

В печать
8.10.2019

На правах рукописи

Сороканич Станислав Васильевич



**ТЯЖЕЛЫЕ БЕТОНЫ
ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ
С МОДИФИКАТОРОМ НА ОСНОВЕ СТЕКЛЯННОГО ПОРОШКА**

05.23.05 – строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Макеевка – 2019

Работа выполнена на кафедре технологии и организации строительного производства ГОУ ЛНР "Луганский национальный аграрный университет", г. Луганск.

Научный руководитель:

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник,
Назарова Антонина Васильевна,
ГОУ ВПО ЛНР "Луганский национальный
университет имени Владимира Даля",
заведующая кафедрой городского
строительства и хозяйства.

Официальные оппоненты :

Коротких Дмитрий Николаевич,
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
технический университет», профессор
кафедры технологии строительных
материалов, изделий и конструкций,
г. Воронеж;

Николаева Елена Климовна,
кандидат технических наук,
ГОУ ВПО ЛНР «Донбасский государственный
технический университет», доцент кафедры
архитектурного проектирования и инженерной
графики, г. Алчевск.

Ведущая организация:

**ФГАОУ ВО «Крымский федеральный
университет им. В.И. Вернадского»**,
г. Симферополь.

Защита состоится "24" декабря 2019 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 01.006.02 при ГОУ ВПО "Донбасская национальная академия строительства и архитектуры" по адресу: 286123, г. Макеевка, ул. Державина, 2, зал заседаний ученого совета. Тел. факс: +38(062) 343-70-33, e-mail: d01.006.02@donnasa.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО "Донбасская национальная академия строительства и архитектуры" по адресу: 286123, г. Макеевка, ул. Державина, 2 (<http://donnasa.ru>).

Автореферат разослан "___" _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 01.006.02



Радионов Тимур Валерьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Значение коррозионной стойкости цементных бетонов для народного хозяйства Донбасса существенно. Бетонные и железобетонные конструктивные элементы опор мостов, очистных и гидротехнических сооружений, канализационных систем, подземных частей зданий и сооружений подвержены агрессии внешней среды (переменному водонасыщению и замораживанию, воздействию агрессивных агентов из почвы и подземных вод). Один из способов повышения коррозионной стойкости тяжелых бетонов, модификация его состава специальными минеральными добавками, влияя при этом на формирование микроструктуры бетона и его свойства. Требуемые эксплуатационные свойства композиционных материалов на основе портландцемента можно обеспечить применением комплексов модификаторов, включающих, как правило, эффективные разжижители, модификаторы вязкости, активные минеральные добавки, ускорители твердения. При этом, применение таких добавок, как поликарбоксилатные суперпластификаторы, микрокремнезем, метакаолин и др. приводит к значительному повышению стоимости современных модифицированных бетонов в сравнении с обычными. В связи с этим разработка состава органоминерального модификатора (далее по тексту ОММ) на основе твердых бытовых отходов и отходов промышленности – стеклянного порошка (далее по тексту МС), доступного и недорогого суперпластификатора на основе полиметиленнафталинсульфоната (далее по тексту СП-1) и активатора химической реакции в системе "портландцемент – стеклянный порошок (МС)" сульфата натрия (далее по тексту А), обеспечит получение бетонов с повышенными показателями коррозионной стойкости при снижении себестоимости, что позволит экономить природные ресурсы и улучшить экологическую обстановку в регионе.

Степень разработанности темы исследования. Теоретической основой для выполнения исследований в области коррозионной стойкости и модификации бетонов являются работы: Ю.М. Баженова, Ю.Г. Барабанщикова, Л.И. Дворкина, В.И. Калашникова, С.С. Каприелова, Д.Н. Коротких, В.М. Москвина, Г.В. Несветаева, Е.М. Чернышева, А.В. Шейнфельд, Н.Н. Brouwers, M. Collepardi, S. Nanehara, и др. В ранее выполненных исследованиях рассмотрены закономерности формирования структуры и свойств модифицированных бетонов с повышенными эксплуатационными свойствами с добавкой органоминеральных модификаторов на основе отходов промышленности. В исследованиях Б.В. Гусева, А.А. Плутина, А.С. Файвусовича, В.Л. Чернявского и др. рассмотрены закономерности коррозионного разрушения и повышения долговечности цементных бетонов. В то же время требуются дальнейшие исследования по разработке составов органоминеральных модификаторов, исключая такие недостатки, как совместимость добавок с цементами, низкая коррозионная стойкости бетона в агрессивных средах. Одной из важных задач является снижение стоимости модификаторов и бетонов с их применением за счет использования отходов.

