

05.23.05  
Г18

На правах рукописи

Гамал'ни́й Елена Александровна

**КОМПЛЕКСНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ  
ПОЛИКАРБОКСИЛАТОВ И АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК  
ДЛЯ ТЯЖЕЛОГО КОНСТРУКЦИОННОГО БЕТОНА**

Специальность 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Челябинск 2009

Работа выполнена на кафедре строительных материалов ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет».

Научный руководитель доктор технических наук, профессор  
Трофимов Борис Яковлевич

Официальные оппоненты доктор технических наук, профессор  
Латыпов Валерий Марказович  
кандидат технических наук  
Абызов Александр Николаевич

Ведущая организация ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Защита состоится «23» декабря 2009 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета ДМ 212.298.08 при ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» по адресу: 454080, г.Челябинск, просп. им. В.И.Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, главный корпус, ауд. 1013.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет».

Отзывы на автореферат просим высылать в количестве двух экземпляров, заверенных печатью, по адресу: 454080, г.Челябинск, просп. им. В.И.Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, диссертационный совет ДМ 212.298.08, ученому секретарю Трофимову Б.Я.

Автореферат разослан «17» ноября 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.т.н., проф., советник РААСН



Б.Я. Трофимов

### Актуальность работы

В настоящее время перед строительной отраслью остро стоит проблема обеспечения высоких функциональных свойств строительных материалов при условии минимизации материальных, энергетических и трудовых затрат. Повсеместно основными конструкционными материалами в строительстве остаются бетон и железобетон, однако требования к ним постоянно повышаются.

Основными направлениями совершенствования эксплуатационных характеристик цементных композитов являются улучшение технологичности, повышение прочности и долговечности. В современном строительном материаловедении все большее предпочтение отдается разработке комплексных добавок – полифункциональных модификаторов бетонных смесей и бетонов, позволяющих решать несколько технологических задач.

В связи с появлением высокоэффективных водоредуцирующих добавок на основе эфиров поликарбоксилатов наблюдается тенденция к получению высокопрочных материалов с минимальным водоцементным отношением. Однако в таких материалах может возникать дефицит жидкой фазы, приводящий к замедлению гидратационных процессов и, вследствие этого, к появлению напряжений в неоднородной структуре модифицированного цементного камня при циклических воздействиях.

С целью полной реализации потенциальных возможностей цемента, для повышения плотности, морозостойкости и коррозионной стойкости цементных композиций при сохранении прочностных характеристик традиционно применяют активные минеральные добавки (АМД), позволяющие управлять формированием структуры и свойствами цементного камня. Как в России, так и за рубежом, чаще всего в качестве АМД используют побочные продукты промышленности, такие как микрокремнезем и доменные гранулированные шлаки, что является целесообразным с экономической точки зрения и одновременно способствует улучшению экологической обстановки в регионах с развитой металлургической промышленностью. АМД, как правило, имеют большую удельную поверхность, что может вызвать значительное повышение водопотребности смеси, увеличение капиллярной пористости и ухудшение эксплуатационных характеристик получаемых материалов.

Исходя из этого, целесообразным является применение высокоэффективных поликарбоксилатных добавок в комплексе с активными минеральными, что позволяет максимально реализовать потенциал обеих групп добавок, а также получить значительный экономический и экологический эффект за счет снижения расхода цемента и увеличения долговечности бетона при одновременной утилизации побочных продуктов промышленности.

Суперпластификаторы на поликарбоксилатной основе нашли распространение в нашей стране относительно недавно. В связи с этим особенности протекания процессов гидратации и структурообразования цементных систем в присутствии таких добавок, в том числе при использовании их в комплексе с АМД, изучены недостаточно. Это затрудняет разработку эффективных технологий цементных композитов строительного назначения с высокими технологическими и экс-

плуатационными характеристиками, что и определяет актуальность проводимых исследований.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей влияния суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов при введении его как отдельно, так и в комплексе с различными АМД, на формирование структуры и свойств цементных композиций и направлена на получение полифункциональных модификаторов для высококачественных долговечных цементных бетонов.

Работа выполнялась по заказу ООО УК «БАУ Кемикал», ООО «Симбет», г. Челябинск, ЗАО «Пласт-Рифей», г. Пласт. Тематика исследований была поддержана Правительством Челябинской области в рамках конкурса исследовательских проектов 2007 г.

### **Цель и задачи исследования**

**Цель работы** – модифицирование структуры цементного камня эфирами поликарбоксилатов и активными минеральными добавками для повышения прочности и долговечности тяжелых конструктивных бетонов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Выявить влияние суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов на особенности гидратации, структурообразования и формирования свойств цементных композиций при разных условиях твердения;
2. Изучить физико-химические процессы, протекающие при гидратации и твердении цементных композиций с комплексными модификаторами;
3. Определить влияние комплексных модификаторов на физико-механические свойства и кинетику набора прочности цементным камнем;
4. Оценить стабильность гидратных фаз модифицированного цементного камня в условиях циклического замораживания и оттаивания;
5. Выявить рациональные области применения исследуемых комплексных модификаторов в технологии бетона.

### **Научная новизна:**

1. Выявлено, что суперпластификатор на основе эфиров поликарбоксилатов как отдельно, так и при введении совместно с микрокремнеземом, доменным граншлаком, метакраолинитом замедляет гидратационные процессы при разных условиях твердения, что выражается в снижении степени гидратации алита, сокращении количества вторичного портландита и уменьшении удельной поверхности гидратных фаз.

2. Установлено, что использование поликарбоксилатного пластификатора даже в комплексе с высокоэффективными АМД вызывает замедление кристаллизации первичных гелеобразных гидросиликатных фаз с отношением  $\text{CaO/SiO}_2 = 2,8...3,0$ .

3. Раскрыт механизм увеличения морозостойкости цементных композиций нормального твердения в присутствии поликарбоксилатного пластификатора за счет поддержания повышенного рН жидкой фазы цементного камня вследствие кристаллизации портландита из метастабильных гелеобразных гидросиликатов кальция в условиях термоциклирования.

### **Практическая значимость и реализация работы:**

1. Предложены комплексные модификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов с микрокремнеземом, доменным граншлаком, метакаолином, обеспечивающие получение высокоэффективных цементных материалов с одновременной экономией цемента и отказом от других дорогостоящих добавок при ускорении набора прочности, увеличении водонепроницаемости и морозостойкости.

2. Разработана и внедрена на ООО «Симбет» технология товарной бетонной смеси с применением комплекса на основе поликарбоксилатного пластификатора и микрокремнезема для бетонирования свайных ростверков строящегося жилого дома в условиях высокого уровня грунтовых вод.

3. Разработан и внедрен на ООО «Челябинский завод ЖБИ-1» состав бетона с применением комплекса на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и доменного граншлака для производства дорожных преднапряженных железобетонных плит ПДН14АтV.

### **Автор защищает:**

1. Установленные закономерности физико-химических процессов гидратации, твердения и структурообразования цементных систем в присутствии суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов (СЭП) и комплексов «СЭП + АМД».

2. Результаты исследования влияния поликарбоксилатного пластификатора и комплексных модификаторов «СЭП + АМД» на свойства цементного теста, физико-механические свойства и стойкость цементного камня к циклическим воздействиям «замораживание-оттаивание».

