, можно получать на природных заполнителях прочность свыше 150 МПа, а при использовании специальных высокопрочных заполнителей можно достичь прочности 300 МПа.

Микрокремнезем способствует созданию повышенного содержания в ЦК C-S-H фазы за счет пуццолановой реакции, что приводит к равномерному распределению оставшегося $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в объеме ЦК и его защите от воздействия различных солей и других агрессивных факторов окружающей среды, делает структуру более однородной и упрочняет ее, а также снижает пористость, переводя часть открытой пористости в гелевую. Все это приводит к повышению сульфатостойкости, стойкости к действию хлоридов и т.д. Кроме того МК приводит к ускорению гидратации цемента, набору ранней прочности и снижению расхода цемента (на 10% и выше) [40, 48]. С использованием МК можно снизить расслаиваемость высокоподвижных смесей. Но МК обладает высокой водопотребностью, в то же самое время необходимо иметь В/Ц ниже 0,35, иначе микрокремнезем будет работать неэффективно, поэтому необходимо использовать его совместно с суперпластификатором.

1.2.2 Добавки - суперпластификаторы

Пластификаторы бетонных смесей начали широко применяться в 40-х годах, и сегодня они занимают ведущее место среди химических добавок, применяемых в технологии бетона.

Пластификаторы – это добавки, обеспечивающие [44, 48]:

– увеличение подвижности бетонной или растворной смеси по сравнению с контрольным составом без добавки при фиксированном водоцементном отношении (пластифицирующий эффект - I группа);

– сохранение фиксированной подвижности бетонной или растворной смеси при уменьшенном водоцементном отношении по сравнению с контрольным составом без добавки (водоредуцирующий эффект - II группа).

Из добавок I группы наиболее широко применяют лигносульфонат технический (ЛСТ). Эта добавка представляет собой кальцевые соли лигносульфоновых кислот. Получают ее в виде жидкости из сульфитных щелоков,

образующихся при переработке целлюлозы. Выпускают также пластификатор адипиновый щелочной (ПАЩ-1), упаренную последрождевую барду (УПБ), пластификатор ВРП-1 и др.

К добавкам II группы относят: смолу нейтрализованную воздухововлекающую (СНВ); натриевую соль абетиновой кислоты, получаемую в виде порошка или жидкости путем омыления канифоль едким натром; омыленный древесный пек (препарат ЦНИИПС-1) — пасту, получаемую нейтрализацией едким натром жидких кислот древесного пека; смолу древесную омыленную (СДО), синтетическую поверхностно-активную добавку (СПД), получаемую из отходов нефтепереработки, и др. [44, 48].

Эти добавки в виду своей малой пластифицирующей способности в высокопрочных бетонах не применяются.

Все добавки-пластификаторы делят на малоэффективные – пластификаторы и высокоэффективные – суперпластификаторы. Суперпластификаторы последнего поколения (поликарбоксилатные и акрилатные) называют иногда гиперпластификаторами, подчёркивая их водоредуцирующую способность. Однако это не совсем верно, так как приставка «гипер» и «супер» обозначает одно и то же: «сверх», просто происходят из разных языков («гипер» - с греческого, «супер» – с латыни).

Таблица 1 – Классификация пластификаторов

Категория	Группа	Эффективность действия	
		Изменения осадки, см	Уменьшение водопотребности равноподвижных смесей, %
I	Суперпластификатор	от 2...3 до 20	Не менее 20
II	Сильный пластификатор	От 2...3 до 4...20	10
III	Средний пластификатор	От 2...3 до 8...14	5
IV	Слабый пластификатор	От 2...3 до 6...8	Менее 5

Добавки пластификаторы в зависимости от особенности воздействия на бетоны, классифицируют на несколько категорий (групп), которые приведены в таблице 1.

Механизм действия пластифицирующих добавок

Добавки-пластификаторы, являясь поверхностно-активными веществами (ПАВ), способны адсорбироваться из жидкой фазы на поверхности твёрдых частиц цемента, создавая не только молекулярный слой, но и плотную многослойную оболочку, приводящую к блокированию цементного зерна от воздействия воды, изменению его заряда и замедлению, а порой даже и прекращению на длительное время процессов гидратации. Поэтому пластификаторы вводят в цементное тесто в строго ограниченном количестве, чтобы обеспечить цементной системе только положительное действие.

Все пластификаторы относят к ПАВ гидрофилизующего действия, введение которых в цементные системы резко усиливает смачиваемость частиц цемента и формирование новообразований (продуктов гидратации). Адсорбционный слой добавки и воды, образованный при смачивании жидкостью поверхности раздробленных частиц цемента, играет роль смазки. В результате в цементном тесте происходит уменьшение сцепления между частицами и сглаживание их микрорельефа, что повышает подвижность и разжижает растворную или бетонную смесь. Так как пластификаторы воздействуют в основном на вяжущее, то их действие более эффективно в бетонных и растворных смесях с повышенным расходом цемента, кроме того эффективность пластификаторов зависит от минералогического состава цемента и особенно от количества алюминатов.

Добавки-пластификаторы, улучшая смачивание поверхности и облегчая проникание воды в микротрещины цементных частиц и заполнителя, снижают поверхностное натяжение на границе «вода-воздух» и способствуют удалению воздуха с поверхности зёрен цемента, песка и щебня. Это приводит к разрушению цементных агрегатов, равномерному распределению вяжущего в объёме, повышению прочности сцепления цементного теста с заполнителем, улучшению однородности бетона и его качества. Увеличение подвижности смеси также

связано с изменением заряда цементных частиц и возникновением между ними электростатического и, для некоторых видов добавок, стерического отталкивания [48, 59].

Адсорбируясь на поверхности гидратных фаз цементного камня, пластификаторы изменяют их поверхностную энергию, замедляют рост зародышей гидратных образований и изменяют их габитус, что при снижении количества воды затворения способствует формированию плотной и более прочной структуры цементного камня, в сравнении с бездобавочной, при одинаковой удобоукладываемости, бетонной смеси.

Современные пластифицирующие добавки: их роль и особенности в формировании структуры цементных композиций

С конца 60-х годов активно используются добавки — суперпластификаторы (СП). Эти добавки в большей степени, чем ранее применяемые пластификаторы увеличивают подвижность и текучесть бетонной смеси, существенно улучшают строительно-технологические свойства бетона, могут обеспечить значительную экономию цемента. Почти все суперпластификаторы — синтетические полимерные вещества, которые вводят в бетонную смесь в количестве 0,1...1,2% от массы цемента. Действие суперпластификаторов, как правило, ограничено 1-1,5 ч с момента введения их в бетонную смесь. Вместе с тем СП, взятые в оптимальных дозировках, не замедляют твердения бетона, так как адсорбционный слой добавки на поверхности зерен цемента проницаем для воды, а ее дефлокулирующее действие увеличивает поверхность контакта цемента и воды и число новообразований. В результате после первоначального замедления гидратации и образования коагуляционной структуры наступает ускорение твердения бетона. Введение суперпластификаторов особенно эффективно для производства сборного железобетона, где увеличение скорости твердения бетона имеет важное значение и где применение обычных пластификаторов, часто замедляющих твердение, требует применения специальных мер: введения в бетонную смесь одновременно ускорителей твердения, мягких режимов тепловой обработки и др.

Применение суперпластификаторов позволяет эффективно применять бетоны с низким В/Ц и получать высокую прочность (60...80 МПа) более просто, чем при

использованный других технологических приемов; шире использовать литевой способ изготовления сборного железобетона или укладку бетонной смеси с пониженным В/Ц с помощью кратковременной вибрации, успешно бетонировать конструкции сложного профиля, сократить время формирования изделий, повысить качество лицевых поверхностей, уменьшить расход цемента.

Суперпластификаторы по своей природе можно условно разделить на четыре группы:

1) сульфированные меламноформальдегидные смолы и комплексные добавки на их основе;

2) продукты конденсации нафталинсульфо кислоты и формальдегида и комплексные добавки на их основе;

3) модифицированные (очищенные и практически не содержащие сахаров) лигносульфаты и комплексные добавки на их основе;

4) продукты конденсации окскарбоновых кислот и некоторые другие добавки. В нашей стране наибольшее распространение получил пластификатор С-3.

Пластификаторы поставляются в виде водных растворов, эмульсий, зелей и порошков. Большинство добавок растворимы в воде, и их вводят в бетоносмеситель в виде предварительно приготовленного раствора. Оптимальная дозировка добавки зависит от вида цемента, состава бетонной смеси, технологии изготовления конструкции.

1.2.3 Поликарбоксилатные суперпластификаторы

Все вышеописанные суперпластификаторы изучены достаточно хорошо, а данных о механизме действия поликарбоксилатных суперпластификаторов в литературе содержится в весьма ограниченном количестве. Именно эти суперпластификаторы ставят перед нами возможность получения высокофункциональных бетонов. В связи с этим поликарбоксилатные суперпластификаторы нуждаются в детальном исследовании.

Поликарбоксилатные пластификаторы появились в начале 80-х годов в Японии, а спустя 10 лет и в Европе. В настоящее время поликарбоксилатные пластификаторы нашли широкое применение для производства бетонов разного

назначення и составляют примерно половину всех применяемых в Европе пластификаторов [37, 58].

В течение последнего десятилетия суперпластификаторы на базе поликарбоксилатов (PCE) стали примером успешного внедрения новой технологии в производстве бетона и сборного железобетона. Благодаря специфике действия PCE-пластификаторы позволяют производителям бетона получать продукты с улучшенными характеристиками и оптимизировать процесс производства с точки зрения экономики и расширения номенклатуры выпускаемой продукции. В зависимости от химической структуры полимеров и принципа их действия PCE-суперпластификаторы могут быть разработаны специально для конкретных целей. При производстве сборного железобетона полимеры с длинными боковыми цепями позволяют получить продукт с высокими показателями раннего набора прочности. Чтобы полностью раскрыть свои свойства в бетоне, PCE-суперпластификатор должен быть совместим с другими компонентами бетонной смеси.

Химический состав цемента, используемых при производстве смеси, и, в особенности, содержание в них сульфатов и алюминатов, может значительно повлиять на эффективность добавок.

На действие суперпластификатора может повлиять и тип заполнителей. Благодаря химической структуре частицы полимера легко встраиваются в слои глины, если глина присутствует в качестве примеси в заполнителях, и таким образом они могут существенно потерять эффективность.

Основным преимуществом поликарбоксилатных пластификаторов является сильное разжижающее действие, значительное повышение ранней прочности бетонов при использовании этих продуктов и применение их для производства самоуплотняющихся бетонов. Это хорошо видно на примере (рис. 3).

Из рисунка 3 видно, что добавка Glenium ACE максимально повышает прочность в первые сутки после формирования по сравнению с обычной поликарбоксилатной добавкой и нафталинформальдегидным суперпластификатором. Следует отметить, что количество вводимых добавок поликарбоксилатных СП в два раза меньше по сравнению с

нафталинформальдегидным СП при этом затраты на производство бетона близки, а его качество значительно выше.

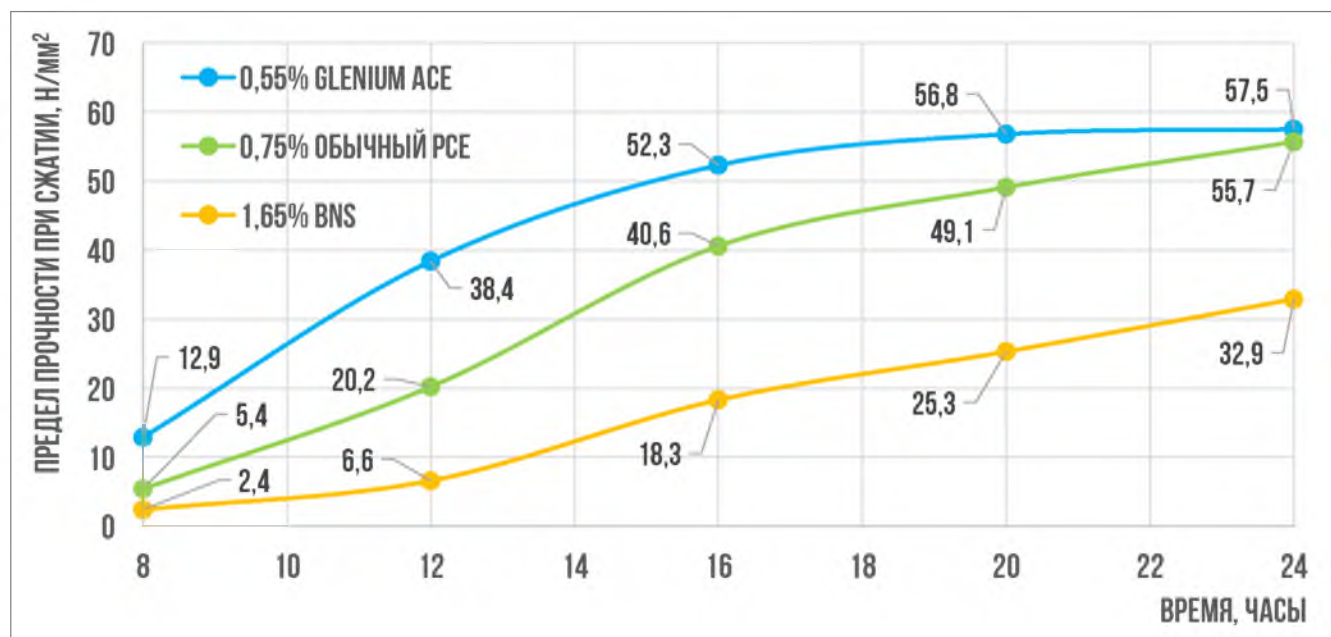


Рисунок 3 – Изменение сопротивления сжатию при использовании различных поликарбоксплатных суперпластификаторов

Сильное разжижающее действие РСЕ проявляется в значительно более низкой дозировке, прочность продукции по сравнению с традиционными суперпластификаторами на базе натриевого нафталинсульфоната (BNS, рпс. 3) или меламинсульфоната возрастает в несколько раз.

Использование соответствующих РСЕ-суперпластификаторов впервые создало возможности для производства бетонов с длительной удобоукладываемостью в течение 90 минут и более, что позволяло транспортировать бетонную смесь на длинные расстояния, обеспечивать подачу по трубопроводам на верхние этажи, при этом не разводить ее дополнительным количеством воды и не снижать качество, и все это при показателях раннего набора прочности, позволяющих снять опалубку уже на следующий день после укладки бетона.

Благодаря особым свойствам РСЕ могут применяться для значительного улучшения уплотняемости бетона и тем самым для оптимизации производственного процесса и состава бетона, например, за счет снижения

содержания цемента. Схема строения молекулы эфиров поликарбоксилатов показана на рис. 4.

Возможность изменения:

- длины главной цепи
- отношения карбоксильные группы/цепи полиэфиров
- длины цепи полиэфира

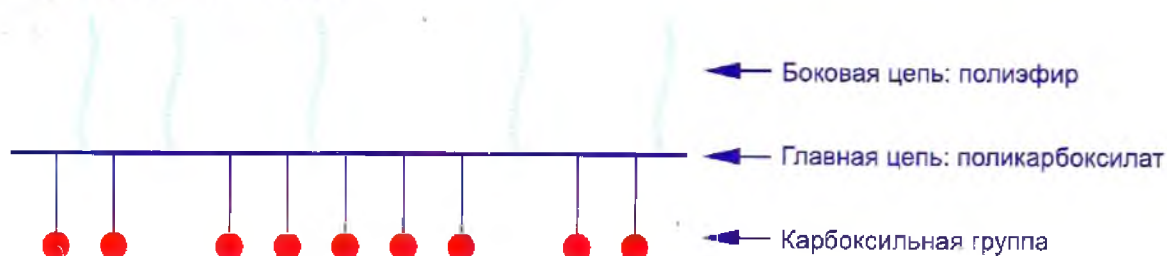


Рисунок 4 – Строение поликарбоксилатных суперпластификаторов

В главной цепи полимера располагаются группы молекул с отрицательным электрическим зарядом – карбоксилатные группы. Новыми являются боковые цепи, прикрепленные к главной цепи полимера. Путем варьирования длины главных и боковых цепей, а также количества групп карбоксилатов и боковых цепей можно теоретически изготавливать множество различных видов продукции. Разнообразие продуктов может быть еще большим, если в главную и боковую цепь встраивать другие группы молекул.

Как известно, на примере нафталиновых и меламиновых сульфонов, молекула полимера вследствие своего отрицательного электрического заряда адсорбируется поверхностью зерна цемента. Дополнительно к диспергированию вследствие электростатического отталкивания зерен цемента эти зерна удерживаются на расстоянии одно от другого еще и за счет длинных боковых цепей. Этот принцип действия называют «пространственным диспергированием» (рис. 5).

Определяющим фактором эффективности суперпластификатора на базе эфиров поликарбоксилатов (PCE) являются его адсорбционные свойства. Эти свойства зависят, прежде всего, от молекулярной структуры полимера, состояния жидкой фазы цементного теста и физико-химических свойств поверхности цемента. Высокая плотность зарядов, то есть большое количество карбоксилатных

групп главной цепи приводит к быстрой и полной адсорбции полимеров на зернах цемента. Этому способствует и активизация поверхности зерна цемента, при этом доминирующую роль играют фазы С₃А.