Целью исследования является теоретическое и экспериментальное обоснование получения тяжелых бетонов повышенной коррозионной стойкости на основе установления закономерностей влияния состава ОММ (минеральная добавка, суперпластификатор, активатор) на структурообразование и свойства бетонной смеси и бетона.

Задачи исследования:

- выполнить анализ существующих представлений о коррозионных процессах, происходящих в тяжелых бетонах и обосновать состав органоминерального модификатора;
- исследовать влияние ОММ на технологические свойства цементного теста, прочность цементного камня, формирование состава продуктов гидратации;
- выполнить оптимизацию состава тяжелого бетона по критериям подвижности бетонной смеси и прочности бетона при сжатии;
- исследовать влияние ОММ на технологические свойства бетонных смесей, коррозионную стойкость и эксплуатационные свойства бетона;
- осуществить опытно-промышленное внедрение результатов исследования и оценить их экономическую эффективность.

Объект исследования – тяжелые бетоны повышенной коррозионной стойкости с органоминеральным модификатором на основе стеклянного порошка.

Предмет исследования – процессы и явления, определяющие закономерности формирования структуры и свойств тяжелых коррозионно-стойких бетонов, модифицированных органоминеральным модификатором на основе стеклянного порошка, полученного помолом отходов боя стекла.

Методы исследований. Экспериментальные исследования выполнены согласно стандартным и специальным методам с использованием аттестованных средств измерительной техники и испытательного оборудования. Состав продуктов гидратации вяжущего установлен по данным рентгенофазового анализа выполненного на установке "Дрон-4-07". Оптимизация состава бетонов выполнена с помощью математических моделей. Для обработки и анализа результатов экспериментов применены методы математической статистики.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

- впервые осуществлено теоретическое и экспериментальное обоснование получения тяжелых бетонов повышенной коррозионной стойкости при использовании ОММ, состоящего из: стеклянного порошка (МС), полученного помолом отходов стеклобоя, суперпластификатора СП-1 (на основе полиметиленафталинсульфоната) и активатора химической реакции (портландцемент + МС) – сульфата натрия (А);

- установлено, что введение в смеси на основе цемента ОММ (МС+СП-1+А) обеспечивает более высокую степень гидратации цемента, что подтверждается при рентгенофазовом анализе повышением интенсивности дифракционных отражений линий гидросиликатов кальция С–S–Н: $d=0,382; 0,307; 0,247; 0,210; 0,187$ нм;

- зафиксировано влияние активированного МС в составе ОММ на степень связывания оксида кальция СаО в портландит Са(ОН)₂, а также в гидросиликаты

кальция С–S–Н, которые уплотняя микроструктуру цементных композитов, ограничивают доступ воды к кристаллам портландита, тем самым предотвращая их растворение и вымывание, что способствует повышению прочности, плотности и коррозионной стойкости бетона;

- установлено, что ОММ на основе молотого стекла в комплексе с суперпластификатором и активатором в составе тяжелых бетонов на рядовых цементах повышает как раннюю, так и марочную прочность, коррозионную стойкость, плотность, водонепроницаемость и морозостойкость;

- определены области оптимальных составов бетонных смесей по содержанию ОММ и со сниженным расходом цемента на 8,7%, обеспечивающих получение бетона с коэффициентом коррозионной стойкости 0,95 - 1,09 и пределом прочности при сжатии в проектном возрасте не менее 45 МПа.

Практическое значение полученных результатов:

- разработан технологический регламент производства модифицированных цементных бетонных смесей для изготовления изделий и конструкций повышенной коррозионной стойкости и осуществлено внедрение результатов научных исследований строительной компанией ООО "Домостроительный комбинат" при производстве монолитных железобетонных конструкций в объеме 18 м³ при устройстве опор моста через р. Лугань;

- определена технико-экономическая эффективность применения разработанного ОММ в составах тяжелого бетона повышенной коррозионной стойкости;

- результаты исследований внедрены в учебный процесс Луганского национального аграрного университета при подготовке бакалавров, магистров и специалистов по направлению 08.03.01, 08.04.01 и 08.05.01 "Строительство" и "Строительство уникальных зданий и сооружений" в курсах дисциплин: "Строительные материалы"; "Производственная база строительства".