3. Выявленный синергетический эффект совместного применения СЭП и активных минеральных добавок при создании плотной структуры с заданным фазовым составом, стойкой к циклическим воздействиям.

4. Предлагаемые комплексные модификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов и АМД для получения тяжелых конструкционных бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками.

**Достоверность** научных выводов и результатов работы обеспечена применением стандартных методов и поверенного оборудования при испытании материалов в условиях аттестованной лаборатории, использованием адекватных математических моделей и их анализом, необходимым числом образцов в серии для обеспечения доверительной вероятности результатов испытаний, равной 0,95. Исследования свойств, фазового состава и структуры цементных композиций проведены с применением комплекса современных физико-химических методов анализа: калориметрического, термического, рентгенофазового, электронной расстройной микроскопии и локального рентгеновского микроанализа.

### **Апробация работы**

Основные положения диссертации доложены и обсуждены на ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава ЮУрГУ в 2007-2009 гг, на Всероссийской конференции в г. Новосибирске в 2008 г., на Международных конференциях в г. Санкт-Петербург в 2008 г., в г. Ростов-на-Дону в 2008-2009 гг, в г. Москва в 2009 г., на Международных чтениях по химии и технологии цемента в г. Москва в 2009 г.

### Публикации

Основные результаты исследований опубликованы в 9 научных статьях, в т.ч. 1 – в рекомендованном ВАК издании по направлению «Архитектура и строительство».

### Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных выводов и 2 приложений, изложена на 217 страницах, содержит 162 рисунка, 29 таблиц, 54 формулы, библиографический список из 134 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение** содержит обоснование актуальности работы, ее цель и задачи исследования, изложение научной новизны и практической значимости.

**В первой главе** на основании проведенного литературного обзора рассмотрен механизм гидратации и структурообразования цементных систем, влияние различных факторов на формирование фазового состава и свойств цементного камня. Показаны основные принципы управления структурообразованием твердеющих цементных композиций и повышения целесообразности строительных материалов на их основе. Определено, что наиболее целесообразным способом получения цементных бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками является их комплексное модифицирование эффективными добавками на основе эфиров поликарбоксилатов и активными минеральными добавками.

Рассмотрению процессов гидратации и твердения цементных систем, в том числе в присутствии добавок, посвящены труды Ю.М. Бутта, С. Брунауэра, В.И. Бабушкина, В.Г. Батракова, А.И. Вовка, Л.И. Дворкина, Г.Л. Колоусека, П.Г. Комохова, Т.В. Кузнецовой, Р. Кондо, О.П. Мчедлова-Петросяна, А.Ф. Полака, В.Б. Ратинова, П.А. Ребиндера, Т.И. Розенберг, Дж. Ронсеро, Л.Б. Сватовской, Е.Е. Сегаловой, М.М. Сычева, Х.Ф.У. Тейлора, Б.Я. Трофимова, А.В. Ушерова-Маршака, В.Р. Фаликмана, Л.Г. Шпыновой, А.Е. Шейкина и др.

Основная составляющая цементного камня – это гидросиликаты кальция, которые образуются при гидратации клинкерных минералов как в нормальных условиях, так и при тепловой обработке. Большинство исследователей считает, что продукты гидратации, образующиеся к концу индукционного периода, представлены гелеобразной С-S-N-фазой с соотношением  $\text{CaO/SiO}_2$  примерно равным 3, из которой с понижением pH среды в результате развития гидратационных процессов кристаллизуется гидросиликат кальция меньшей основности ( $\text{CaO/SiO}_2 = 0,8-1,5$ ) и портландит. Основность образующихся гидросиликатов определяется минералогическим составом цемента, водоцементным отношением, условиями твердения, количеством и видом вводимых добавок, а также другими факторами, влияющими на концентрацию ионов кальция в жидкой фазе.

Большую роль в формировании свойств цементного камня играет портландит, образующийся в результате гидратации алита и белита. Накопление в цементном камне крупнокристаллических образований гидроксида кальция, имеющих низкую прочность и легко раскалывающихся по плоскостям спайности, способствует образованию неоднородной структуры с концентраторами напряжений, что может снижать прочность цементного камня. Уменьшение концентрации ио-

нов кальция вследствие вымывания портландита из камня, например, при циклическом замораживании-оттаивании, приводит к дестабилизации высокоосновных гидратных фаз цементного камня, последующей их перекристаллизации и переждению структуры.

Целенаправленное формирование заданного фазового состава и плотной, однородной структуры гидратных новообразований является ключевым фактором, определяющим прочность цементного камня. При этом варьирование водоцементного отношения и рН жидкой фазы при гидратации цемента влияет на характер и величину пористости цементного камня, а также основность, морфологию и условия срастания гидратных фаз. Снижение рН среды и количества воды затворения способствует формированию плотной структуры из низкоосновных гидросиликатов кальция, характеризующейся высокими прочностными характеристиками, малой проницаемостью и повышенной долговечностью. Однако в условиях значительного водоредуцирования в цементных системах может возникать дефицит жидкой фазы, что приведет к уменьшению степени гидратации цемента и неполной реализации его потенциальных возможностей.

Наиболее эффективными водоредуцирующими добавками на сегодняшний момент являются суперпластификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов, позволяющие снижать количество воды затворения до 40% при сохранении консистенции цементного теста. В связи с их относительной новизной и недостаточной исследованностью невыясненными остаются вопросы, связанные с влиянием таких добавок на гидратацию цемента и структурообразование цементных систем, а также с особенностями работы поликарбоксилатных пластификаторов в комплексе с другими добавками.

АМД вводят в цементные композиции для увеличения степени гидратации и направленного формирования структуры цементного камня из более стабильных гидратных фаз пониженной основности. Широко применяют АМД, являющиеся побочными продуктами металлургического производства, такие как микрокремнезем и доменный граншлак. В последнее время особое внимание исследователей и потребителей привлекает метакаолинит – продукт направленного обжига каолинита.

Известно, что применение комплексов водоредуцирующих добавок на нафталинформальдегидной основе и кремнеземистых АМД способствует значительному повышению прочности, морозостойкости и водонепроницаемости цементных композитов при снижении расхода цемента и повышении подвижности бетонных смесей.

Исходя из этого, особое значение приобретает изучение гидратации, твердения, структурообразования и стойкости цементного камня к морозной агрессии в присутствии поликарбоксилатных пластификаторов, а также разработка комплексных модификаторов на их основе совместно с эффективными АМД для получения цементных бетонов с высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками.

**Во второй главе описаны методы исследования свойств и структуры цементных композиций, представлены характеристики применяемых материалов.**

Определение свойств сырьевых материалов осуществлялось по стандартным методикам, изложенным в соответствующих ГОСТах.

При выполнении исследований применялись усредненные пробы следующих материалов:

- цемент ПЦ 500-Д0 ГОСТ 10178 (ОАО «Невьянский цементник»);
- суперпластификатор на основе эфиров поликарбоксилатов (далее СЭП) «Glenium Sky 505» производства концерна BASF, Германия по EN 934-2: Т 3.1/3.2;
- микрокремнезем конденсированный неуплотненный с  $S_{уд} = 18000 \text{ см}^2/\text{г}$  марки МК-85 производства ОАО «ЧЭМК» по ТУ 5743-048-02495332;
- шлак доменный гранулированный производства ОАО «ЧМК» по ГОСТ 3476, размолотый до  $S_{уд} = 3700 \text{ см}^2/\text{г}$ ;
- метаксаолинит (МТК) с  $S_{уд} = 12600 \text{ см}^2/\text{г}$  из опытной партии, изготовленной на ЗАО «Пласт-Рифей» в соответствии с требованиями ТУ У В.2.7. – 16403272.005 «Метаксаолин. Технические условия»;
- мелкий наполнитель: песок Калачевского карьера по ГОСТ 8736;
- крупный наполнитель: щебень Новосмолинского карьера по ГОСТ 8267.

