

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт «Архитектурно-строительный»
Кафедра «Строительные материалы и изделия»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент,
Директор ООО «НПП «Уралбоксит»
_____ Е.Н. Ряховский
_____ 2018 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой
_____ Б.Я. Трофимов
_____ 2018 г.

Исследование влияния глин в песках на эффективность поликарбоксилатных суперпластификаторов и свойства цементного камня.

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОН-
НОЙ РАБОТЕ

ЮУрГУ–08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР

Руководитель проекта:

д.т.н., профессор

_____ Л. Я. Крамар
_____ 2018 г.

Автор проекта

студент группы АСИ-424

_____ А. А. Хицков
_____ 2018 г.

Нормоконтролер:

д.т.н., профессор

_____ Л. Я. Крамар
_____ 2018 г.

АННОТАЦИЯ

Хицков А. А. Исследование влияния глин в песках на эффективность поликарбоксилатных суперпластификаторов и свойства цементного камня – Челябинск: ЮУрГУ, АС, 2018, 69 с., 32 ил., 12 табл., библиогр. список – 26 наименований.

Работа посвящена исследованию влияния глин в песках на эффективность поликарбоксилатных суперпластификаторов и свойств цементного камня.

Представлены исследования составов глинистых в песках разных месторождений, влияние глин и поликарбоксилатных суперпластификаторов на прочность, структуру и фазовый состав цементного камня.

Проведена оценка возможности использования песков в строительстве с целью получения высокофункциональных бетонов.

Проведены исследования с применением планов – матрицы.

Изм.	Дата	№ докум.	Подпись	Дата	08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР			
Разработал		Хицков А.А.			Исследование влияния глин в песках на эффективность поликарбоксилатных суперпластификаторов и свойства цементного камня	Лите- МД	Лист 4	Листов 69
Проверил		Крамар Л.Я.				ЮУрГУ, Кафедра «Строительные материалы и изделия»		
Н. контр.		Крамар Л.Я.						
Утвердил		Трофимов Б.Я.						

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1. История и получение поликарбоксилатных суперпластификаторов.....	9
1.2. Получение бетонов с повышенными характеристиками.....	11
1.3. Гидратация цемента.....	12
1.4. Влияние на эффективность работы поликарбоксилатного суперпластификатора «Glenium ACE 430» при использовании заполнителей, включающие глинистые и илестые примеси.....	15
ВЫВОДЫ ПО ПЕРВОЙ ГЛАВЕ.....	17
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	18
2.1. Характеристики сырьевых материалов.....	18
2.2. Методы исследования.....	24
2.2.1. Определение нормальной плотности цементного теста.....	24
2.2.2. Дериватографический метод анализа.....	25
2.2.3. Рентгенофазовый анализ.....	28
2.2.4. Электронно-микроскопический метод анализа.....	30
2.2.5. Математическое планирование эксперимента.....	32
3. ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ.....	34
3.1. Состав и особенности структуры глинистых минералов в песках месторождений Белоярского, Калачевского и Хлебороб.....	34
3.1.1. Исследование состава глинистых минералов в песках Белоярского месторождения.....	34
3.1.2. Исследование состава глинистых минералов в песках Калачевского месторождения.....	36
3.1.3. Исследование состава глинистых минералов в песках месторождения Хлебороб.....	38
3.2. Исследование влияния глинистых минералов на свойства и структуру цементного камня.....	40
3.3. Зависимость влияния глинистых минералов в песках Белоярского месторождения и поликарбоксилатного суперпластификатора «АСЕ 430» на подвижность цементного теста, прочность и пористость цементного камня.....	42
3.3.1. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Белоярского месторождения и пластификатора на подвижность цементного теста.....	44

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		5

3.3.2. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Белоярского месторождения и пластификатора на прочность цементного камня.....	44
3.3.3. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Белоярского месторождения и пластификатора на пористость цементного камня.....	47
3.3.4. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Белоярского месторождения и пластификатора на содержание гидроксида кальция в цементном камне.....	47
3.3.5. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Калачевского месторождения и пластификатора на содержание химически связанной воды в цементном камне.....	48
3.4. Зависимость влияния глинистых минералов в песках Калачевского месторождения и поликарбоксилатного суперпластификатора «АСЕ 430» на подвижность цементного теста, прочность и пористость цементного камня.....	48
3.4.1. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Калачевского месторождения и пластификатора на подвижность цементной смеси.....	50
3.4.2. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Калачевского месторождения и пластификатора на прочность цементного камня.....	50
3.4.3. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Калачевского месторождения и пластификатора на пористость цементного камня.....	52
3.4.4. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Калачевского месторождения и пластификатора на содержание гидроксида кальция в цементном камне.....	53
3.4.5. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Калачевского месторождения и пластификатора на содержание химически связанной воды в цементном камне.....	53
3.5. Зависимость влияния глинистых минералов в песках месторождения Хлебороб и поликарбоксилатного суперпластификатора «АСЕ 430» на подвижность цементного теста, прочность и пористость цементного камня.....	54
3.5.1. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке месторождения Хлебороб и пластификатора на подвижность цементного теста.....	56

3.5.2. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке месторождения Хлебороб и пластификатора на прочность цементного камня.....	56
3.5.3. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке месторождения Хлебороб и пластификатора на пористость цементного камня.....	58
3.5.4. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке месторождения Хлебороб и пластификатора на содержание гидроксида кальция в цементном камне.....	59
3.5.5. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке месторождения Хлебороб и пластификатора на содержание химически связанной воды в цементном камне.....	59
ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ.....	60
4. РАСЧЁТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ.....	61
5. БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ.....	63
5.1 Краткое описание рассматриваемого проекта, процессов, применяемого оборудования, механизмов, условий труда.....	63
5.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	63
5.3. Освещение рабочей зоны.....	65
5.4. Шум на рабочем месте.....	66
ВЫВОДЫ ПО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ.....	67
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	68

ВВЕДЕНИЕ

Поликарбоксилатный суперпластификатор наряду с суперпластификаторами на основе фенолформальдегидной смолы, СП первого поколения, стал важным компонентом в производстве бетона высокой производительности. Однако, с расширением области применения поликарбоксилатных суперпластификаторов было обнаружено, что заполнители, особенно пески, которые содержат зачастую в небольшом количестве глину могут оказать значительное влияние на их эффективность. Глинистые могут привести к снижению прочности и долговечности бетона, а также значительно увеличить усадку бетона. Кроме того, чрезмерное количество глинистых минералов в песках могут серьезно воздействовать на пластифицирующие свойства поликарбоксилатных суперпластификаторов (РСЕ). В этом случае чувствительность РСЕ к глине значительно ограничивает его применение. В связи с этим необходимо изучить механизм взаимодействия глинистых минералов с поликарбоксилатными суперпластификаторами, а также влияние на их на эффективность.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		8

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. История и получение поликарбоксилатных суперпластификаторов

Поликарбоксилатные суперпластификаторы были введены в 1980 году как новое поколение пластифицирующих добавок. Первые РСЕ являлись полимерами, состоящими из полиэтиленоксида (ПЭО) и привитых к нему акриловых цепей. Находясь в воде такие полимеры способны за счет стерического эффекта. Стерический эффект — влияние пространственного объёма молекулы на ход химической реакции. Имея значительный объем акриловых цепей поликарбоксилаты провоцируют стерический эффект между частицами цемента, растворенных в воде. С помощью этого уникального механизма, РСЕ суперпластификатор демонстрирует превосходную пластифицирующую способность в зависимости от поликонденсации [1].

В настоящее время выпускают значительное количество разновидности таких пластификаторов, несколько изменяя его состав и структуру. Например, разработаны пластификаторы:

- PCES MPEG-типа, сложенные ω - метокси полиэтилен (этиленгликоль) метакрилата; [2].

- PCES APEG типа, изготовленные из α -аллил- ω -метокси или ω -гидрокси поли (этиленгликоль) (APEG) эфира и малеинового ангидрида в качестве ключевого мономера через радикальную сополимеризацию либо в сухом, либо в жидком состоянии[6]. Сомономеры, такие как стирол, часто используются в качестве, так называемых, распорных молекул для регулировки гибкости конформационной цепи ствола. Этот метод обеспечивает полимеризацию с выраженной жесткостью или более гибкой конформацией и, следовательно, изменяет их адсорбцию.

- Другой вид PCES VPEG типа, состоит из простых виниловых эфиров, таких, как 4-гидрокси винилового эфира. PCES VPEG типа предпочтительно сополимеризуются при низких температурах, например, с малеиновым ангидридом.

- PCES IPEG типа (иногда называемые также TPEG типа РСЕ). Он сделан из изопрениловой окиси поли макромономеров например, сополимеризацией с акриловой кислотой. В последнее время, этот тип РСЕ стал очень популярным из-за его легкой подготовки из разностороннего сырья и его высокой эффективности.

- PCES HPEG типа используют альфа-металлиловые-метокси или ω -гидрокси поли эфир в качестве макромономера.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		9

- PCES XPEG типа представляют собой слегка сшитых PCES, они сделаны из мономеров, которые обладают двумя реакционноспособными двойными связями (например, диэфиры) или диолы, которые способны образовывать две сложноэфирные связи и, следовательно, может обеспечить некоторую степень сшивания.

- PCES PAAM типа: эти цвиттер-ионные PCES обладают смешанными боковыми цепочками, состоящими из полиамидамина (РААМ) и ПЭО сегментов; эта структурная особенность отличает их от всех принципиально от других PCES, которые содержат исключительно ПЭО / PPO боковые цепи.

РААМ типа PCE. Он является разжижителем цемента с низким показателем водоцементного отношения, например 0,12. Его недостатком является высокая стоимость боковой цепи РААМ.

Несмотря на большое разнообразие существующих продуктов PCE, их общей структурной составляющей является полиэтиленоксид (ПЭО), с привитыми к нему акриловыми цепями. Она частично присутствует даже в коммерчески доступных СП и обеспечивает снижение стоимости.

Исследователи поликарбоксилатного суперпластификатора отмечают, что PCES весьма чувствительны к различным цементным композициям, и легко взаимодействуют с глиной, которая может иметь место в качестве примеси в агрегатах известняков и песка [3,4]. Кроме того, Дж. Планком отмечено, что поликарбоксилаты активно интеркалируют в сульфаты, например С3А в цементе и в результате снижают свою активность.

Было обнаружено, что монтмориллонит - глина общего состава $Mx (Mg, Al, Fe)_2(OH)_2 [Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$ где $M^+ = Na^+, K^+, Mg^{2+} 0,5$ или $0,5 Ca^{2+}$, является более вредной для бетона, так как резко снижает расправ цементного теста, больше чем другие глинистые минералы, к примеру каолиниты. Этот эффект связан с расширяющимися решетками монтмориллонита. Они проникают внутрь глины, способствуют набуханию и катионообменному процессу. Как правило, в цементном тесте и бетонном растворе монтмориллонит сорбирует воду, и способствует их набуханию, а при высыхании - значительным усадкам. Кроме того в цементном тесте, содержащим глину эффективность пластификатора резко снижается.

Различные типы PCE обладают специфическими преимуществами перед СП первого поколения, но все они показывают выраженную чувствительность к

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		10

глинам и аллюминатам. Вследствие этого, их пластифицирующее действие значительно уменьшается в присутствии глины [4, 6, 7].

1.2. Получение бетонов с повышенными характеристиками

В современном строительстве одним из наиболее востребованных материалов являются высокофункциональные тяжелые бетоны. Согласно ГОСТ 25192-2012 [8] высокофункциональными называют бетоны, соответствующие специальным требованиям к функциональности, которые не могут быть достигнуты путем использования традиционных составов бетонов, методов смешивания, укладки, ухода и твердения. Такие бетоны должны обладать определенными показателями качества, такими как высокая подвижность смеси (ПЗ-П4) при водоцементном отношении (В/Ц) не выше 0,4, прочностью класса В50 и более, быстрым набором прочности, водонепроницаемостью не ниже W12, коррозионной стойкостью, долговечностью и т.д. [8]. Также одним из наиболее важных показателей является его морозостойкость. Для повышения морозостойкости бетона необходимо снизить открытую пористость и формировать фазовый состав с наличием низкоосновных, гелевидных или слабозакристаллизованных гидратных фаз.

Поскольку высокофункциональные тяжелые бетоны обладают повышенными качественными характеристиками, область применения такого материала довольно обширна. Высокофункциональные бетоны, наиболее востребованные в качестве конструкционного материала для зданий и сооружений с повышенными требованиями к эксплуатации, перекрытий большепролетных зданий, туннелей, мостов, для устройства дорожных покрытий и т.д.

Получение высокофункциональных бетонов без использования суперпластификаторов практически невозможно. Наиболее эффективными для получения таких бетонов являются поликарбоксилатные суперпластификаторы. Пластифицирующие свойства РСЕ составляют 40% против 20% для нафталинформальдегидного суперпластификатора.

Кроме того, суперпластификаторы, как правило, вводятся с добавками – модификаторами и должны хорошо с ними совмещаться. Поликарбоксилатные суперпластификаторы, как и нафталинформальдегидные суперпластификаторы, хорошо совместимы с микрокремнеземом, доменным гранулированным шлаком и другими эффективными пуццолановыми добавками, но в то же время в комплексе они позволяют получить высокофункциональные и самоуплотняющиеся бетоны с высокими показателями долговечности.

Известно [9], что СП – 1 не оказывает значительного влияние на фазовый состав и структуру цементного камня и бетонов. В отличие от нафталинформальдегидного суперпластификатора (СП – 1), в цементном камне с РСЕ гидратообразование происходит в более стесненных условиях и его структура формируется

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		11

предпочтительно из слабозакристаллизованных гидратных фаз, высокоосновных С-S-H II при использовании только пластификатора и низкоосновных С-S-H I при использовании совместно с суперпластификаторами пуццолановых добавок [10, 11].

Кроме этого использование в комплексе и отдельно, применение поликарбоксилатных суперпластификаторов способствует снижению в жидкой фазе гидроксида кальция. Таким образом, структура цементного камня в бетоне с поликарбоксилатными суперпластификаторами и другими добавками образуется предпочтительно аморфизированная структура с пониженным содержанием гидроксида кальция и повышенной устойчивостью к циклическим воздействиям окружающей среды [11].

Как показывают многие исследования получение современных высокофункциональных бетонов без применения поликарбоксилатных суперпластификаторов невозможно. В связи с этим необходимо выяснить особенности влияния на гидратацию и структуру цементного камня глинистых минералов различного происхождения. Это позволит целенаправленно выбирать пески индифферентных к РСЕ или проводить дополнительно отмывку глин.

1.3. Гидратация цемента

Начиная с XIX века, изучением гидратации цемента занимались многие ученые всего мира – это Д. И. Менделеев, Анри Луи Ле Шателье, Леонор Михаэлис, А. А. Байков, Г. Г. Бут, В. В. Тимашев, А. А. Пашенко и многие другие [12].

Только в конце XX века, когда появились современные методы и приборы (рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы, ядерно-магнитный резонанс, инфракрасная спектроскопия, электронная микроскопия и др.) стало возможным определять микроструктурные характеристики цементного камня, формы связи воды в них, и наблюдать за развитием происходящих явлений, можно в какой-то степени представить процесс гидратации основных клинкерных минералов.

В состав клинкера входит четыре основных минералов: алит, белит, алюминатная и ферритная фазы.

Основными минералами цемента являются алит и белит. Количество этих минералов в цементе составляет 80%, поэтому основу цементного камня после гидратации составляют высокоосновные и низкоосновные гидросиликаты кальция типа С-S-H (I), С-S-H (II) и гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Кроме этого цемент содержит гидроалюминаты и гидроаллюмофитры кальция.

Алит - трехкальциевый силикат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C3S) относительно быстро реагирует с водой и в «нормальных условиях» играет наиболее важную роль в формировании прочности цементного камня и бетона. Он же обеспечивает прочность бетона и в 28 суток твердения. Процесс гидратации цемента является изотермическим, и большему выделению тепла в процессе гидратации также способствует трехкальциевый силикат.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		12

Белит - двукальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C2S), в цементе присутствует в виде β -модификации. Он медленно реагирует с водой, поэтому слабо влияет на прочность в течение первых 28 суток твердения, но существенно увеличивает прочность в более поздние сроки. Его действие длится в течение всего периода нарастания прочности бетона.

Алюминатная фаза (C3A) составляет 5-7 % для большинства цементных клинкеров. Алюминатная фаза быстро реагирует с водой и может вызвать быстрое схватывание, если не добавлен контролирующий схватывание реагент, обычно гипс, и как показали последние исследования он может поглощать поликарбоксилатные суперпластификаторы и снижать их эффективность.

Ферритная фаза (C4AF) составляет 5-15 % 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 инородных ионов. Скорость, с которой ферритная фаза реагирует с водой, может изменяться. Скорость гидратации C4AF сопоставима со скоростью гидратации алита.

Все эти перечисленные компоненты при затворении водой вступают в химическую реакцию, благодаря которой происходит нарастание, сцепление и осаждение кристаллов гидратированных соединений.

Весь процесс гидратации алита, основного клинкерного минерала делиться на 5 стадий. Совершенствование методов исследования позволили выработать подход к объяснению механизма гидратации C3S и β -C2S с перенесением его на портландцемент.

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 HnSiO_{4n+4} и выделением в жидкую фазу ионов Ca^{2+} и OH^- . На поверхности гидратирующихся зерен образуется пленка из насыщенного кальцием гидросиликата, который способен к перекристаллизации. 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. Этот процесс экспериментально был выявлен Ю.С. Малининым, а предположение о нем высказывалось еще А.А. Байковым.