Положения, выносимые на защиту:

- разработанные составы тяжелых бетонов повышенной коррозионной стойкости на рядовых цементах, модифицированных ОММ на основе стеклянного порошка;

- результаты экспериментальных исследований влияния ОММ на свойства бетонных смесей и бетонов;

- экономическая эффективность применения модифицированного бетона;

- опытное внедрение основных результатов научных исследований.

Степень достоверности результатов работы обеспечивается проведением экспериментов на современном исследовательском оборудовании; применением стандартных и специально разработанных методик проведения экспериментальных исследований, обеспечивающих достаточную точность полученных результатов; статистической обработкой полученных данных с заданной вероятностью и необходимым количеством повторных испытаний с сопоставлением результатов с аналогичными результатами, полученными другими авторами; положительными результатами опытного внедрения составов и технологии изготовления тяжелых коррозионно-стойких бетонов.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных данных, внедрении результатов исследований на производстве. Отдельные составляющие теоретических и экспериментальных исследований, а также внедрение результатов диссертационной работы выполнены с соавторами опубликованных работ.

Апробация диссертационной работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на заседаниях кафедры технологии и организации строительного производства Луганского НАУ (2008-2018 гг.) и ежегодных научно-технических конференциях строительного факультета ЛНАУ (2008-2018 гг.). Материалы диссертации докладывались также на: 47-м международном семинаре "Компьютерное материаловедение и прогрессивные технологии" (г. Одесса, ОГАСА, 21-22 апреля 2008 г.); I международном строительном форуме "Строительство и архитектура" в рамках форума XVI Международная конференция "Здания и сооружения с применением новых материалов и технологий" (г. Макеевка, ГОУ ВПО «ДонНАСА», 20-22 апреля 2017 г.); II международной научно-практической конференции "Возрождение, экология, ресурсосбережение и энергоэффективность инженерной инфраструктуры урбанизированных территорий Донбасса: традиции и инновации" (г. Луганск, ГОУ ВПО ЛНУ им. В.И. Даля, 28 сентября 2017 г.); научно-практической конференции с международным участием "Проблемы и перспективы современной науки" (межотраслевой) (г. Луганск, ГОУ ЛНР ЛНАУ, 11-15 декабря 2017 г.); II международном строительном форуме "Строительство и архитектура" в рамках форума XVII Международная конференция "Здания и сооружения с применением новых материалов и технологий" (г. Макеевка, ГОУ ВПО «ДонНАСА», 19-21 апреля 2018 г.); III международной научно-практической конференции "Возрождение, экология, ресурсосбережение и энергоэффективность инженерной инфраструктуры урбанизированных территорий Донбасса: традиции и инновации" (г. Луганск, ГОУ ВПО ЛНУ им. В.И. Даля, 25 октября 2018 г.); IV междисциплинарном научном форуме с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (г. Москва, Российская Академия Наук, 27-30 ноября 2018г.); международной конференции "Научные чтения памяти доцента кафедры технологии строительных конструкций, изделий и материалов Александра Дмитриевича Лазько" (г. Макеевка, ГОУ ВПО «ДонНАСА», 27 декабря 2018 г.); III международном строительном форуме "Строительство и архитектура" в рамках форума XVIII Международная конференция "Здания и сооружения с применением новых материалов и технологий" (г. Макеевка, ГОУ ВПО «ДонНАСА», 18-19 апреля 2019 г.).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы автором самостоятельно и в соавторстве в 16 научных изданиях, в том числе 5 публикаций – в рецензируемых научных изданиях, 5 публикаций – по материалам научных конференций, 6 публикаций – в других изданиях.