Для установления общих закономерностей влияния суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов и активных минеральных добавок на свойства и структуру цементных композиций в работе использовали цемент, изготавливаемый без применения добавок. Невьянский цемент отличается высоким качеством, постоянством химического и минералогического состава клинкера и широко применяется в Уральском регионе для производства высококачественного бетона.

Выбор СЭП обусловлен его широким распространением на российском рынке в связи с большой эффективностью и универсальностью: по данным концерна BASF, объем продаж «Glenium Sky 505» за 2007-2008 гг составил 75-80% от всего объема продаж поликарбоксилатных пластификаторов линейки «Glenium» в России. Для проведения исследований использовали наиболее распространенные в Уральском регионе активные минеральные добавки – побочные продукты металлургической промышленности (микрокремнезем и доменный гранулированный шлак), а также новую добавку – метаксаолинит, изготавливаемую на основе местного каолинитового сырья и запускаемую в серийное производство на ЗАО «Пласт-Рифей». Выбор АМД также обусловлен их высокой активностью и различным механизмом протекания пуццолановой реакции.

При исследовании свойств и структуры цементных композиций применяли как стандартные методы испытаний, изложенные в ГОСТ 310.3, 10180, 10181, 12730.1, 12730.3, 12730.5, 10060.2, так и современные методы физико-химического анализа: калориметрический, термический, качественный и количественный рентгенофазовый анализы, а также электронную растровую микроскопию и рентгеновский микроанализ. Удельную поверхность цементного камня определяли по методу БЭТ. С целью выявления зависимостей свойств цементного теста и камня от применяемых модификаторов, а также для получения математических моделей исследуемых процессов и их статистического анализа использовали математическое планирование эксперимента. Адекватность полученных математических моделей оценивали с помощью критерия Фишера.

**В третьей главе изложены результаты исследования влияния СЭП и его комплексов с микрокремнеземом, доменным грануляком, метаксаолинитом на гидратацию цемента, свойства цементного теста, прочность и кинетику ее набора цементным камнем, формирование фазового состава и структуры кам-**



ня. Осуществлен выбор оптимальных комплексов добавок с позиций повышения прочностных характеристик цементного камня с учетом условий твердения.

Считается, что поликарбоксилатные пластификаторы со стерическим механизмом действия не должны оказывать значительного замедляющего действия на гидратацию цемента. Однако предварительными исследованиями было выявлено замедление гидратации цемента в присутствии высокоэффективной водоредуцирующей добавки на основе эфиров поликарбоксилатов. В работе была сформулирована рабочая гипотеза о нивелировании этого эффекта введением активных минеральных добавок, позволяющих повысить степень гидратации и способствующих формированию цементного камня из гидросиликатов кальция пониженной основности. При этом за счет снижения количества воды затворения при введении СЭП и протекания пуццолановой реакции между гидроксидом кальция цементного камня и АМД достигается получение прочного камня с низкой порнищаемостью и равномерно распределенным в структуре портландитом.

Для подтверждения рабочей гипотезы были спланированы и проведены три двухфакторных эксперимента. Варьируемыми факторами являлись:

$X_1$  – количество АМД в % от массы вяжущего, вводимое взамен части цемента: МК от 0 до 12%, шлак от 0 до 40%, МТК от 0 до 15%;

$X_2$  – количество СЭП, от 0 до 1,2% от массы вяжущего во всех случаях.

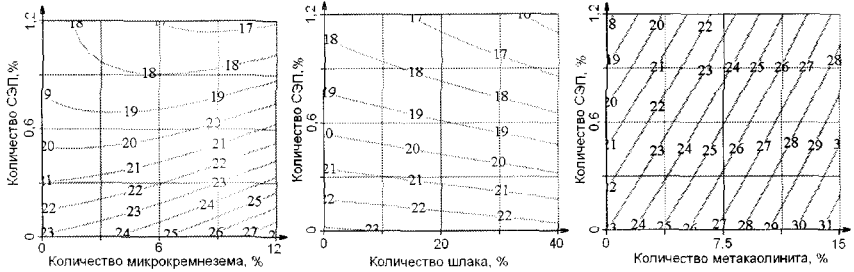
Интервалы варьирования СЭП и АМД принимали с учетом анализа литературных данных и предварительных экспериментов по определению границ целеобразного применения представленных добавок.

Откликами назначили нормальную густоту и сроки схватывания цементного теста; прочность при сжатии цементного камня в возрасте 1, 3 и 28 суток водного твердения или 1 и 28 суток после тепло-влажностной обработки; удельную поверхность гидратных фаз; содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в цементном камне; степень гидратации алита в возрасте 1 и 28 суток. Фазовый состав цементного камня изучали методами термического и рентгенофазового анализов, с помощью электронной микроскопии и локального микроанализа.

Во всех экспериментах исследовали свойства цементного камня водного твердения (ВТ), 1 сутки твердевшего в нормальных условиях и 27 суток в воде в соответствии с ГОСТ 310.4. Согласно литературным данным, шлакосодержащие композиции рекомендуется подвергать тепло-влажностной обработке (ТВО) для повышения прочности и морозостойкости. В случае применения метакаолинита нет четких данных о предпочтительных условиях твердения. Поэтому в рамках экспериментов «СЭП + шлак» и «СЭП + МТК» дополнительно испытывали образцы после ТВО по режиму ГОСТ 310.4.

Результаты исследований показали, что при введении микрокремнезема совместно с СЭП, несмотря на значительную удельную поверхность МК, эффект водоредуцирования больше, чем при введении только суперпластификатора (рис. 1а). Выявлено, что применение СЭП и шлака также позволяет увеличить водоредуцирующий эффект СЭП (1б). Это связано с большой адсорбционной емкостью частиц кремнеземистых АМД, на которых осаждаются молекулы СЭП. Такие органо-минеральные пластифицированные комплексы частиц способствуют дополнительной дефлокуляции агрегатов из гидратирующихся цементных зерен, что приводит к повышению пластичности и уменьшению нормальной густоты цементного теста. При этом вследствие особенностей минералогического состава

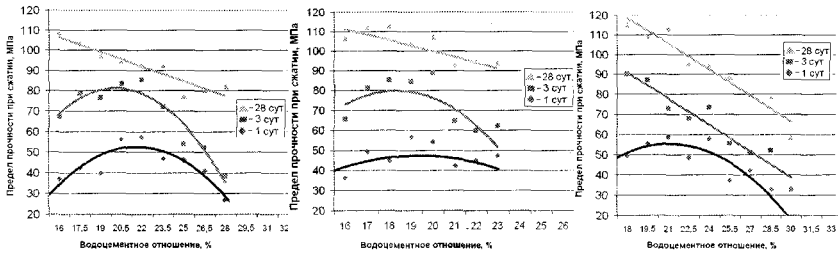
шлака, его стеклообразного состояния и небольшой водопотребности применение комплекса «СЭП + шлак» является наиболее эффективным. Пластинчатая форма частиц МТК, их большая пористость и гидрофильность не позволяют получить такой эффект, а, наоборот, приводит к значительному повышению водопотребности цементных систем с МТК даже в присутствии СЭП.