После чего начинается вторая стадия гидратации – индукционный период. Он продолжается от 2-х до 6-х часов. Под слоем гидратной оболочки накапливается гидроксированный кремнезем, а в жидкой фазе – ионы Ca^{2+} и OH^- , поступающие в нее благодаря противодиффузии 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 С-

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		13

S-H фазы, т.к. при $pH \geq 12,4$ 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 гидроксидированным слоем кремнезема и формированию гидросиликатов кальция в виде аморфных масс.

Четвертая, а также и пятая стадии процесса формируются в результате кристаллизации геля гидросиликата кальция. 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 формируется цементный камень и прочность камня и бетона.

Структуру цементного камня оценивают по трем признакам:

1. Химико - минералогическом составу;
2. Поровому пространству - его величине и характеру распределения пор по размерам.
3. Характеру связей, размеров кристаллов и их свойств.

Вещественный состав по А.Е Шейкину состоит из кристаллического сростка, который включает гидросиликаты кальция, гидроксид кальция, гидроалюминаты, гидроферриты кальция и их сульфатосодержащие фазы, а также тоберморитовый гель или цементный гель, в котором дисперсной фазой являются субмикрорекристаллы гидросиликатов кальция и не до конца гидратированные зерна клинкера.

Можно изменять свойства цементного камня в широком диапазоне даже при постоянной степени гидратации вяжущего меняя соотношения между основными структурными элементами.

Поровое пространство, так же является значимым фактором, по А.Е Шейкину – поровым пространством цементного камня материала являются все его несплошности, не занятые твердой фазой исходных материалов и новообразований [22].

Поры разделяют на:

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

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		14

В гелевых порах или ультрамикрорах, 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 [12, 21].

1.4. Влияние на эффективность работы поликарбоксилатного суперпластификатора «glenium ace 430» при использовании заполнителей, включающие глинистые и илистые примеси

В области строительства, исследователи наблюдали, что присутствие некоторых глин могут повлиять и даже быть вредными для бетона.

Монтмориллонит является одним из наиболее изученных глинистых минералов из – за его распространения в природе и способности накапливаться.

В основном глины находятся в песках и представлены монтмориллонитом и другими минералами монтмориллонитовой группы; каолином и другими его формами, например, диккит, накрит и так далее. Кроме того, пески могут включать гидрослюды, слюдистые минералы и так далее. Было установлено, что монтмориллонит более вредный, чем другие глины. Степень этих взаимодействий зависит от многих факторов, в том числе рН и вида поликарбоксилатного пластификатора. Способность глины сорбировать воду и набухать приводит к увеличению вязкости цементного теста или более высокой водопотребности. Некоторые исследования показали, что полимеры могут сорбироваться на поверхности или интеркалировать их структуру между слоями [2]. Кроме того, глины изменяют водопотребность бетона, которая зависит от типа используемых добавок. Для поликарбоксилатных суперпластификаторов было показано, что их эффективность в большей степени зависит от присутствия глины. Это указывает на то, что когда бетон загрязнен значительным количеством монтмориллонита и других глинистых минералов, находящихся в песках или некоторых щебнях, цемент и глина конкурируют между собой за возможность адсорбировать поликарбоксилаты и это может привести к снижению подвижности цементного теста и бетонной смеси, так как глина может поглотить практически весь этиленгликоль, который входит в состав РСЕ.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		15

В том случае, когда незначительное количество монтмориллонита вводится в цементное тесто, оно снижает свою подвижность и, таким образом, пластификатора требуется значительно больше, чем без глины. Это связано с высокой интеркаляционной способности полиэтиленоксида акриловой цепи РСЕ в межслойное пространство алюминатов и глинистых.

К глинам и глиноподобным материалам относят тонкодисперсные осадочные породы природного происхождения, в состав которых входят глинистые минералы, кварцевые, железистые, алюмосодержащие оксиды, гидрослюды, иллит, мусковит, биотит, флогопит, глауконит, хлориты и др.

Глинистые минералы (каолиниты, монтмориллониты, гидрослюды) являются главной, самой высокодисперсной составляющей глин. Они имеют, как правило, кристаллическое строение. Некоторые глины включают один вид глинистого минерала, но во многих из них присутствует смесь этих минералов. В зависимости от типа глинистого минерала химический состав глины будет сильно изменяться. Глинистые минералы обладают способностью сорбировать на поверхности своих частиц некоторые катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+) и анионы (SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^-).

В то время, как группы глин каолинита в силу особенностей своего строения менее активны для сорбции.

Таким образом, различие между двухслойными глинистыми минералами (каолинитом), и трехслойными (монтмориллонитом) заключается в том, что каолинит создает плотную структуру, а монтмориллонит характеризуется высокой пористостью и впитывает большое количество воды, в том числе и РСЕ.

Кроме того, структура каолинита отличается содержанием в качестве катиона только ион алюминия, а монтмориллонит и другие его аналоги включают несколько других ионов, таких как Mg, Fe, K, Na, Al, Si, что и обеспечивает высокую активность к воде и РСЕ.

По данным О. П. Мчедлова – Петросяна, существенным различием рассматриваемых двух групп глинистых минералов является также координация иона алюминия в структуре кристаллической решетки: у каолинита эта координация шестерная, у монтмориллонита – и шестерная, и четверная. Таким образом глинистые частицы по разному будут взаимодействовать с бетонной смесью, поэтому необходимо провести исследование – как влияют добавки на раствор и твердеющую смесь [13].

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		16

ВЫВОДЫ ПО ПЕРВОЙ ГЛАВЕ

1. Для получения высокофункциональных бетонов необходимо применение поликарбоксилатных суперпластификаторов;

2. При применении поликарбоксилатных суперпластификаторов необходимо обращать внимание на чистоту заполнителей. Они не должны содержать большое количество глинистых минералов.

3. При работе с поликарбоксилатным суперпластификатором необходимо использовать предпочтительно низко и среднеалюминатные цементы.

Цель работы: исследовать влияние глин, содержащихся в песках месторождений Челябинской области, на эффективность работы поликарбоксилатного суперпластификатора при производстве цементных бетонов.

Для этого необходимо:

1. Исследовать состав глинистых в песках разных месторождений;
2. Определить влияние глинистых в песках на свойства цементного теста и цементного камня;
3. Исследовать влияние глин разного генезиса, работающих совместно с поликарбоксилатным суперпластификатором на прочность, структуру и фазовый состав цементного камня.
4. Оценить возможности использования песков в строительстве с целью получения высокофункциональных бетонов.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		17

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристики сырьевых материалов

1. Цемент:

Для исследований в качестве вяжущего применяется портландцемент ЦЕМ I 42,5Н по ГОСТ 31108-2016 (ПЦ 500-Д0 по ГОСТ 10178), производство ООО «Дюккерхофф Коркино Цемент».

Минералогический состав цементного клинкера представлен следующими фазами (в зависимости от партии): C3S – 61,6...64,6 %; β -C2S – 22,9...23,0 %; C3A – 5,4...6,2 %; C4AF – 13,5...16,7 %. Химический состав цемента приведен в таблице 1. Свойства применяемого цемента представлены в таблице 2 [14, 15].

Таблица 1 – Химический состав цемента

Содержание основных оксидов в составе цемента, % по массе						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	CaO _{своб}	SO ₃
20,5...22,3	4,9...5,3	4,4...4,7	63,2...65,8	0,9...1,3	0,5...0,7	2,5...3

Таблица 2 – Характеристики цемента

Показатель	Значение	Норматив	Соответствие ГОСТ
		ГОСТ 31108-2016 ГОСТ 30515-2013	
1	2	3	4
Нормальная густота, %	27,5	не нормируется	–
Начало схватывания, мин	190	не ранее 45	соответствует
Конец схватывания, мин	255	не позднее 600	соответствует

Данный цемент отличается высоким качеством, постоянством химического и минералогического состава клинкера и широко применяется в Уральском регионе для производства высококачественного бетона.

2. Заполнители

В работе был использован песок с трех разных месторождений: калачевское, хлебобороб и белоярское. Он соответствует гост, содержит глинистых и илистых минералов до 2%.

Из этих песков были отмыты глинистые, илистые и пылеватые частицы, которые потом вводились до 8% от массы цемента. Исходили из того, что максимально в бетонных растворах берется отношение цемента к песку как 1:2. ГОСТ допускает от 2 – 4%.

При значительном содержании в песке отмучиваемых примесей возможно снижение прочности и долговечности бетона. Особенно нежелательны глинистые пленки, оболочки на зернах песка, нарушающие сцепление с ними цементного камня. Опасны также глинистые примеси в виде комков из-за подверженности их значительному разбуханию при увлажнении и усадке при высыхании.

Согласно ГОСТ 8736—85, содержание отмучиваемых примесей в природном песке не должно превышать 3% (по массе); в обогащенном— 2%, а в дробленном допускается 5%. Содержание глины в комках допускается не более 0,5% в обогащенном — не более 0,25% [16].

ГОСТ 10268—80 предусматривает требования к пескам в зависимости от вида бетона и условий эксплуатации конструкций. В частности, для подводного бетона гидротехнических сооружений допускается содержание пылевидных и глинистых частиц до 5%; для надводного — 3%; для зоны с переменным уровнем воды — 2%. [17]

Для бетона ряда конструкций (труб, мостов, гидротехнических сооружений) содержание глины в комках не допускается. Глина в комках – это материал который переносится рекой, в результате этого попадает в песок глина. Вначале в зависимости от минерала, глина складывается в комки, они маленькие, но если в эти кусочки попадает вода, и если цементный камень попадает вода, то глина в комках начинает набухать, что создает напряжение внутри цементного камня и приводит к образованию трещин.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		20

Основные характеристики песка приведены в таблице 3 [16, 18].

Таблица 3 – Характеристики песка

Показатель	Значение	Норматив ГОСТ 8736 ГОСТ 26633	Соответствие ГОСТ
1	2	3	4
Насыпная плотность, кг/м ³	1415	не нормируется	соответствует
Истинная плотность, кг/м ³	2630	не нормируется	соответствует
Пустотность, %	46	не нормируется	соответствует
Содержание глинистых и пылеватых частиц, %	2	не более 2	1 группа
Содержание глины в комках, %	-	не более 0,5	1 группа
Модуль крупности	2,10	не нормируется	средний
Содержание зерен >10 мм, %	0	не более 0,5	соответствует
Содержание зерен >5 мм, %	0,2	не более 5	соответствует
Содержание зерен <0,16 мм, %	4,8	не более 5	соответствует
Полные остатки на ситах, %:			
0,16 мм	94,7	не нормируется	соответствует
0,315 мм	74,8		
0,63 мм	35,6	не нормируется	Средний
1,25 мм	6,7		
2,5 мм	2,2		

Окончание таблицы 3.

Показатель	Значение	Норматив ГОСТ 8736 ГОСТ 26633	Соответствие ГОСТ
Содержание естественных радионуклидов, Бк/кг (удельная эффективная активность)	не более 370	не более 370	соответствует

3. Добавки

Поликарбоксилатные суперпластификаторы представляют собой наиболее эффективные добавки многофункционального действия, которые позволяют в комплексе с добавками модификаторами структуры цементного камня получать для современного строительства высокофункциональные бетоны.

РСЕ влияют на процессы гидратации цемента, фазовый состав гидросиликатов, их закристаллизованность и стабильность при эксплуатации. Они адсорбируются гелеобразными гидратными фазами, и замедляют процессы их старения при эксплуатации железобетона.

При выборе поликарбоксилатных суперпластификаторов для использования в технологии бетонов необходимо исследовать их влияние на совместимость с цементом и другими добавками, а также оценить их эффективность с применяемыми заполнителями.

Для сокращения расхода воды и удержания подвижности необходимо широко использовать РСЕ - суперпластификаторы. В дополнение к более высокой производительности бетона, снижение CO_2 становится важным вопросом в области цемента и бетона. Развитие суперпластификаторов имеет большое значение для производства цемента и бетона.. Кроме того, низкое содержание в цементе и бетоне углерода может быть достигнуто за счет продления срока службы с использованием сверхпрочных цементирующих материалов, а именно сверхвысокой прочности цементных материалов.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		22

4. Вода

Одним из обязательных компонентов цементной смеси или бетона является вода. Ее объем играет в формировании бетонной смеси двойственную функцию: с одной стороны, чрезмерное ее количество отражается на ухудшении свойств бетона, с другой – без нее невозможна химическая реакция гидратации (вызывающая упрочнение смеси).

Исследователями доказано, что для полной гидратации цемент впитывает в себя до 28% от своей массы. Но такая смесь трудно перемешивается и тяжело уплотняется. Для получения пластичной цементной массы воды требуется значительно больше — от 40 до 60%. Например, для гидратации 250кг цемента минимально необходимо 50-70л воды, а для повышения подвижности смеси нужно добавить 100-150л. Эта лишняя жидкость, постепенно испаряясь из цементного камня, оставляет после себя капилляры и поры, что отрицательно влияет на морозостойкость и прочность бетона.

Для количественного описания состава бетона используется показатель расхода воды на 1м³, а также показатель отношения объема воды к массе цемента (В/Ц). Если бетон состоит из 100 л воды и 250 кг цемента, то показатель В/Ц составит 0,4. Чем ближе эта дробь к единице, тем слабее будет конечная масса, ведь на цемент приходится больше жидкости.

Таким образом, увеличение воды придает смеси пластичности, упрощая ее обработку и укладку. Если же этот процесс не сопровождается пропорциональным увеличением используемого цемента, то лишняя вода, не вступив в реакцию гидратации, приведет к негативному исходу. Результатом ее разрушительного действия будут такие последствия:

- увеличение проницаемости для жидких и газообразных веществ;
- развитие усадочных явлений и образование трещин;
- ухудшение сохранности арматуры в бетоне, возникновение ее коррозии.
- уменьшение прочности и снижение морозостойкости цементного камня;
- постепенное вымывание из цемента водорастворимых соединений (коррозия цементного камня) [25].

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		23

2.2. Методы исследования

Необходимо использовать различные методы исследования для оценки результатов проводимых испытаний, а также для получения более полной картины об особенностях применяемых материалов и их влиянии на свойства бетонных смесей и характеристики бетонов.

Для проверки контроля качества песка применяли методы включающие ГОСТ №8736 [16].

Дериватографический метод анализа позволяет определить скорость изменения массы вещества при его нагревании.

Исследования проводили на дериватографе системы «LuxxSTA 409 PC» Немецкой фирмы «Netzsch». Режим съемки и условия проведения испытаний назначались по данным литературных источников. Скорость подъема температуры в печи – 100 С/мин, максимальная температура нагрева – 1000 °С. Для проведения испытания использовали платиновые тигли, нагрев проводили на воздухе, величина навески 15-30 мг.

Исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3, модернизированном приставкой PDWin. Съемку проводили в интервале углов 6-70°, при напряжении 30 кВт, силе тока 20 мА и ширине выходной щели 1 мм. Расшифровку рентгенограмм и идентификацию фазового состава проводили по данным, имеющимся в литературе [19].

2.2.1. Определение нормальной густоты цементного теста

Для ручного приготовления цементного теста отвешивают 400 г цемента, высыпают в чашу, предварительно протертую влажной тканью. Затем делают в цементе углубление, в которое вливают в один прием воду в количестве, необходимом (ориентировочно) для получения цементного теста нормальной густоты. Углубление засыпают цементом и через 30 с после приливания воды сначала осторожно перемешивают, а затем энергично растирают тесто лопаткой.

Продолжительность перемешивания и растирания составляет 5 мин с момента приливания воды.

Цементное тесто на механической мешалке готовят в соответствии с прилагаемой к мешалке инструкцией.

После окончания перемешивания кольцо быстро наполняют в один прием цементным тестом и пять-шесть раз встряхивают его, постукивая пластинку о

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		24

твердое основание. Поверхность теста выравнивают с краями кольца, срезая избыток теста ножом, протертым влажной тканью. Немедленно после этого приводят пестик прибора в соприкосновение с поверхностью теста в центре кольца и закрепляют стержень стопорным устройством, затем быстро освобождают его и предоставляют пестику свободно погружаться в тесто. Через 30 с с момента освобождения стержня проводят отсчет погружения по шкале. Кольцо с тестом при отсчете не должно подвергаться толчкам. При несоответствующей консистенции цементного теста изменяют количество воды и вновь затворяют тесто, добиваясь погружения пестика на глубину, указанную в п.1.2.1. Количество добавляемой воды для получения теста нормальной густоты определяют с точностью до 0,25% [20].

Поскольку используется подвижность растеканием теста данная методика применяется вместо приведенной в соответствии с EN 1015.

2.2.2. Дериватографический метод анализа

Дериватографический метод анализа применяют самостоятельно или в сочетании с другими наиболее эффективными для конкретных целей физико-химическими методами анализа.

Дериватографический метод анализа – это совокупность трех методов: дифференциально – термический анализа (ДТА), термографический (ТГ) и дифференциально - термографический (ДТГ). Дифференциально – термический анализ изучает фазовые изменения или превращения, которые происходят в материале при нагревании, по тепловым эффектам.

При химических и физических процессах превращения вещества энергия в виде теплоты может поглощаться или выделяться из него. Регистрация изменения теплосодержания вещества осуществляется с помощью дифференциальной термомпары. На дифференциальной кривой при этом фиксируются те же изменения теплосодержания, что и на простой термомпаре, но в виде более глубоких пиков.