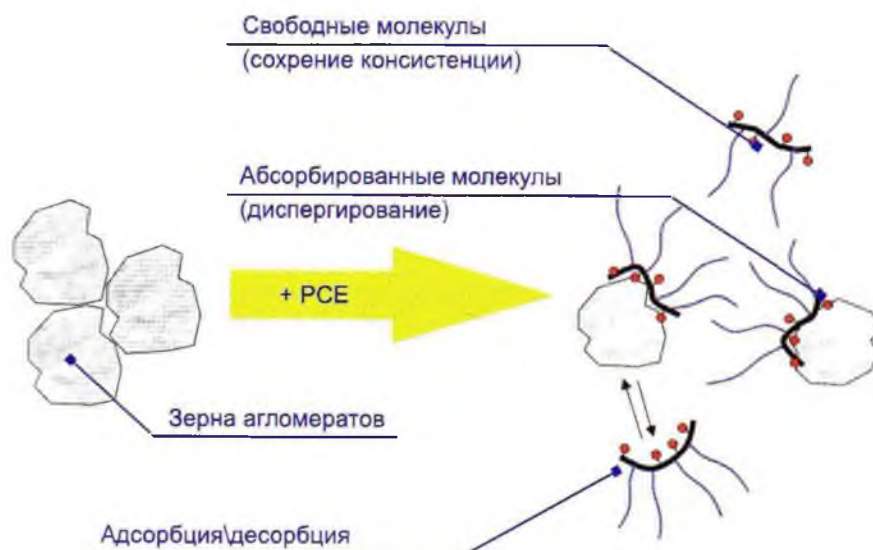


Рисунок 5 – Принцип действия PCE-суперпластификаторов: диспергирование в следствии стерпческого отталкивания

За счет стерпческого эффекта повышается пластифицирующее действие, происходит дефлокуляция и достигается высокое водоредуцирование. Алюминаты и сульфаты способны поглощать пластификаторы, поэтому требуется вводить повышенное количество добавки. Содержание в заполнителях глинистых, илистых примесей и выветренных горных пород приводит в лучшем случае к перерасходу пластификатора, а в худшем к ускорению схватывания и снижению эффекта от добавки [37, 58].

Пластификаторы на основе эфиров поликарбоксплатов благодаря особому механизму их действия и гибкой химической структуре позволяют изготовителям добавок для бетона использовать эти особые свойства с учетом сфер применения. Что касается товарного бетона, эти продукты в настоящее время используются, главным образом, для производства самоуплотняющегося бетона, и их потенциал еще далеко не исчерпан.

Пластификаторы на базе PCE также могут внести свой вклад в экономическое и качественное выполнение технических требований и сделать бетон привлекательным, недорогим и перспективным строительным материалом.

Преимущество поликарбоксилатного пластификатора по сравнению с другим заключается в высокой степени пластичности – до 24%, ощутимой экономии цемента – до 10%, а также высокой подвижности смеси после перемешивания, что позволяет легко укладывать бетонную смесь [44].

При получении высокопрочных бетонов, как правило, применяют комплексные добавки на основе суперпластификаторов и АМД. При этом часто отдают предпочтение суперпластификаторам последнего поколения, т.е. полученным на базе поликарбоксилатов, а в качестве АМД чаще всего используют микрокремнезем.

1.3 Возможности и проблемы калориметрии цементных систем

Как было указано выше, параметры тепловыделения при гидратации цемента на сегодняшний день используют в основном в технологических целях как при производстве цемента, так и при возведении зданий и сооружений гидротехнического, промышленного, дорожного, транспортного и гражданского назначения, при производстве сборного железобетона.

В исследовательских целях калориметрию чаще используют для получения данных о механизме и кинетике гидратации мономинеральных вяжущих веществ – полуводного гипса, силикатов и алюминатов кальция. По калориметрии цементных систем отмечается ряд проблем. Помимо указанных выше сложностей теоретического и экспериментального характера, связанных со спецификой гетерогенных взаимодействий сложных и параллельно протекающих реакций гидратации в цементных системах, обращает на себя внимание факт фрагментарности зарубежной и отечественной литературы по тепловыделению при твердении цемента и бетонов. Использование экзотермии в исследовательских целях, связанных с изучением процессов гидратации цемента и цементных систем высокофункциональных бетонов, на сегодняшний день переживает период своего становления.

Известно, что энергетические изменения при взаимодействии в дисперсных системах вызываются элементарными процессами – физической и химической

адсорбцией, химической реакцией, зародышеобразованием, кристаллизацией и т.д. Их интенсивность и продолжительность на различных стадиях процесса достаточно полно отражается тепловыми эффектами реакции гидратации вяжущих веществ, носящих в целом экзотермический характер [34, 45].

Основной измерением показателей тепловыделения в процессе твердения вяжущих веществ и бетонов является калориметрия. Арсенал калориметрии включает в себя приборы изотермического, адиабатического и теплопроводящего типов. В настоящее время хорошо развиты высокоточные методы дифференциальной калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Калориметры изотермического типа позволяют максимально верно характеризовать гидратационные процессы, поскольку выделяемое тепло отводится, гидратация проходит при постоянной температуре.

Однако возможности калориметрии используются не полностью, уровень приборно-метрологического обеспечения и аппарата идентификации результатов измерений недостаточно для изучения гидратации и твердения вяжущих веществ и бетонов. Поэтому исследования калориметрии необходимо проводить в тесной связи с другими комплексными методами, включающими оценку прочности и других физических параметров, дериватографию, рентгенофазовый анализ, а также электронную микроскопию.

В стандартах разных стран, в том числе России, содержатся лишь требования к определению тепловыделения цементов. Так, с целью повышения эффективности цемента, обеспечения надежного и экспрессного контроля его качества был создан ГОСТ 310.5-88 «Цементы. Метод определения тепловыделения» [17]. Согласно этому стандарту испытания принято проводить при В/Ц = 0.5. Однако, данные калориметрии при этом В/Ц в исследовании процессов гидратации и твердения цементных систем высокофункциональных бетонов, вероятно, будут существенно отличаться от действительности, поскольку цементные системы высокофункциональных бетонов создаются при низком В/Ц.

1.4 Выводы по литературному обзору

В литературном обзоре представлены и изучены основы гидратации цемента, как фактор управления твердением бетонов. Несмотря на проведенные многочисленные исследования отмечена сложность и неопределенность механизма гидратации, обусловленного многими факторами: температурой, давлением, соотношением между твердой и жидкой фазой и, что самое главное, гетерогенным химическим составом твердеющей системы, что значительно усложняет исследования. Проведен обзор по тепловыделениям при гидратации каждого из минералов цементного клинкера, в ходе которого было установлено, что фазы C_3A гидратируют с самым интенсивным тепловыделением. Однако, пересчитав тепловыделения минералов на их содержание в цементе, было выявлено, что фазы C_3S вносят решающий вклад в тепловыделение цемента, в связи с этим был сделан вывод, что тепловыделения активной стадии гидратации цемента справедливо относят к гидратации алита.

Представлены и описаны основные добавки, применяемые при получении высокофункциональных и долговечных бетонов, проведен поиск литературных данных о принципе их действия. По данным Батракова В.Г., СП-1 не влияет на особенности фазового состава и степень закристаллизованности цементного камня (ЦК). Относительно влияния полнкарбоксилатных СП на процессы гидратации и фазовый состав цементного камня сведения в литературе ограничены, в связи с чем они требуют детального изучения. Отмечена фрагментарность литературных данных по влиянию передовых суперпластификаторов и комплексных добавок на их основе, включающих микрокремнезём, на процессы гидратации и твердения цемента. Применение калориметрии в этом ключе может существенно дополнить информацию о процессах гидратации цементных систем высокофункциональных бетонов.

Приведены проблемы калориметрии цементных систем, основные из которых это: ограниченность данных и недостаточная изученность метода калориметрии в исследовании процессов гидратации; некорректное применение по ГОСТ 310.5-88 «Цементы. Метод определения тепловыделения» [17]

фиксированного водоцементного отношения равного 0,5 при калориметрических исследованиях гидратации цементных систем высокофункциональных бетонов, которые создаются при максимально низком В/Ц.

1.5 Цели и задачи исследования

На основании проведённого литературного обзора выделены следующие основные цели:

- изучить и дополнить основные аспекты гидратации цемента и цементных систем высокофункциональных бетонов с применением калориметрии;
- установить взаимосвязь показателей тепловыделения с основными характеристиками цементного камня и провести оценку возможностей применения калориметрии в разработке высокофункциональных бетонов.

Для этого необходимо решить следующие задачи:

- установить влияние водоцементного отношения и суперпластификаторов разного поколения на процессы тепловыделения, гидратации и твердения цемента;
- определить влияние АМД и комплексов АМД+СП на тепловыделение, гидратацию, твердение и формирование структуры и свойств цементного камня;
- провести интерпретацию наблюдаемых показателей тепловыделения с другими характеристиками процессов с привлечением комплексных методов анализа фазовых и структурных превращений, а также использованием основных положений и законов термодинамики и химической кинетики.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы и их характеристики

Для исследования применяли следующие исходные материалы:

- цемент ПЦ 500 Д-0, среднеалюминатный ООО «Дюккерхофф Коркино цемент» ЦЕМ I 42.5 Н ГОСТ 31108-2016 с НГ 27,90%;
- суперпластификаторы: Glenium ACE 430 и Glenium 115 на основе поликарбоксилатных эфиров, фирма BASF (Германия);
- суперпластификатор нафталинформальдегидный СП-1, ООО «Полипласт УралСиб», г. Первоуральск.
- микрокремнезем МК-85 г. Новокузнецк в соответствии с ТУ 5743-048-02495332-96, с пуццолановой активностью 1575 мг/г.

Суперпластификаторы. В таблице 2 приведены основные характеристики применяемых поликарбоксилатных суперпластификаторов.

Таблица 2 – Показатели поликарбоксилатных суперпластификаторов

Показатель	Glenium ACE 430	Glenium 115
	Значение показателя	
Внешний вид	Однородная жидкость оранжевого или светло- коричневого цвета	Однородная жидкость светло- голубого цвета
Плотность, кг/м ³	1060±20	1050-1090
Водородный показатель, рН	4-7	5-8
Содержание Cl-иона по массе %, не более	0,1	0,1

Цемент. Для определения качества используемого цемента были проведены испытания:

- нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема в соответствии с ГОСТ 310.3-76 (1992);

– предела прочности при изгибе и сжатии в соответствии с ГОСТ 310.4-81 (1992).

Характеристики применяемого цемента представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики портландцемента

Показатель	Значение	Соответствие ГОСТ 10178-85
Нормальная плотность, %	27,90	Не регламентируется
Сроки схватывания: – начало	200 мин.	Соответствует
– конец	303 мин.	Соответствует
Прочность при сжатии, МПа	60,5 (> 49,0 МПа)	Соответствует ПЦ 500
Прочность при изгибе, МПа	6,0 (> 5,9 МПа)	Соответствует ПЦ 500
Равномерность изменения объема	0,5 мм	Соответствует
Активность после пропаривания	42,1 МПа	Соответствует 1 группе по эффективности пропаривания
Содержание MgO	1,38%	Соответствует
Содержание C ₃ A	6,44% (< 8,00 %)	Соответствует

Анализ полученных данных позволяет сделать заключение о соответствии мерке по прочности по ГОСТ 10178-85 полученного портландцемента с Коркинского цементного завода ООО «Дюккерхофф Коркино цемент» ПЦ 500 ДО. А по ГОСТ 31108-2016 полученный портландцемент соответствует заявленному классу ЦЕМ I 42.5 Н.

Микрокремнезём. В работе использовали микрокремнезём конденсированный неуплотненный марки МК 85 по ТУ 5743-048-02495332-96, химический состав которого представлен содержанием следующих основных оксидов: SiO_2 – 91,7 %, CaO – 1,3 %, MgO – 2,8 %, Al_2O_3 – 0,6 %, Fe_2O_3 – 1,1 %; Потери при прокаливании составляют 2,5 %.

2.2 Методы исследований

2.2.1 Калориметрия

Достоинства термического анализа позволяют выбрать дифференциально-термический анализ, а конкретно, дифференциально-сканирующую калориметрию в качестве одного из основных методов для экспериментального изучения фазовых переходов смесей [30, 39, 55].

Для исследования физико-химических характеристик фазовых переходных смесей в данной работе был использован 8-канальный калориметр TAM AIR. Он представляет собой 8-канальный прибор, разработанный для изотермических измерений тепловых эффектов с высокой стабильностью и точностью. Прибор специально оптимизирован для задач изучения и разработки новых композиций в цементной и железобетонной промышленности. Все каналы калориметра двойные, включающие в себя образец и эталон в ампулах объемом 20 мл. Термостат прибора воздушный, обеспечивает стабильность $\pm 0.02^\circ\text{C}$. Высокое качество термостата позволяет проводить очень длительные эксперименты в несколько суток или недель. Прибор работает непосредственно с ампулами объемом 20 мл, не требуя дополнительных калориметров. В таблице 4 представлены основные характеристики применяемого калориметра.

Каждый калориметрический канал построен в двойной конфигурации, одна сторона которой предназначена для исследуемого образца, а вторая – для статического контрольного образца (рис. 6). В каждом калориметре используется принцип теплового потока. Тепло, создаваемое любой физической или химической реакцией в образце, будет быстро передаваться среде, окружающей его.

Таблица 4 - Основные характеристики 8 канального колориметра TAM AIR

Показатель	Параметр
Число калориметрических каналов	8
Диапазон рабочих температур	5-90°C
Точность температуры	± 1°C
Стабильность воздушного термостата	± 0,02°C
Максимальный объем образца:	20 мл
Диапазон измерений	600 мВт
Постоянная времени (20 мл воды)	< 500 секунд
Предел обнаружительной способности	4 мкВт
Точность	± 20 мкВт
Устойчивость базовой линии более 24 часов:	<40 мкВт
Уход	<± 10 мкВт
Ошибка из-за ухода значений параметра	<± 23 мкВт

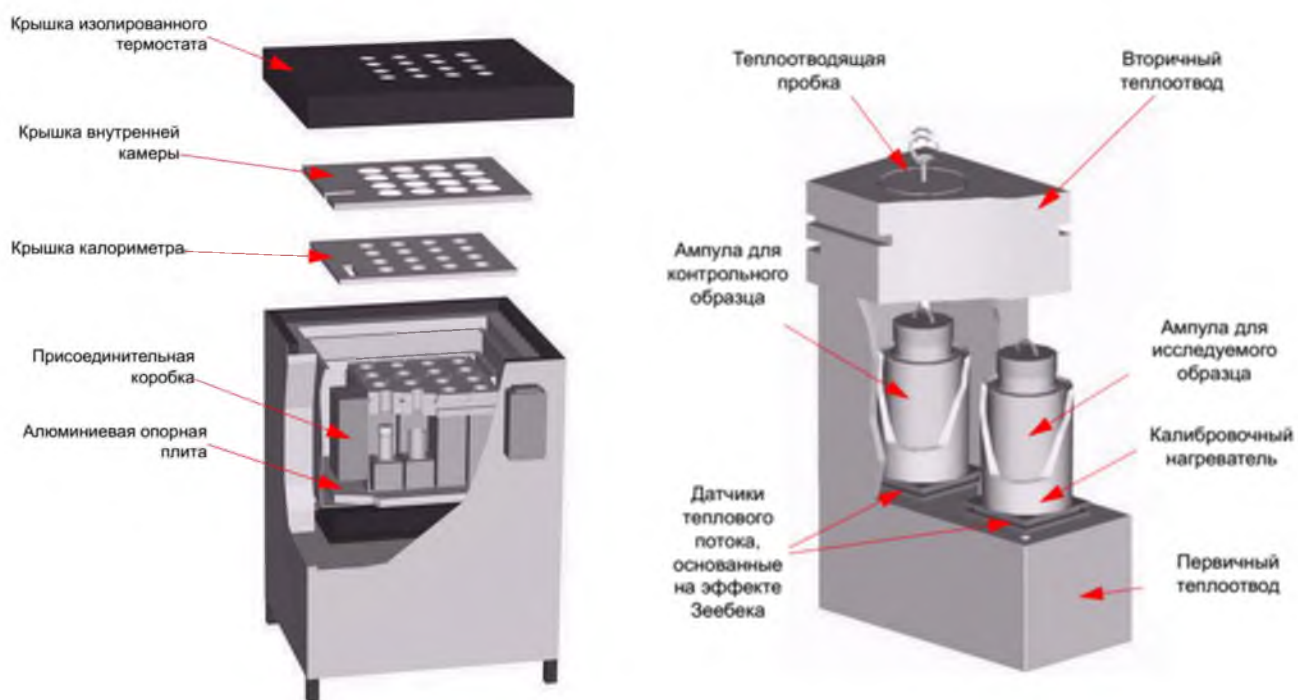


Рисунок 6 – Общее устройство калориметра

В пределах каждого калориметрического канала имеются по два датчика теплового потока Зеебека – один под исследуемым образцом, и один под контрольным. Основной маршрут для теплообмена между образцом и средой, окружающей его, проходит через датчик теплового потока. Тепловой поток, вызванный температурным градиентом через датчик, создает сигнал напряжения, пропорциональный тепловому потоку.

Двойная конфигурация исследуемого и контрольного образца в пределах канала позволяет сравнивать тепловой поток от активного образца непосредственно с тепловым потоком от инертного контрольного образца. Разность напряжений является количественным выражением общей интенсивности выделения тепла в образце. Этот двойной принцип измерения повышает устойчивость теплового потока и уменьшает помехи в пределах системы.

Данный калориметр выполнен таким образом, что рабочая и сравнительная калориметрическая ячейки являются абсолютно идентичными по своим теплофизическим свойствам (теплоемкости, теплопроводности) и симметричны по расположению, что сводит к минимуму такой источник погрешностей, как расходование электрической энергии на нагревание различных деталей калориметра и утечек на конвекцию и излучение.

К преимуществу данного прибора можно отнести также использование малых навесок. Этим достигается низкая величина температурных градиентов и появляется возможность проводить непрерывное сканирование в условиях, максимально приближенных к равновесным. Использование малых навесок позволяет достигать большой чувствительности метода.

2.2.2 Дериватографический анализ

Дериватография включает в себя дифференциально-термический анализ и термогравиметрию. Это метод применяют для исследования фазового состава цементного камня. Под термическим анализом понимается совокупность трех методов: дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметри-

ческого или термовесового (ТГ) и дифференциально-термогравметрического (ДТГ) [38, 43].

Сущность дифференциально-термического анализа заключается в изучении фазовых изменений или превращений, происходящих в материале при его нагревании, по сопровождающим эти превращения тепловым эффектам.

Эндотермические эффекты на дифференциальной кривой могут быть вызваны следующими физико-химическими процессам:

- дегидратацией вещества;
- некоторыми полиморфными превращениями;
- плавлением.

Причинами экзотермического эффекта могут быть:

- реакция окисления;
- реакция образования новых соединений;
- полиморфные превращения, сопровождающиеся переходом неустойчивой при данной температуре модификации в устойчивую;
- переход из аморфного состояния в кристаллическое.