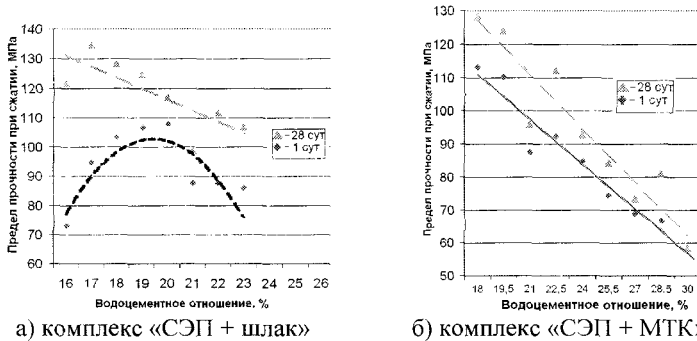
а) комплекс «СЭП + МК» б) комплекс «СЭП + шлак» в) комплекс «СЭП + МТК»  
Рис. 1 – Зависимости нормальной густоты (%) от вида и количества добавок

Известно, что прочность при сжатии бездобавочного цементного камня пропорционально зависит от вводимого количества воды затворения. Однако проведенный анализ зависимости прочности при сжатии цементного камня от водоцементного отношения показал неоднозначность влияния добавок на набор прочности цементным камнем. При твердении цементных композиций с комплексными модификаторами «СЭП + МК» и «СЭП + шлак» в водных условиях в возрасте до трех суток не выявлено линейной зависимости прочности от количества воды затворения, что говорит о значительном влиянии на набор прочности в раннем возрасте физико-химических факторов, связанных с использованием добавок. Снижение прочности в раннем возрасте при минимальной нормальной густоте, видимо, связано с эффектом замедления гидратации цемента добавкой СЭП, вводимой в повышенных дозировках (рис. 2а, 2б). Применение комплексного модификатора «СЭП + МТК» позволяет достичь максимальной прочности в раннем возрасте, и уже к третьим суткам водного твердения зависимость прочности от водоцементного отношения приобретает линейный характер, что говорит о значительной активизации гидратационных процессов в присутствии метаксаолинита (рис. 2в).

При проведении ТВО цементных композиций с комплексом «СЭП + шлак» зависимость прочности от количества воды затворения в первые сутки твердения также носит ярко выраженный параболический характер, в то время как при введении комплексного модификатора «СЭП + МТК» – линейный (рис. 3а, 3б). Это можно объяснить меньшей активностью шлака по сравнению с метаксаолинитом, позволяющим значительно ускорять гидратацию цементных вяжущих в присутствии СЭП. Однако в возрасте 28 суток независимо от вида модификатора прочность пропорционально зависит от водоцементного отношения, что свидетельствует о значительной активизации шлака в процессе твердения.



а) комплекс «СЭП + МК» б) комплекс «СЭП + шлак» в) комплекс «СЭП + МТК»  
Рис. 2 – Зависимости прочности при сжатии цементного камня водного твердения от водоцементного отношения (линии тренда построены в программе Excel, коэффициент корреляции для всех зависимостей  $\geq 0,7$ )



а) комплекс «СЭП + шлак» б) комплекс «СЭП + МТК»  
Рис. 3 – Зависимости прочности при сжатии цементного камня после проведения ТВО от водоцементного отношения

Изучение структурных характеристик цементных композиций показало, что введение СЭП приводит к замедлению гидратационных процессов как при водном твердении, так и при ТВО, что выражается в снижении степени гидратации алита, количества вторичного портландита и удельной поверхности гидратных фаз. Введение высокоэффективных АМД способствует более полному протеканию гидратационных процессов (рис. 4).

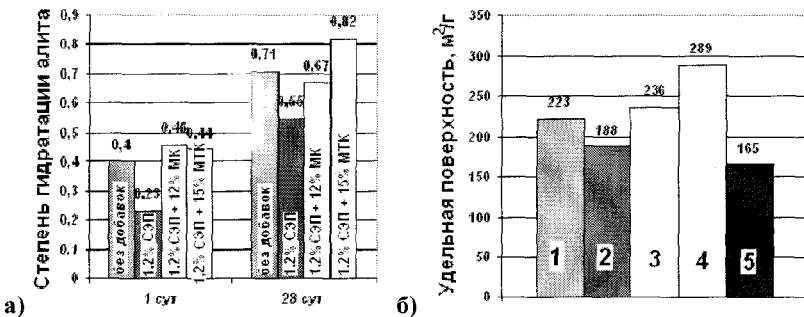


Рис. 4 – Влияние СЭП и комплексов «СЭП + АМД» на степень гидратации алита (а) и удельную поверхность гидратных фаз (б) цементного камня (ВТ)

Исследование структуры цементного камня водного твердения в возрасте 28 суток в растровом электронном микроскопе показало, что при введении СЭП наблюдается появление в структуре цементного камня гелеобразных участков незакристаллизованного «маточного раствора» с отношением  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,8...3,0$ , локально покрывающего зерна цемента (рис. 5). Такая же закономерность наблюдается и в случае проведения ТВО, однако гелеобразные области встречаются несколько реже и характеризуются более низким отношением  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,5...2,8$ . Появление этих гелеобразных участков может быть вызвано замедлением перекристаллизации первичных метастабильных гидросиликатов кальция в присутствии СЭП.

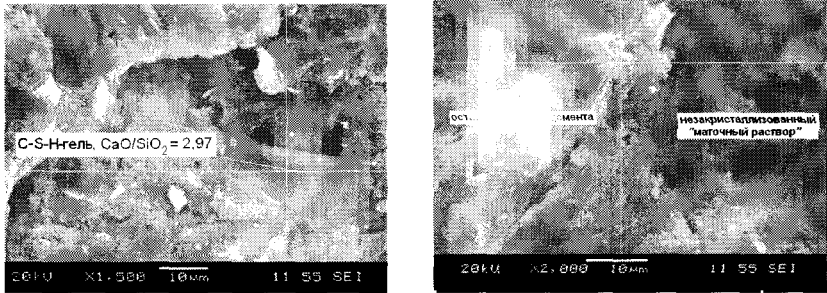


Рис. 5 – Структура цементного камня водного твердения с 1,2% СЭП

Результаты исследований фазового состава цементных композиций с комплексными модификаторами «СЭП + АМД» показали, что качественный состав гидратных фаз определяется, в первую очередь, видом АМД и условиями твердения (табл. 1). Влияние СЭП выражается в некотором повышении основности образующихся гидросиликатов кальция за счет наличия в структуре гелеобразных участков метастабильного «маточного раствора», пересыщенного по отношению к  $\text{CaO}$ . При проведении ТВО композиций с СЭП в присутствии МТК и шлака на гелеобразных участках маточного раствора отмечено появление центров кристаллизации, что говорит об интенсификации гидратационных процессов.