Общий объем публикаций – 4,45 п.л., из которых – 2,52 п.л. принадлежат лично автору.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, выводов, списка использованных источников (148 наименований) и приложений. Общий объем работы составляет 160 страниц, в том числе 115 страниц основного текста, 22 полных страниц с рисунками и таблицами, 15 страниц списка использованных источников, 8 страниц приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, приведены научная новизна и практическое значение работы, приведена информация о структуре и объеме диссертации, публикациях и апробации работы.

В первом разделе проанализировано современное состояние вопроса по направлению темы диссертации, изложены теоретические предпосылки исследований, на основе которых сформулирована научная гипотеза диссертационного исследования.

Проблема надежности и долговечности строительных материалов и конструкций широко изучается специалистами, занятыми исследованиями, разработкой, проектированием и возведением объектов. Вопросы стойкости, надежности и долговечности строительных материалов и конструкций постоянно рассматриваются на международных конференциях по технологии бетона и конгрессах по химии цемента, конференциях по применению золы-уноса, шлаков, тонкодисперсного кремнезема в бетоне, по вопросам строительства и долговечности морских сооружений и многих других. Очень важное место среди них занимает проблема коррозии бетона и его защите от нее.

В последние десятилетия широкую известность получили разработки, посвященные решению проблем коррозии бетона, выполненные в таких научных центрах как Лаборатория мостов и дорог во Франции, Американский институт бетона, Японский институт бетона, Немецкий комитет по железобетону. Проблемы коррозии и защиты бетона рассматриваются целым рядом международных организаций: RILEM – Reunion internationale des Laboratoires d'Essai et Recherche sur les Matériaux et les Construction (Международный союз лабораторий по испытанию материалов и конструкций); ISO – International organization for Standardization (Международная организация по стандартизации); CEB – Committee Euro International du Beton (Европейский комитет по бетону); FIP – Federation Internationale de la Précontrainte (Международная организация по предварительно напряженному железобетону); CEN – Committee European de Normalisation (Европейский комитет по стандартизации). Широкую известность получили исследования проведенные: Й. Штарком, Дж. Бенстедом, Х. Тейлером, Р. Оберхольстером, П. Мехтой, Дж. Ван-Аардом, Х. Ючикавой и С. Ючидой.

Определены области применения тяжелых бетонов повышенной коррозионной стойкости и требования, предъявляемые к исходным компонентам

бетонных смесей и исследуемых бетонов в зависимости от следующих классов сред эксплуатации: ХО, XF1, XF2, XF3, XF4, ХА1, ХА2.

Современная технология бетона позволяет всё в большей степени для повышения его коррозионной стойкости использовать комплексные добавки на основе твердо-бытовых и техногенных отходов, что оказывает влияние на формирование себестоимости материала.

Оптимальное сочетание добавок-модификаторов, а при необходимости совмещение с ними других органических и минеральных материалов, позволяет направленно управлять технологическими свойствами бетонных смесей, модифицировать структуру цементного камня на микроуровне так, чтобы придать ей свойства, обеспечивающие высокую эксплуатационную надежность бетонных конструкций и сооружений.

В то же время применение таких минеральных добавок как зола-уноса, микрокремнезем, доменный гранулированный шлак связано со следующими проблемами: увеличением водопотребности бетонной смеси, дополнительными расходами энергетических ресурсов и экономическими затратами при их доведении до требуемого уровня качества. Как вариант решения сформулированной проблемы – применение в цементных композитах в качестве минеральной добавки стеклянного порошка полученного помолом твердо-бытовых и промышленных отходов – стеклобоя.

Модифицирование минеральных добавок позволяет, изменяя природу их поверхности (гидрофильность, электрический заряд, строение двойного электрического слоя, концентрацию поверхностных активных центров), в широких пределах активировать процесс структурообразования цементных дисперсий и формирование микроструктуры камня вяжущего.

Тем не менее, к колебаниям химико-минералогического состава цемента, и особенно содержания щелочей, в меньшей мере реагируют разжижители на основе сульфированных нафталинформальдегидных конденсатов. При этом, существует обратная зависимость между количеством адсорбированного полиметиленнафталинсульфоната и областью значений подвижности цементного теста, которая с повышением адсорбированного суперпластификатора снижается, а потери подвижности повышаются. По данным исследований Н.М. Зайченко, S. Jiang, С. Jolicœur, В. Kim, Т. Nawa и др. добавка сульфата натрия способствует повышению подвижности цементного теста в результате снижения величины адсорбции суперпластификатора. В присутствии щелочного сульфата адсорбция на C_3A и C_4AF ингибируется и увеличивается на C_3S и $\beta-C_2S$, а общее количество адсорбированного пластификатора уменьшается, повышается его концентрация в жидкой фазе бетонной смеси, что вызывает диспергирование частиц и снижение вязкости цементного теста.