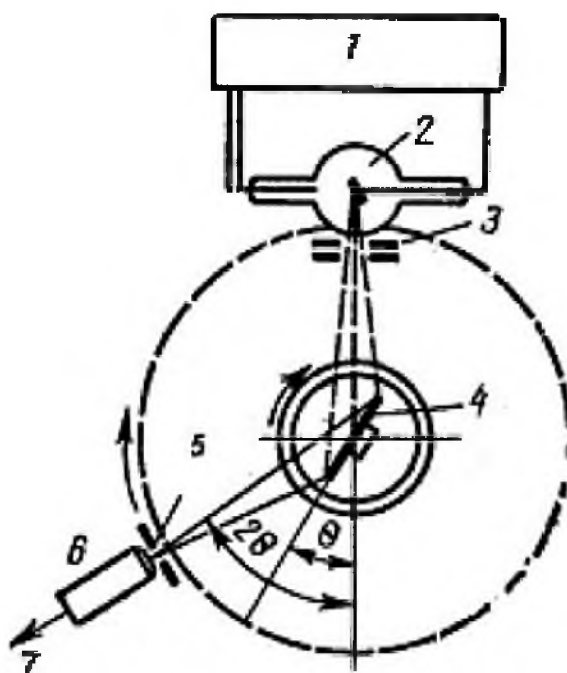
Получение кривых потери веса вещества ТГ при непрерывном нагревании осуществляется при помощи динамического взвешивания. Дифференциально-термогравметрический метод анализа позволяет определить скорость изменения массы вещества при его нагревании [38].

2.2.3 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) используют для качественной оценки фазового состава гидратных составляющих цементного камня. Задача фазового анализа состоит в определении фаз – минералов, составляющих образец, и относительной оценке изменения их содержания. Качественный рентгенофазовый анализ и относительное количественное изменение рассматриваемых фаз производят непосредственно по полученным дифрактограммам [38, 43].

Съёмка рентгенограмм (дифрактограмм) происходит по схеме, представленной на рисунке 7. Двигающийся по окружности вдоль

дифрагированного пучка рентгеновских лучей счётчик фиксирует дифракционную картину, полученную постепенно, линией за линией по мере его поворота.



1 – генераторное устройство; 2 – рентгеновская трубка; 3 – диафрагма первичного пучка; 4 – образец; 5 – диафрагма; 6 – счетчик;
7 – соединение с регистрирующим устройством.

Рисунок 7 – Схема дифрактометрической съемки

Каждое кристаллическое вещество характеризуется своим набором межплоскостных расстояний d . У определённых веществ этот набор межплоскостных расстояний даёт определённое соотношение интенсивностей отражений по каждому его межплоскостным расстояниям.

Рентгенограмма гетерогенного образца представляет собой сумму рентгенограмм отдельных минералов. Качественный анализ сводится к сравнению эталонных рентгенограмм индивидуальных фаз – минералов, составляющих образец и рентгенограмм образца [38].

Знание химического состава вещества облегчает расшифровку рентгенограмм, так как позволяет сделать предположение о возможном минералогическом составе продукта. Идентификация фазы считается достаточно

надежной, если на рентгенограмме зафиксировано не менее трех наиболее интенсивных ее линий.

С увеличением содержания той или иной фазы интенсивность ее отражений увеличивается. Однако для многофазовых проб зависимость между интенсивностью и содержанием данной фазы неоднозначна, поскольку величина интенсивности отражения определяемой фазы зависит не только от ее содержания, но и от показателя, характеризующего степень ослабления рентгеновского пучка при прохождении через данное вещество. Указанный показатель ослабления исследуемого вещества зависит от показателей ослабления и содержания всех фаз, входящих в его состав [38].

2.2.4 Электронная растровая микроскопия

Принцип действия таких микроскопов заключается в том, что путем последовательного преобразования вторичного эмиссионного потока, получаемого при бомбардировке поверхности исследуемого образца электронами, в более мощный поток заряженных частиц, направляемый на детектор, получается изображение с большой степенью разрешения. Получаемые таким образом визуальные фотографические изображения микроструктуры материала позволяют выявить особенности морфологии и строения его составляющих [38, 43].

3 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ

3.1 Влияние водоцементного отношения и суперпластификаторов на процессы тепловыделения, гидратации и твердения цемента

3.1.1 Калориметрический анализ

Тепловыделения в начальные сроки гидратации и твердения цемента позволяют выделить несколько периодов: прединдукционный, индукционный и постиндукционный.

Прединдукционный период. Первая стадия гидратации цемента, начинающаяся сразу после затворения его водой и сопровождающаяся интенсивным тепловыделением (рис. 8), согласно исследованиям Бутта Ю.М., Сычева М.М., Тимашева В.В., Тейлора Х. и др. [34, 49, 50] связана с процессами смачивания поверхности частиц цемента, адсорбцией на них молекул воды и ПАВ и возникновением хемосорбционных связей с формированием первичных гидратов, состоящих из гидросиликатного геля. Этот гель, образуя оболочку, затрудняет дальнейшую реакцию воды с минералами клинкера, в результате чего наступает вторая стадия гидратации – индукционный период. Справедливо предположить, что интенсивность тепловыделений в прединдукционный период косвенно отражает количественную характеристику образования первичного гидросиликатного геля.

В прединдукционный период составы с СП при В/Ц = 0,3 отличаются более интенсивными выделениями тепла по сравнению с бездобавочным. Этот эффект можно объяснить дополнительно протекающим под действием ПАВ дезагрегацией и диспергацией цементных агрегатов, за счет электростатического и стерического эффектов СП, и далее активным процессом адсорбции и хемосорбции воды на дополнительно образовавшихся поверхностях цемента. Дополнительное увеличение реакционноактивной поверхности цемента сопровождается повышением количества первичного гидросиликатного геля, что приводит к более интенсивным тепловыделениям (рис. 8).

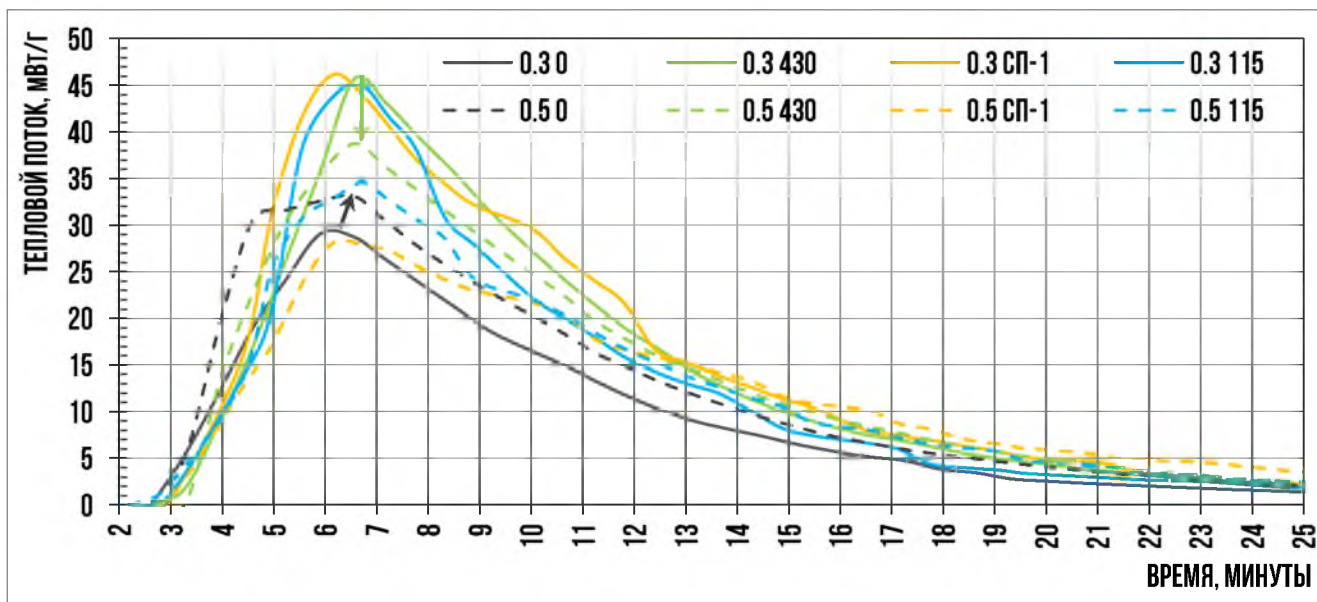


Рисунок 8 – Тепловой поток за период формирования первичных гидратов в зависимости от В/Ц и вводимых добавок-суперпластификаторов

При В/Ц = 0,5 процесс хемосорбции и образования первичного гидрата на поверхности зёрен происходит несколько иначе. В этих условиях, даже без добавки-СП, за счет повышенного количества воды, также происходит частичная дезагрегация цемента, что и увеличивает его реакционноактивную поверхность и соответственно тепловыделение по сравнению с бездобавочным составом при В/Ц = 0,3. Вместе с этим, составы с СП при В/Ц = 0,5 имеют пониженные тепловыделения в сравнении с составами при В/Ц = 0,3. Вероятно, это вызвано тем, что при повышенном количестве воды концентрация суперпластификаторов в жидкой фазе ниже, что уменьшает их эффективность.

Таким образом, все рассматриваемые суперпластификаторы, за счёт лучшей дезагрегации и диспергации цемента, способствуют образованию повышенного количества первичного гидросиликатного геля. При этом интенсивность тепловыделений в прединдукционный период в составах с разными СП при пониженном В/Ц примерно одинакова (рис. 8), но величина индукционного периода для них различна и зависит от конкретного СП (рис. 9). Исходя из этого, можно сделать вывод, что причиной увеличенного индукционного периода в составах с СП является не столько повышенное образование первичного гидрата, сколько особенности адсорбированного на нём суперпластификатора, которые в различной степени изолируют поверхность цемента от воды.

Индукционный и постиндукционный периоды. После формирования первичных гидратов на поверхности цементных зерен, в системе наступает индукционный период. В это время вода из жидкой фазы через оболочку поступает в цементное зерно и вызывает гидролиз трёхкальциевого силиката (C_3S). В результате этого выделившиеся из C_3S ионы Ca^{+2} мигрируют в жидкую фазу цементного теста, а кремнезем присоединяя воду образует под оболочкой активный гель кремнезема. Этот процесс продолжается до тех пор, пока рН в жидкой фазе достигнет 12 и наступит пересыщение среды относительно Ca^{+2} . В этих условиях заканчивается индукционный период и начинается третья стадия – ускоренная гидратация. В этот же период в цементном тесте одновременно с ГСК формируются алюминатные и алюмоферритные гидратные фазы, но так как основную часть (65...70%) цемента составляет алит, значительная часть интенсивного тепловыделения связана с формированием высокоосновных ГСК [34, 49, 50].

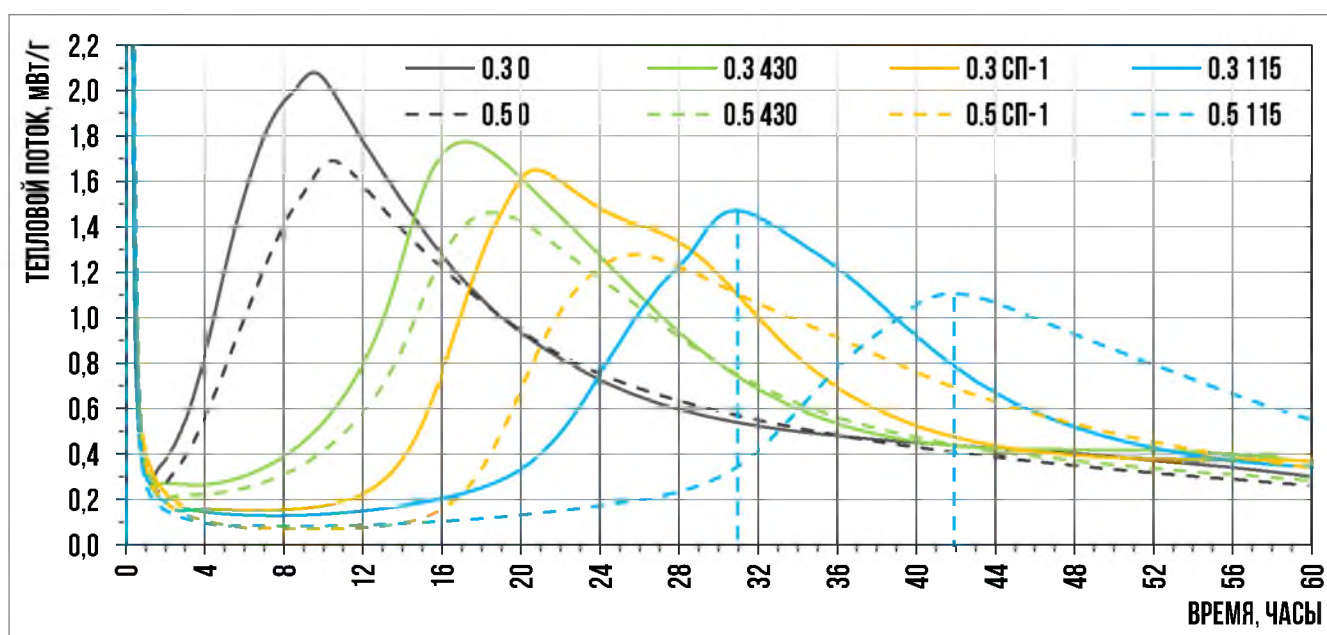


Рисунок 9 – Тепловой поток за индукционный и ускоренный периоды гидратации цемента в зависимости от времени, В/Ц и вводимых добавок-СП

Анализ тепловыделений в постиндукционный период (рис. 9), на этапе активной гидратации позволяет выявить следующие закономерности.

Все суперпластификаторы значительно увеличивают индукционный период и замедляют гидратацию цемента, каждый из них в различной степени. Это

происходит из-за адсорбированных на поверхности зёрен цемента суперпластификаторов, образующих дополнительные оболочки, которые в зависимости от вида СП и их устойчивости к воздействию окружающей среды имеют различную пропускную способность ионов Ca^{2+} и жидкой фазы.

Составы при В/Ц = 0,5 в период активной гидратации характеризуются пониженным тепловыделением, что связано с увеличением жидкой фазы и уменьшением в исследуемом объеме доли материала, выделяющего тепло.

При повышенном В/Ц индукционный период увеличивается, активная гидратация цемента замедляется. Это объясняется тем, что при увеличенном В/Ц для достижения пересыщения ($\text{pH} \approx 12$) требуется больше ионов Ca^{2+} , а значит и больше времени на процесс их накопления в жидкой фазе. При достижении пересыщения начинается активный процесс кристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидросиликатов кальция. Количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в составах определяли методом термогравиметрического анализа, результаты которого представлены на рис. 3. Дополнительно отметим, что чем сильнее суперпластификатор замедляет гидратацию цемента при В/Ц = 0,3, тем сильнее этот эффект проявляется при повышенном В/Ц, что, вероятно, связано с эффектом суммирования вышеуказанных замедляющих факторов: оболочки суперпластификатора и повышенного В/Ц.

Так же чётко прослеживается зависимость между величиной индукционного периода и максимальным тепловыделением: чем больше индукционный период, тем меньше максимальное тепловыделение, что характерно для всех составов (рис. 9). Это можно объяснить тем, что с увеличением индукционного периода увеличивается количество цемента диффузионно прогидратированного в этот период, оставляя для ускоренной гидратации меньшую его часть. К моменту завершения стадии ускоренного периода гидратации, что соответствует максимуму тепловыделения, суммарные тепловыделения между составами примерно равны (см. рис. 9 и 12), что подтверждает данное предположение.

После стадии ускоренной гидратации наступает четвёртая, последняя - стадия со сниженным тепловыделением, связанная с медленной гидратацией белита, кристаллизацией C-S-H фаз и перекристаллизацией метастабильных

гидратов. Далее для оценки корреляции данных калориметрии с темпами набора прочности представлены зависимости суммарной тепловой энергии от времени (рис. 12), полученные интегрированием теплового потока (рис. 9).

3.1.2 Дериватографический и рентгенофазовый анализ

Для установления влияния В/Ц и СП на особенности фазового состава цементного камня использовали данные дериватографии. На рисунках 3 и 4 соответственно представлено содержание портландита и химически связанной воды в других гидратах в зависимости от В/Ц, сроков твердения и вводимых добавок-суперпластификаторов.

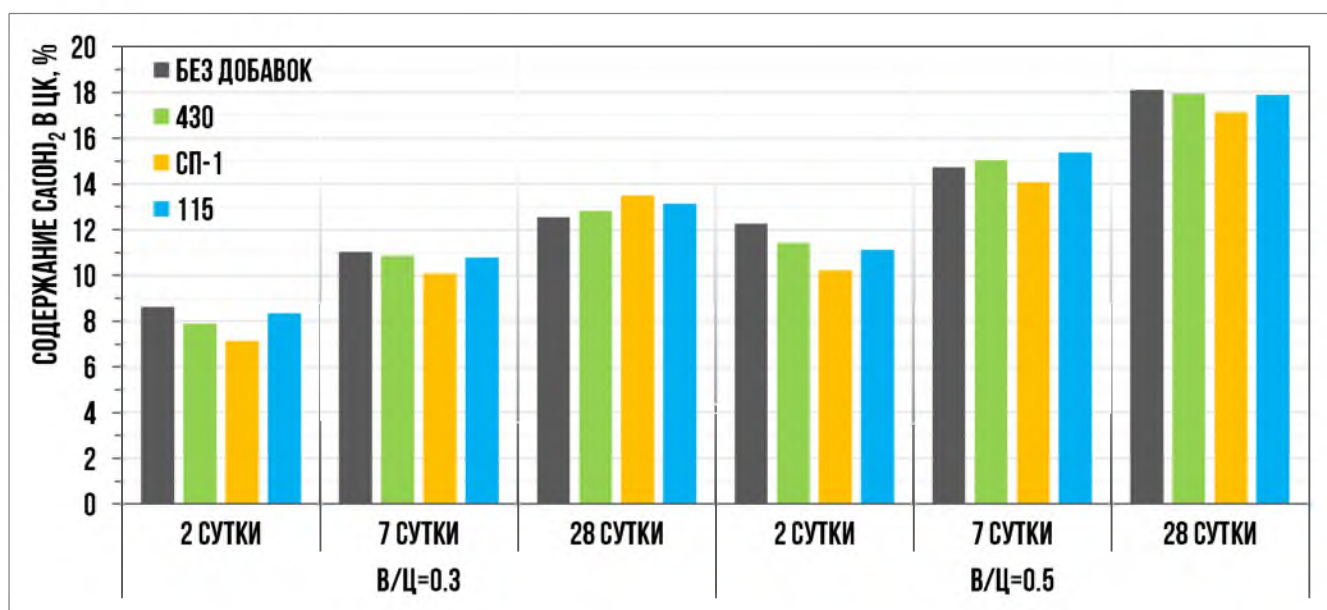


Рисунок 10 – Содержание портландита в цементном камне в зависимости от В/Ц, сроков гидратации и добавок-суперпластификаторов

Из полученных данных (рис. 10) видно, что повышенное В/Ц приводит к увеличенному содержанию портландита в цементном камне во все сроки гидратации и твердения цемента. Это доказывает, что повышенное В/Ц требует большего количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для создания рН среды ≈ 12 , необходимого для гидратации цемента и стабильного существования всех гидратных фаз. В свою очередь, повышенное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ требует больше времени на накопление ионов кальция, это подтверждает увеличенный индукционный период и усиленное замедление активной стадии гидратации цемента при повышенном В/Ц (рис. 9).