Табл. 1 – Влияние вида АМД и условий твердения на фазовый состав и структуру цементного камня в сколах

Показатель	Вид добавки						
	Без добавок		МК	Шлак		МТК	
	ВТ	ТВО	ВТ	ВТ	ТВО	ВТ	ТВО
Фазовый состав в 28 сут	$\text{C}_3\text{S}$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{C-S-H(II)}$	$\text{C}_3\text{S}$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{C-S-H(I)}$ , $\text{C-S-H(II)}$	$\text{C}_3\text{S}$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{C-S-H(II)}$ , псевдоволластонит, окерманит	$\text{C}_3\text{S}$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{C-S-H(I)}$ , $\text{C-S-H(II)}$ , $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , псевдоволластонит, окерманит	$\text{C}_3\text{S}$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{C-S-H(I)}$ , $\text{C-S-H(II)}$ , $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , псевдоволластонит, окерманит	$\text{C}_3\text{S}$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{C-S-H(II)}$ , $\text{C-S-H(I)}$ , $\text{C}_4\text{AH}_{19}$ , гель гидрата глинозема	$\text{C}_3\text{S}$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{C-S-H(II)}$ , $\text{C-S-H(I)}$ , $\text{C}_2\text{AH}_8$ , гель гидрата глинозема

Продолжение табл. 1

Показатель	Вид добавки						
	Без добавок		МК	Шлак		МТК	
	ВТ	ТВО	ВТ	ВТ	ТВО	ВТ	ТВО
Структура цементного камня в 28 сут	неоднородная, представлена слабозакристаллизованными прослойками высокоосновных ГСК, включающими скопления кристаллов портландита	плотная, однородная, преимущественно из низкоосновных гидросиликатов кальция	блочная, из ГСК разной степени закристаллизованности с включениями шлака и равномерно распределенных агрегатов $\text{Ca}(\text{OH})_2$	представлена мелкокристаллическими ГСК пониженной основности, с высоким содержанием моногидросульфатолюмината кальция	сложена мелкокристаллическими ГСК разной основности и мелкодисперсными высокоосновными гидроалюминатами кальция	плотная, представлена высокоосновными ГСК и равномерно распределенными сростками гидроалюминатов кальция	

Комплексы добавок, позволяющие добиться максимальной прочности цементного камня при сжатии в зависимости от условий и возраста твердения, приведены в табл. 2.

Табл. 2 – Оптимальные комплексы добавок с позиций достижения наибольшей прочности цементных композиций по сравнению с прочностью бездобавочного камня такого же возраста и условий твердения

Показатель	Комплексный модификатор		
	«СЭП+МК»	«СЭП + шлак»	«СЭП+МТК»
Оптимальный комплекс в возрасте 1 сут, ВТ повышение прочности, %	(0,4-0,7)%СЭП + (2-6)% АМД+ 22	(0,5-0,8)%СЭП + (10-20)% АМД 22	(0,6-0,8)%СЭП+ (3-5)% АМД 33
Оптимальный комплекс в возрасте 28 сут, ВТ повышение прочности, %	(1-1,2)%СЭП+ (8-12)% АМД 30	(1-1,2)%СЭП+ (15-25)% АМД 22	(0,8-1,2)%СЭП+ (2-3)% АМД 16
Оптимальный комплекс в возрасте 1 сут, ТВО повышение прочности, %	–	(0,6-0,8)%СЭП+ (10-20)% АМД 25	(0,6-1,2)%СЭП+ (1-1,5)% АМД 15
Оптимальный комплекс в возрасте 28 сут, ТВО повышение прочности, %	–	(1-1,2)%СЭП+ (15-20)% АМД 25	(0,6-1,2)%СЭП+ (1-1,5)% АМД 10

Данные табл. 2 подтверждают вышеприведенные результаты. Наиболее целесообразным для достижения высокой ранней прочности без проведения ТВО является применение комплекса «СЭП + МТК», способствующего ускоренной кри-

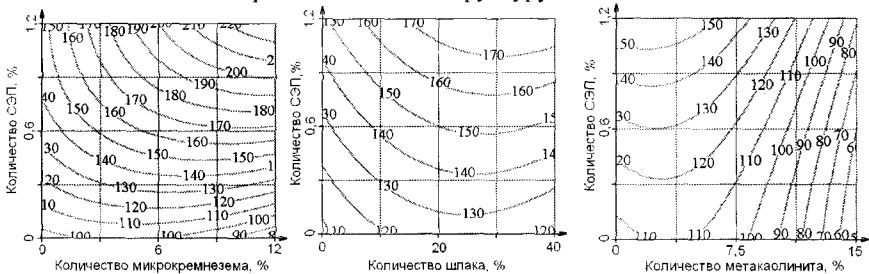
сталлизации гидратных новообразований в виде высокосновных мелкокристаллических гидроалюминатов кальция. К марочному возрасту его эффективность снижается, что может быть вызвано склонностью гидроалюминатов кальция к перекристаллизации. Наибольший прирост прочности в возрасте 28 сут позволяет получить комплекс «СЭП + МК», приводящий к преобладанию в структуре камня стабильных низкоосновных гидросиликатов кальция. Комплекс «СЭП + шлак» проявляет себя как модификатор средней эффективности, что связано с низкой активностью шлака в условиях водного твердения.

После проведения ТВО применение комплексного модификатора «СЭП + МТК» не позволяет получить значительного прироста прочности, особенно в марочном возрасте. Это может быть связано с формированием хрупкой структуры из гексагональных гидроалюминатов кальция пониженной основности, склонных к перекристаллизации в стабильную кубическую форму. Проведение ТВО является целесообразным в случае применения комплекса добавок «СЭП + шлак», позволяющего в этих условиях повысить прочность камня при существенной экономии цемента.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования влияния СЭП и комплексных добавок «СЭП + АД» на стойкость цементного камня при термодинамических воздействиях «замораживание-оттаивание», а также определены оптимальные комплексные модификаторы с позиций повышения морозостойкости.

В качестве отклика двухфакторных экспериментов с факторами и интервалами их варьирования, аналогичными описанным в главе 3, оценивали морозостойкость цементного камня, определяемую количеством циклов, которые выдержали образцы без снижения прочности при сжатии более чем на 15%. Замораживание вели на воздухе при  $-18^{\circ}\text{C}$ , оттаивание – в воде при  $18-20^{\circ}\text{C}$ .

Зависимости влияния комплексных модификаторов «СЭП + АД» на морозостойкость цементного камня при водном твердении приведены на рис. 6. Установлено, что с увеличением дозировки СЭП без добавления АД морозостойкость цементного камня повышается на 50% (рис. 6), хотя водоредуцирующий эффект СЭП составляет при этом всего 20%. Это свидетельствует об увеличении стойкости камня к циклическому замораживанию-оттаиванию не только за счет снижения водоцементного отношения и повышения плотности камня, но и вследствие влияния СЭП на фазовый состав и структуру цементных композиций.



а) комплекс «СЭП + МК» б) комплекс «СЭП + шлак» в) комплекс «СЭП + МТК»  
Рис. 6 – Зависимости изменения морозостойкости цементного камня (циклы) в области варьируемых факторов при водном твердении

Физико-химические процессы, протекающие в цементном камне при термоциклировании, исследовали методами рентгенофазового и термического анализа, а также с помощью электронной растровой микроскопии. Выявлено, что увеличение морозостойкости цементного камня в присутствии СЭП может быть связано с замедлением перекристаллизации высокоосновных ГСК в гидратные фазы с меньшей основностью при снижении pH среды из-за вымывания портландита. При замораживании и оттаивании из метастабильных гелеобразных гидратных фаз, присутствующих в структуре камня вследствие введения СЭП и характеризующихся отношением  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , близким к 3, начинает кристаллизоваться  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Это способствует поддержанию pH среды и замедляет перерождение кристаллических С-S-H (II) (рис. 7). При этом основность гелеобразных участков метастабильной С-S-H-фазы, откуда идет выделение портландита, снижается и затем происходит их кристаллизация. Полученные данные согласуются с общепринятыми представлениями о переходе первичного гидрата во вторичный и подтверждают выдвинутые предположения о природе данных гелеобразных включений.