Этот факт свидетельствует о том, что при определенных условиях суперпластификаторы на основе полиметиленнафталинсульфонатов могут успешно применяться в составах бетонных смесей и бетонов повышенной щелочности.

Значительный интерес представляет изучение влияния комплексного введения минеральной добавки и суперпластификатора, поскольку при этом может изменяться не только пористость цементного камня, но и соотношение между продуктами гидратации, модуль упругости которых различен. По мнению В.Г. Батракова наиболее перспективным является создание комплексных модификаторов на органоминеральной основе с использованием суперпластификаторов нового поколения, активных и малоактивных минеральных добавок.

Энергосберегающая технология изготовления материалов на основе техногенных отходов - стеклобоя чрезвычайно проста, не требует специального оборудования и позволяет организовать производство на свободных площадях действующих предприятий стройиндустрии без существенных капиталовложений. После сортировки, дробления, помола и рассеивания на фракции стекло можно считать полностью подготовленным для изготовления модифицированных тяжелых бетонных смесей.

В основу данной работы, раскрывающую потенциальные возможности использования стеклобоя, было положено теоретическое предположение о том, что молотое стекло (МС) с активатором Na_2SO_4 (А) и известным суперпластификатором (СП-1) в составе ОММ способно участвовать в создании бетонов с повышенными эксплуатационными свойствами.

Предположительно в щелочной среде стеклобой гидратируется с образованием кремниевых кислот, которые при достижении определенных значений кислотности среды начинают превращаться в гель. А гель, уплотняясь, омоноличивает крупные и мелкие фракции заполнителя. В итоге образуется плотный, прочный и долговечный материал.

На основании вышеизложенного предложена следующая *научная гипотеза* исследования: введение в состав тяжелых бетонов органоминерального модификатора на основе тонкодисперсного стеклянного порошка способствует частичному связыванию гидроксида кальция CaO в гидросиликаты кальция С-S-Н, которые омоноличивают кристаллы портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, снижают капиллярную пористость кольматацией капилляров в затвердевшем бетоне, что обеспечит повышенный уровень его коррозионной стойкости.

Во втором разделе для выполнения поставленных в работе задач разработана структурно-логическая схема теоретических и экспериментальных исследований, которая включает четыре блока: I – теоретические предпосылки получения тяжелых коррозионно-стойких бетонов, научная гипотеза; II – выбор исходных материалов, методов экспериментальных исследований; III – разработка состава ОММ и исследование его влияния на свойства цементного теста, бетонной смеси, бетона, оптимизация состава модифицированного бетона, исследование физико-механических и эксплуатационных свойств; IV – внедрение результатов научных исследований.

При проведении экспериментальных исследований в качестве исходных материалов были использованы следующие материалы:

- портландцемент ПЦ I-500 Н производства "ООО ДОНЦЕМЕНТ" (пгт. Новоамвросиевское, Амвросиевский район), который соответствует марки ЦЕМ I и отвечает требованиям ГОСТ 31108-2016 "Цементы общестроительные. Технические условия" ($S_{уд.}=357 \text{ м}^2/\text{кг}$; $НГ=26,6 \%$, $R_{28}=51,2 \text{ МПа}$);

- заполнители: щебень Торезского карьера Донецкой области, ДНР, смесь фракций 5-20 мм, насыпная плотность $1403 \text{ кг}/\text{м}^3$, содержание зерен игольчатой формы 12,5 % (ГОСТ 8267-93 "Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия"); природный кварцевый песок Кондрашевского песчаного карьера Луганской области с $M_k=1,1$ (ГОСТ 8736-2014 "Песок для строительных работ. Технические условия");

- минеральная добавка – стеклянный порошок (МС), полученный помолом отходов стекла при производстве окон, боя стекла оконного и боя стеклотары. Его химический состав представлен оксидами: $\text{SiO}_2 - 72,5\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,5\%$; $\text{MgO} - 2,5\%$; $\text{CaO} - 7\%$; $\text{Na}_2\text{O} - 15,5\%$.