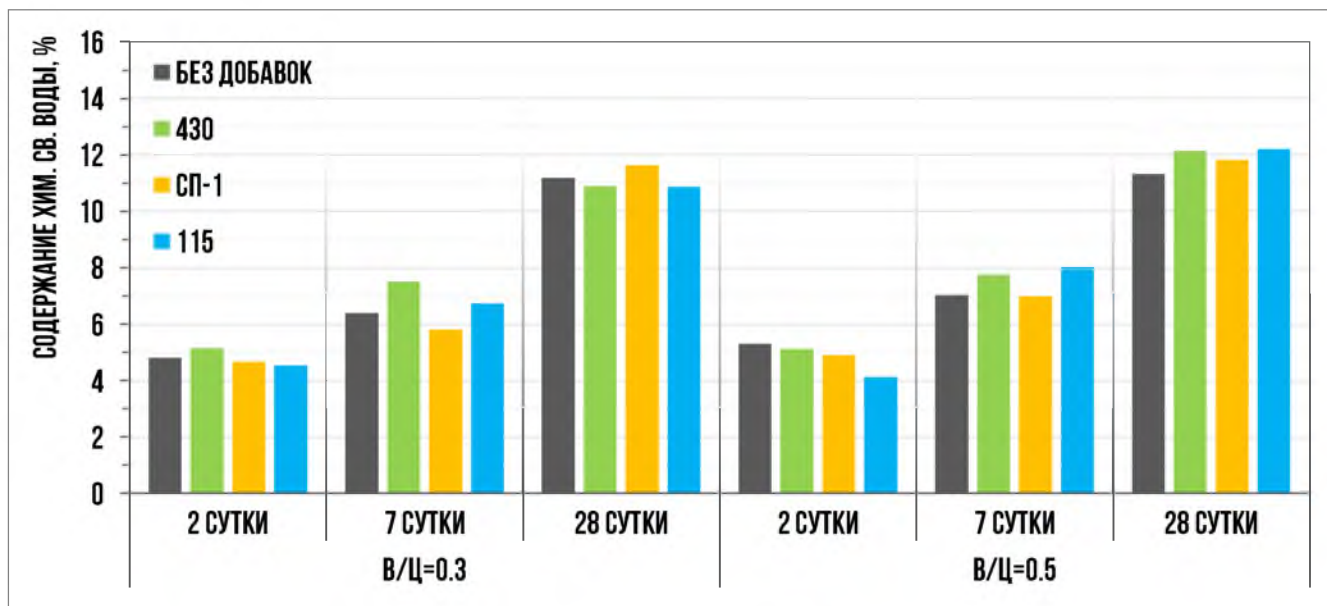


Рисунок 11 – Содержание химически связанной воды в цементном камне в зависимости от В/Ц, сроков гидратации и добавок-СП

Данные потерь химически связанной воды прогидратированного цемента, за вычетом химически связанной воды в $\text{Ca}(\text{OH})_2$, полученные методом термогравиметрического анализа (рис. 11) отражают сравнительную оценку количества всех остальных гидратных фаз, по большей части гидросиликатов кальция. Многочисленными исследованиями установлено, что количество химически связанной воды напрямую связано со степенью гидратации цемента [29]. Однако содержание химически связанной воды (рис. 11) отражает степень гидратации цемента весьма косвенно. Для убедительности полученных выводов был проведён прямой анализ степени гидратации при помощи сравнительного количественного рентгенофазового анализа цемента и рассматриваемых прогидратированных цементных систем. Были проведено сравнение площадей пиков с межплоскостным расстоянием 1,77, соответствующим основному минералу C_3S цементного клинкера. Степень гидратации определяли по формуле:

$$\alpha = \frac{I_{\text{ц}} - I}{I_{\text{ц}}} \times 100 \%,$$

где $I_{\text{ц}}$ – площадь пика непрогидратированного цемента, имп · градус / сек; I – площадь пика рассматриваемой прогидратированной цементной системы, имп · градус / сек.

Результаты расчёта представлены на рисунке 12. Полученные данные по степени гидратации достаточно хорошо коррелируют с данными по химически связанной воде (рис. 11).

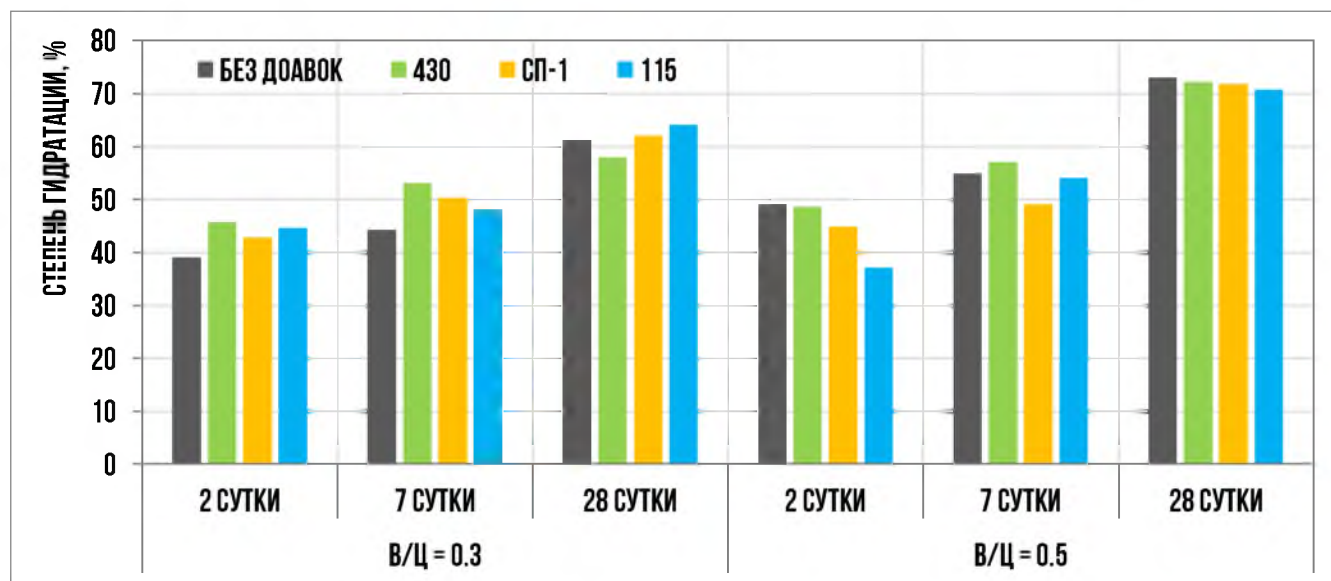


Рисунок 12 – Степень гидратации минерала алита в зависимости от В/Ц, сроков гидратации и добавок-СП

Исходя из полученных данных (рис. 11) следует, что в разные сроки гидратации и твердения цемента ни В/Ц, ни добавки-СП не оказывают существенного влияния на количество химически связанной воды. При этом степени гидратации алита (рис. 12) при повышенном В/Ц несколько выше. Однако портландита при повышенном В/Ц образуется значительно больше (рис. 10).

Всё это указывает на то, что при повышенном В/Ц гидросиликаты кальция могут иметь несколько пониженную основность, по сравнению с гидросиликатами формирующимися при низком В/Ц. При повышенном В/Ц для пересыщения жидкой фазы и образования $Ca(OH)_2$ требуется больше ионов кальция, в результате чего гидросиликаты кальция могут формироваться с пониженным отношением CaO/SiO_2 .

3.1.4 Взаимосвязь интегральных тепловыделений и прочности

Изменения тепловых потоков во времени, представленные на рисунках 8 и 9, наглядно и точно отражают кинетику гидратации цементных систем в начальные периоды. Дальнейшая гидратация и твердение всех составов сопровождается затухающим тепловым потоком. На рисунке 13 представлены

зависимости суммарной тепловой энергии от времени, полученные интегрированием теплового потока методом трапеций.

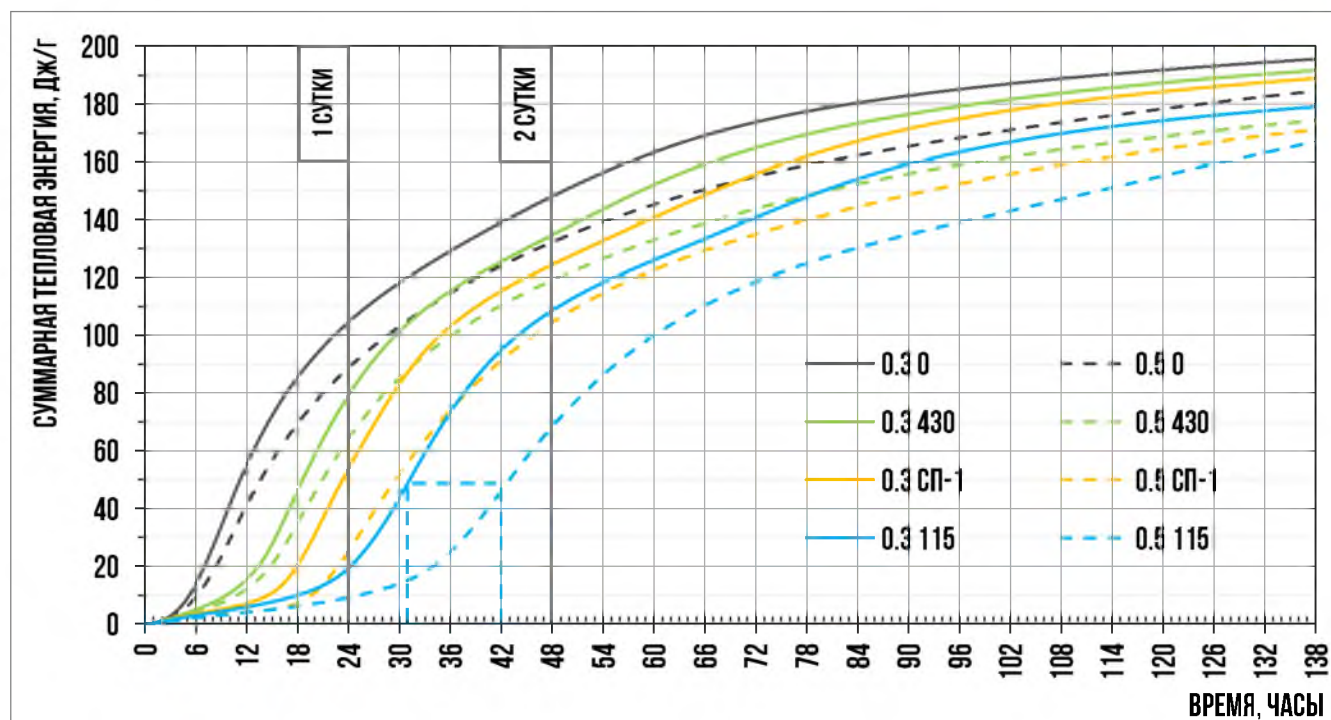


Рис. 13 – Интегральные тепловыделения при гидратации цемента в зависимости от времени, В/Ц и вводимых добавок-суперпластификаторов

Согласно многочисленным исследованиям, между темпом роста прочности и интегральным тепловыделением при гидратации цемента существует прямо пропорциональная зависимость [30, 45, 52]. В данных исследованиях это подтверждается увеличением со временем суммарных тепловыделений (рис. 13) и прочности (рис. 14). Однако, в присутствии различных добавок-суперпластификаторов, которые являются одновременно и замедлителями периода ускоренной гидратации, такая пропорциональность тепловыделений и прочности нарушается. С другой стороны, исследованиями Адамцевича А.О. и др. [30] доказано, что цементные системы с ускорителями гидратации и твердения показывают прямо пропорциональную зависимость между динамикой роста прочности и интегральной кривой тепловыделения, что может служить экспрессным методом оценки эффективности ускорителей твердения. Всё это свидетельствует о том, что калориметрический анализ позволяет исследовать кинетику гидратации и твердения цементных систем достаточно точно лишь на ранних сроках, где проявляются самые интенсивные тепловыделения связанные в

основном с гидратацией минералов C_3S и C_3A . Кроме цементных систем с ускорителями гидратации и твердения, калориметрию вполне можно применять и для исследования высокофункциональных бетонов, которые получают при максимально низком В/Ц с помощью суперпластификаторов. Низкое В/Ц, как было показано выше, оказывает существенный вклад в ускорение процессов гидратации за счёт того, что насыщение жидкой фазы до требуемого рН происходит значительно быстрее.

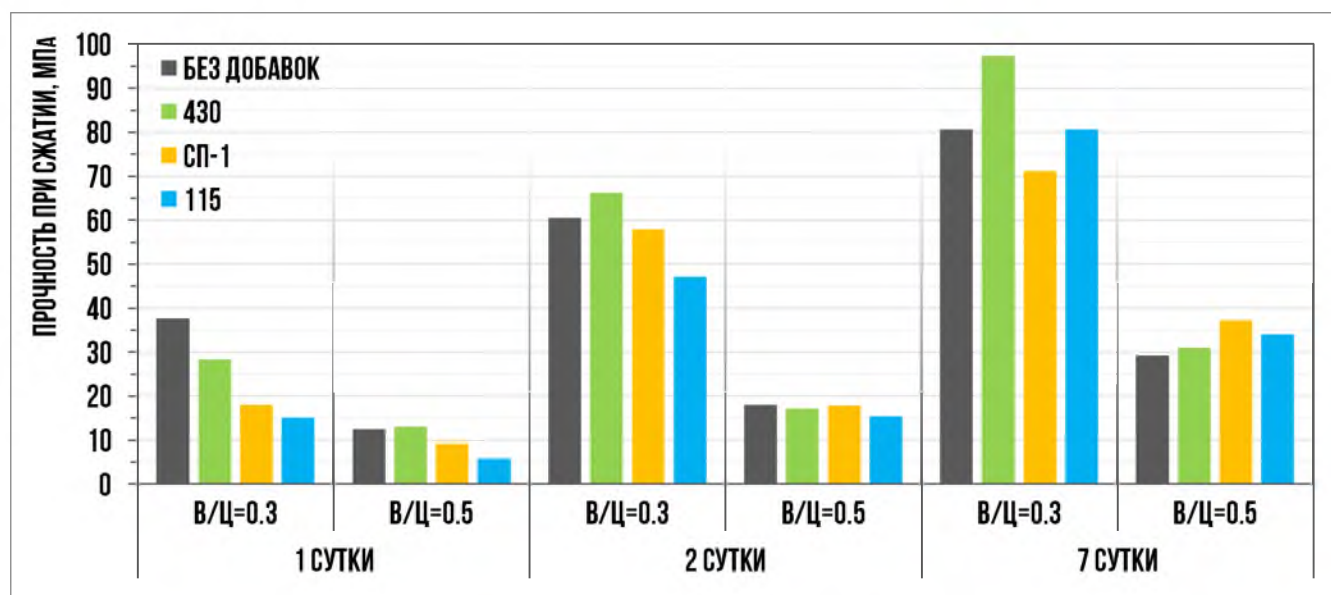


Рисунок 14 – Прочность цементного камня при сжатии в зависимости от сроков твердения, В/Ц и вводимых добавок-суперпластификаторов

Согласно характеристикам прочности и данным суммарной тепловой энергии все рассматриваемые СП в первые сутки оказывают сильный эффект замедления гидратации и твердения цемента. Кроме того, при В/Ц = 0,3 в первые сутки твердения между составами проявляется прямо пропорциональная зависимость интегральных тепловыделений и прочности, но в более поздние сроки такой корреляции нет, как и при В/Ц = 0,5 на всех сроках твердения. Следует отметить, что интенсивность интегральных тепловыделений с разным В/Ц близка, но прочностные показатели при В/Ц = 0,5 гораздо ниже, что связано с высокой пористостью цементного камня и повышенным содержанием портландита, который, как известно, имеет прочность существенно ниже, чем прочность других гидратных фаз.

Таким образом, чем быстрее и интенсивнее протекает гидратация цемента, тем достовернее будут результаты калориметрии по отношению к прочности в ранние сроки твердения. Это даёт основание предполагать, что калориметрический анализ при низком В/Ц в первые сутки может дать более точную косвенную оценку активности цемента и количественного содержания главного минерала цементного клинкера – алита C_3S . При низком В/Ц гидратация протекает не только быстрее, но и с более интенсивным тепловыделением: все данные калориметрии для составов на В/Ц = 0,3 подтверждают это (рис. 9, 13). При повышенном В/Ц, а также в поздние сроки гидратации интегральные тепловыделения не имеют прямо пропорциональную зависимость с темпами набора прочности.

3.1.5 Выводы по разделу 3.1

В ходе проведённых исследований определено, что все суперпластификаторы способствуют:

- дезагрегации и диспергации цемента;
- образованию дополнительной оболочки на первичных гидратах, в результате чего значительно увеличивается индукционный период и замедляется активная стадия гидратации цемента;
- формированию цементного камня без существенного изменения его фазового состава.