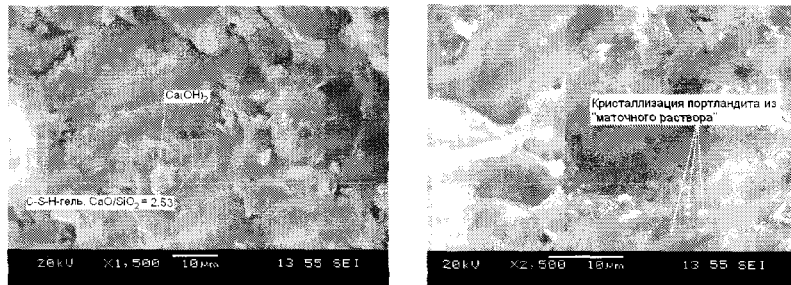


Рис. 7 – Цементный камень водного твердения с 1,2% СЭП после 150 циклов «замораживания-оттаивания»

Наличие портландита в композициях с СЭП после максимального числа циклов замораживания-оттаивания, установленное методами термического и рентгенофазового анализа также свидетельствует о компенсации дефицита ионов кальция в жидкой фазе за счет дополнительной кристаллизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из метастабильных гидратных фаз при термоциклировании.

При введении СЭП в комплексе с кремнеземистыми АМД происходит максимальное повышение морозостойкости за счет преобладания в цементном камне более стойких к снижению щелочности среды гидросиликатов кальция пониженной основности. Они, в связи со значительным водоредуцированием комплексов «СЭП + МК» и «СЭП + шлак», образуют плотную, малопроницаемую структуру. Дополнительно морозостойкость повышается за счет влияния СЭП, препятствующего снижению pH среды при дополнительной кристаллизации портландита из метастабильных гелеобразных участков «маточного раствора». Повышенную морозостойкость цементного камня с комплексом «СЭП + МК» по сравнению с модификатором «СЭП + шлак» можно объяснить большей пуццолановой активностью МК в водных условиях твердения. Применение комплекса «СЭП + МТК» не позволяет получить значительного эффекта повышения морозостойкости вследствие формирования структуры камня из метастабильных гексагональных

гидроалюминатов кальция, склонных к перекристаллизации при термоциклировании в гидрогеленит и кубический  $C_3AH_6$ .

После ТВО максимальной морозостойкости позволяет достичь применение комплексного модификатора «СЭП + шлак» (рис. 8а). При этом основным фактором повышения стойкости камня к морозной агрессии является введение шлака, способствующего формированию плотной структуры из мелкокристаллических ГСК пониженной основности. Эффект от применения СЭП снижается вследствие изначально меньшего отношения  $CaO/SiO_2$  гелеобразных включений «маточного раствора», а также их выраженной склонности к ускоренной кристаллизации на ранних стадиях термоциклирования.

Для комплекса «СЭП + МТК» в условиях ТВО (рис. 8б) сохраняются те же тенденции, что и при водном твердении: структура камня с включениями хрупких гексагональных гидроалюминатов кальция пониженной основности, а также пониженная эффективность добавки СЭП в условиях ТВО не позволяют значительно повысить морозостойкость цементного камня.

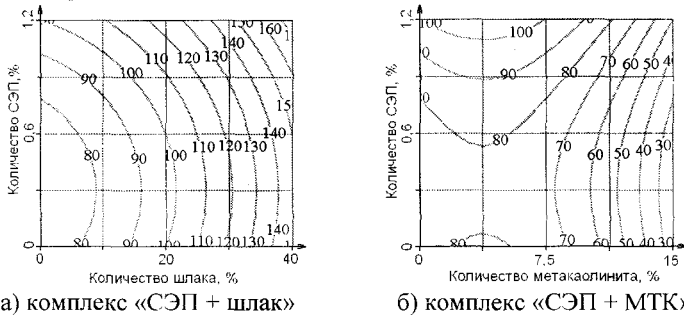


Рис. 8 – Зависимости изменения морозостойкости цементного камня (циклы) в области варьируемых факторов после ТВО

Комплексы добавок, позволяющие добиться максимальной морозостойкости цементного камня в зависимости от условий твердения, приведены в табл. 3.

Табл. 3 – Оптимальные комплексы добавок с позиций достижения наибольшей морозостойкости цементных композиций по сравнению с морозостойкостью бездобавочного камня аналогичных условий твердения

Показатель	Комплексный модификатор		
	«СЭП+МК»	«СЭП + шлак»	«СЭП+МТК»
Оптимальный комплекс при водном твердении повышение морозостойкости, циклы	(0,9-1,2)%СЭП + (6-12)% АМД+ 100	(1-1,2)%СЭП + (20-40)% АМД 75	(1-1,2)%СЭП+ (3-5)% АМД 50
Оптимальный комплекс при проведении ТВО повышение морозостойкости, циклы	—	(0,6-1,2)%СЭП+ (30-40)% АМД 100	(1-1,2)%СЭП+ (5-7,5)% АМД 25

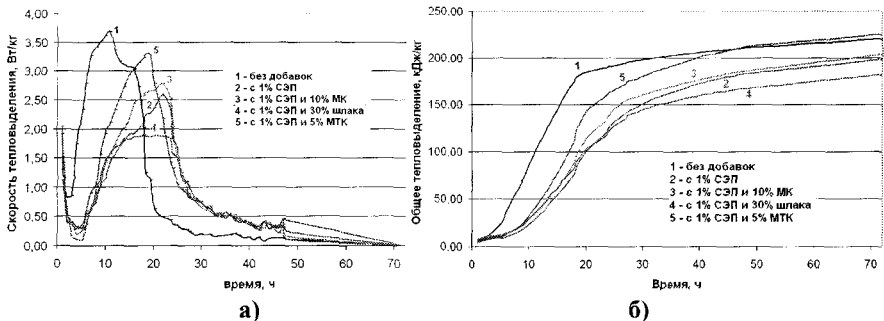


**В пятой главе** осуществлен выбор комплексных модификаторов для получения высококачественных цементных бетонов с учетом технических требований к ним и условий твердения, приведены результаты исследования тепловыделения цемента в присутствии рекомендуемых комплексных модификаторов и сравнение свойств полученных бетонов. Представлен расчет экономического эффекта, полученного от внедрения комплексных модификаторов «СЭП + МК» и «СЭП + шлак» в производство на ООО «Симбет» и ОАО «Челябинский завод ЖБИ-1».