В этом методе одним и тем же способом нагревают исследуемое вещество и эталон, который не должен претерпевать никаких превращений.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		25



Рисунок 1 – Примеры проявления физико-химических реакций

Изменение температуры обеих проб измеряется, и их разность регистрируется в виде функции температуры.

По мере начала процесса в анализируемом веществе температура повышается или понижается по сравнению с эталонным. На дифференциальной кривой появляется температурный пик. Физико – химический процесс обычно характеризуется соответствующим температурным максимумом или минимумом. При эндотермических процессах дифференциальная кривая отклонится от нулевой линии вниз, а при экзотермических вверх. Амплитуда отклонения от нулевой линии отражает разницу исследуемого и эталонного образцов, являясь показателем интенсивности термического процесса.

Эндоэффекты появляются при:

- разложении вещества.
- плавлении;

Экзоэффекты характерны для следующих физико – химических процессов:

- кристаллизация;
- перекристаллизация;
- окисление.

Термические эффекты характеризуются площадью, которая прямо пропорциональна тепловому эффекту превращения и обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности образца; амплитудой; температурами начала термического эффекта, его максимума и конца.

Термические эффекты обуславливаются физическими и химическими превращениями. Эффекты, которые возникают в результате химических превращения сопровождаются изменением массы вещества.

Наиболее широко распространен метод нагревания исследуемого вещества при постоянной скорости повышения температуры. Термический анализ можно также проводить путем внесения исследуемого вещества в разогретую до определенной температуры печь.

Основными узлами установок для ДТА служат держатели образцов (блоки и тигли), термопары, нагревательные печи, терморегуляторы, усилители электродвижущей силы и регистрирующие приборы.

Для анализа гидратированных вяжущих материалов образцы обычно готовят измельчением в ступке 1-2 г исследуемого вещества, остаточную влажность из которого удаляют путем обработки его под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом, последовательно этанолом и серным эфиром. Обезвоженный порошок просеивают через сито 10 тыс. отв/см². Из порошка отбирают навеску 0,3-0,5 г и помещают в платиновый, корундовый или какой-либо иной тигель. При этом навеска исследуемого порошка, а также степень уплотнения его и эталонного материала должны быть одинаковы для всей серии опытов.

Уменьшение навески исследуемого образца дает следующие преимущества: повышает разрешающую способность метода; способствует равномерному распределению температурного поля в образце, а отсюда резко снижается время фазовых превращений; уменьшается влияние на результаты анализа парциального давления газа, выделяющегося из образца в процессе его нагревания.

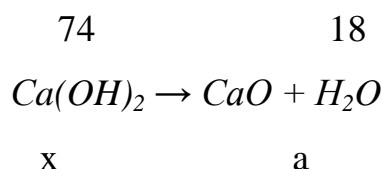
Анализируемые частицы по возможности должны быть близки по размеру, а плотность упаковки их в тигель однородна. Различная степень уплотнения исследуемого и эталонного веществ приводит к тому, что в процессе нагревания теплопроводность их будет различной, в результате чего дифференциальная кривая отклонится от своего базисного положения. Влияние различной степени уплотнения исследуемого и эталонного веществ на характер дифференциальной кривой наиболее резко сказывается при низких температурах, т. е. в начале процесса нагревания образцов.

Расшифровка дериватограмм.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		27

Примером расшифровки будет содержание гидроксида кальция в цементном камне.

По потере массы в интервале температур 470-490 0С, соответствующему протеканию эндотермической реакции разложения Ca(OH)_2 , определяли его содержание в цементном камне согласно стехиометрическому уравнению реакции разложения:



$$x = \frac{a * 74}{18} * 100\%,$$

где x – содержание Ca(OH)_2 в цементном камне, %; a – потери массы за счет отщепления воды при разложении Ca(OH)_2 .

2.2.3. Рентгенофазовый анализ

Рентгеновский метод заключается в рассмотрении и анализе дифракционной картины, которая получается при отражении атомными плоскостями (находящимися в структуре кристаллов) рентгеновских. Для получения картины используют поперечные электромагнитные волны с длиной волны $10^{-2} \dots 10^2 \text{ \AA}$.

Применение рентгеновского излучения для исследования кристаллических веществ основано на том, что длина его волны сопоставима с расстоянием между упорядоченно расположенными атомами решетки кристаллов, которая для него является естественной дифракционной решеткой. Сущность рентгеновских методов анализа как раз и заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов.

В основе рентгенографического анализа лежит уравнение Вульфа-Брегга, связывающее угол θ падения или отражения на атомную плоскость рентгеновского луча с его длиной волны λ и величиной межплоскостного расстояния d :

$$n = 2d * \sin\theta,$$

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		28

где n – целое число (1,2,3 и т. д.), называемое порядком спектра или порядком отражения. Отраженный пучок рентгеновских лучей, который может быть зарегистрирован, возникает лишь в том случае, если будет соблюдаться указанное равенство. Лучи, отраженные во всех других направлениях и под другими углами, не удовлетворяющими уравнению Вульфа -Брегга, взаимно погашаются.

Рентгеновские методы анализа широко используются для изучения структуры, состава и свойств различных материалов, и в том числе, строительных. Широкому распространению рентгенографического анализа способствовала его объективность, универсальность, быстрота многих его методов, точность и возможность решения разнообразных задач, часто не доступных для других методов исследования. С помощью рентгенофазового анализа можно исследовать качественный и количественный минералогический и фазовый состав материалов.

Все установки для рентгенографического анализа включают в себя две основные части:

- устройство для генерации первичных рентгеновских лучей и
- устройство для регистрации рентгеновских лучей,

отраженных от исследуемого образца или прошедших через него.

Для получения первичного рентгеновского излучения используются рентгеновские трубки, входящие в состав рентгеновских аппаратов, представляющих собой устройства для питания рентгеновских трубок. Для регистрации рентгеновских лучей в рентгенографическом анализе применяются в основном дифрактометрический – с использованием счетчиков квантов рентгеновского излучения (рентгеновские установки с использованием подобных счетчиков называются дифрактометрами).

Во время исследования был использован метод порошка. Съемка рентгенограмм этим методом ведется в камерах с использованием монохроматического рентгеновского излучения и поликристаллических образцов из тонкого порошка в виде цилиндрического столбика (диаметр обычно 0,5-0,8 мм, высота 5-6 мм) , плоского шлифа или порошка, наклеенного на подложку. Регистрация рентгеновского излучения осуществляется на узкой полоске фотопленки, свернутой в цилиндр, либо в цифровом формате. Рентгеновские лучи отражаются от поликристаллического образца, кристаллы которого расположены

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		29

хаотически. Причем некоторые из них ориентированы в направлении, удовлетворяющем уравнению Вульфа-Брегга.

Расшифровка рентгенограмм.

Под расшифровкой рентгенограмм в простейшем случае понимается определение углов отражения и межплоскостных расстояний d/n при $n = 1$ соответствующих дифракционным максимумам, и оценка их относительной интенсивности.

По найденным для каждого пика значениям и известной длине волны применяемого рентгеновского излучения определяют величины межплоскостного расстояния d , используя формулу Вульфа-Бреггов или по справочным таблицам, в которых для различных длин волн рентгеновского излучения приведены значения d в зависимости от θ . Величину d можно также рассчитать с помощью уравнения.

2.2.4. Электронно-микроскопический метод анализа

Новейшие электронные микроскопы позволяют увеличивать изображение до 10^6 раз, тем самым возникает возможность рассматривать частицы размерами до 0,4 нм. Это стало возможным после того, как в микроскопии стали использовать электронные лучи, в которых длина волны в несколько раз короче длины волны видимого света [23].

Схема электронного микроскопа практически не отличается от светового. Вольфрамовая проволока, являющаяся катодом, при нагревании начинает испускать электроны. Так как между катодом и анодом начинает возникать разность потенциалов, которая равна нескольким десяткам кВт, то в результате электроны начинают двигаться с достаточно большой скоростью к аноду и проходят в отверстие магнитной линзы. Линза фокусирует данный поток электронов в плоскости объекта. Затем электроны оказываются во второй магнитной линзе, в плоскости которой создается увеличенное изображение объекта. Для отображения картинка, в плоскости устанавливается флюоресцирующий экран. Он позволяет получать только промежуточное изображение. Часть электронов, несущих определенную часть общего изображения, проходит через отверстие в центре экрана и при помощи третьей магнитной линзы фокусируется в увеличенном виде в плоскости. В плоскости конечного изображения также имеется флюоресцирующий экран, превращающий электронное изображение в световое. Под флюоресцирующим экраном помещается кассета с обычной фотографической пластинкой, которую можно заэкспонировать. Вся система микроскопа находится в колонке

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		30

под вакуумом, равным $1,33 \cdot 10^{-2} - 6,66 \cdot 10^{-3}$ Па. Общее увеличение микроскопа равно произведению увеличений, даваемых линзами.

Растровая сканирующая электронная микроскопия. Растровый электронный микроскоп (РЭМ) – устройство, принцип которого основан на использовании телевизионной развертки тонкого пучка электронов (или ионов) на поверхности непрозрачного исследуемого образца. Пучок электронов, падающий на поверхность образца взаимодействует с веществом, в результате чего возникает ряд физических явлений. Регистрируя соответствующими датчиками то или иное излучение (например, вторичные электроны) и подавая сигналы на кинескоп, получают рельефную картину изображения поверхности образца на экране.

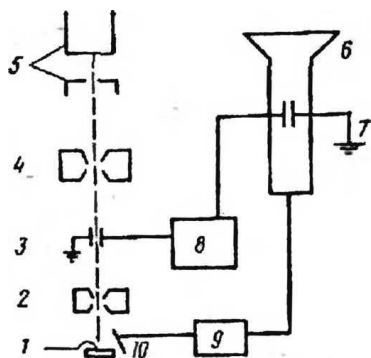


Рисунок 2 – Принципиальная схема растрового электронного

Пучок электронов проходит систему из двух магнитных линз (2) и (4) и фокусируется в плоскости образца (1). Возникающие при этом вторичные электроны в результате приложенной разности потенциалов втягиваются в коллектор (10) и разгоняются до энергии в несколько кВ. Попадая в сцинтиллятор, электроны вызывают его свечение, которое передается по светопроводу на фотокатод умножителя, формирующего видеосигнал. Возникший видеосигнал после прохождения усилителя (9) моделирует ток в луче кинескопа (6).

На контраст сканирующего изображения в РЭМ решающее влияние оказывают топография поверхности объекта и его химический состав. Поскольку количество отраженных электронов зависит от химического состава и микрорельефа поверхности, то можно получить два соответствующих изображения:

- 1) распределение химических элементов по поверхности образца;
- 2) микрорельеф поверхности образца.

Также в процессе рассмотрения образцов, возможно получение состава вещества в определенной точке (участка), благодаря локальному рентгеноспектральному анализу. Это позволяет определить отдельные химические элементы одновременно с зрительным восприятием их геометрических характеристик.

2.2.5. Математическое планирование эксперимента

В работе с целью создания математических моделей исследуемых процессов и их статистического анализа, необходимо использовать математическое планирование эксперимента, включающее: выбор и обоснование плана эксперимента, проведение опытов по выбранному плану с необходимым количеством повторов, математическую обработку результатов эксперимента с целью получения регрессионных зависимостей, анализ полученных зависимостей.

В качестве объекта исследования выбран цементный раствор с использованием глины и поликарбонатного суперпластификатора. Параметрами – «откликами» являются прочность, подвижность, пористость. Необходимо определить способы оценки параметров так, чтобы они позволили сократить объем лабораторных замесов и сроки испытаний.

Таким образом, прочность на сжатие определяли испытанием на прессе образцов – кубиков размерами 2х2х2 в 1, 3, 7 и 28 сутки. Подвижность определяли по расплыву цементного теста.

В качестве факторов выступают количество глины и количество пластификаторы.

Поскольку у двух факторов в область значений входят нулевые значения, было принято три уровня значений факторов при составлении плана опытов (-1, 0, +1)

В работе использовались планы второго порядка «Хартли», позволяющие получать регрессионные зависимости вида

$$Y=b_0+\sum b_ix_i+\sum b_{ij}x_ix_j+\sum b_{ijk}x_ix_jx_k$$

После экспериментальной реализации плана проводилась обработка результатов с помощью стандартных программ на ЭВМ, которая включала:

Проверку гипотезы равнозначности проведенных экспериментов по критерию Кохрена;

Расчет коэффициентов регрессионного уравнения;

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		32

Проверку гипотезы адекватности полученного регрессионного уравнения по критерию Фишера. Условием адекватности является выполнение неравенства:

$$F_э \leq F_T(P, f_1, f_2),$$

где $F_э$ – экспериментально определенная величина критерия Фишера;

F_T – табличное значение, зависящее от доверительной вероятности P , количество строк матрицы плана эксперимента $N = f = 9$, и числа повторения опыта $G = 2$.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		33

3. ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ

3.1. Состав и особенности структуры глинистых минералов в песках месторождений Белоярского, Калачевского и Хлебоборб

Для проведения исследования состава глинистых минералов в песках предварительно их промывали и отделяли глинистые, илистые и пылеватые частицы, которые в дальнейшем исследовали с использованием дериватографического и рентгенофазового анализа.

3.1.1 Исследование состава глинистых минералов в песках Белоярского месторождения

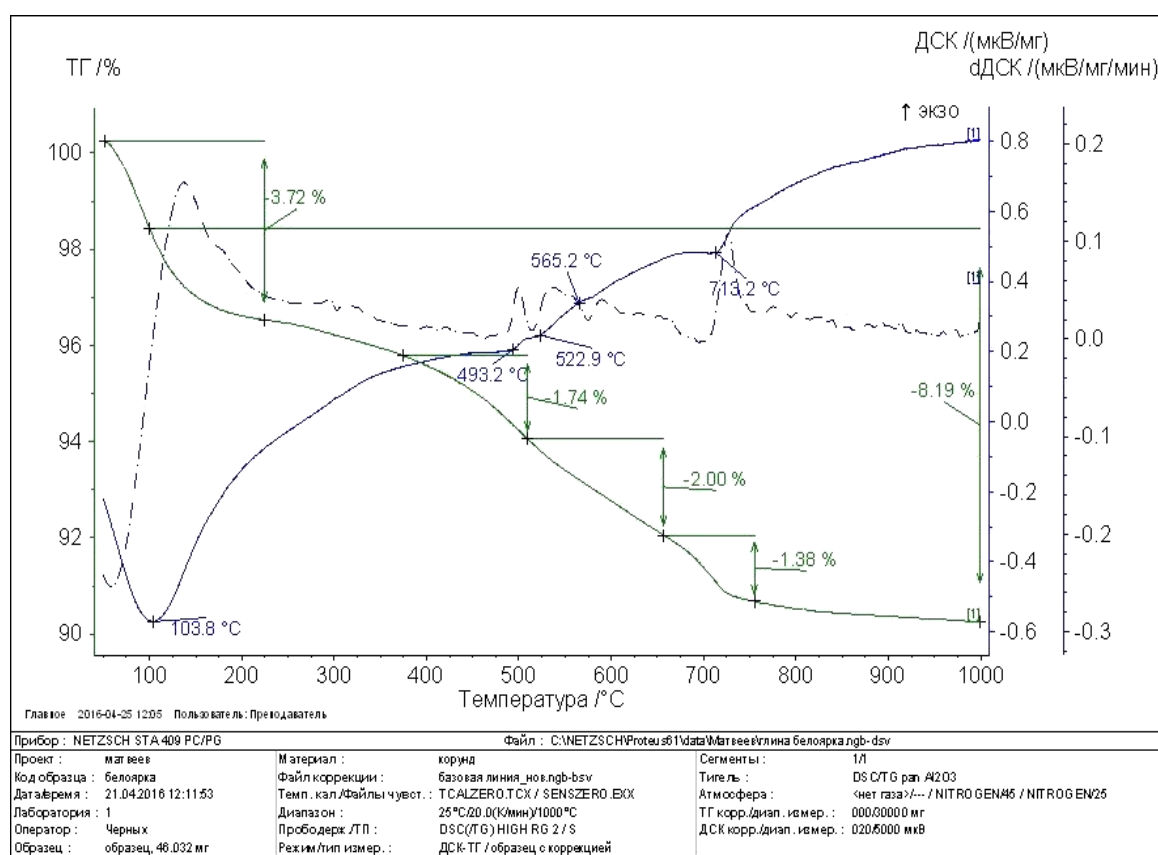


Рисунок 3 - Дериватограмма песка с Белоярского месторождения

При изучении дериватограммы глинистых в песках Белоярского месторождения были отмечены потери массы при температурах, которые представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Состав глинистых минералов с Белоярского месторождения

№	Температура, при которой происходит изменение вещества, °С	Характер пика, эндо – и экзоэффекта	Предполагаемое вещество	Вероятные причины возникновения эффекта
1	105	эндоэффект	Гидрослюда	Потеря межслоевой воды
2	490	эндоэффект	Гидрослюды	Разрушение кристаллизационной решетки
3	565	экзоэффект	Гидрослюда	Потеря [ОН] воды решетки и частичным разрушением структуры
4	845	эндоэффект	Гидрослюда	Разрушение кристаллизационной решетки
5	125	эндоэффект	Бейделлит	Удаление механически связанной воды

По данным разложения исследуемого материала выявлены потери при 105, 490 и 565, 845 указывающие на присутствие гидрослюд [19]. Дополнительно наличие эффекта при 125 указывает на присутствие бейделлита (также разновидности гидрослюд). Таким образом, в песке Белоярского месторождения, исходя из полученных результатов, предположительно присутствуют гидрослюдистые минералы.