Установлено, что при повышенном В/Ц = 0,5:

- значительно увеличивается индукционный период, замедляется стадия активной гидратации цемента и уменьшается интенсивность теплового потока, особенно с применением добавок-суперпластификаторов;
- суммарная тепловая энергия гидратации и твердения цементных систем во все сроки не имеет прямо пропорциональной зависимости с темпами набора прочности;
- гидратация и твердение сопровождается формированием новых гидратных фаз – с несколько пониженной основностью, вследствие повышенного количества закристаллизованного $Ca(OH)_2$.

Всё вышеперечисленное указывает на то, что использовать калориметрический анализ для исследований цементных систем высокофункциональных бетонов по ГОСТ 310.5-88 «Цементы. Метод определения тепловыделения» [17] при В/Ц = 0,5 нецелесообразно. Достоверную информацию о процессах, протекающих в цементных системах высокофункциональных бетонов можно получить только при низком В/Ц, на котором они создаются.

3.2 Влияние дозировок суперпластификаторов, микрокремнезёма и их комплексов на процессы тепловыделения, гидратации и твердения цемента

В текущем разделе проводится изучение процессов гидратации и твердения цементных систем с микрокремнезёмом, как в присутствии суперпластификаторов, так и без них. Также рассматривается влияние дозировок нафталинформальдегидного и поликарбоксилатного суперпластификаторов.

3.2.1 Калориметрический анализ

Тепловой поток за индукционный и ускоренный периоды гидратации цемента в зависимости от времени и вводимых добавок представлен на рисунке 15.

Индукционный период. Процессы гидролиза и начала гидратации цемента с различными суперпластификаторами при разном В/Ц, происходящие в преиндукционный и индукционный период более подробно описаны в разделе 3.1.1. Из полученных данных на рисунке 15 чётко видно, что увеличение дозировки от 0,5 до 1,0% как нафталинформальдегидного, так и поликарбоксилатного суперпластификатора приводит к существенному увеличению индукционного периода и замедлению гидратационных процессов. Это происходит по причине того, что повышение дозировки СП приводит к увеличению толщины слоя оболочки суперпластификаторов и замедлению обмена ионов между жидкой фазой и цементным зерном.

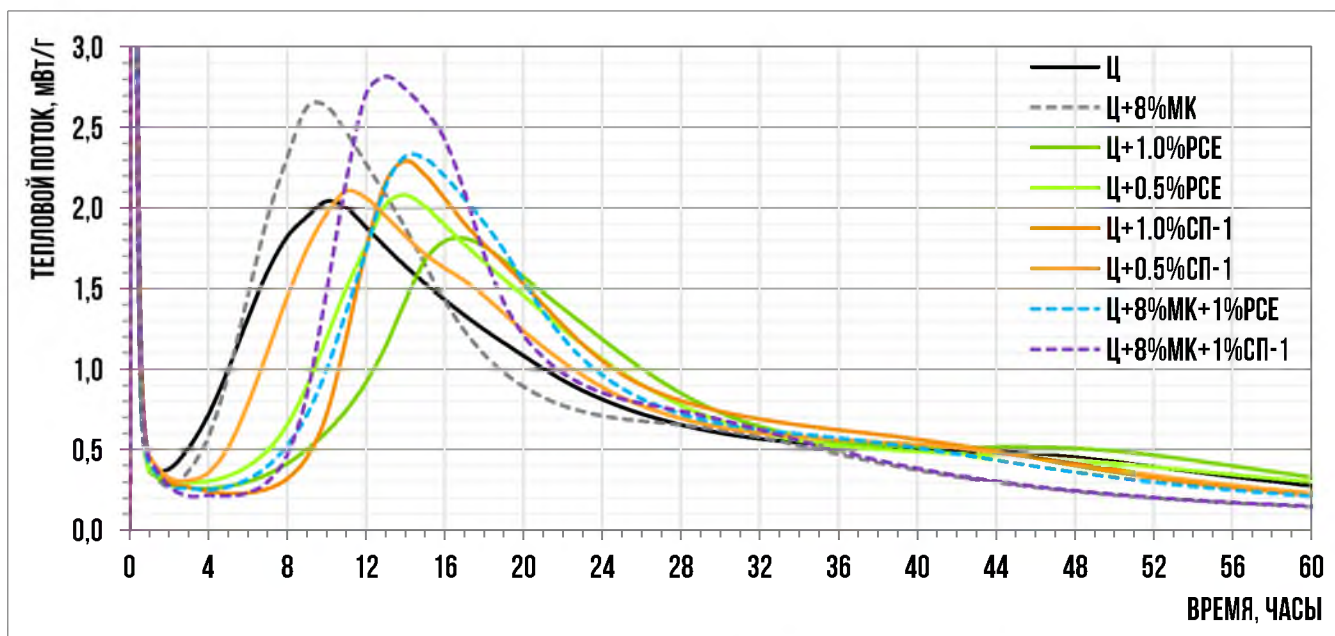


Рисунок 15 – Тепловой поток за индукционный и ускоренный периоды гидратации цемента в зависимости от времени и вводимых добавок

Введение микрокремнезёма как с суперпластификаторами, так и без них значительно увеличивает тепловой поток (рис. 15) и ускоряет гидратационные процессы. Общеизвестно, что микрокремнезём вступает в пуццолановую реакцию с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и образует низкоосновные ГСК. В результате этого концентрация ионов кальция и pH среды падает, а гидролитическое разложение C_3S , по принципу Ле Шателье, протекает дальше – в сторону компенсации внешнего воздействия. Это повышает степень гидратации в ранние сроки, а также способствует формированию преимущественно низкоосновных гидратных фаз типа C-S-H (I).

Составы с микрокремнезёмом после стадии активной гидратации отличаются от других пониженным тепловыделением. Это свидетельствует о том, что цементный камень формируется более стабильными, менее склонными к перекристаллизации гидратными фазами типа C-S-H (I).

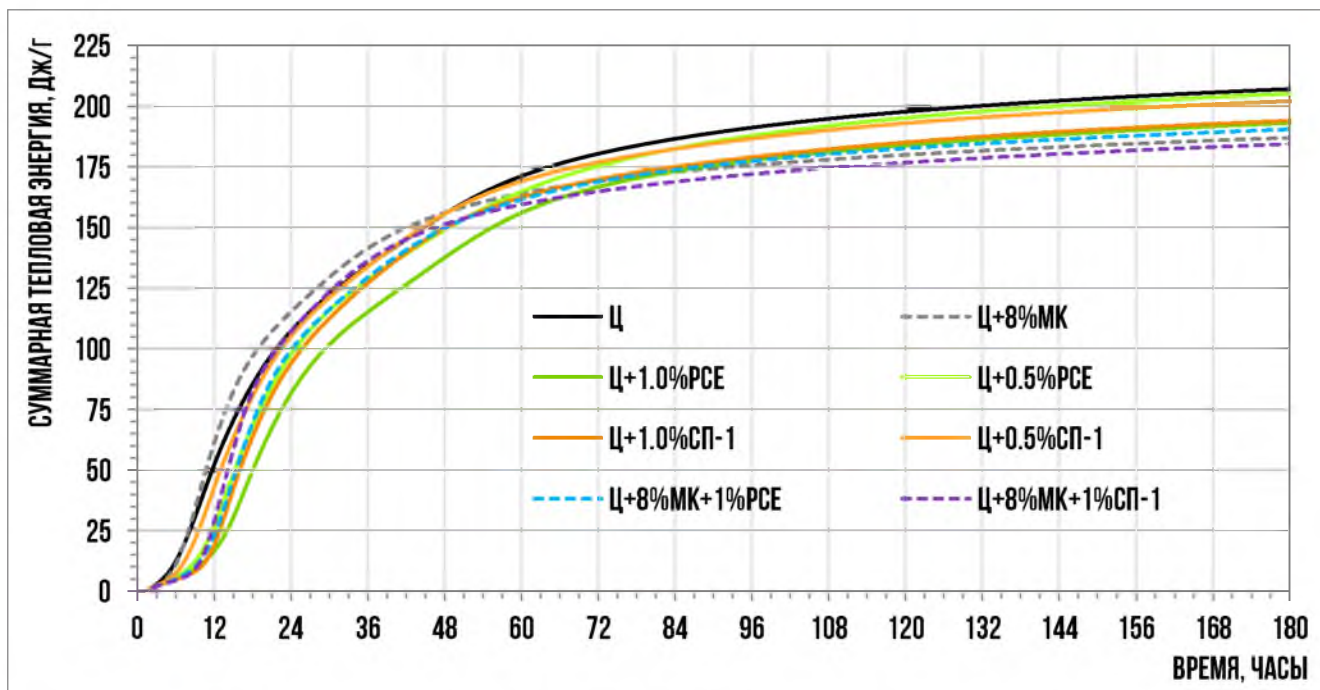


Рисунок 16 – Суммарная тепловая энергия гидратации цемента в зависимости от времени и вводимых добавок

Суммарная тепловая энергия гидратации, полученная интегрированием теплового потока (рпс. 15) по времени представлена на рисунке 16. Из этих данных видно, что увеличение дозировки как нафталинформальдегидного, так и поликарбоксилатного суперпластификатора уменьшает тепловую энергию гидратации.

АМД – микрокремнезём во всех составах увеличивает тепловую энергию гидратации в первые двое суток, что свидетельствует об ускорении гидратации и твердения. Суммарная тепловая энергия гидратации и твердения, зафиксированная через 180 часов, показывает минимальные значения для составов с микрокремнезёмом (рпс. 16). Это объясняется тем, что микрокремнезём способствует образованию низкоосновных слабоакристаллизованных гидратных фаз, а они формируются с пониженной тепловой энергией.

3.2.2 Оценка физических показателей

Для оценки взаимосвязи тепловыделений с основными физическими показателями рассматриваемых составов были изготовлены образцы-кубики с ребром 2 см. Составы Ц, Ц + МК, Ц + МК + 1% АСЕ и Ц + МК + 1% СП-1 были заформованы с применением виброуплотнения, поскольку эти составы отличались

весьма низкой подвижностью. На рисунке 17 представлен предел прочности при сжатии анализируемых цементных систем на 1, 2, 3, 7 и 28 суток твердения.

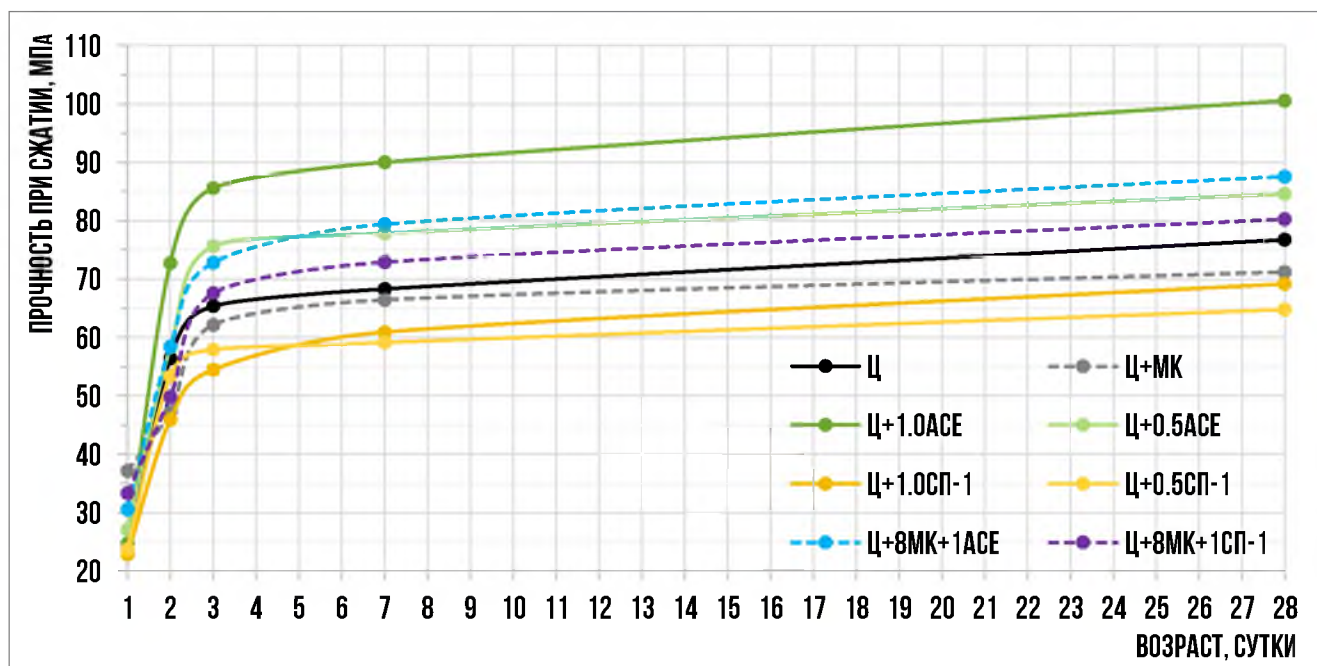


Рисунок 17 – Прочность при сжатии в зависимости от сроков твердения и вводимых добавок

При формировании составы Ц + 0,5 % АСЕ и Ц + 1,0 % АСЕ отличались высокой подвижностью, а после формирования было заметно небольшое водоотделение сверху образцов, особенно у состава с 1% поликарбоксплатного СП. Это фактически снизило водоцементное отношение у составов с ПК СП, в результате чего образцы были получены с пониженной порпстостью и, соответственно, повышенной плотностью (рпс. 19) и прочностью (рпс. 17).

Составы с МК в 1 сутки твердения отличаются повышенной прочностью (рпс. 17), вследствие ускорения гидратационных процессов, описанных ранее (раздел 3.2.1). По сравнению с бездобавочным составом цементные системы МК + СП демонстрируют повышенную прочность, особенно с применением поликарбоксплатного суперпластификатора.

Для оценки порпстости цементного камня было проведено испытание образцов на водопоглощение в 1, 2, 3, 7 и 28 суток. Водопоглощение по массе, как характеристика открытой порпстости, представлено на рисунке 18.

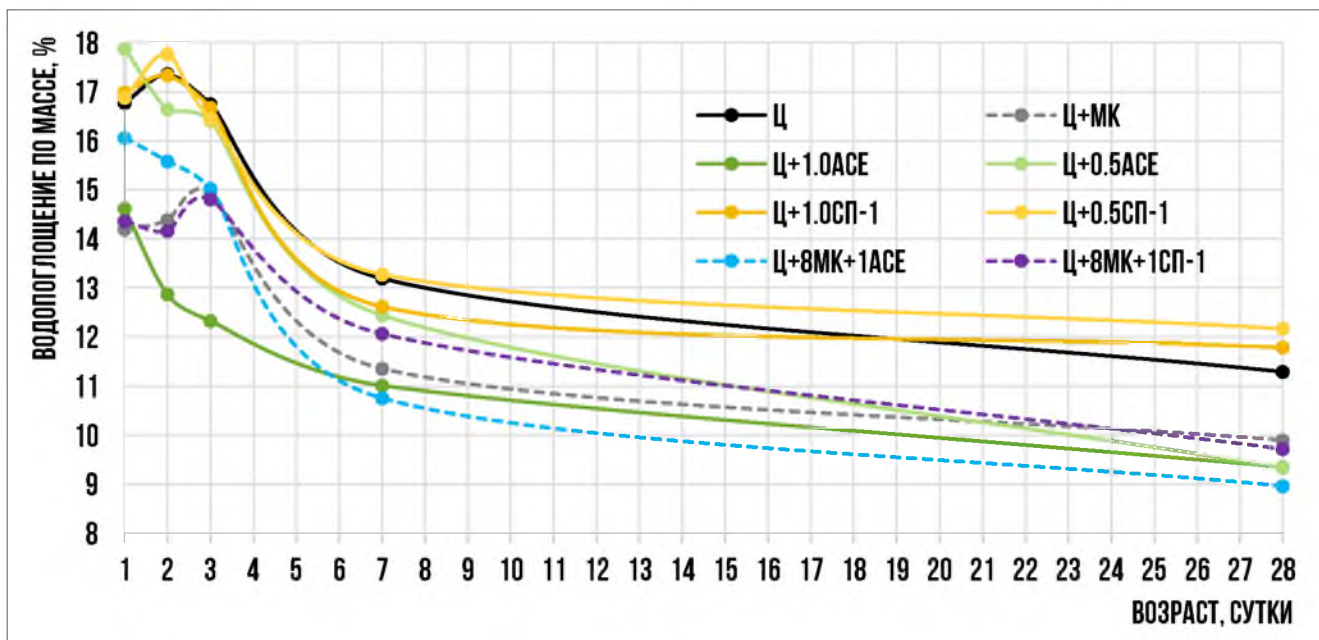


Рисунок 18 – Водопоглощение по массе в зависимости от сроков твердения и вводимых добавок

За счёт высокой степени пластификации и частичного водоотделения образцы цементного камня с поликарбоксплатным суперпластификатором показывают довольно низкое водопоглощение (рис. 18), с увеличением дозировки это ярко видно и в начальные сроки твердения.

Несмотря на то, что составы с МК, не имели водоотделения (фактическое В/Ц равно заданному 0,3) они дают низкие показатели по водопоглощению, особенно с применением поликарбоксплатного суперпластификатора. Это может свидетельствовать о том, что гидратные фазы в этом случае формируются с низкой проницаемостью по отношению к воде, что характерно для низкоосновных ГСК.

Водопоглощение по массе у составов с МК уже в 1 сутки показывает пониженные показатели по сравнению с бездобавочным составом и составами с СП-1, которые заформовались без водоотделения. Это подтверждает положение о том, что в присутствии МК процессы гидратации ускоряются.

Важно отметить, что у составов Ц и Ц + СП-1 наблюдается увеличение водопоглощения к 2 суткам, а у составов Ц + МК и Ц + МК + СП-1 к 3 суткам. Это может быть связано с контрактной усадкой цементного камня и повышением его пористости вследствие этого на ранних сроках. Все составы с

поликарбоксплатным суперпластификатором отличаются от вышеуказанных – твердение происходит без увеличения водопоглощения на ранних сроках, что может свидетельствовать о том, что поликарбоксплатные СП способствуют снижению контрактной усадки.