Принимая во внимание влияние комплексных модификаторов на кинетику набора прочности цементным камнем, особенности формирования фазового состава и структуры цементных композиций в их присутствии (гл. 3), а также стойкость модифицированного цементного камня в условиях циклических воздействий «замораживание-оттаивание» (гл. 4) для получения бетонных смесей и бетонов были выбраны следующие комплексные модификаторы:

- для бетонов нормального твердения с высокими требованиями по водонепроницаемости и морозостойкости: «1% СЭП + 10% МК»;
- для сборного железобетона, предназначенного для дорожного строительства и мостостроения: «1% СЭП + 30% шлака»;
- для бетонов нормального твердения средней морозостойкости с требованиями по высокой марочной прочности и ускоренной кинетике ее набора: «1% СЭП + 5% МПК».

Для более подробного изучения скорости и полноты протекания гидратации цемента в присутствии СЭП и рекомендуемых комплексных модификаторов «СЭП + АМД», а также для конкретизации областей их применения было проведено исследование полного тепловыделения и скорости изменения тепловыделения в термосном калориметре (рис. 9).



**Рис. 9 – Влияние СЭП и комплексных модификаторов «СЭП+АМД» на скорость тепловыделения (а) и общее тепловыделение (б) при гидратации цемента**

Проведенные исследования показали, что введение СЭП как совместно с АМД, так и без них, вызывает снижение скорости протекания гидратационных процессов, выражающееся в замедлении наступления основного эффекта тепловыделения, уменьшении скорости тепловыделения, а также снижении общего тепловыделения. Уменьшение величины основного эффекта тепловыделения и замедление времени его наступления может быть вызвано наличием в структуре

цементного камня метастабильных гелеобразных гидратных фаз, наблюдаемых в присутствии СЭП и не склонных к кристаллизации в обычных условиях (гл. 3). Применение метакаолинита позволяет максимально ускорить гидратационные процессы в присутствии СЭП даже при введении в небольших дозировках, о чем свидетельствует термокинетическая кривая №5 (рис. 10).

Изучение термокинетических характеристик показало, что для применения в массивных конструкциях с пониженной экзотермией целесообразно применять комплекс «СЭП + МК», для бетонов с ускоренными темпами набора прочности – «СЭП + МТК», а при использовании комплекса «СЭП + шлак» рекомендуется проводить тепло-влажностную обработку для активизации процесса гидратации.

Для оценки влияния СЭП и предлагаемых комплексных модификаторов на свойства бетонных смесей и бетонов, а также для определения технико-экономического эффекта от применения выбранных модификаторов были подобраны составы бетонов при следующих фиксированных условиях: соотношение «вода/вяжущее» = 0,4; соотношение «песок/щебень» = 0,6; подвижность бетонной смеси П-3; уплотнение бетонной смеси в формах на лабораторной виброплощадке; тепло-влажностная обработка (ТВО) по режиму ГОСТ 310.4 или нормальные условия твердения образцов (НТ); все АМД вводились взамен части цемента; вода, содержащаяся в растворе СЭП, учитывалась при расчете общего количества воды затворения; корректировка подвижности бетонной смеси осуществлялась варьированием количества модифицированного цементного теста.

Относительный расход цемента в полученных бетонных смесях приведен на рис. 10. Свойства бетонных смесей приведены в табл. 4.

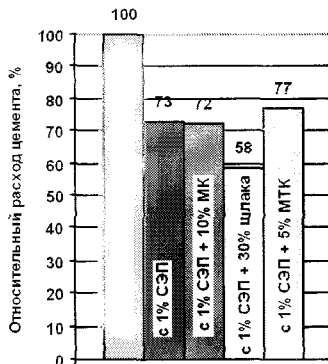


Рис. 10 – Относительный расход цемента в полученных бетонных смесях

Полученные результаты показывают, что применение СЭП и рекомендуемых комплексных модификаторов на его основе при одинаковом водоцементном отношении и подвижности бетонной смеси позволяет снизить расход цемента на 20-40%, уменьшить расслаиваемость бетонных смесей и увеличить их сохраняемость на 30-45 минут, что актуально при получении бетона для монолитного строительства.

Табл. 4 – Свойства бетонных смесей

Характеристика	Вид модификатора				
	без доба- вок	1% СЭП	1% СЭП+ 10% МК	1% СЭП+ 30% шла- ка	1% СЭП+ 5% МТК
Подвижность, см	11	13	14	14	13
Водоотделение, %	0,6	0,1	нет	нет	нет
Раствороотделение, %	4,5	2,5	1,6	2,1	1,3
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	2490	2290	2280	2445	2350
Сохраняемость подвижности в пределах марки, мин	15	45	45	60	60

Кинетика набора прочности разработанных бетонов при нормальном твердении приведена на рис. 11, остальные свойства бетонов – на рис. 12.

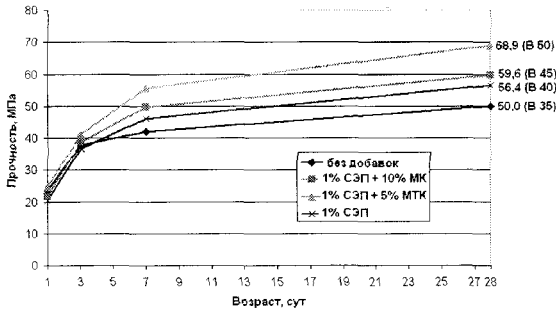


Рис. 11 – Прочность при сжатии бетонов нормального твердения

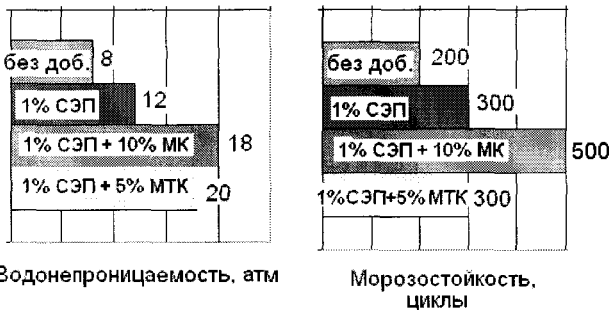


Рис. 12 – Свойства бетонов нормального твердения

Полученные результаты свидетельствуют, что наибольшего прироста прочности (около 40%) по сравнению с бетоном без добавок как в ранние сроки, так и в марочном возрасте позволяет достичь применение комплекса «СЭП + МТК», однако наибольшей морозостойкостью и водонепроницаемостью характеризуется бетон с комплексным модификатором «СЭП + МК».

Свойства бетонов после ТВО представлены на рис. 13. Применение комплексного модификатора «СЭП + шлак» в бетон при условии проведения ТВО позволяет получить значительный эффект увеличения морозостойкости и водонепроницаемости при обеспечении эквивалентной прочности и существенной экономии цемента.

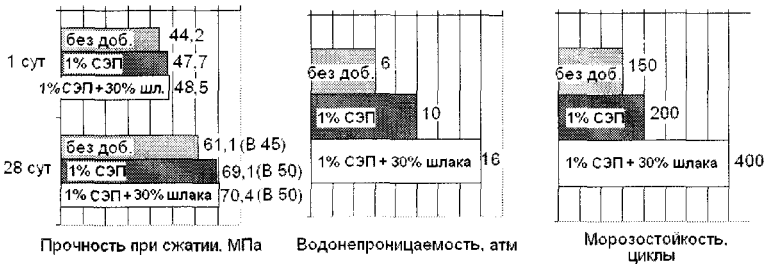


Рис. 13 – Характеристики бетонов после ТВО

Таким образом, применение комплексных модификаторов «СЭП + АМД» позволяет повысить эффективность как бетонных смесей, так и бетонов, способствуя улучшению технологических и эксплуатационных характеристик.