Для уточнения состава примесей песка Белоярского месторождения был применен рентгенофазовый анализ, результаты помещены на рисунке 4.

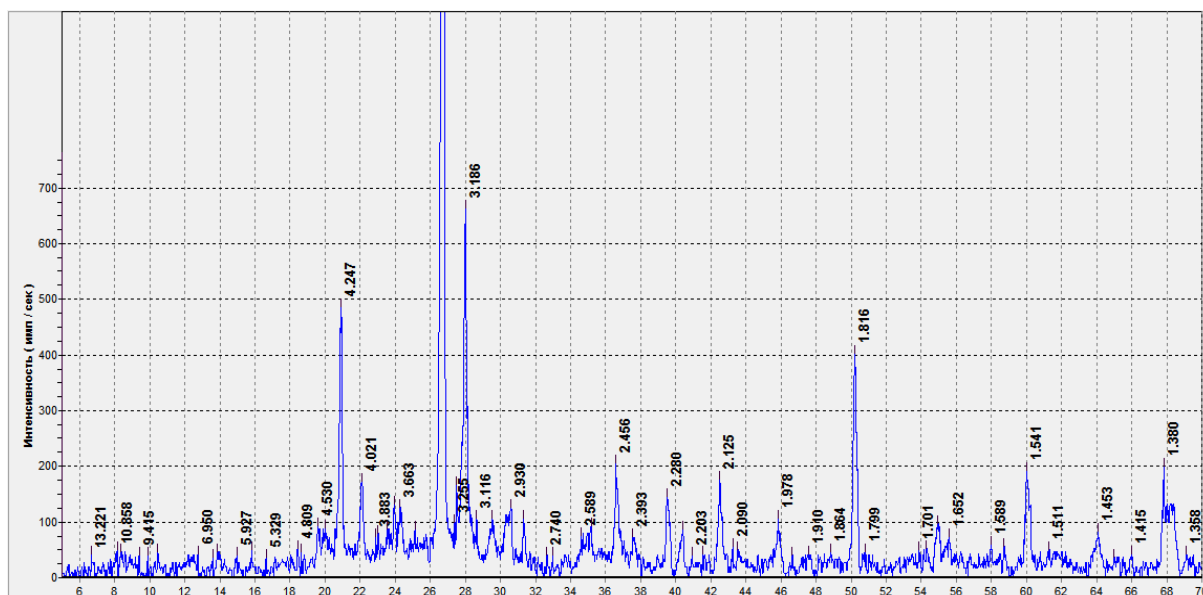
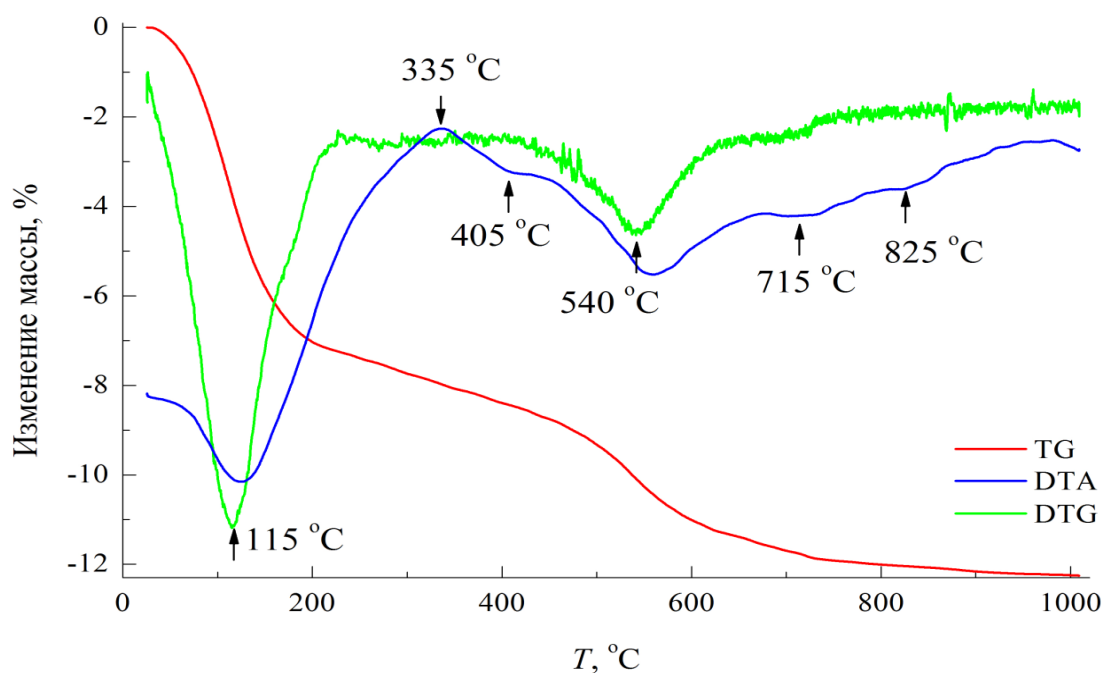


Рисунок 4 - Рентгенограмма песка с Белоярского месторождения.

Рентгенофазовый анализ примесей песка Белоярского месторождения (рис.4) подтвердил, что в материале присутствует гидрослюдистые минералы с межплоскостными отражениями $d/n = 9,45; 4,56; 3,67; 3,53; 3,34; 3,02; 2,90; 2,85; 2,45; 1,66; 2,02 \text{ \AA}$ [19].

3.1.2. Исследование состава глинистых минералов в песках Калачевского месторождения



Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР

Лист

36

Рисунок 5 - Дериватограмма песка Калачевского месторождения

Исследовали состав глин, полученных после отмывания глинистых минералов. Проводили дериватографический и рентгенофазовый анализ, после чего получили следующие результаты, которые представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Состав глинистых минералов в Калачевском месторождении

№	Температура, при которой происходит изменение вещества, °С	Характер пика, эндо – и экзоэффекта	Предполагаемое вещество	Вероятные причины возникновения эффекта
1	110	эндоэффект	Монтмориллонт, нонтронит	Удаление адсорбированной воды
2	560	эндоэффект	Монтмориллонт, нонтронит	Удаление конституционной воды
3	800-880	эндоэффект	Монтмориллонт, нонтронит	Разрушение кристаллизационной решетки
4	190	эндоэффект	CaS * 0.5 O	(-) дегидратация (+) перекристаллизация
5	490	эндоэффект	Mg(OH)	(-) дегидратация
6	550	эндоэффект	Глинистые	(-) дегидратация, (+) перекристаллизация -

Таким образом, по данным дериватограммы мы наблюдаем, что в песке Калачевского месторождения предположительно преобладает глинистые минералы монтмориллонитовой группы.

Рентгенограмма песка Калачевского месторождения (рис. 6).

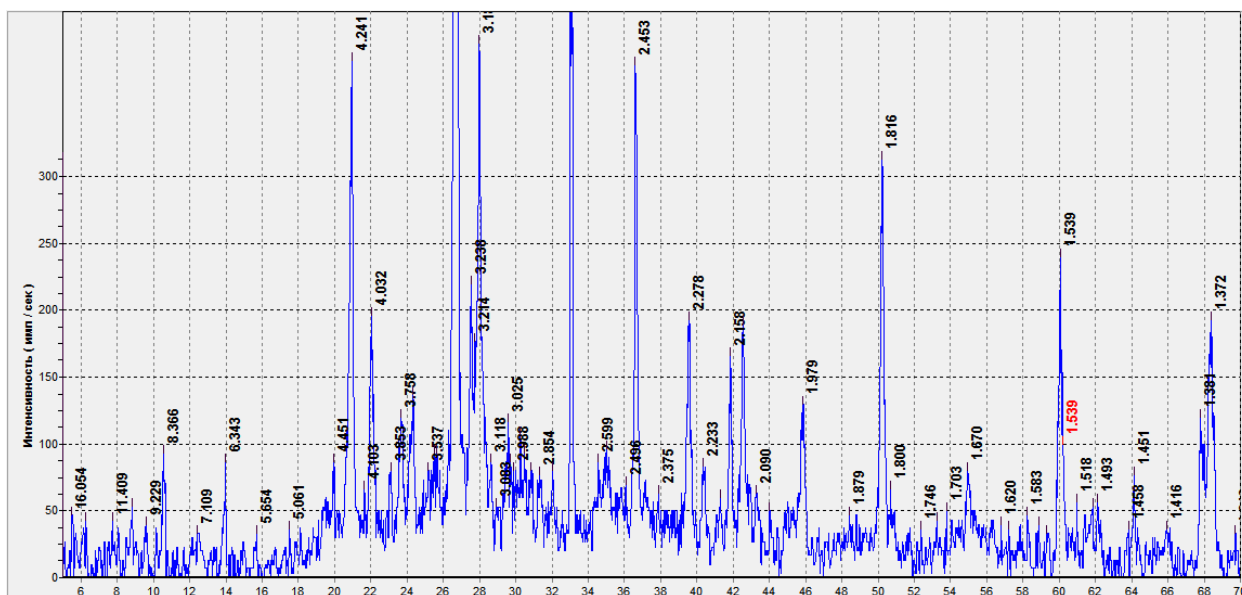


Рисунок 6 - Рентгенограмма песка Калачевского месторождения

По данным рентгенограммы можно сделать вывод, что в Калачевском месторождении присутствуют следы отражения каолинита. Большое количество интенсивных отражений принадлежит монтмориллониту, что подтверждает присутствие в песках Калачевского месторождения в основном монтмориллонита и его аналогов. Межплоскостные отражения $d/n = 6,30; 4,47; 4,05; 3,42 \text{ \AA}$ [19].

3.1.3 Исследование состава глинистых минералов в песках месторождения Хлебороб

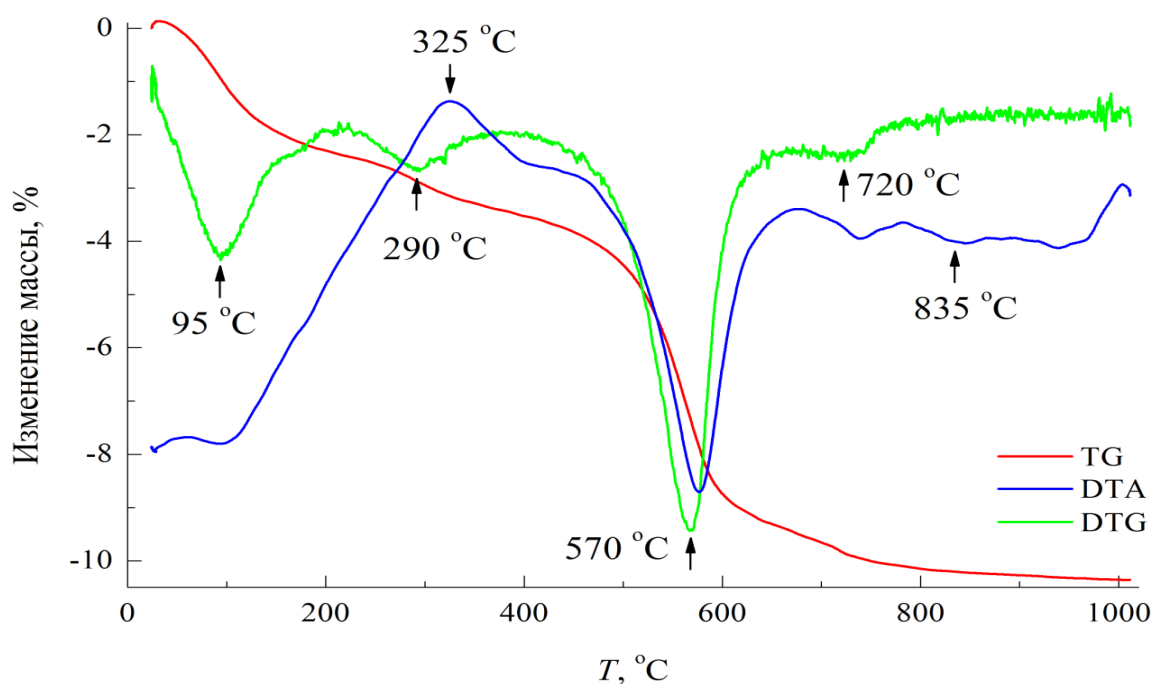


Рисунок 7 - Дериватограмма песка с месторождения Хлебороб

Обработка полученных данных с использованием дериватографии представлена в таблице 6.

Таблица 6 - Состав глинистых минералов с месторождения Хлебороб

№	Температура, при которой происходит изменение вещества, °С	Характер пика, эндо – и экзоэффекта	Предполагаемое вещество	Вероятные причины возникновения эффекта
1	570	эндоэффект	Каолинит	Выделение конституционной воды с разрушением кристаллизационной решетки
2	835	эндоэффект	Гидрослюды	Разрушение кристаллизационной решетки
3	570	эндоэффект	Диккит	Удаление конституционной воды
4	980	экзоэффект	Диккит	Образование шпинели
5	845	эндоэффект	Диккит	Разрушение кристаллизационной решетки
6	820	экзоэффект	Кремнезем	Кристаллизация высокотемпературного α -кварца

По данным дериватографического анализа установлено, что в песке месторождения Хлебороб в качестве примеси предположительно содержатся глинистые минералы, типа каолинита, диккит и других аналогов каолина. Возможно присутствие незначительного количества гидрослюды.

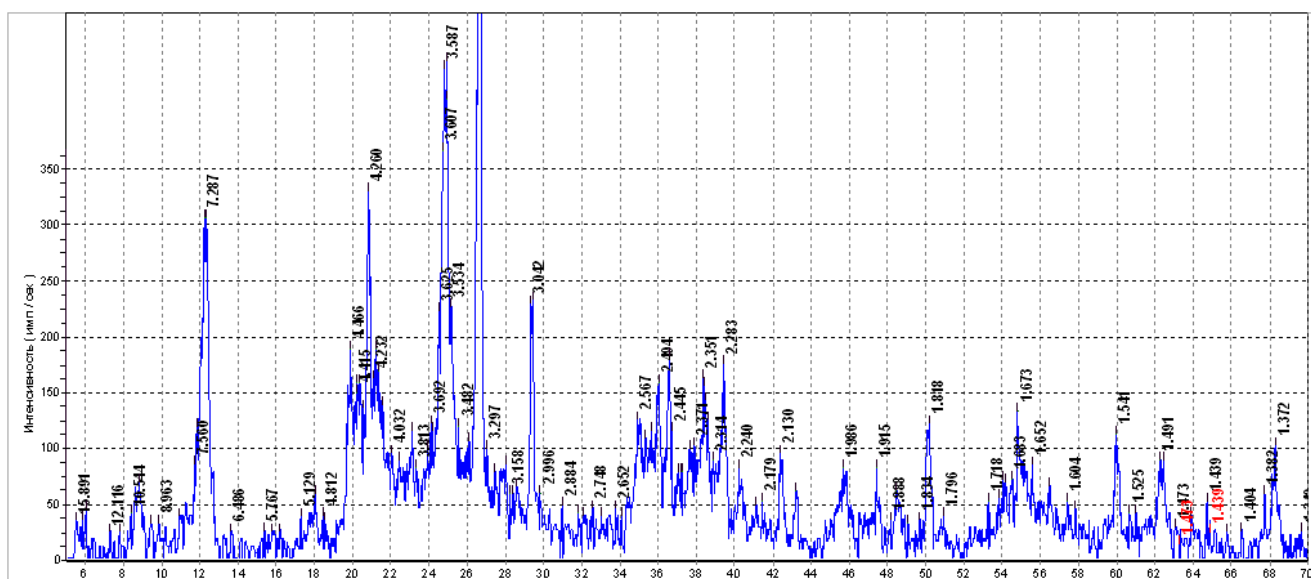


Рисунок 8 - Рентгенограмма песка с месторождения Хлебороб

Из рентгенограммы следует, что в песке месторождения Хлебороб присутствуют следующие глинистые минералы: каолинит с $d/n = 7,14; 4,36; 4,17; 3,57; 2,48; 2,33; 2,29; 1,99 \text{ \AA}$, диккит с $d/n = 7,24; 4,48; 3,59; 2,59; 2,53; 2,34; 1,88, 1,66; 1,56 \text{ \AA}$.

3.2. Исследование влияния глинистых минералов на свойства и структуру цементного камня

Для изучения влияния глинистых на свойства цементного теста и цементного камня проводились с использованием математического планирования эксперимента. Влияния глинистых различных песков приведены в матрицах планирования эксперимента в таблице 8,9,10. Результаты, полученные в процессе эксперимента обрабатывались на ЭВМ, что позволило получить ряд регрессионных уравнений второго порядка (табл. 8) в кодированных переменных X_1, X_2 , по которым построены геометрические модели. Исходя из построенных моделей, можно сделать выводы относительно влияния исследуемых факторов подвижности цементного теста, прочности и пористости, а также изменения фазового состава цементного камня на каждый из параметров в отдельности.

Для обеспечения достоверности проводимых исследований были определены критерии Фишера для уровня значимости $q = 0,05$.

Значение критерия Фишера F для уровня значимости $q=0,05$

Таблица 7

Число степеней свободы строк матрицы K_2	Число степеней свободы единичных повторов в строке матрицы K_1								
	1	2	3	4	5	6	12	24	∞

Окончание таблицы 7

1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	243,9	249,0	254,3
2	18,5	19,0	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
60	4,0	3,2	2,8	2,5	2,4	2,3	1,9	1,7	1,4
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0

При определении коэффициента Фишера делали 9 замесов, следовательно число степеней свободы строк матрицы равно 9. Число степеней свободы единичных повторов в строке матрицы равно 2. В результате, табличное значение коэффициента Фишера равно 4,3.