- химические добавки: добавка к бетону, относящаяся к пластифицирующему-водоредуцирующему виду, суперпластификатор "ПОЛИПЛАСТ СП-1" (ТУ 5870-005-58042865-05 с изм. №1,2), представляющий собой смесь натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот различной молекулярной массы; активатор химической реакции между МС и портландцементом натрия сернокислый технический Na_2SO_4 (ГОСТ 6318-77 "Натрий сернокислый технический").

При выполнении экспериментальных исследований использовались стандартные методы исследований. Структурообразование и состав продуктов гидратации модифицированных портландцементов исследованы с помощью современных физико-химических методов анализа рентгеновской дифрактометрии.

Рентгенофазовые исследования образцов цементного камня выполнены на установке "Дрон-4-07". Условия съемки дифрактограмм (одинаковые для всех образцов): медное излучение с длиной волны $\lambda=0,154178 \text{ нм}$ при ускоряющем напряжении 27 кВ и токе 15 $\mu\text{А}$; щели для съемки $0,5 \times 4 \times 0,25 \text{ мм}$ (0,5 – вертикальная коллимационная щель; 4 – горизонтальная коллимационная щель; 0,25 – щель на детекторе). Съемка дифрактограмм осуществлялась в пошаговом режиме ($2\theta=10-80^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ и временем экспозиции 5 с).

Для оценки эффективности разработанной комплексной добавки выбрали следующие критерии, соответствующие достижению свойств бетона, обусловленных целью работы: подвижность бетонной смеси; сохраняемость подвижности бетонной смеси во времени; прочность бетона; коррозионная стойкость бетона; водонепроницаемость бетона; морозостойкость бетона; усадка бетона.

Оптимизация состава бетона выполнена с помощью программного комплекса PlanExp – Трехфакторный планированный эксперимент "B-D13"v.1.0.

Коррозионная стойкость определялась согласно ГОСТ 27677-88 "Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний". Образцы после изготовления и твердения помещались в неагрессивную и

агрессивную среды параллельно. Образцы помещались таким образом, чтобы был обеспечен равномерный доступ агрессивной среды к образцам со всех сторон.

В качестве агрессивной среды использовали: раствор H_2SO_4 с водородным показателем $pH=3$ (ГОСТ 31383-2008 "Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний"); раствор Na_2SO_4 в пересчете на SO_4^{2-} - 10000 мг/л^{-1} (ГОСТ 27677-88 "Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний"); дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72 "Вода дистиллированная. Технические условия").

Для испытаний изготавливали образцы-кубы с размером ребра $0,10 \text{ м}$ и призмы размером $0,1 \times 0,1 \times 0,4 \text{ м}$. Образцы твердели 3 суток на влажном воздухе и 25 суток в воде при температуре $20 \pm 3^\circ C$.

Таким образом, моделировались кислотная, сульфатная коррозия и коррозия выщелачивания. Неагрессивная среда – питьевая вода (ГОСТ Р 51232-98 "Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества"). Образцы испытывали в сроки 1, 2, 3, 4, 5, 6 месяцев после выдерживания в агрессивной среде. Критерием оценки коррозионной стойкости бетона принято изменение показателей предела прочности при сжатии и растяжении при изгибе.

В третьем разделе приведены результаты исследований влияния ОММ на технологические и физико-механические свойства цементного теста и камня, состав продуктов гидратации цемента.

Технологические свойства модифицированного цементного теста, в частности текучесть и ее потерю во времени определяли по диаметру расплыва теста. Для исследований были приняты два варианта составов цементного теста (без и с активатором) таблица 1. Контрольным составом является состав №1.