Разработанные комплексы добавок «СЭП + шлак» и «СЭП + МК» прошли успешную апробацию в производственных условиях на ОАО «Челябинский завод ЖБИ-1» и ООО «Симбет» (г. Челябинск) на имеющемся оборудовании. Экономический эффект в зависимости от вида модификатора и требований к получаемому бетону составил от 250 до 900 рублей на 1 м<sup>3</sup> бетонной смеси, общий экономический эффект составил 297100 рублей.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработаны комплексные модификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов и активных минеральных добавок, обеспечивающие повышение прочности, водонепроницаемости, морозостойкости тяжелых конструктивных бетонов за счет снижения водоцементного отношения, формирования стабильных гидратных фаз цементного камня и поддержания повышенного pH среды в условиях циклического замораживания-оттаивания.

2. Показано, что введение суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов в цементные композиции приводит к замедлению гидратационных процессов. Это выражается в снижении степени гидратации алита, сокращении количества портландита и уменьшении удельной поверхности гидратных фаз. На сколах цементного камня отмечено появление метастабильной гелеобразной C-S-H-фазы с отношением CaO/SiO<sub>2</sub>, близким к 3, локально покрывающей зерна цемента и являющейся первичным продуктом гидратации клинкерных минералов.

3. Выявлено, что применение суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов совместно с АМД позволяет повысить водоредуцирующий эффект СЭП и способствует более полному протеканию гидратационных процессов.

4. Установлено, что фазовый состав цементного камня определяется видом применяемой активной минеральной добавки и условиями твердения. Введение комплексного модификатора «СЭП + микрокремнезем» при водном твердении и

«СЭП + шлак» при ТВО способствует преобладанию стабильных низкоосновных гидросиликатов кальция в цементном камне.

5. Показано, что метакаолинит значительно увеличивает водопотребность цементных систем, что не позволяет применять его в больших дозировках. Он обладает высокой пуццолановой активностью, способствуя катализации гидратации цемента и ускорению набора прочности, однако формирующийся при этом камень имеет неоднородную структуру и включает метастабильные алюминатные гидратные фазы: гексагональные гидроалюминаты кальция  $C_4AH_{19}$  и  $C_2AH_8$ , а также гель гидрата глинозема.

6. Выявлено, что повышение морозостойкости цементного камня при введении СЭП обусловлено не только снижением количества воды затворения и увеличением плотности камня, но и замедлением перекристаллизации высокоосновных ГСК в фазы пониженной основности из-за вымывания  $Ca(OH)_2$  из цементного камня. При снижении рН среды из областей метастабильной гелеобразной С-S-H-фазы дополнительно кристаллизуется портландит, что позволяет продлить стабильное существования гидратных фаз.

7. Установлено, что применение комплексного модификатора «СЭП + микрокремнезем» позволяет получить синергетический эффект увеличения морозостойкости. Микрокремнезем приводит к преобладанию в цементном камне гидросиликатов кальция пониженной основности, более стойких к снижению щелочности среды, а введение СЭП позволяет дополнительно повысить морозостойкость за счет компенсации снижения рН жидкой фазы.

8. Выявлено, что при твердении цементных композиций в условиях тепло-влажностной обработки наибольшую морозостойкость имеет цементный камень с комплексным модификатором «СЭП + шлак», при этом основным фактором повышения стойкости камня к морозной агрессии является введение шлака, способствующего формированию плотной структуры из мелкокристаллических ГСК пониженной основности.

9. Установлено, что применение комплексного модификатора «СЭП + метакаолинит» не позволяет значительно повысить морозостойкость как при водном твердении, так и при ТВО вследствие формирования структуры камня из гексагональных гидроалюминатов кальция, склонных к перекристаллизации при термоциклировании в гидрогеленит и кубический  $C_3AH_6$ .

10. Конкретизирована область применения разработанных комплексных модификаторов с учетом технологии и назначения бетонных смесей и бетонов:

- модификатор «1% СЭП + 10% микрокремнезема»: для бетонов нормального твердения с высокими требованиями по водонепроницаемости и морозостойкости, а также для массивных конструкций с пониженной экзотермией;
- модификатор «1% СЭП + 30% шлака»: для сборного железобетона, предназначенного для дорожного строительства и мостостроения;
- модификатор «1% СЭП + 5% метакаолинита»: для бетонов нормального твердения средней морозостойкости с высокими требованиями по ранней прочности.

11. На основании опыта промышленного внедрения установлено, что применение комплексных модификаторов «СЭП + шлак» и «СЭП + микрокремнезем» в производственных условиях является целесообразным с экономической точки зрения за счет снижения расхода цемента и отказа от дорогостоящих альтернативных способов повышения водонепроницаемости бетона.

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

1. Горбунов, С.П. Эффективность пластифицирующих добавок в самоуплотняющихся растворных смесях / С.П. Горбунов, Ю.Б. Федоров, Б.Я. Трофимов, Е.А. Гамалий // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – Вып. 3.– № 13 (53), 2005. – С. 43-49.

2. Гамалий, Е.А. Особенности применения современных пластифицирующих добавок в цементных композициях / Е.А. Гамалий, А.Е. Захезин, Л.Я. Крамар // Сборник докладов II Международной научно-практической конф. «Популярное бетоноведение'08. – Санкт-Петербург, 2008.– С. 28-32.

3. Гамалий, Е.А. Влияние поликарбоксилатного пластификатора на свойства цементных систем / Е.А. Гамалий // «Строительство-2008»: Материалы Международной научно-практ. конф. – Ростов-на-Дону: РГСУ, 2008. – С. 145-147.

4. Гамалий, Е.А. Влияние поликарбоксилатной добавки на технические свойства цемента и фазовый состав цементного камня / Е.А. Гамалий, Б.Я Трофимов // Всероссийская конф. «Актуальные проблемы строительной отрасли»: тезисы докладов. – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2008. – С. 28.

5. Гамалий, Е.А. Особенности высокоэффективных пластифицирующих добавок / Е.А. Гамалий // Наука ЮУрГУ: Мат-лы 60-й юбилейной научной конф. секции технических наук. – Т. 1. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2008. – С. 20-23.

6. Гамалий, Е.А. Изучение влияния добавки «GLENIUM SKY 505» на свойства цементных композиций / Е.А. Гамалий, Б.Я Трофимов, Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных // Строительство и образование: сб. научных трудов. – № 11. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. – С. 77-79.

7. Гамалий, Е.А. Структура и свойства цементного камня с добавками микрокремнезема и поликарбоксилатного пластификатора / Е.А. Гамалий, Б.Я Трофимов, Л.Я. Крамар // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – Вып. 8.– № 16 (149), 2009. – С. 29-35.

8. Гамалий, Е.А. Органо-минеральный комплекс для модифицирования цементных композиций / Е.А. Гамалий, Б.Я Трофимов // «Строительство-2009»: Мат-лы юбилейной Международной научно-практ. конф. – Ростов-на-Дону: РГСУ, 2009. – С. 148-149.

9. Гамалий, Е.А. Органо-минеральные модификаторы для получения цементных композитов с высокими эксплуатационными характеристиками / Е.А. Гамалий // Молодые ученые – промышленности, науке и профессиональному образованию: проблемы и новые решения: Сб. научных докладов VIII Международной научно-практ. конф. – М: МГИУ, 2009. – С. 108-112.