Таблицы 8 - Коэффициенты регрессионных уравнений результатов испытания свойств и структурных характеристик цементного камня

Отклики	Сроки, сут	Коэффициенты регрессионных уравнений						Fэ
		b0	b1	b2	b11	b12	b22	
Белоярская глина								
Rсж, МПа	1	31,8	3,7	-7,35	2,01	-3,025	6,249	0,704
	3	60,37	-1,3	-0,9	-8	-4,06	-2,96	2,427
	7	58,32	-1,58	-1,43	-0,08	-1,45	0,46	0,553
	28	59,22	-0,76	-0,46	0,16	-0,375	1,36	0,49
Калачевская глина								
Rсж, МПа	1	34,12	6,016	-3,53	-0,98	-0,53	7,06	1,84
	3	45,54	4,28	-7,18	-4,216	-2,525	5,68	3,07
	7	48,02	0,23	-9,16	-1,03	0,5	3,66	0,38
	28	57,12	2,45	-7,75	-3,48	2,725	-1,38	3,215
глина Хлебороб								
Rсж, МПа	1	33,35	6,3	-4,78	-1,33	-0,23	6,82	0,35
	3	44,99	5,02	-3,58	-2,68	-0,85	8,81	3,60
	7	53,01	-0,53	-1,85	1,53	-0,4	4,28	1,09
	28	58,81	-0,18	-0,23	0,28	0,25	1,93	0,58

3.3. Зависимость влияния глинистых минералов в песках Белоярского месторождения и поликарбоксилатного суперпластификатора «АСЕ 430» на подвижность цементного теста, прочность и пористость цементного камня.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		43

3.3.1. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Бело-ярского месторождения и пластификатора на подвижность цементного теста

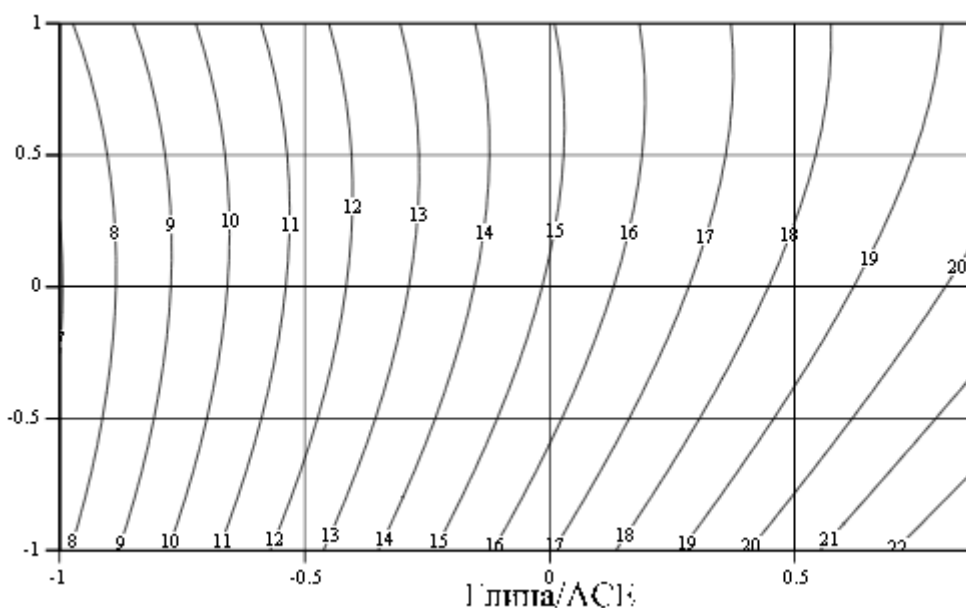


Рисунок 9 - Влияние количества глины и пластификатора на подвижность цементной смеси.

Из представленной зависимости следует, что гидрослюды, которые содержатся в песке Белоярского месторождения практически не изменяют подвижность цементного теста. В основном за подвижность отвечает пластификатор АСЕ 430, увеличивая эту подвижность с введением 0,4% до 0,8% на 80-90%.

3.3.2. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Бело-ярского месторождения и пластификатора на прочность цементного камня

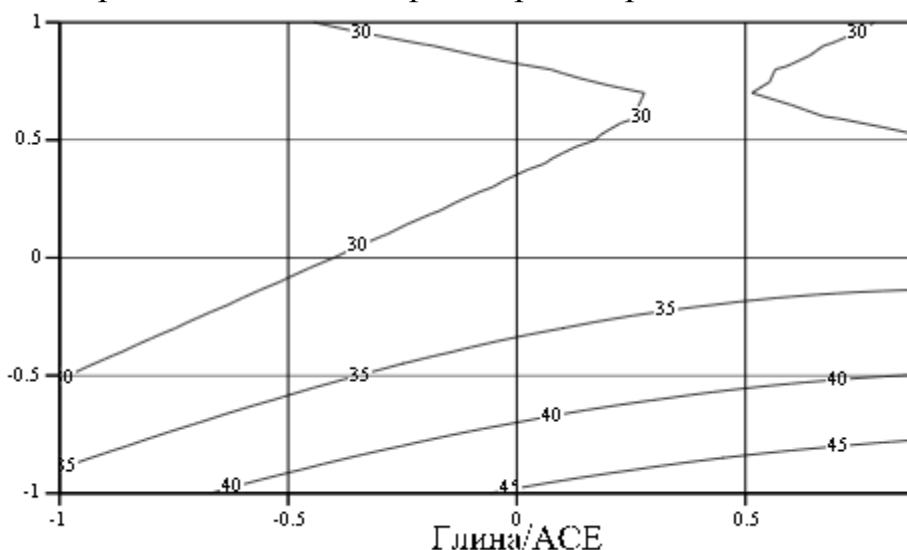


Рисунок 10 - Влияние количества глины и пластификатора на прочность цементного камня в 1 сутки твердения.

Из полученной зависимости видно, что при введении в состав цементного теста 8-ми % глины, прочность цементного камня снижается более, чем на 30%.

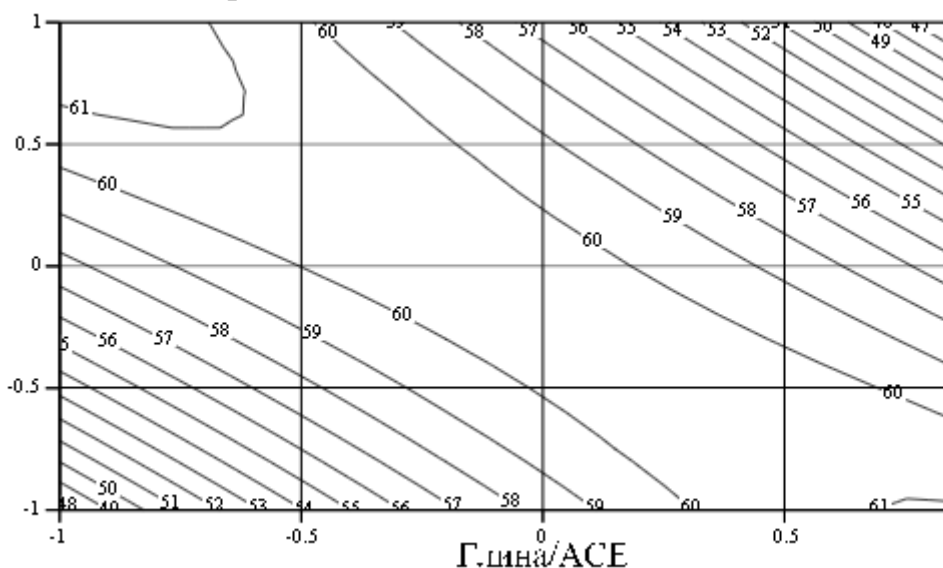


Рисунок 11 - Влияние количества глины и пластификатора на прочность цементного камня в 3 сутки твердения.

Данная зависимость показывает, что оптимумом является введение в состав 4% глины и 0,4% АСЕ, если же вводить максимальное значение или минимальное, то прочность уменьшается на 25%.

Как известно, слюдистые относят к вредным примесям и их содержание в песках должно быть не более 2%. Таким образом, использование загрязненных песков нежелательно для производства бетонов. Из этого следует, что с большим содержанием слюдистых поликарбоксилатный суперпластификатор работает неэффективно.

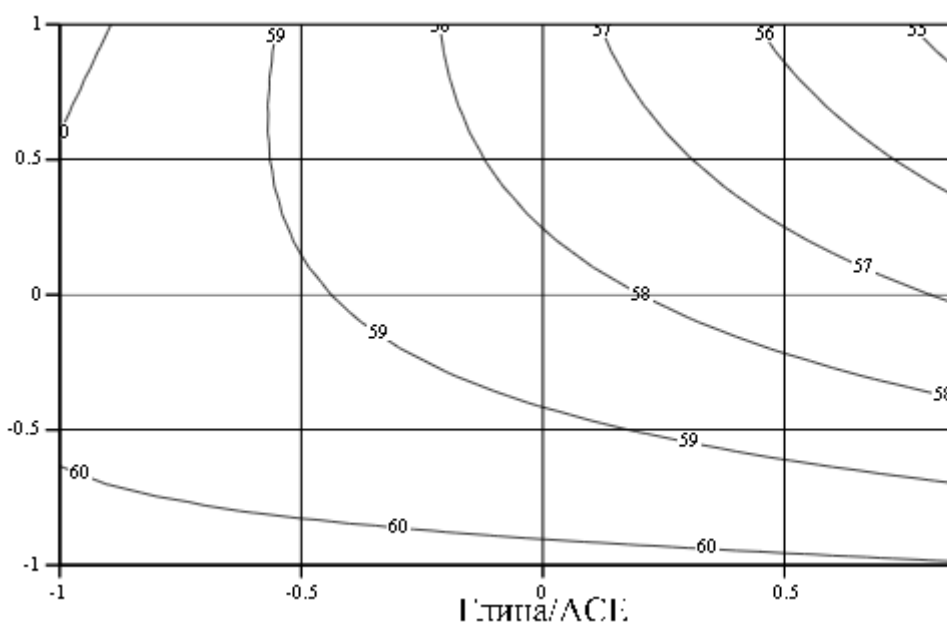


Рисунок 12 - Влияние количества глины и пластификатора на прочность цементного камня в 7 сутки твердения.

В 7 сутки твердения мы наблюдаем, что при увеличении количества глины и АСЕ прочность снижается на 8 %.

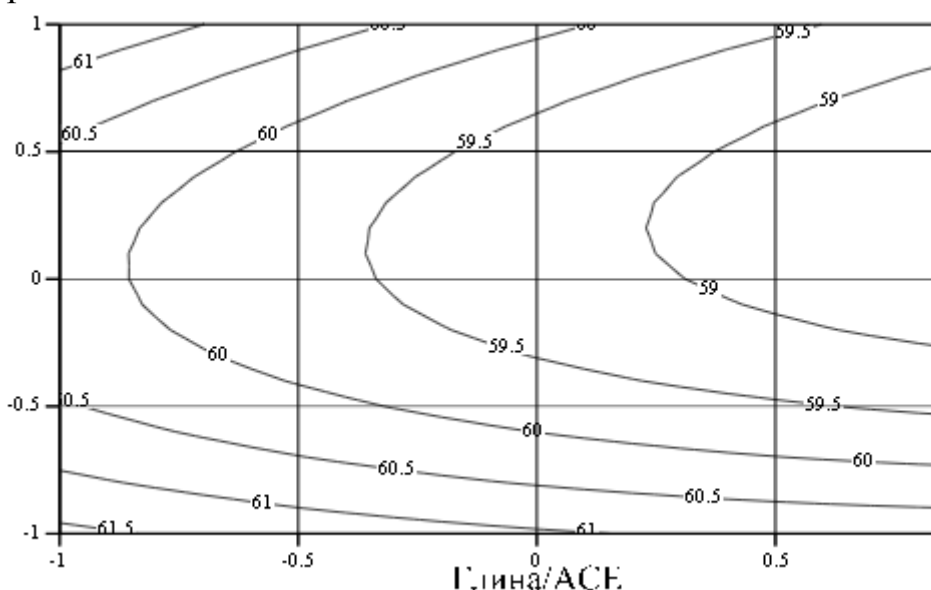


Рисунок 13 - Влияние количества глины и пластификатора на прочность цементного камня в 28 сутки твердения.

Мы наблюдаем, что при увеличении двух компонентов в составе цементного камня прочность уменьшается на 5%.

Известно, что присутствие слюдястых веществ в бетонных растворах или в природных каменных материалах, таких как гранит, гранодиарит и другие, приводит к снижению прочности и влияет на долговечность [11].

3.3.3. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Бело-ярского месторождения и пластификатора на пористость цементного камня

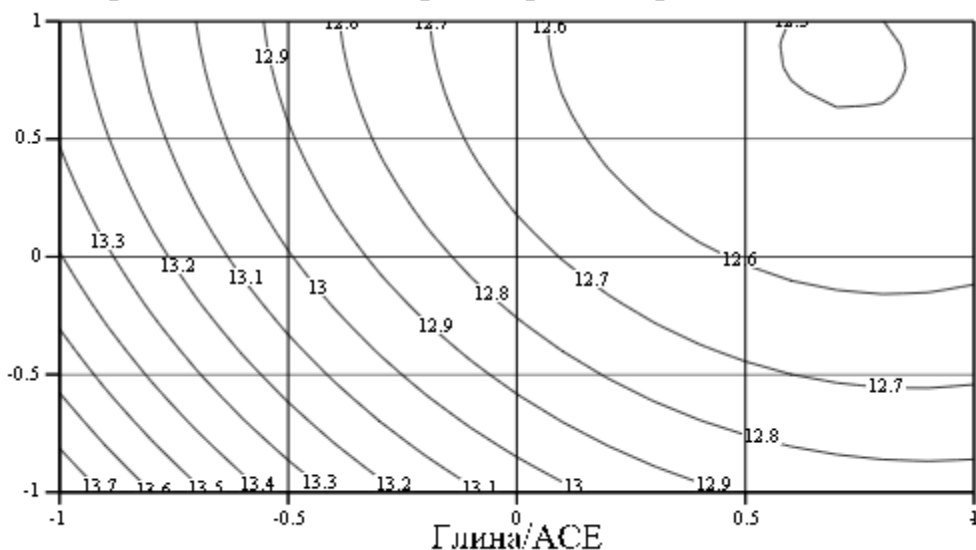


Рисунок 14 - Влияние количества глины и пластификатора на пористость цементного камня.

Исходя из данной зависимости, можно сделать вывод, что при увеличении количества глины и суперпластификатора пористость снижается на 9%.

3.3.4. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Бело-ярского месторождения и пластификатора на содержание гидроксида кальция в цементном камне

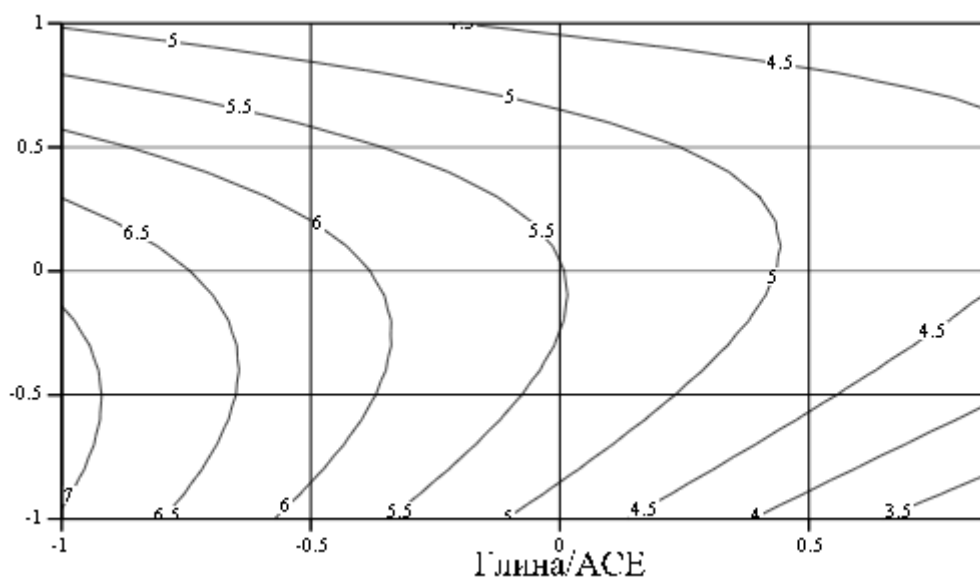


Рисунок 15 – Зависимость содержания гидроксида кальция в цементном камне с глиной из песка Белоярского месторождения

Выявлено, что при совместном использовании глинистых и АСЕ 430, в основном на содержание гидроксида кальция оказывает влияние суперпластифика-

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		47

тор, способствуя его снижению на 30%. Предполагается, что это может повлиять на особенности формирующейся структуры цементного камня. Так ранее проводимые исследования, показали, что поликарбоксилатные суперпластификаторы способствуют аморфизации гидросиликатных фаз, что подтверждают исследования цементного камня в электронном микроскопе [Вовк, 11].