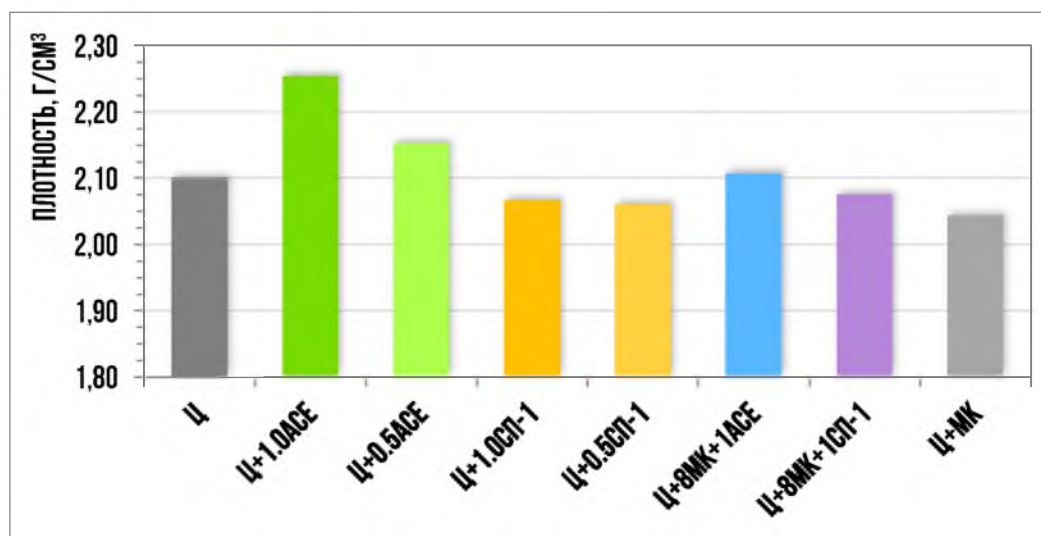


Рисунок 19 – Плотность цементного камня на 28 суток твердения

Данные по плотности образцов в естественном состоянии, полученные на 28 суток нормального твердения (рис. 19) свидетельствуют о том, что образцы цементного камня с применением поликарбоксплатного суперпластификатора формируются с повышенной плотностью. Это означает, что поликарбоксплатный суперпластификатор отличается повышенной пластифицирующей способностью, в результате чего происходит водоотделение, особенно при повышенной дозировке.

3.2.3 Оценка фазового состава гидратов

Для оценки фазового состава использовались дифференциально-термический, термогравиметрический и рентгенофазовый методы. Исследования проводились на пробах образцов в возрасте 7 и 28 суток.

Содержание портландита в цементном камне с различными добавками в 7 и 28 суток представлено на рисунке 20.

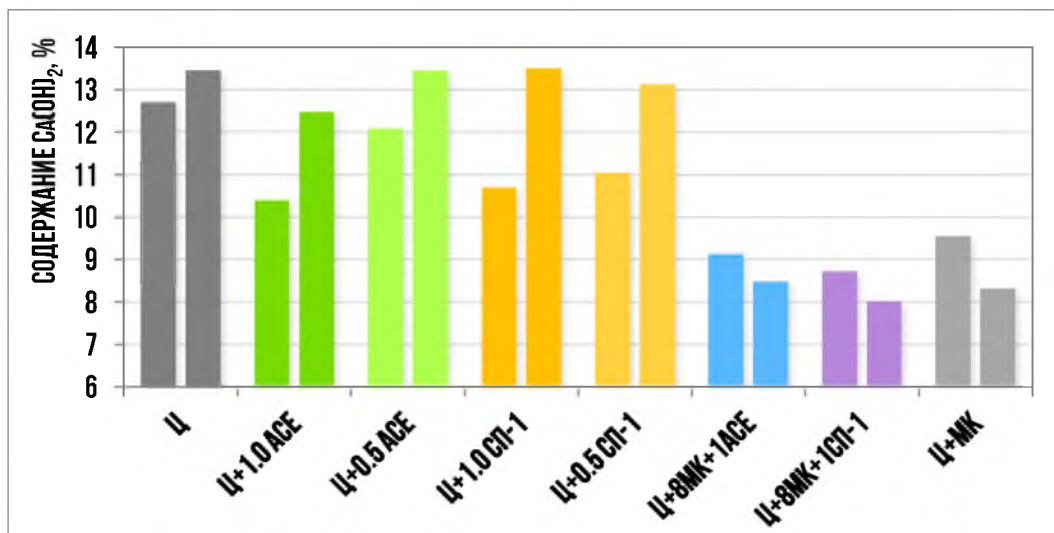


Рисунок 20 – Содержание портландита в цементном камне на 7 и 28 сутки в зависимости от вводимых добавок

Составы цементного камня с микрокремнезёмом в своём фазовом составе имеют самое низкое содержание портландита (рис. 20), что свидетельствует о пуццолановой активности добавки и формировании преимущественно низкоосновных ГСК. Состав Ц + 1,0 % АСЕ отличается пониженным содержанием портландита по причине пониженного фактического В/Ц от заданного, вследствие чего несколько снизилась степень гидратации, что видно на рисунках 21 и 22.

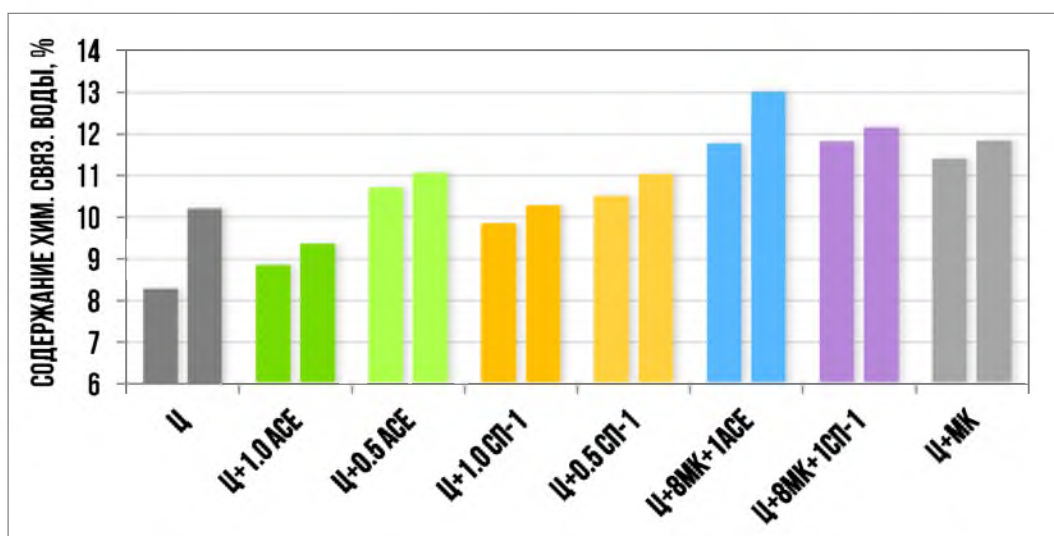


Рисунок 21 – Содержание химически связанной воды в цементном камне на 7 и 28 сутки в зависимости от вводимых добавок

По данным содержания химически связанной воды (рис. 21), отражающей степень гидратации, чётко видно, что микрокремнезём повышает степень

гидратации к 7 и 28 суткам твердения и в большей степени с применением поликарбоксилатного суперпластификатора. Повышенная дозировка поликарбоксилатного суперпластификатора, приведшая к водоотделению и снижению В/Ц, снижает степень гидратации цемента в 7 и 28 сутки.

Повышение дозировки как поликарбоксилатного, так и нафталинформальдегидного суперпластификатора приводит к понижению степени гидратации в 7 и 28 сутки (рис. 22).

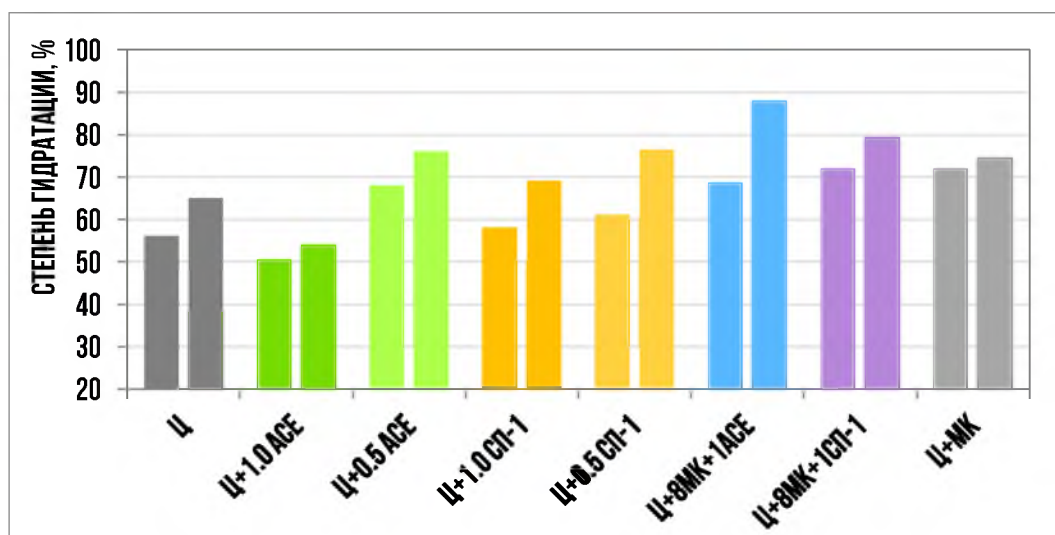


Рисунок 22 – Степень гидратации алита на 7 и 28 сутки в зависимости от вводимых добавок

Содержание химически связанной воды (рис. 21) отражает степень гидратации цемента весьма косвенно. Для убедительности полученных выводов был проведён анализ степени гидратации при помощи сравнительного количественного рентгенофазового анализа цемента и рассматриваемых прогидратированных цементных систем. Было проведено сравнение площадей пиков с межплоскостным расстоянием 1,77, соответствующим основному минералу C_3S цементного клинкера. Степень гидратации определяли по формуле:

$$\alpha = \frac{I_{\text{ц}} - I}{I_{\text{ц}}} \times 100 \%,$$

где $I_{\text{ц}}$ – площадь пика непрогидратированного цемента, имп · градус / сек; I – площадь пика рассматриваемой прогидратированной цементной системы, имп · градус / сек.

Результаты расчёта представлены на рисунке 22. Полученные данные по степени гидратации достаточно хорошо коррелируют с данными по химически связанной воде (рпс. 21).

3.2.4 Электронная микроскопия

Для исследования на электронном микроскопе образцов цементного камня в возрасте 28 суток нормального твердения были изготовлены шлифы. Шлифы позволяют провести более справедливую оценку структурно-фазовых исследований, поскольку этот способ позволяет учитывать как слабые, так и спльные области цементного камня. Снимки с электронного микроскопа основных составов при увеличении в 3, 5 и 10 тысяч раз представлены на рисунке 23. Описание наблюдаемой структуры цементного камня с помощью электронного микроскопа приведено в таблице 5.

Таблица 5 – Сравнительная характеристика снимков с электронного микроскопа

Состав	Характеристика структуры
Ц (без добавок)	Встречаются как аморфные, так и рыхлые – хорошо закристаллизованные участки.
Ц + 1%АСЕ	Структура представлена в основном амортизированным гидросиликатным гелем. Встречаются крупнокристаллические локальные скопления гидроксида кальция.
Ц + 1%СП-1	Аморфных фаз несколько больше, чем у бездобавочного, однако повсеместно присутствует гидроксид кальция.
Ц + 8%МК + 1%АСЕ	Структура почти полностью представлена аморфными гидросиликатами кальция.
Ц + 8%МК + 1%СП-1	Аморфная, но более закристаллизованная чем с поликарбоксилатным суперпластификатором.
Ц + 8%МК	Гидратные фазы в основном амортизированы, однако присутствуют локальные скопления портландита.

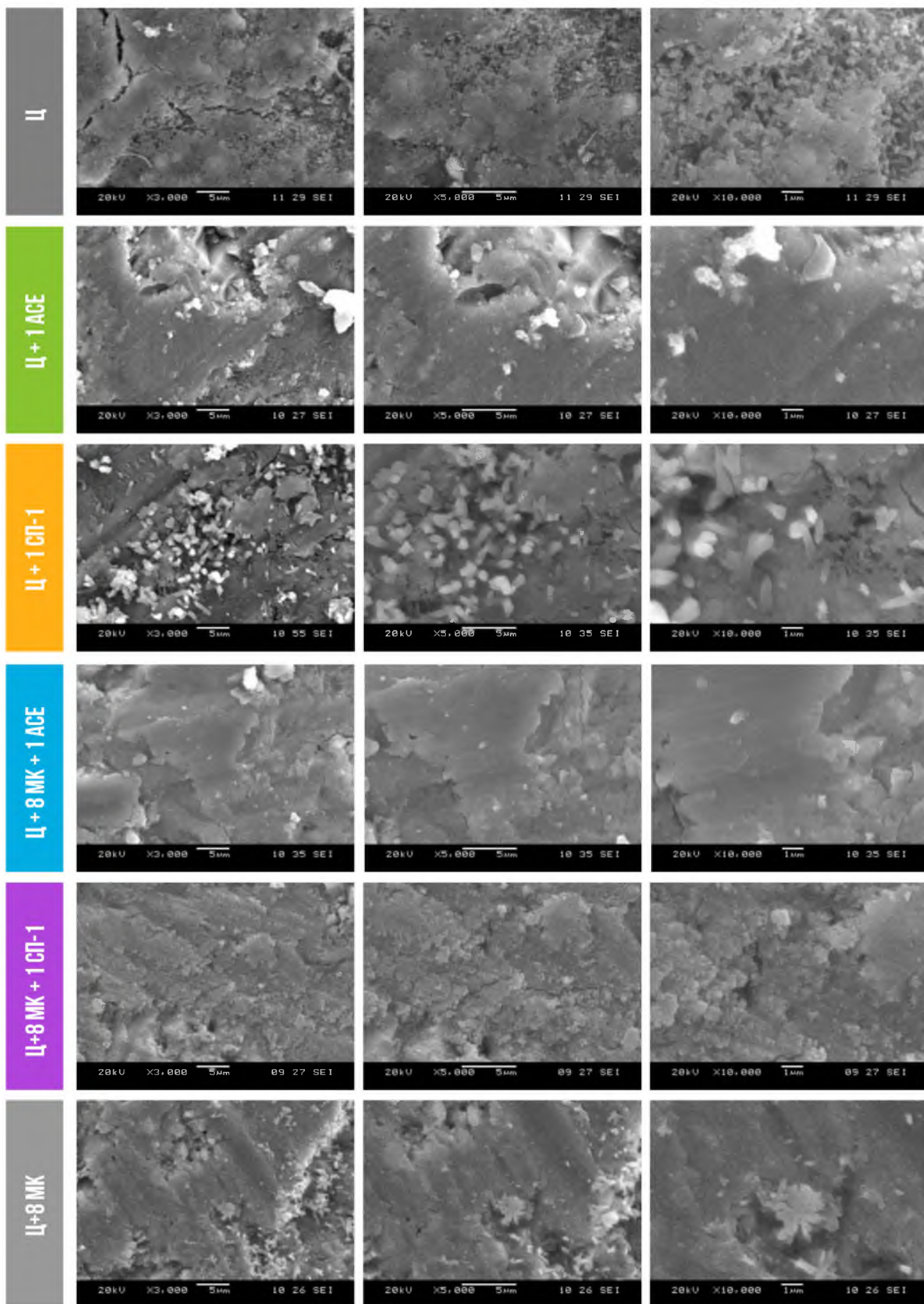


Рисунок 23 – Снимки с электронного микроскопа основных составов при увеличении в 3, 5 и 10 тысяч раз

3.2.5 Выводы по разделу 3.2

По результатам исследования влияния дозировок суперпластификаторов, микрокремнезёма и их комплексов на процессы тепловыделения, гидратации и твердения цемента можно выделить следующие основные аспекты.

Увеличение дозировки как нафталинформальдегидного, так и поликарбоксилатного суперпластификатора способствует:

- увеличению индукционного периода и замедлению гидратации цемента на ранних сроках твердения, что связано с утолщением оболочки суперпластификатора;
- повышению прочности, плотности и снижению открытой пористости цементного камня за счёт увеличения эффекта пластификации;
- снижению степени гидратации цемента.

Введение микрокремнезёма как с суперпластификаторами, так и без них приводит к:

- ускорению гидратационных процессов;
- увеличению степени гидратации;
- низкой проницаемости цементного камня по отношению к воде;
- формированию преимущественно низкоосновных ГСК и снижению перекристаллизационной активности после ускоренного периода гидратации.

Отмечена высокая эффективность и положительное влияние поликарбоксилатного суперпластификатора на следующие моменты:

- поликарбоксилатные СП способствуют снижению контрактной усадки, в результате чего водопоглощение цементного камня на ранних сроках не увеличивается;
- они обладают очень высокой пластифицирующей способностью и при небольших дозировках способны повышать степень гидратации;
- в составе с микрокремнезёмом способствуют формированию низкоосновных слабоакристаллизованных ГСК.

3.3 Выводы по исследовательской части

В ходе исследования определено влияние водоцементного отношения, различных суперпластификаторов, микрокремнезёма и комплексных добавок на их основе на процессы тепловыделения, гидратации, твердения и формирования структуры и свойств цементного камня. Обобщая результаты исследования, можно уверенно полагать, что измеряемые тепловые эффекты прямо или косвенно связаны с рядом свойств твердеющих цементных систем. Это – темп прироста прочности, сроки схватывания, сохраняемость бетонной смеси и т.д.

При помощи калориметрических исследований удалось установить, что пластифицирующие добавки, помимо основных водоредуцирующих и реологических функций, вследствие адсорбционных электростатических или стерических механизмов действия проявляют функции регуляторов схватывания, твердения и даже микроструктуры цементного камня. Во второй части работы выявлено, что суперпластификаторы повышают функциональность высокодисперсных минеральных компонентов, таких как микрокремнезём. Особенно эффективны в этом случае поликарбоксилатные суперпластификаторы, которые повышают эффективность использования микрокремнезёма. Четко зафиксировано резкое снижение капиллярной пористости, ответственной за плотность, проницаемость, стойкость, а значит и долговечность бетона. Помимо этого, отмечено формирование низкоосновных слабоакрилатизированных ГСК в цементном камне с микрокремнезёмом в присутствии поликарбоксилатного суперпластификатора, что является ещё более весомым аргументом в сторону повышения долговечности.