3.3.5. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Калачевского месторождения и пластификатора на содержание химически связанной воды в цементном камне

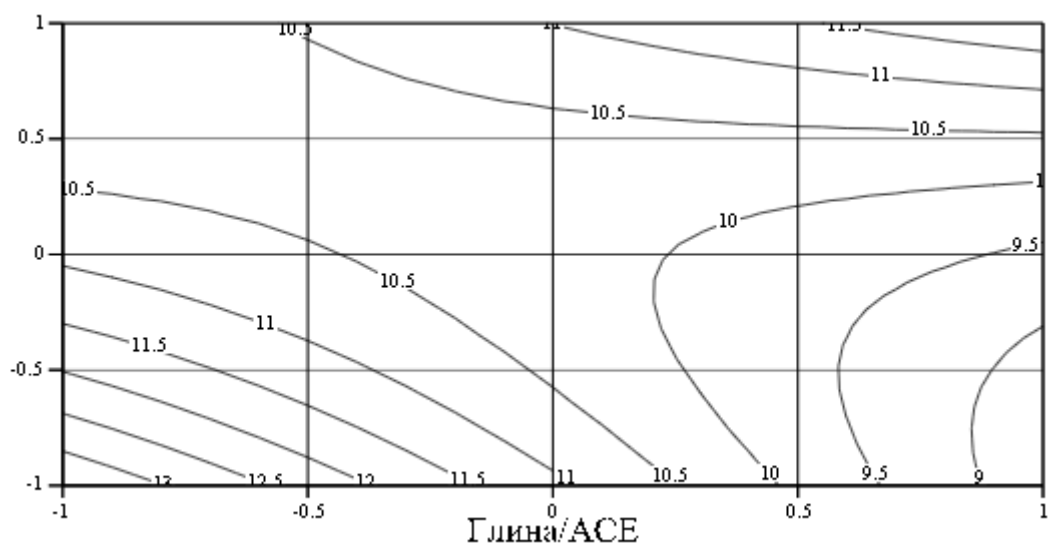


Рисунок 16 – Зависимость влияния химически связанной воды в цементном камне

На данной зависимости содержание химически связанной воды зависит от количества в составе глины и АСЕ. При максимальных и минимальных значениях количество химически связанной воды примерно одинаковое, но если вводить максильно АСЕ и минимально глины и наоборот, то количество химически связанной воды уменьшается на 30%.

3.4. Зависимость влияния глинистых минералов в песках Калачевского месторождения и поликарбоксилатного суперпластификатора «АСЕ 430» на подвижность цементного теста, прочность и пористость цементного камня.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		49

3.4.1. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Калачевского месторождения и пластификатора на подвижность цементной смеси

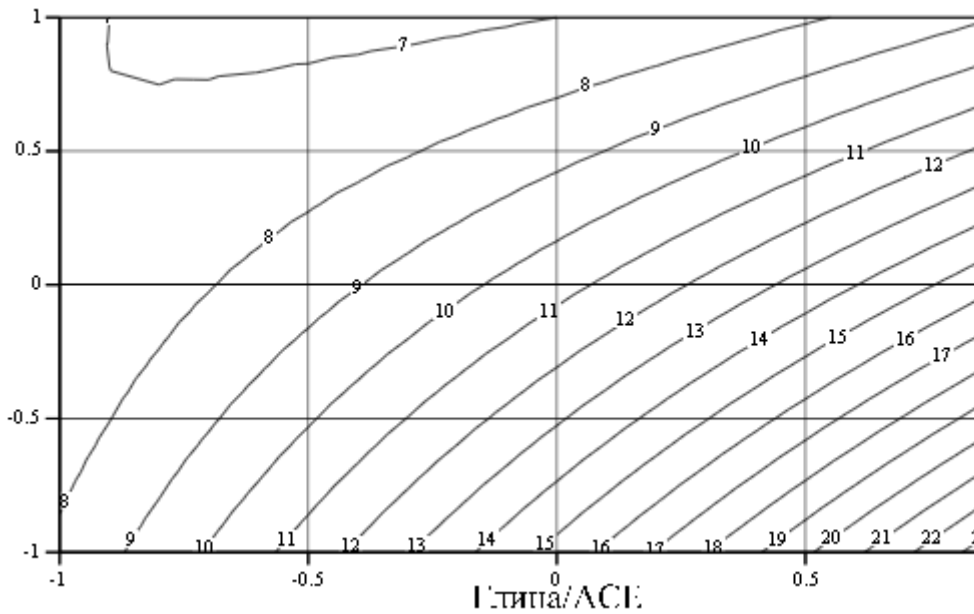


Рисунок 17 - Влияние количества глины и пластификатора на подвижность цементной смеси

Исследования показали, что монтмориллонитовые глины активно снижают подвижность цементного теста на 60%. Особенно интенсивно влияют на снижение подвижности введение глинистых с 4% до 8%. В этом случае эффективность поликарбоксилатного суперпластификатора снижается до 50%.

3.4.2. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Калачевского месторождения и пластификатора на прочность цементного камня

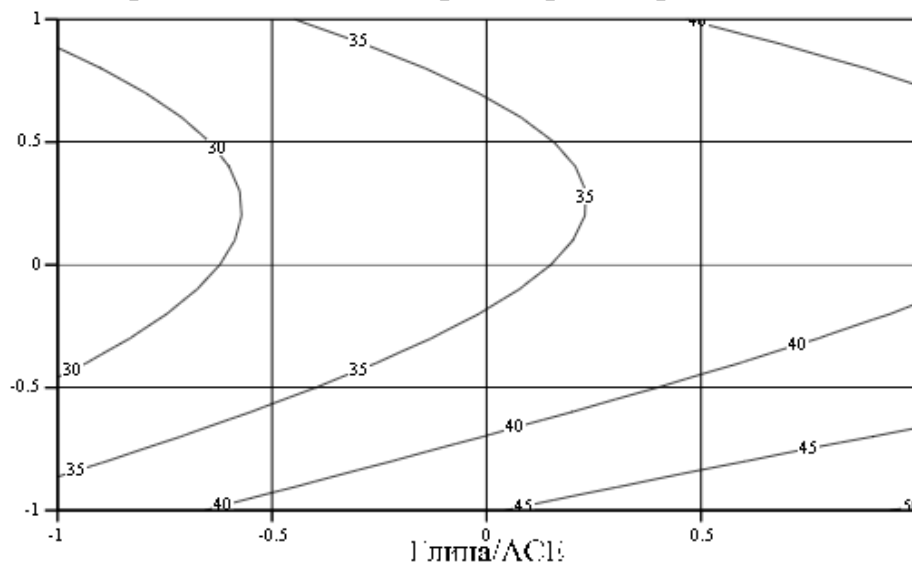


Рисунок 18 - Влияние количества глины и пластификатора на прочность цементного камня в 1 сутки твердения.

Из данных зависимостей следует, что малые количества суперпластификатора мало влияет на прочностные характеристики. При увеличении количества глины до 5%, а АСЕ до 0,5% прочность цементного камня снижается на 23%, а при максимальных дозировках до 30%.

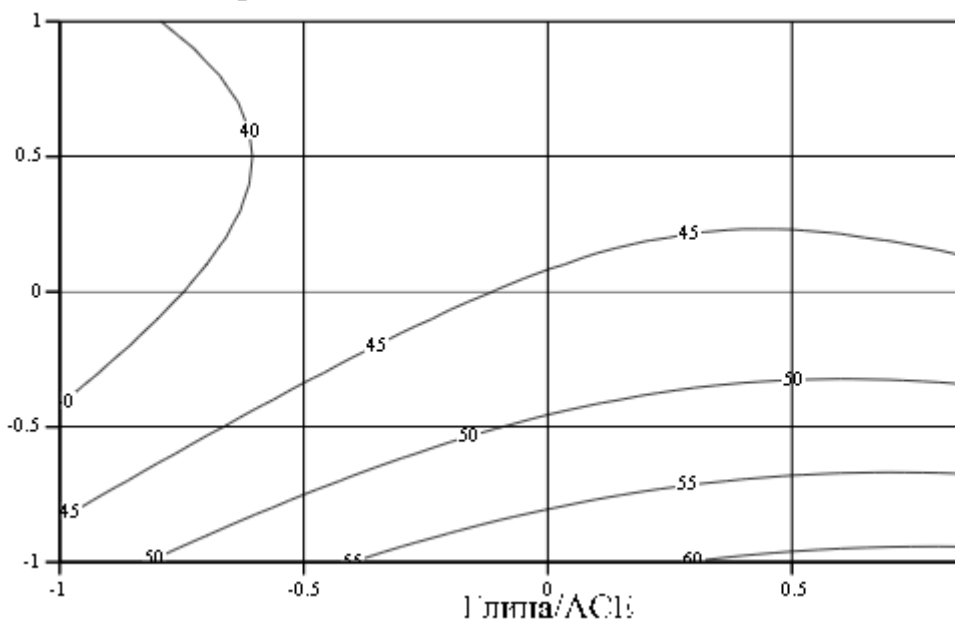


Рисунок 19 - Влияние количества глины и пластификатора на прочность цементного камня в 3 сутки твердения.

Твердение до трех суток приводит к увеличению влияния этих добавок до 35%.

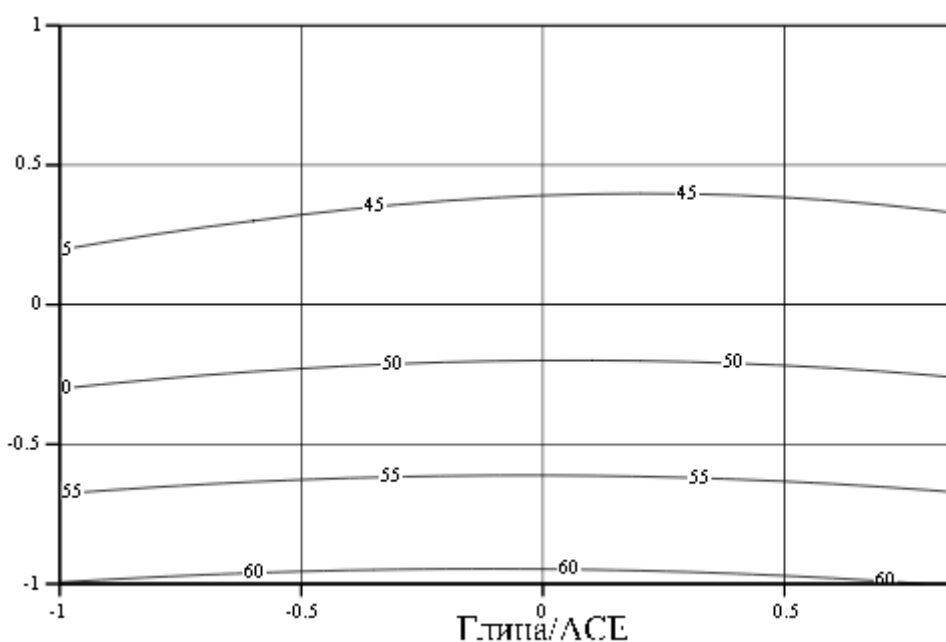


Рисунок 20 - Влияние количества глины и пластификатора на прочность цементного камня в 7 сутки твердения.

В 7 сутки твердения уже наблюдается прямопропорциональная зависимость прочности от количества вводимой глины и приводит к ее снижению при максимальном количестве глины – 8% до 30%, а при 4% глины до 15%.

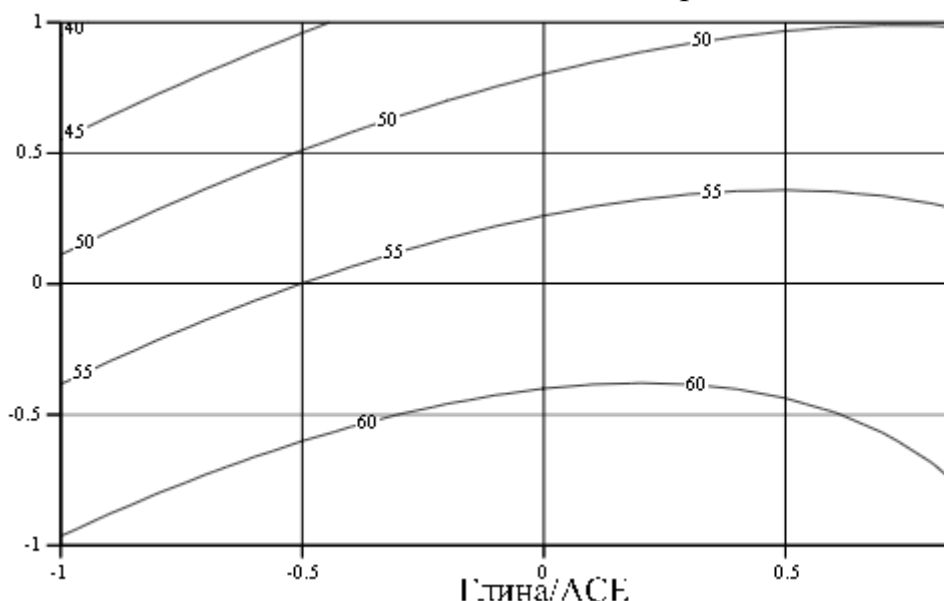


Рисунок 21 - Влияние количества глины и пластификатора на прочность цементного камня в 28 суток твердения.

К 28 суткам твердения отмеченная зависимость прочности от количества добавок глины и АСЕ сохраняется.

Таким образом, присутствие монтмориллонита приводит к снижению прочностных характеристик цементного камня, и это воздействие увеличивается со временем твердения и количеством вводимого АСЕ, в итоге достигая снижения прочности до 30%.

3.4.3. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Калачевского месторождения и пластификатора на пористость цементного камня

На рис.22 видно, что при введении максимального количества глины пористость снижается на 12%, из чего можно сделать вывод, что глина, которая содержится в песках Калачевского месторождения снижет пористость, вероятно, за счет кальматации.

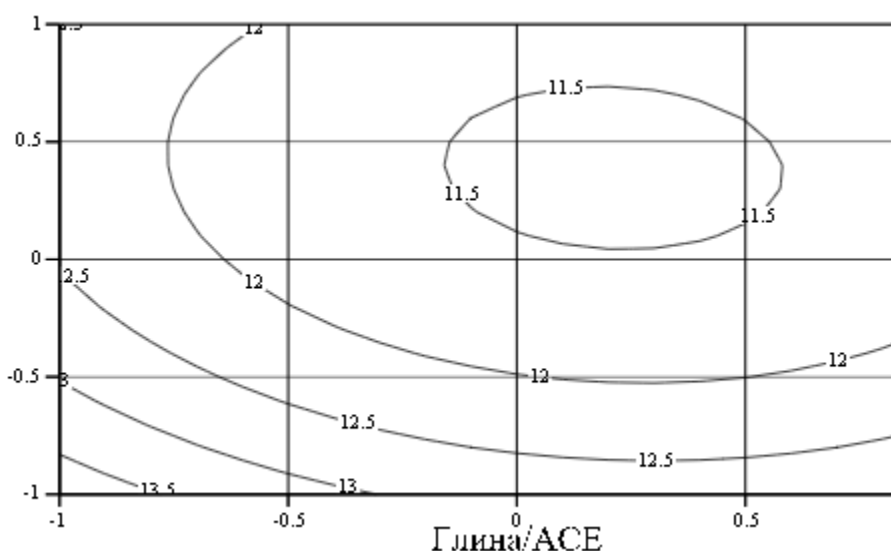


Рисунок 22 - Влияние количества глины и пластификатора на пористость цементного камня.

3.4.4. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Калачевского месторождения и пластификатора на содержание гидроксида кальция в цементном камне

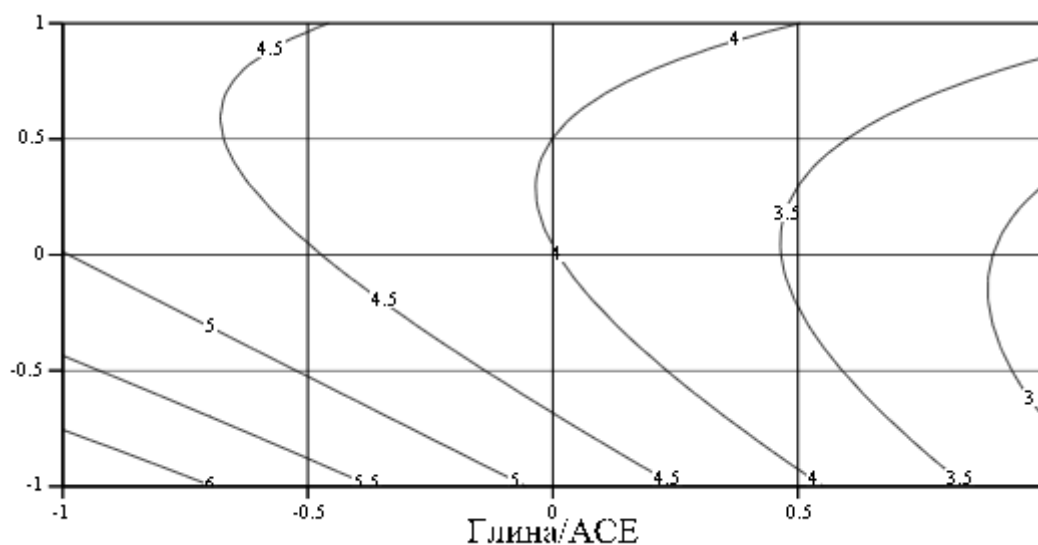


Рисунок 23 - Зависимость содержания гидроксида кальция в цементном камне с глиной из песка Калачевского месторождения

На содержание гидроксида кальция влияют как глинистые, так и пластификатор. Глинистые минералы влияют в меньшей степени, снижая содержание гидроксида кальция в цементном камне максимально на 16%, в то время, как АСЕ 430 способствует его снижению до 40%.