4 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Ранее в ЮУрГУ на кафедре «Строительные материалы и изделия» были разработаны бетоны на основе комплексных добавок, включающих микрокремнезём и суперпластификатор [59]. Разработанные составы для дорожного бетона, отвечают требованиям:

- состав с нафталинформальдегидным СП и МК – В 60, F₂ 300;
- состав с поликарбоксилатным СП и МК – В 65, F₂ 500.

В данной работе исследование влияния комплексных добавок, включающих суперпластификатор и микрокремнезём, на процессы тепловыделения, гидратации, твердения и формирования структуры и свойств цементного камня показало впечатляющие результаты по низкой открытой пористости и быстрому набору прочности. Структура цементного камня при этом представлена в основном низкоосновных слабоакристаллизованном ГСК. С поликарбоксилатным суперпластификатором эти свойства проявляются более ярко. Всё это подтверждает ранее полученные данные по высокой стойкости к морозной агрессии. Проведём технико-экономическое сравнение ранее полученных бетонов с их аналогами.

В настоящее время получение достаточно прочных и морозостойких бетонов стандартами предусмотрено лишь с помощью воздухововлекающих добавок. Но воздухововлекающие добавки значительно снижают прочность бетона, вследствие чего применение таких бетонов весьма ограничено. В последнее время появляются модифицированные бетоны с воздухововлекающим добавками и одновременно с повышенными прочностными характеристиками. Такие бетоны получают путём компенсации тех потерь прочности, которые возникают при воздухововлечении с помощью специальных модификаторов бетона, которые имеют высокую стоимость.

Недавно был получен такой бетон, с высокими характеристиками по прочности и морозостойкости при введении добавки СНВ и МБ 10-01 [61]. СНВ – смола нейтрализованная воздухововлекающая, МБ – модификатор бетона. Модификаторы цементобетона серии МБ были разработаны в лаборатории модифицированных бетонов НИИЖБ. Модификаторы представляют собой

агрегат из ультрадисперсных частиц микрокремнезема, равномерно покрытых затвердевшей адсорбционной пленкой из молекул суперпластификатора С-3 и других органических компонентов модификатора.

В этой публикации представлены результаты испытаний двух составов с описанными выше добавками, приведены составы бетонных смесей. По всем технико-эксплуатационным характеристикам рассмотренные в этой публикации бетоны очень схожи с предложенными. Ввиду этого, для оценки экономической эффективности исследуемых бетонов в данной работе сравним их с этими бетонами-аналогами одного предназначения и со схожими технико-эксплуатационными характеристиками. Расчёты сведены в 6 и 7 таблицы, соответственно для предлагаемых бетонов и бетонов-аналогов.

Из всех статей затрат, включаемых обычно в расчёт себестоимости, будет учитываться только одна – стоимость сырьевых материалов. Это объясняется тем, что в случае производства или приготовления разрабатываемых бетонных смесей и аналогичных им на имеющемся оборудовании будут отличаться лишь затраты на покупку сырьевых материалов (цемент, щебень, песок, вода и добавки).

Таблица 6 – Расчёт себестоимости предлагаемых бетонных смесей

Цены на сырьевые материалы для предлагаемых бетонов			Расход, кг/м ³		Стоимость, руб/м ³	
Перечень материалов	Цены	Ед. изм.	АСЕ	СП-1	АСЕ	СП-1
Щебень гранодиоритовый (Новосмолинский), Др12	485	руб/т	1060	1060	514,1	514,1
Песок (Хлебороб), М _{кр} = 2,71	325	руб/т	770	770	250,3	250,3
Цемент ЦЕМ I 42,5 Н (ООО «Дюккерхофф Коркино цемент») - ПЦ 400 Д0	5330	руб/т	480	480	2558,4	2558,4
Микрокремнезем (г. Новокузнецк)	8940	руб/т	48	48	429,1	429,1
Вода (городской трубопровод)	13,65	руб/м ³	155	155	2,1	2,1
Добавки-суперпластификаторы:	–	–	–	–	–	–
Glenium ACE 430 (концерн BASF, Германия)	215	руб/кг	4,8	–	1032,0	–
СП-1 (ООО «Полипласт УралСиб», г. Первоуральск)	75	руб/кг	–	5,28	0,0	396,0
Итого					4 786	4 150

Таблица 7 – Расчёт себестоимости бетонных смесей бетонов-аналогов

Цены на сырьевые материалы для бетонов-аналогов			Расход, кг/м ³		Стоимость, руб/м ³	
Перечень материалов	Цены	Ед. изм.	1	2	1	2
			Щебень гранитный, Др12	–	–	–
Щебень фракции 5-10	473	руб/т	477	477	225,6	225,6
Щебень фракции 10-20	375	руб/т	715	709	268,1	265,9
Песок, M _{кр} = 2,5	310	руб/т	447	448	138,6	138,9
Цемент старооскольский - ПЦ 400 Д0	5330	руб/т	497	494	2649,0	2633,0
Модификатор МБ 10-01	31	руб/кг	99	99	3069,0	3069,0
Вода (городской трубопровод)	13,65	руб/м ³	165	163	2,3	2,2
СНВ	180	руб/кг	0,075	0,148	13,5	26,6
Итого					6 366	6 361

Таблица 8 – Основные показатели сравниваемых бетонных смесей и бетонов

Характеристики	Полученные бетоны с		Бетоны-аналоги	
	Glenium ACE 430	СП-1	1	2
Себестоимость бетонной смеси, руб	4 786	4 150	6 366	6 361
Морозостойкость, F2	500	300	200	300
R _{сж} , класс	65	60	70	65
Объём вовлечённого воздуха, %	-	-	4	6
R _{изг}	8,8	8,1	4,4	6,4
В/Ц	0,323	0,323	0,33	0,33
Подвижность бет. Смеси, марка	П2			

По полученным данным в сводной таблице 8 отметим, что прочности на сжатие полученных бетонов и бетонов-аналогов находятся практически в одном интервале. Однако прочности при изгибе полученных бетонов как с Glenium ACE 430, так и с СП-1 значительно превышают прочности бетонов-аналогов. Важно отметить, что прочность при изгибе является важнейшим параметром для

дорожного бетона. Другим важным параметром дорожного бетона является морозостойкость, которая для полученных бетонов не уступает бетонам-аналогам, а бетон с добавкой АСЕ превосходит все рассматриваемые бетоны по этому параметру.

Себестонность предлагаемых бетонных смесей значительно ниже себестонности бетонных смесей-аналогов. Средняя себестонность бетонных смесей-аналогов составляет 6 364 руб/м³. То есть 1 м³ предлагаемой бетонной смеси с Glenium ACE 430 дешевле бетонных смесей-аналогов в среднем на 1 578 руб. (24,8 %), а с СП-1 дешевле на 2 214 руб. (34,8 %) по сравнению с последними высокопрочными и морозостойкими бетонами-аналогам.

Экономический эффект, рассчитанный по себестонности составов для дорожных бетонов показывает, что применение добавки-пластификатора СП-1 в комплексе с микрокремнеземом позволяет сэкономить порядка 34,8 % по сравнению с бетонами-аналогам. Экономический эффект использования комплекса СП-1 + МК по сравнению с комплексом АСЕ+МК составляет 636 руб/м³ (13,3 %). Если требования заказчика для дорожного бетона не будут превышать марку по морозостойкости F₂ 300 и класс по прочности В60, то такой бетон найдёт очень эффективное применение.

Поскольку разработанный бетон с комплексом добавок АСЕ+МК показывает повышенные характеристики по прочности и морозостойкости (как характеристика долговечности), то применение такого бетона вместо бетона с комплексом добавок СП-1+МК в долгосрочном плане позволит значительно сэкономить за счёт увеличения межремонтного ресурса бетонных дорог.

5 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Проблема безопасности жизнедеятельности приобретает особую актуальность в условиях научно-технического прогресса, быстро растущего производства, внедрения новых техники и технологий, роста роли человека на производстве и социальной значимости безопасных и здоровых условий труда.

Нормативно-правовые акты, принятые в нашей стране, направлены на обеспечение условий труда, отвечающих требованиям сохранения жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности. Они содержат ряд важных положений, обеспечивающих для работающих гарантии прав на охрану труда.

Конституция Российской Федерации в качестве основного права граждан закрепила право на охрану здоровья (ст. 410). Естественным следствием этого является и право работника на здоровье и безопасные условия труда, которые также в качестве отдельного принципа и в форме субъективного права закреплены в ст. 37 Конституции.

Согласно трудовому кодексу (ст. 211) требования охраны труда обязательны для исполнения юридическими и физическими лицами при осуществлении ими любых видов деятельности, в том числе при проектировании, строительстве (реконструкции) и эксплуатации объектов, конструировании машин, механизмов и другого оборудования, разработке технологических процессов, организации производства и труда. Устанавливаются правила, процедуры и критерии, направленные на сохранение жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности.

5.1 Характеристика научно-исследовательской работы

При работе в лаборатории неизбежно влияние вредных и опасных факторов, так как широко используется электроэнергия, разнообразные агрессивные и токсичные соединения, высокие и низкие температуры, которые могут повлиять на здоровье человека.

В условиях работы в лаборатории для предупреждения профессиональных отравлений, предотвращения воздействия на работающих вредных веществ, производственной пыли, шума и других вредных факторов необходимо определение предельно допустимых концентраций вредных веществ в воздухе и контроль воздуха производственных помещений, разработка и эксплуатация средств индивидуальной защиты, систем вентиляции и отопления, рационального освещения и т.п.

Техника безопасности на основе всестороннего изучения опасных факторов способствует разработке, созданию и усовершенствованию безопасного оборудования, приборов и инструментов, разработке и изучению безопасных приемов и методов работы, безопасной организации рабочего места, внедрению в практику средств защиты от опасных производственных факторов. Важнейшими задачами техники безопасности являются также разработка правил и норм, контроль за их выполнением, организация обучения персонала безопасной работе.

Работу с добавками следует проводить в соответствии с требованиями действующих строительных норм по технике безопасности в строительстве, нормативных и технических документов на добавки конкретного вида.

При проектировании складов, узлов приготовления эмульсий, водных растворов, суспензий добавок и бетонов с добавками должны соблюдаться требования действующих норм проектирования в части санитарной, взрывной, взрывопожарной и пожарной безопасности.

5.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов рабочей среды, воздействию которых может подвергаться исследователь

В лабораторно-испытательном цехе возможно воздействие физических и химических производственных факторов (по ГОСТ 12.0.003-80 ССБТ. «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация»).

I. Физические вредные производственные факторы:

1) Повышенный уровень вибрации станков, машин и оборудования. Источником вибрации является лабораторная виброплощадка. Воздействие

вibrаций на организм человека проявляется в заболевании вibrационной болезнью, поражении нервномышечного, опорнодвигательного аппаратов, нарушении координации движения, повышении кровяного давления.

Нормирование вibrации производится установлением предельно допустимых уровней вibrации. Предельно допустимые уровни вibrации при частотном (спектральном) анализе установлены для длительности воздействия 8 часов [27].

Лабораторная виброплощадка относится к общей вibrации, т.к. вызывает сотрясение всего организма, к технологической, т.к. является стационарным оборудованием. Установка совершает вертикально - направленные колебания.

Продолжительность непрерывного действия вibrации при работе на виброплощадке при проведении эксперимента, не превышала 10 мин.

Для общей технологической вibrации предельно допустимые уровни вibrации, установленные стандартом, представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Предельно допустимые уровни вibrации для лабораторной виброплощадки

Вид вibrации	Категория вibrации	Направление действия вibrации	Нормативные, скорректированные по частоте и эквивалентно-скорректированные значения			
			виброускорения		виброскорости	
			м·с ⁻²	дБ	м·с ⁻¹ ·10 ⁻²	дБ
Общая	Технологическая тип «а»	Z ₀ , Y ₀ , X ₀	0,1	100	0,2	92

В лаборатории предусмотрены следующие меры для защиты от вibrации:

- производится смазка и обработка взаимодействующих поверхностей, т.е. снижение виброактивности машин;
- виброизоляция вибростола достигается за счет установки его на жесткое основание.

Так же при работе соблюдались организационные меры защиты:

- длительность непрерывной работы с виброустановкой не превышала 10 минут;

- производились перерывы в работе на виброустановке.

2) Шум, превышающий допустимый уровень.

Шумы возникают в зонах около технологического оборудования ударного действия и других устройств, машин и механизмов. Под влиянием интенсивного шума возникают следующие заболевания: тугоухость, повреждающее воздействие на ЦНС, изменения секреторной и моторной функций желудочно-кишечного тракта, сдвиг в обменных процессах, повреждения барабанной перепонки.

При проведении исследовательской работы шум возникает вследствие колебаний лабораторной виброплощадки, поэтому рассмотрим требования к шумовым характеристикам машины (согласно ГОСТ 12.1.003-83). В стандартах и технических условиях на машины должны быть установлены предельные значения шумовых характеристик этих машин.

Значения предельно допустимых шумовых характеристик машины следует устанавливать исходя из требований обеспечения на рабочих местах допустимых уровней шума в соответствии с основным назначением машины и требованиями ГОСТ 12.1.003-83* «Шум. Общие требования безопасности» [14]. Методы установления предельно допустимых шумовых характеристик стационарных машин — по ГОСТ 12.1.023-80. Допустимые значения шумовых характеристик, которые должны соблюдаться при работе в лабораторно-испытательном цехе представлены в таблице 10.

Мерами защиты от вибрационного шума являются:

- применение смазки в сочленениях для предотвращения их износа и шума от трения;
- своевременное техническое обслуживание оборудования, при котором обеспечивается надежность крепления и правильное регулирование сочленений.

Рассчитаем насколько нужно снизить уровень звукового давления в лаборатории, а так как у нас нет экспериментальных данных, то примем уровень звукового давления 85 Дб при работе виброплощадки.

Таблица 10 - Предельно допустимые уровни звукового давления, уровни звука и эквивалентные уровни звука для основных наиболее типичных видов трудовой деятельности и рабочих мест

Вид трудовой деятельности, рабочее место	Уровни звукового давления, дБ, в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц									Уровни звука и эквивалентные уровни звука, дБа
	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
Выполнение работ на постоянных рабочих местах в производственных помещениях и на территории предприятия	107	95	87	82	78	75	73	71	69	80

Для снижения уровня звукового давления, будем применять защитный кожух, все элементы которого приблизительно одинаково звукопроводны, тогда ослабление шума кожухом, дБ:

$$\Delta L = u + 10 \lg \alpha_k,$$

где u – собственная звукоизоляция стенок кожуха, дБ; α_k - средний коэффициент звукопоглощения внутренних поверхностей кожуха.

Собственную звукоизоляцию стенок кожуха, дБ, можно определить по формуле:

$$u = 13,5 \lg Q_k + 13,$$

где Q_k – масса 1 м^2 кожуха, кг/м^2 .

Защитный кожух будет представлять собой поролоновый мат ($Q_k^{\text{поролон}} = 30\text{ кг/м}^2$):

$$u = 13,5 \lg 30 + 13 = 58,9$$

$$\Delta L = 58,9 + 10 \lg 0,3 = 46,9$$

$$L - \Delta L = 38,1$$

Так как $38,1 < 78$ дБ (таблица 10), делаем вывод, что уровень звукового давления не превышает допустимый.

3) Повышенная, понижённая температура поверхностей оборудования, материалов.

Источником термических ОВФ РС в лабораторно-испытательном цехе являются печная установка и холодильное оборудование. При воздействии на организм человека этих факторов возможно появление ожогов, перегрев, термический удар либо наоборот отдача организмом тепла. Отрицательные температуры могут привести к сужению сосудов пальцев рук и ног, кожи лица, изменению обмена веществ. Низкие температуры воздействуют также и на внутренние органы, а длительное воздействие этих температур приводит к их устойчивым заболеваниям.

Оценка влияния термических факторов, т.е. температуры нагреваемой поверхности, производится сравнением температуры нагреваемой поверхности с нормативными показателями (ГОСТ Р 51337-99 «Безопасность машин. Температуры касаемых поверхностей. Эргономические данные для установления предельных величин горячих поверхностей»). Значения ожогового порога (температура поверхности, определяющая границу между отсутствием ожога и поверхностным местным ожогом, вызванным непосредственным контактом кожи с горячей поверхностью за определенный период времени) представлены в таблице 11.

При проведенных лабораторных испытаний продолжительность контакта с нагреваемой поверхностью составляла не более 1 мин., поэтому нормативом является температура 51°C , которая соответствует рабочей температуре равной 50°C .

Таблица 11 – Ожоговые пороги при непосредственном контакте с нагреваемой поверхностью

Материал	Ожоговый порог при продолжительности контакта, $^{\circ}\text{C}$		
	1 мин.	10 мин.	8 ч и более
Металлические формы	51	48	43

При работе с печной установкой и ходильным оборудованием во избежание получения травм (ожоги или переохлаждение) оборудования оснащены защитными кожухами. В качестве средств индивидуальной защиты применяются рукавицы.

4) Производственная освещенность.

Вредное и опасное воздействие освещения на производстве обуславливается:

- отсутствием или недостаточным естественным освещением;
- несоответствием нормам искусственного освещения.

При несоблюдении требований к производственному освещению возможны: повреждение и утомление зрения, несчастные случаи и др. [9].

Нормативные показатели освещения для условий испытательных лабораторий представлены в таблице 12 (по СНиП 23-05-95*).

Таблица 12 – Нормируемые показатели освещения для лабораторий

Плоскость нормирования освещенности, высота плоскости над полом, м	Искусственное освещение		Коэф. пульсации и освещенности, %, не более	Естественное освещение		Совмещенное освещение	
	Освещенность рабочих поверхностей, лк			КЕО, %		КЕО, %	
	Комбинированное	Общее	Верхнее/комбинир.	Боковое	Верхнее/комбинир.	Боковое	
Г-0,8	500/300	400	10	3,5	1,2	2,1	0,7

В лабораторных условиях имеется совмещенное освещение, т.е. естественное боковое одностороннее и искусственное комбинированное. При этом в качестве источников искусственного освещения используются 4 люминесцентные лампы.

II. Химические опасные и вредные производственные факторы, обусловленные контактом при вдыхании пыли. При контакте с организмом человека возможны производственные травмы, профессиональные заболевания, а также негативные последствия могут отразиться на состоянии здоровья работника и его потомства [9].

При работе в лабораторных условиях в воздухе образуются дисперсные системы за счет выделения пыли, состоящей из твердых частиц обрабатываемого материала (цемент, добавки), которая систематически попадая на слизистые оболочки работающего может вызвать раздражение или повреждение. Попадая через легкие с вдыхаемым воздухом частицы могут приводить к различной тяжести профессиональным заболеваниям. Кроме того, вредные вещества, которые действуют на центральную нервную систему, влияют на многие органы [22].

Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать предельно допустимых концентраций (ПДК). Величины ПДК вредных веществ испытательной лабораторией приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны (по ГОСТ 12.1.005-88)

Наименование вещества	Величина ПДК, мг/м ³	Агрегатное состояние и условия производства	Класс опасности	Особенности действия на организм
Пыль цементная и добавка СП-1	2	а	3	Ф, К
Добавка Glenium ACE-430	-	-	3	-

Примечание: а – аэрозоль; Ф – фиброгенное действие; К – канцерогены.

Мероприятия по обеспечению безопасности работ при контакте с вредными веществами:

- лаборатория систематически подвергается уборке;
- производится вентиляция лабораторно-испытательного цеха;

– все вредные вещества хранятся в отдельных закрытых мешках, упаковках, тарах.

В качестве средств индивидуальной защиты применялись резиновые перчатки, респираторы и халаты.

5.3 Безопасность производственных процессов и оборудования

Общие требования безопасности, предъявляемые к оборудованию, и специфические требования безопасности к отдельным видам оборудования содержатся в ГОСТ 12.2.003-91(2001) «Оборудование производственное. Общие требования безопасности» [8].

Во время проведения исследовательской работы используется следующее оборудование: виброплощадка, морозильная камера, сушильные шкафы, прессы МИ-100 и ИП-1000.

Лабораторное оборудование должно отвечать следующим требованиям:

- материалы конструкций не должны быть вредными и опасными;
- конструкция сушильных шкафов должна исключать контакт работающих с горячими ($> 45\text{ }^{\circ}\text{C}$) и переохлажденными частями;
- выделение теплоты сушильными шкафами и поглощение морозильными камерами должно быть в пределах допустимого в рабочей зоне;
- конструкция оборудования должна обеспечивать защиту от электрического тока;
- конструкция не должна создавать шум, вибрацию, излучения выше допустимого нормами;
- исключать пожаро- и взрывоопасность.

Прессы для предохранения силоизмерителя от случайных перегрузок снабжены конечными выключателями, автоматически выключающими электродвигатель при достижении предельной нагрузки. Печная установка и морозильная камера оснащены защитными кожухами, во избежание травмирования работающих. Для защиты от механического травмирования

используют предохранительные, тормозные, оградительные устройства, знаки безопасности.

5.4 Электробезопасность

Лабораторно-испытательный цех оборудован различными электронагревательными приборами, в том числе электроплитки, сушильные шкафы, электропечн. В лаборатории широко используются источники электрического тока, в том числе гальванические элементы и батареи, аккумуляторы, преобразователи тока, блоки питания. Потребляют электроэнергию также различные источники света, многочисленные приборы для оптического, спектрального, дериватографического и других видов анализа, приборы и машины для механических испытаний.

Поражение электрическим током происходит при следующих обстоятельствах [15]:

- отсутствие или нарушение заземления прибора;
- появление на корпусе прибора электрического напряжения вследствие замыкания на корпус или пробоя на корпус;
- одновременное прикосновение к корпусу поврежденного прибора или к токоведущим частям с нарушенной изоляцией и к заземленному оборудованию (другой электроприбор с исправным заземлением, водопроводные трубы, отопительные батареи) либо ситуация, когда человек прикасается к поврежденному прибору, стоя на влажном полу.

В соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 «Электробезопасность» [16] лаборатория относится к III классу помещений т.е. к помещениям без повышенной опасности - сухие помещения с нормальной температурой, влажностью и изолирующими полами.

Во избежание электротермических ожогов необходимо строгое соблюдение правил техники безопасности при работе с электроприборами. Значение ПДУ напряжения прикосновения токов, протекающих через тело человека, при аварийном режиме электроустановок для постоянного и переменного тока

устанавливается ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ «Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжения прикосновения и токов» [12].

Таблица 14 – ПДУ напряжений прикосновения токов

Режим работы	Род тока					
	Переменный (50 Гц)			Постоянный		
	U, В	I, мА	Продолжительность протекания силы тока	U, В	I, мА	Продолжительность протекания силы тока
Нормальный	2	0,3	< 10 мнн	8	1	< 10 мнн
Аварийный	36	6	> 1 сек	-	-	-

Для обеспечения защиты от случайного прикосновения к токоведущим частям использованы следующие способы и средства:

- защитные оболочки;
- изоляция рабочего места;
- защитное отключение;
- предупредительная сигнализация, блокировка, знаки безопасности.

Для обеспечения защиты от поражения электрическим током при прикосновении к металлическим нетоковедущим частям, которые могут оказаться под напряжением в результате повреждения изоляции, применены следующие способы:

- зануление;
- защитное отключение;
- контроль изоляции.

Так же применяются организационные меры защиты, а именно:

- во избежание несчастных случаев установлены плакаты с изображением красной зигзагообразной стрелы и напоминающей надписью;
- шкафы, в которых установлены щитки электро-рублинников, должны быть закрыты;

– запрещается переносить включенные приборы и ремонтировать оборудование, находящееся под током.

5.5 Пожаробезопасность

В соответствии с ГОСТ 12.1.004-91 «ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования» [13] опасными факторами, воздействующими на людей и материальные ценности, являются:

- пламя и искры;
- повышенная температура окружающей среды;
- дым.

Пожарная безопасность цеха обеспечивается системами предотвращения пожара и противопожарной защиты, в том числе организационно-техническими мероприятиями:

- строительные конструкции обладают нормируемым пределом огнестойкости;
- пожарная сигнализация — использование дымовых извещателей;
- эвакуация людей через эвакуационные выходы (двери открываются наружу);
- система оповещения о пожаре;
- система противодымной защиты (вентиляция).

К организационно-техническим мероприятиям относятся:

- пожарная охрана;
- паспортизация пожароопасных веществ;
- разработаны мероприятия на случай пожара.

Согласно НПБ 105-03 помещение лабораторий относится к классу Д по пожарной и взрывопожарной безопасности, в котором находятся негорючие вещества и материалы в холодном состоянии.

Пожаро- и взрывоопасные добавки хранятся в цистернах, резервуарах и металлических банках в вспомогательных помещениях.

В помещении лабораторий находится противопожарный инвентарь: огнетушитель пенный (ОХП – 15); огнетушитель углекислотный (ОУ-100); щит,

оснащенный пожарным инвентарем; пожарный кран. Здание лаборатории оснащено системой оповещения пожарной сигнализацией с эвакуационными выходами, с работниками проводится пожарный инструктаж.

5.6 Охрана окружающей среды

Федеральный закон «Об охране окружающей среды» (от 10.01.2002 N 7-ФЗ) регулирует отношения в сфере взаимодействия общества и природы, возникающие при осуществлении хозяйственной и иной деятельности, связанной с воздействием на природную среду, как важнейшую составляющую окружающей среды, являющейся основой жизни на Земле. В соответствии с этим законом при размещении, проектировании, строительстве, реконструкции, вводе в эксплуатацию, эксплуатации, консервации и ликвидации зданий, строений, сооружений и иных объектов не должно быть негативного воздействия на окружающую среду.

Добавки для бетонов не должны являться источником загрязнения воды, почвы и воздуха. Запрещается сбрасывать или сливать в водоемы санитарно-бытового использования и в канализацию добавки, их растворы, эмульсии, а также отходы, образующиеся от промывки тракта подачи и дозирования добавок.

В процессе работы в лабораторных условиях образуется большое количество отходов в виде испытанных бетонных образцов, затвердевшей бетонной смеси. Вторичный заполнитель из дробленого бетона можно использовать под асфальтобетонное покрытие дорог, в качестве крупного заполнителя в тяжелых бетонах прочностью 5...10 МПа, при устройстве щебеночных оснований под фундаменты и полы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации установлено влияние водоцементного отношения, различных суперпластификаторов, микрокремнезёма и комплексных добавок на их основе на процессы тепловыделения, гидратации, твердения и формирования структуры и свойств цементного камня. В ходе работы изучены и дополнены основные аспекты гидратации цемента и цементных систем высокофункциональных бетонов с применением метода калориметрии. Так, установленные модели и закономерности позволили выделить основные периоды ранних стадий гидратации – индукционный, ускоренный, и замедленный, оценить их роль в процессах твердения и синтезе свойств получаемых материалов.

Выявлена прямо пропорциональная зависимость между тепловой энергией гидратации и прочностью цементного камня на ранних сроках твердения. Как показали исследования, именно в период ускоренной гидратации, сопровождающийся интенсивным тепловыделением, закладываются основные характеристики твердеющей цементной системы. Поэтому учёт тепловыделений может позволить не только контролировать экзотермию в производственных и технологических целях, но и дать возможность для развития целому ряду направлений, таких как:

- поиск оптимальных дозировок и комбинаций применяемых добавок;
- исследование влияния различных факторов на процессы гидратации;
- определение любой несовместимости материалов;
- разработка новых вяжущих и добавок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 10180–90. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 34 с.
2. ГОСТ 12730.1–78. Бетоны. Методы определения плотности. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 4 с.
3. ГОСТ 10060.2–95. Бетоны. Ускоренные методы определения морозостойкости при многовариантном замораживании и оттаивании. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 4 с.
4. ГОСТ 8735–88. Песок для строительных работ. Методы испытаний. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 25 с.
5. ГОСТ 10181–2000. Смеси бетонные. Методы испытаний. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 17 с.
6. ГОСТ 12.2.117–88. ССБТ. Прессы гидравлические. – М.: Издательство стандартов, 1981. – 4 с.
7. ГОСТ 12.1.012–2004. ССБТ. Вибрационная безопасность. Общие требования. – М.: Стандартинформ, 2008. – 28 с.
8. ГОСТ 12.2.003–91. ССБТ. Оборудование производственное. Общие требования безопасности. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 37 с.
9. ГОСТ 12.0.003–74 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 2 с.
10. ГОСТ 12.1.005–88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М.: Изд-во стандартов, 2005. – 17 с.
11. ГОСТ 12.3.002–75. ССБТ. Процессы производственные. Общие требования безопасности. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 57 с.
12. ГОСТ 12.1.038–82. ССБТ. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов. – М.: Издательство стандартов, 1982. – 5 с.
13. ГОСТ 12.1.004–91. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 23 с.
14. ГОСТ 12.1.003–83. ССБТ. Шум. Общие требования безопасности. – М.: Издательство стандартов, 2002. – 97 с.

15. ГОСТ 12.1.030–81. ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 7 с.
16. ГОСТ 12.1.019–79. ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура защиты. – М.: Издательство стандартов, 1979. – 4 с.
17. ГОСТ 310.5–88. Цементы. Метод определения тепловыделения. – М.: Издательство стандартов, 2003. – 6 с.
18. ГОСТ 310.2–76. Цементы. Методы определения тоикости помола. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 3 с.
19. ГОСТ 310.4–81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 11 с.
20. ГОСТ 310.3–76. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объёма. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 7 с.
21. ГОСТ 8269.0–97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний. – М.: Изд-во стандартов, 2005. – 52 с.
22. ГН 2.2.5.1313–03. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. – М.: Минздрав РФ, 2003. – 18 с.
23. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному и искусственному освещению жилых и общественных зданий. – М.: Минздрав РФ, 2003. – 15 с.
24. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. – М.: Минздрав России, 1997. – 65 с.
25. СНиП 12-03–2001. Безопасность труда в строительстве. – М.: Госстрой России, 2001. – 28 с.
26. СНиП 2.04.05–91. Отопление, вентиляция и кондиционирование. – М.: Госстрой России, 2003. – 36 с.
27. СН № 2.2.4/2.1.8.556–96. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий. – М.: Минздрав России, 1996. – 25 с.

28. СН 2.2.4/2.1.8.562–96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки. – М.: Минздрав России, 1997. – 24 с.
29. Пат. 1474548 СССР. МПК G01N 33/38. Способ определения степени гидратации цемента. / Л.А. Алимов, В.В. Воронин, Н.Н. Астахов, Ю.М. Баженов. – № 4238347/31-33; заявл. 20.03.87; опубл. 23.04.89; Бюл. №15. – 2 с.
30. Адамцевич, А.О. Использование калориметрии для прогнозирования роста прочности цементных систем ускоренного твердения / А.О. Адамцевич, С.А. Пашкевич, А.П. Пустовгар // Инженерно-строительный журнал. – 2013. – №3. – С. 36–42.
31. Актуальные аспекты практического применения методов калориметрии при изучении кинетики гидратации вяжущих в строительном материаловедении / А.О. Адамцевич и др. // Интеграция, партнёрство и инновации в строительной науке и образовании. – М.: Изд-во МГСУ, 2012. – С. 354–360.
32. Баженов, Ю.М. Технология бетона: учеб. пособие для вузов / Ю.М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2007. – 528 с.
33. Берг, О.Я. Высокопрочный бетон: учеб. пособие для строит. Вузов / О.Я. Берг. – М.: Высшая школа, 1971. – 214 с.
34. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычёв, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
35. Вовк, А.И. Физико-химические особенности гидратации вяжущих веществ низкой водопотребности / А.И. Вовк, А.В. Ушеров-Маршак // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29, – №5. – С. 708–710.
36. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
37. Гамалий Е.А. Комплексные модификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов и активных минеральных добавок для тяжелого конструкционного бетона: дис. ... канд. техн. наук / Е.А. Гамалий. – Челябинск, 2009. – 217 с.

38. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
39. Гуревич, В.М. Метод калориметрического исследования гидратации цемента / В.М. Гуревич, А.И. Марков // Цемент. – 1987. – №12. – С. 20–21.
40. Каприелов, С.С. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива / С.С. Каприелов, В.Г. Батраков, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 1999. – №4. – С. 6–10.
41. Кондо, Р. Кинетика и механизм гидратации цемента (основной доклад) / Р. Кондо, Ш. Уэда (Япония) // Пятый международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1973. – С. 185–204.
42. Крамар, Л.Я. Оптимизация структуры и свойств цементного камня и бетона введением тонкодисперсной добавки активного кремнезема: дис. ... д-ра техн. наук / Л.Я. Крамар. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1989. – 193 с.
43. Макарова И.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов: учеб. пособие / И.А. Макарова, Н.А. Лохова. – 2-е изд. – Братск: Изд-во БрГУ, 2011. – 139 с.
44. Модификаторы цементных бетонов и растворов: учебное пособие / Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, Т.Н. Черных и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2012. – 211 с.
45. Мчедлов-Петросян, О.П. Тепловыделение при твердении вяжущих веществ и бетона / О.П. Мчедлов-Петросян, А.В. Ушеров-Маршак, А.М. Урженко. – М.: Стройиздат, 1984. – 224 с.
46. Пашенко, А. А. Вяжущие материалы / А. А. Пашенко, В. П. Сербин, Е. А. Страчевская. – Киев.: Высшая школа, 1985. – 440 с.
47. Полак А.Ф. Кинетика структурообразования цементного камня / А.Ф. Полак // 6-ой международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – С. 64–68.
48. Ромачандран В.С. Добавки в бетон: справочное пособие / В.С. Ромачандран, Р.Ф. Фельдман, М. Каллепарди и др. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.

49. Сычев, М.М. Твердение вяжущих веществ / М.М. Сычев. – Л.: Стройиздат, 1974. – 420 с.
50. Тейлор, Х. Химия цемента / Хел Тейлор; пер. с англ. – СПб.: Мир, 1996. – 560 с.
51. Ушеров-Маршак, А.В. Калориметрический анализ взаимодействия в дисперсных системах на примере вяжущих веществ / А.В. Ушеров-Маршак, В.П. Сопов // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, – № 2. – С. 249–253.
52. Ушеров-Маршак, А.В. Математические модели термокинетического анализа гидратации вяжущих / А.В. Ушеров-Маршак, А.И. Коробов // Цемент. – 1987. – № 11. – С. 12–15.
53. Ушеров-Маршак, А.В. Общие закономерности процессов твердения неорганических вяжущих веществ / А.В. Ушеров-Маршак // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 256, – № 2. – С. 417–420.
54. Ушеров-Маршак, А.В. Селективность действия химических добавок на процессы твердения цемента / А.В. Ушеров-Маршак // Неорганические материалы. – 1999. – Т.35, – №12. – С. 1531–1534.
55. Хеммингер, В. Калориметрия. Теория и практика / В. Хеммингер, Г. Хене. – М.: Химия, 1990. – 176 с.
56. Шейкин, А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е. Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. – М.: Стройиздат, 1979. – 344 с.
57. Эффективность стабилизации технологических характеристик цемента / А.И. Плагин, А.В. Ушеров-Маршак, И.А. Сибирякова, О.П. Мчедлов-Петросян и др. // Цемент. – 1977. – № 10. – С. 14–15.
58. New high performance polycarboxylate superplasticizers based on derivative copolymers of maleinic acid / V.R. Falikman et al // Six international congress «Global construction». – 2005. – P. 41–46.
59. Shuldyakov, K. Superplasticizer effect on cement paste structure and concrete freeze-thaw resistance / K. Shuldyakov, L. Kramar, B. Trofimov, I. Ivanov // Advanced materials in technology and construction (AMTC-2015). – 2016. – P. 070011-1 – 070011-6.

60. Wilding, C. Classification of inorganic and organic admixtures by condition calorimetry / C. Wilding, A. Walter, D. Dauble // Cement and Concrete Research. – 1984. – V. 14. – P. 185–194.
61. Высокопрочный и морозостойкий бетон для ремонта дорог. – <http://wila.ru/4/309/article32568/>