3.4.5. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке Калачевского месторождения и пластификатора на содержание химически связанной воды в цементном камне

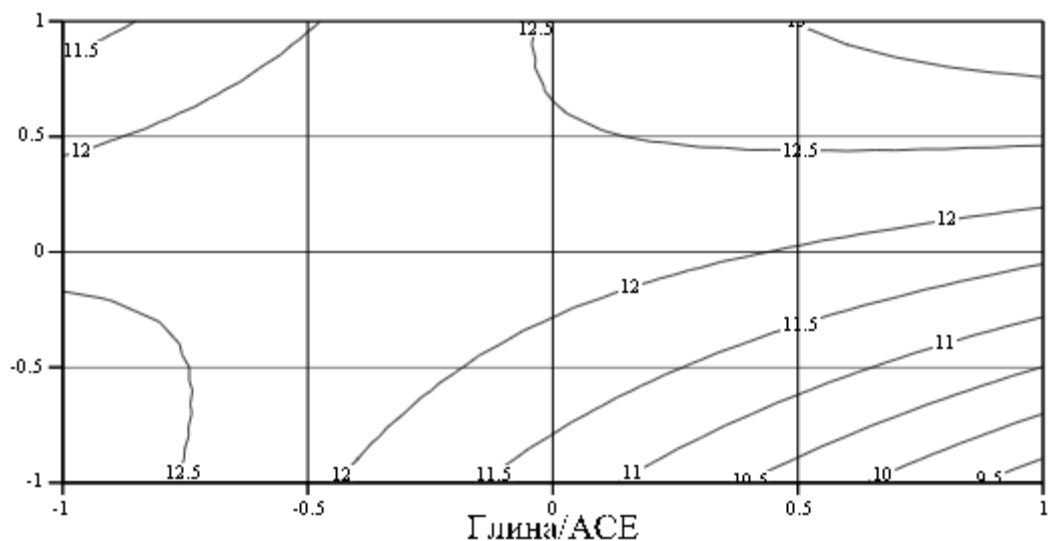


Рисунок 24 – Зависимость влияния количества химически связанной воды в цементном камне

Содержание химически связанной воды увеличивается при вводе в состав цементного камня максимального количества глины и АСЕ на 30%.

3.5. Зависимость влияния глинистых минералов в песках месторождения Хлебороб и поликарбоксилатного суперпластификатора «АСЕ 430» на подвижность цементного теста, прочность и пористость цементного камня.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		55

3.5.1. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке месторождения Хлебороб и пластификатора на подвижность цементного теста

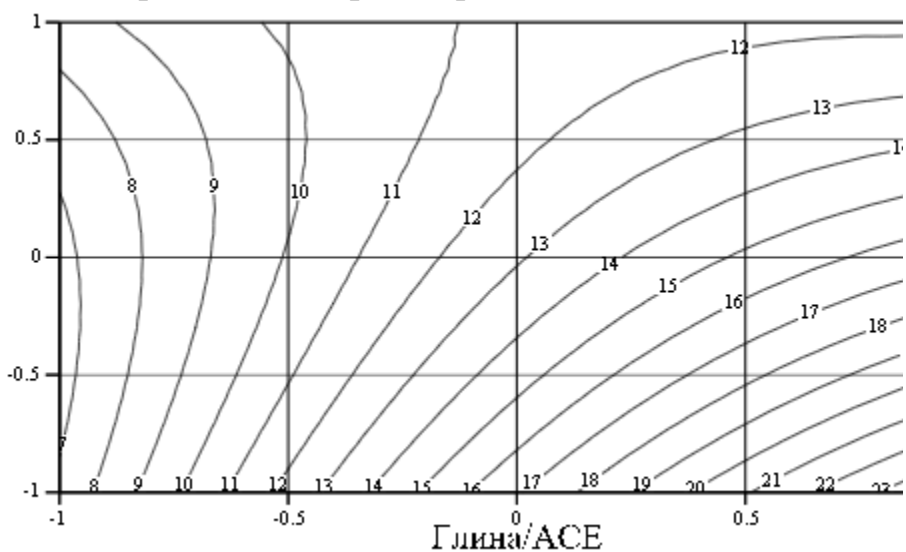


Рисунок 25 - Влияние количества глины и пластификатора на подвижность цементной смеси.

Исходя из данной зависимости, можно сделать вывод, что подвижность в присутствии глины снижается на 40%. Таким образом, присутствие глины с калачевки и хлебороба нежелательно.

3.5.2. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке месторождения Хлебороб и пластификатора на прочность цементного камня

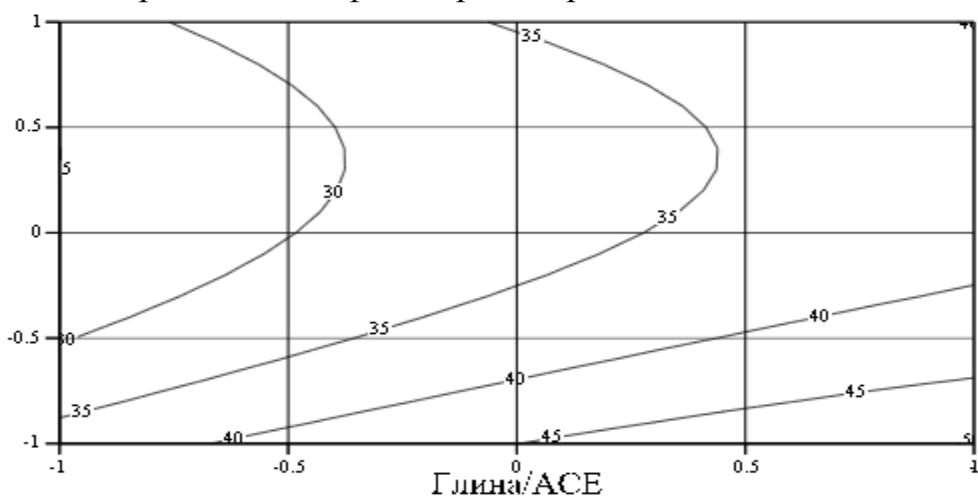


Рисунок 26 - Влияние количества глины и пластификатора на прочность цементного камня в 1 сутки твердения

Каолиновая глина при введении в цементное тесто приводит к некоторому снижению набора прочности, но в комплексе с суперпластификатором способствует активации гидратационных процессов, о чем свидетельствует набор прочности цементного камня.

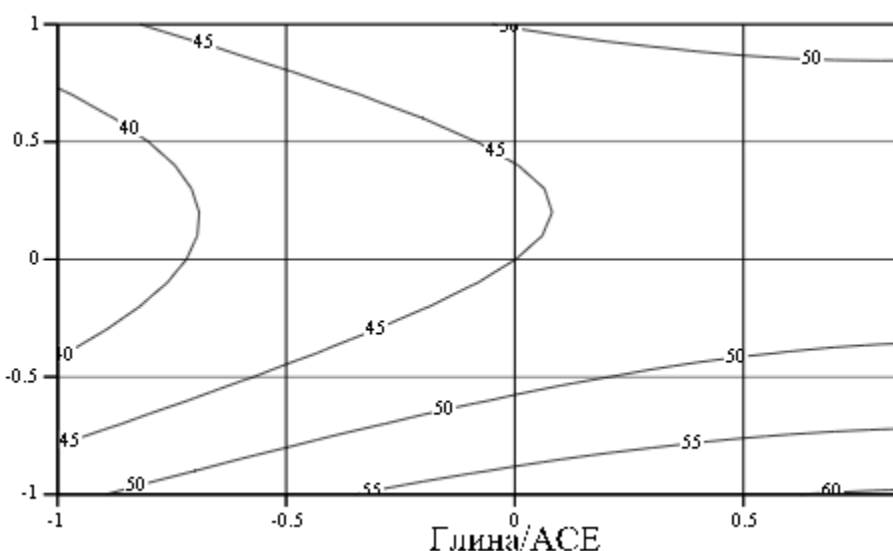


Рисунок 27 - Влияние количества глины и пластификатора на прочность цементного камня в 3 сутки твердения.

Глины и суперпластификатор практически не оказывают влияние на изменение прочности при твердении цементного камня.

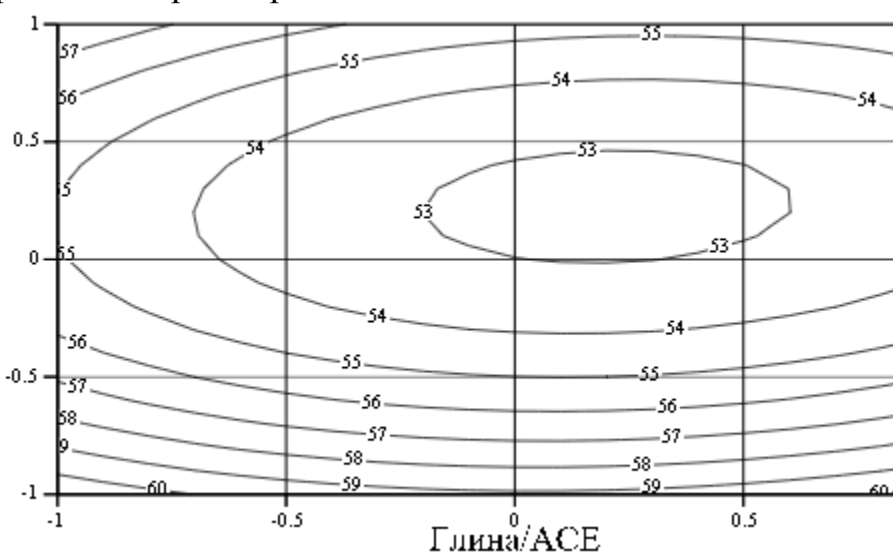


Рисунок 28 - Влияние количества глины и пластификатора на прочность цементного камня в 7 сутки твердения.

На 7 сутки твердения практически сохраняется та же зависимость, что и в 3 сутки. Цементный камень набирает прочность независимо от содержания глинистых и суперпластификатора.

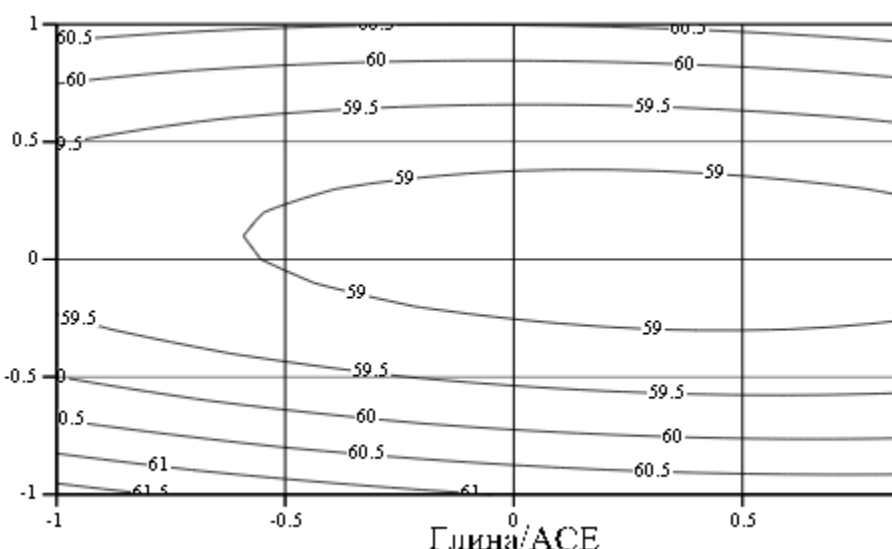


Рисунок 29 - Влияние количества глины и пластификатора на прочность цементного камня в 28 суток твердения.

Похожие результаты получили и в 28 суток твердения, из чего можно сделать вывод, что каолинит на прочностные характеристики мало влияет.

3.5.3. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке месторождения Хлебороб и пластификатора на пористость цементного камня

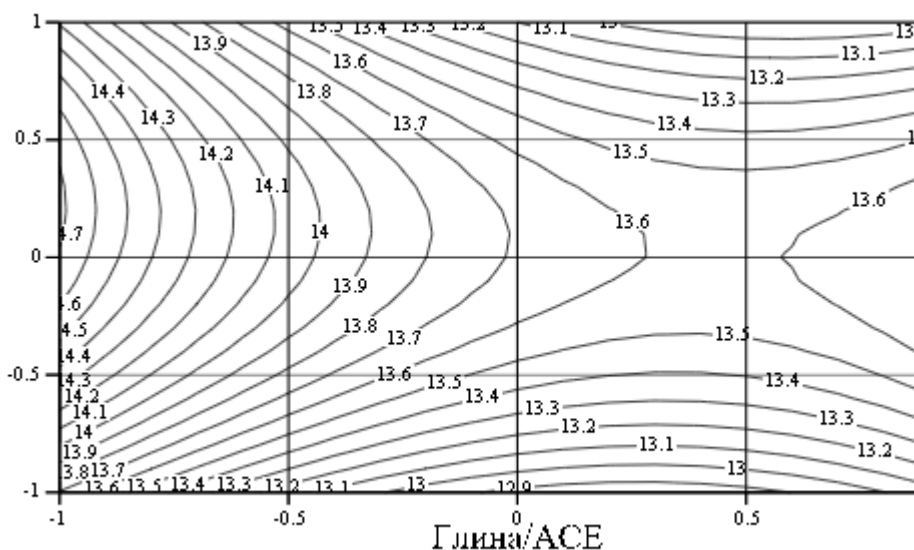


Рисунок 30 - Влияние количества глины и пластификатора на пористость цементного камня.

Из данной зависимости можно сделать вывод, что при средних количествах глины и суперпластификатора, то есть глины – 4%, суперпластификатора 0,4% пористость цементного камня уменьшается на 8%. Также при максимальном количестве глины без применения суперпластификатора пористость уменьшается на 6%.

3.4.4. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке месторождения Хлебороб и пластификатора на содержание гидроксида кальция в цементном камне

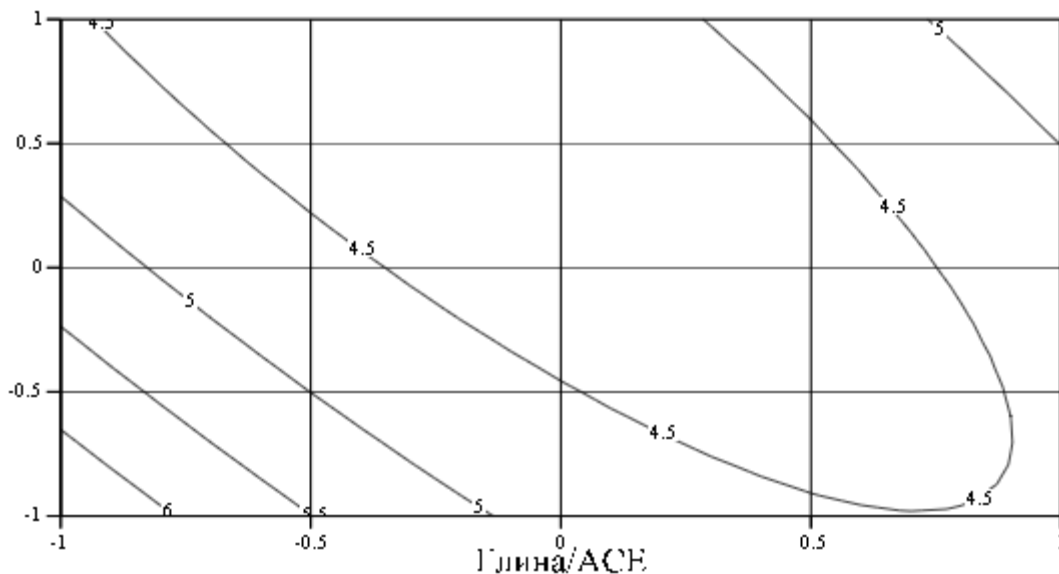


Рисунок 31 - Влияние количества глины и пластификатора на содержание гидроксида кальция в цементном камне

Из данной зависимости следует, что каолиновые глины и АСЕ в равной степени влияют на содержание гидроксида кальция в цементном камне, снижая его содержание на 25%, а при максимальных значениях снижают на 15%.

3.5.5. Зависимость влияния количества глины, находящейся в песке месторождения Хлебороб и пластификатора на содержание химически связанной воды в цементном камне

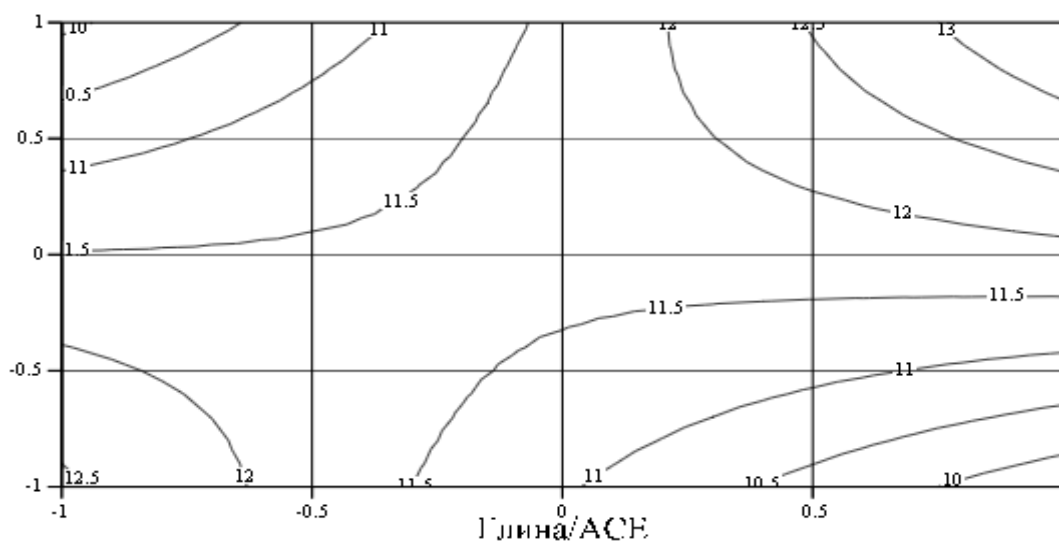


Рисунок 32 – Зависимость влияния химически связанной воды в цементном камне

Содержание химически связанной воды остается неизменным при вводе в состав глины и АСЕ в равных пропорциях, но если вводить их пропорционально в разных количествах, то количество воды снижается на 20%.

ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ:

Проведенные исследования показывают:

1. Влияние на цементное тесто в меньшей мере оказывают гидрослюдистые и каолиновые глины.
2. На прочностные характеристики в меньшей степени оказывают влияние каолиновые глины.
3. Выявлено, что максимально снижают прочность и начальные и конечные сроки твердения монтмориллонитовые глины.
4. Установлено, что гидрослюды так же оказывают значительное влияние на рост прочности цементного камня в ранние сроки твердения, при этом снижают ее на 30%.
5. Все исследуемые глины в некоторой степени снижают пористость цементного камня 10%.
6. Глинистые минералы в меньшей степени влияют на содержание гидроксида кальция в цементном камне, максимально снижая его на 16%, в большей степени влияет АСЕ 430 - снижает до 40%.
7. Содержание количества связанной воды зависит от количества как от количества вводимой глины, так и от количества суперпластификатора. При максимальном количестве АСЕ и минимальном количестве глины содержание химически связанной воды в цементном камне уменьшается на 30%.

Минимальное влияние на цементное тесто и цементный камень оказывает каолиновая глина, которая содержится в песке месторождения Хлебороб. Она оказывает влияние на подвижность цементного теста, но в меньшей степени влияет на прочность и пористость цементного камня.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		60

4. РАСЧЁТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

В настоящее время высокофункциональные бетоны невозможно получить без применения суперпластификаторов. Поликарбоксилатные суперпластификаторы (РСЕ) наиболее эффективны для получения таких бетонов. Пластифицирующие свойства РСЕ составляют 40%, для нафталинформальдегидного суперпластификатора – 20%.

В исследовательской работе применяли поликарбоксилатный суперпластификатор Glenium ACE 430 (Admixture Controlled Energy). Его применение усиливает тепловыделение в процессе гидратации зерен цемента. В результате чего, позволяет получить сокращение продолжительности тепло - влажностной обработки, либо полное исключение стадии ТВО, высокие прочностные характеристики в раннем возрасте твердения.

Применение Glenium ACE 430 позволяет сократить продолжительность виброформования, либо полностью исключить вибровоздействие при укладке, повысить качество поверхности изделий – исключить стадию/пост доводки финишной поверхности. Вышеперечисленные преимущества позволяют значительно сократить затраты на процесс производства.

Glenium ACE 430 поставляется в 11кг канистрах (цена 2640р), 220кг бочках (цена 47300р), в 1000кг контейнерах (156000р).

В данной исследовательской работе использовали Glenium ACE 430, так как он обладает высокой поликонденсацией - процесс синтеза полимеров из полифункциональных соединений, обладает на рынке средней ценой, требует меньший расход от массы цемента и в меньшей степени интеркалирует в глинистые минералы. В таблице 12 предоставляется сопоставление цен поликарбоксилатных суперпластификаторов.

Таблица 12 Оценка уровня рыночной стоимости суперпластификаторов

Наименование	Емкость, кг	Цена, руб
MasterGlenium 115 (Glenium 115)	11	2640
	220	50700
	1000	158000
MasterGlenium ACE 430 (Glenium ACE 430)	11	2640
	220	45300
	1000	152000
Полипласт СП - 1	1	81
	11	891

При использовании нафталинформальдегидного суперпластификатора (СП – 1) цементное тесто не будет обладать высокой подвижностью, из – за чего не получится получить высокофункциональный бетон с его применением.

Glenium MG 115 - полимерный поликарбоксилатный эфир с боковыми цепями. Его действие основано на адсорбции молекул суперпластификатора на молекулах цемента и появлении сил электростатического отталкивания, что не позволяет молекулам цемента создавать механических соединений. Благодаря его свойствам возникает возможность производить бетон с более низким соотношением воды к цементу и с повышенной текучестью.

Glenium ACE 430 - это поколение суперпластификаторов на основе поликарбоксилатного эфира для железобетонных конструкций и изделий. Его механизм действия основан на быстрой абсорбции молекул добавки на поверхности частиц цемента. Молекулы поликарбоксилатного суперпластификатора не перекрывают всю поверхность цементной частицы тем самым, обеспечивая доступ воды к поверхности для гидратации, создавая стерический (пространственный) эффект. Это приводит к интенсивному протеканию гидратации, что способствует быстрому нарастанию прочности. При этом повышают подвижность цементного теста и уменьшают водоцементное отношение.

Требуемая дозировка поликарбоксилатного суперпластификатора MG 115 составляет 0,4 – 2% от массы цемента, у ACE 430 – 0,4 – 1,5% от массы цемента. Точное количество добавки следует подбирать в лаборатории путем проведения пробных замесов.

В исследовательской работе проводили пробные замесы для подбора количества поликарбоксилатного суперпластификатора. Было выявлено, что при одинаковых составах цементного теста, подвижность смеси с применением ACE 430 выше более чем на 15%.

Экономический эффект подтверждается при использовании каолиновой глины месторождения Хлебороб, при этом песок должен содержать не более 2%. Использование песков, содержащих гидрослюда и монтмориллонит, необходимо тщательно мыть, иначе снижается эффективность поликарбоксилатного суперпластификатора.

Таким образом, применение поликарбоксилатного суперпластификатора ACE 430 является более рациональным, так как его свойства лучше, чем у конкурентов, цена ниже, при равных количествах компонентов бетонной смеси подвижность увеличивается, также ACE 430 специально разработан для применения в бетонах нормального твердения, что способствует снижению затрат на производство бетонов.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		62

5. БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Обеспечение безопасности трудового процесса – это необходимое условие любой деятельности. Проблемой безопасности жизнедеятельности является развитие технологий и техники.

В России приняты специальные нормативно-правовые акты, которые направлены на обеспечение условий труда, отвечающие требованиям сохранения жизни и здоровья работников в трудовой деятельности. Данные акты собраны в системе стандартов безопасности труда (ССБТ), действующей на сегодняшний день.

Организация и руководство работой по охране труда, а также ответственность за состояние работы по охране труда на предприятии возлагается на руководителя (директора, начальника, управляющего) и главного инженера предприятия.

5.1 Краткое описание рассматриваемого проекта, процессов, применяемого оборудования, механизмов, условий труда

Исследовательская работа заключается в исследовании влияния глин в песках на эффективность поликарбоксилатных суперпластификаторов и свойства цементного камня на базе кафедры «Строительные материалы» архитектурно-строительного института ЮУрГУ.

В данной работе используется цементное вяжущее, песок, в качестве добавки – поликарбоксилатный суперпластификатор АСЕ 430 и вода.

В ходе исследований использовалось следующее оборудование:

- виброплощадка;
- весы электронные;
- гидравлический пресс для испытаний на сжатие;
- сушильный шкаф.

Используемые инструменты:

- измерительные колбы, мерные цилиндры;
- мастерки;
- чаши для перемешивания смесей.

5.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Согласно ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ [26] при изготовлении бетонных смесей в лабораторных условиях опасные и вредные производственные факторы подразделяются по природе действия на следующие группы:

- физические;

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		63

- химические;
- биологические;
- психофизиологические;

Физические опасные и вредные производственные факторы подразделяются на:

- движущиеся машины и механизмы; подвижные части производственного оборудования; передвигающиеся изделия, заготовки, материалы; разрушающиеся конструкции;
- повышенная запыленность и загазованность воздуха рабочей зоны;
- повышенная или пониженная температура поверхностей оборудования, материалов;
- повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны;
- повышенный уровень шума на рабочем месте;
- повышенный уровень вибрации;
- повышенная или пониженная влажность воздуха;
- повышенная или пониженная подвижность воздуха;
- отсутствие или недостаток естественного света;
- недостаточная освещенность рабочей зоны;
- пониженная контрастность;
- повышенная пульсация светового потока;
- острые кромки, заусенцы и шероховатость на поверхностях заготовок, инструментов и оборудования;

Химические опасные и вредные производственные факторы подразделяются:

1. По характеру воздействия на организм человека на:

- токсические;
- раздражающие;

2. По пути проникания в организм человека через:

- органы дыхания;
- кожные покровы и слизистые оболочки.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		64

Психофизиологические опасные и вредные производственные факторы по характеру действия подразделяются на следующие:

1. Физические перегрузки:

- статические;
- динамические.

2. Нервно-психические перегрузки:

- умственное перенапряжение;
- перенапряжение анализаторов;
- монотонность труда.

5.3. Освещение рабочей зоны

Уровень освещенности на рабочем месте должен соответствовать характеру выполнения зрительной работы. Грамотно устроенное освещение обеспечивает хорошую видимость и создает благоприятные условия труда.

Правильно устроенное освещение обеспечивает хорошую видимость и создает благоприятные условия труда. ГОСТ 12.0.003-76 [26] содержит следующие опасные и вредные факторы, связанные с неудовлетворительным освещением:

- отсутствие или недостаток естественного света;
- недостаточная освещенность рабочей зоны;
- повышенная яркость света;
- пониженная контрастность;
- прямая и отраженная блескость;
- повышенная пульсация светового потока.

Воздействие этих факторов вызывает преждевременное утомление, притупляет внимание, снижает производительность труда, может привести к ухудшению зрения и оказаться причиной несчастного случая.

В лаборатории предусмотрено естественное и искусственное освещение. Естественное (боковое) освещение помещений осуществляется через световые проемы в наружных стенах лабораторного цеха (3 окна размерностью 3x4 м). Искусственное освещение обеспечивается шестнадцатью блоками люминесцентных ламп, расположенными над рабочими местами в цехе.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		65

5.4. Шум на рабочем месте

Шум неблагоприятно воздействует на человека. Продолжительное действие сильного шума на организм вызывает общее утомление, повышение кровяного давления, снижение остроты слуха, ослабление внимания, некоторого нарушения координации движения и снижение работоспособности. Постоянное воздействие шума приводит к бессоннице, раздражительности.

В лаборатории источником шума является устройство для испытания образцов-балочек на изгиб и пресс для испытания их же на сжатие, виброплощадка, бетоносмеситель. Однако, в виду непродолжительности воздействия и малых габаритов, данные приборы не оказывают значительного вредного влияния на организм человека.

Также для борьбы с механическим шумом используют смазочные и прокладочные материалы. Коллективным методом защиты от шума являются звукопоглощающие облицовки, перегородки, кожухи. Индивидуальные меры защиты включают использование вкладышей, наушников.

5.5. Пожаробезопасность

Опасными факторами, воздействующими на людей и материальные ценности согласно ГОСТ 12.1.004-91 «Пожарная безопасность. Общие требования» [39], являются:

- повышенная температура окружающей среды;
- пламя и искры;
- токсичные продукты горения и термического разложения;
- дым;
- пониженная концентрация кислорода.

Помещение лаборатории по пожароопасности относится к категории Д – пониженной пожароопасности, оснащена системой пожарной сигнализации, пожарными гидрантами, первичными средствами защиты от пожара: ОП-4 (твердые вещества, жидкие вещества, газообразные вещества), ОУ-4 (для тушения пожаров горючих жидкостей, пожаров газообразных веществ, а также пожаров электрооборудования, находящегося под напряжением не более 10000 В). Кроме того, все специалисты, практиканты, студенты в обязательном порядке проходят вводный инструктаж по правилам пожарной безопасности перед допуском к работе в лаборатории. Курение разрешено в специально отведенных местах.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		66

ВЫВОДЫ ПО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ:

1. Из глинистых минералов в большей степени снижают подвижность ММТ глины на 60%. Каолиновые глины снижают подвижность до 40% при введении в количестве свыше 6% от массы цемента. Гидрослюдистые глины незначительно влияют на подвижность цементного теста.

2. На прочностные характеристики цементного камня в ранние сроки твердения в большей степени влияют гидрослюдистые и монтмориллонитовые глины, снижая прочность до 30%.

В 28 сутки твердения при вводе в состав цементного теста гидрослюдистых глин, прочность цементного камня уменьшается на 5 - 10%, а монтмориллонитовые глины снижают также прочность до 30%.

3. Каолиновые глины практически не оказывают влияние на прочностные характеристики цементного камня.

4. На пористость цементного камня в большей степени влияет количество введенного поликарбоксилатного суперпластификатора.

5. Повышению дозировок глины и АСЕ до максимальных значений способствует активизации процессов гидратации, что подтвердила зависимость содержания гидроксида кальция и химически связанной воды.

6. Введение в состав цементного камня суперпластификатора в количестве более 0,4% активно способствует формированию гелевидных продуктов, что подтверждается наличием экзoeffекта при 340 оС и аморфизации рентгенограмм исследуемых материалов.

7. Исследования показали, что при использовании глин с месторождения Хлебоборб не нужно дополнительно отмывать глины, если их содержание в песке не превышает 2%. Остальные глины при использовании поликарбоксилатного суперпластификатора дополнительно мыть.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		67

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Галкин, В.И. Стерический эффект: проблема количественной оценки и проявления в реакционной способности элементоорганических соединений. / В.И. Галкин, Р.Д. Саяхов, Р.А. Черкасов // Успехи химии. – 1991. – Вып. 8. – Том 60. – С.1617-1644.

2. Plank J. Chemical admixtures — Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability //J. Plank, E. Sakai, C.W. Miao, C. Yu, J.X. Hong – Cement and Concrete Research, 2015. V.78. – Pp. 81–99.

3. Р. Магаротто, Ф. Моратти, Н. Zeminian, В: "Влияние содержания сульфатов в цементе на поверхности суперпластификаторов ", АСІ / 8-й конференции по CANMET Суперпластификаторы и другие химические добавки в бетон, Сорренто, Италия, 2006, стр. 215-229, SP-239-15.

4. А.А. Jeknavorian, Л. Джардин, С.С. Оу, Н. Кoyata, К.Ј. Folliard, В: "Взаимодействие суперпластификаторов с глиной", Специальная публикация АСІ / 7 CANMET конференция по суперпластификаторам и других химическим добавкам, Берлин, Германия, 2003, стр. 1293-1316, SP-217.

6. С. Лю, Х. Мо, С. Чжан, Д. ВС, С. Му, Отек Ингибирование полигликолями в монтмориллонита Дисперсии, J. Dispers. Sci. Technol. 25 (2004) 63-66.

7. J.L. Suter, П.В. Ковени, Компьютерное моделирование Изучение материалов, свойств интеркалирования и расслоения полиэтиленгликоля в составе с глиной, Soft матер. 5 (2009) 2239-2251.

8. ГОСТ 25192 - 2012 Бетоны. Классификация и общие технические требования. – М.: Изд-во стандартов, 2013.

9. А.И. ВОВК, Суперпластификаторы в бетоне: анализ химии процессов. Технология бетонов. №3. – 2007. 2-3с.

10. Крамар, Л.Я. Современные суперпластификаторы для бетонов, особенности их применения и эффективность / Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, Т.Н. Черных, А.А. Орлов, К.В. Шулдяков // Строительные материалы. – 2016. - №11. – С.21-25. 52-57. РИНЦ

11. Крамар Л.Я. Цементные тяжелые бетоны для строительства скоростных автомобильных дорог / Л.Я. Крамар, А.И. Кудяков, Б.Я. Трофимов, К.В. Шулдяков // Вестник ТГСАУ, -2017. - №4 (63). – С.147-158.

12. Е.И. Шमितко, А.В. Крылова, В.В. Шаталова Химия цемента и вяжущих веществ. Учебное пособие. -2005. С.73-75.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		68

13. В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян Термодинамика силикатов. -1986. С.55-56.
14. ГОСТ 31108 - 2016 Цементы общестроительные. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2017.
15. ГОСТ 30515 - 2013 Цементы. Общие технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2015.
16. ГОСТ 8736-2014 Песок для строительных работ. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2015.
17. ГОСТ 10268-80 Бетон тяжелый. Технические требования к заполнителям. – М.: Изд-во стандартов, 1981.
18. ГОСТ 26633-2015 Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2016.
19. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико - химического анализа вяжущих веществ: Учеб. Пособие. – М.: Высш. школа, 1981. – 194-210с.
20. ГОСТ 310.3-76 Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. – М.: Изд-во стандартов, 1978.
21. Powers, T.C. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste / T.C Powers, T. L. Brownyard // JACI. – 1980. – v.77. – №4. – pp. 264-268.
22. Шейкин, А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е. Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. – М.: Стройиздат. – 1979. – 344 с.
23. Дж. Гоулдстейн, Х. Яковица // перевод с английского под редакцией В. И. Петрова – Издательство «Мир» - 1978.
24. ГОСТ 8267-93. Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия (с Изменениями N 1-4). – М.: Изд-во стандартов, 1994.
25. ГОСТ 23732-2011. Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2012.
26. ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ Опасные и вредные производственные факторы. Классификация (с Изменением №1). – М.: Изд-во стандартов, 1976.

					08.03.01.065.2018. ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		69