Составы и порядок приготовления цементного теста Таблица 1

№	Порядок приготовления цементного теста	В/Т	ПЦ, г	Расход компонентов, % от $m_{ц}$		
				МС	СП-1	Na_2SO_4
1	ПЦ+[В+СП-1]	0,25	400	-	0,6	-
2	[ПЦ+МС]+[В+СП-1]	0,26	400	4	0,6	-
3	[ПЦ+МС+СН]+[В+СП-1]	0,25	400	4	0,6	1
4	[ПЦ+МС]+[В+СП-1]	0,27	400	12	0,6	-
5	[ПЦ+МС+СН]+[В+СП-1]	0,26	400	12	0,6	1
6	[ПЦ+МС]+[В+СП-1]	0,32	400	20	0,6	-
7	[ПЦ+МС+СН]+[В+СП-1]	0,30	400	20	0,6	1

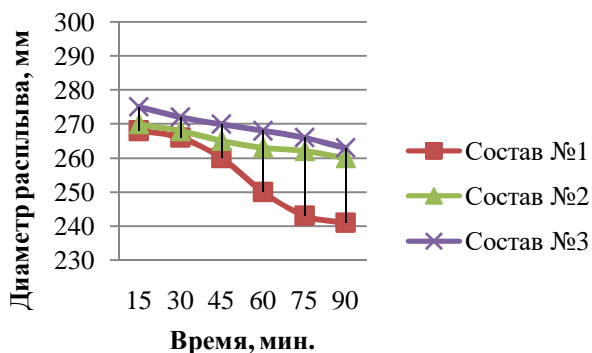


Рис. 1. Изменение подвижности цементного теста во времени составы №1, 2, 3

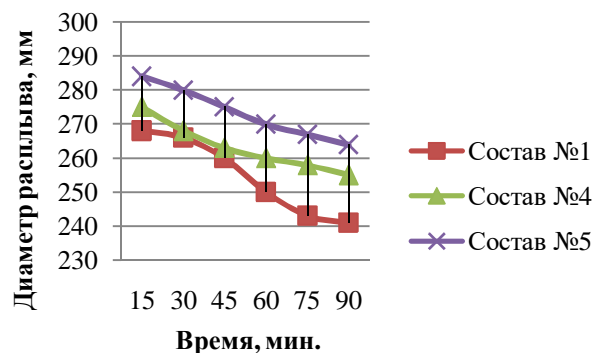


Рис. 2. Изменение подвижности цементного теста во времени составы №1, 4, 5

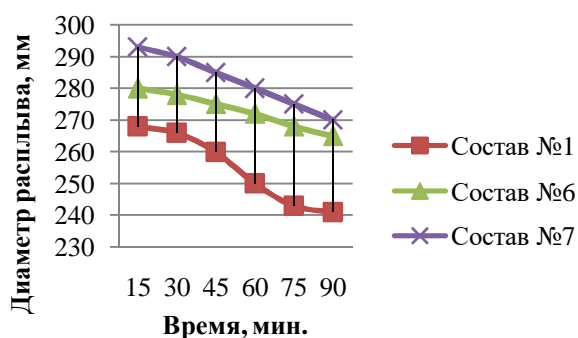


Рис.3. Изменение подвижности цементного теста во времени составы №1, 6, 7

Установлено, что наличие в составе модификатора сульфата натрия обеспечивает меньшее снижение текучести во времени цементного теста, (составы №3,5,7) до 4% в течение 90 минут выдержки, по сравнению с составом без сульфата натрия (состав №2, 4, 6) (рисунок 1, 2, 3). Это связано, как указано выше, с конкуренцией анионов SO_4^{2-} и сульфогрупп полиметиленафталинсульфоната за центры адсорбции поверхности портландцемента и минеральных добавок, в результате чего в жидкой фазе остается большее количество неадсорбированного суперпластификатора. В цементном тесте (состав №1) эффект суперпластификатора на сохраняемость текучести выражен в значительно меньшей мере (рисунок 1, 2, 3).

Так же следует отметить наибольшую начальную и конечную текучесть у состава №7, содержащего в своем составе наибольшее количество молотого стекла. Просматривается тенденция увеличения текучести как начальной, так и конечной с увеличением в цементном тесте концентрации молотого стекла.

Таким образом, применение суперпластификатора на основе полиметиленафталинсульфоната совместно с молотым стеклом и сульфатом натрия может обеспечить необходимые технологические показатели сохраняемости текучести цементного теста.

Для определения влияния ОММ на прочностные характеристики цементного камня экспериментальные исследования выполнены на образцах, составы и прочностные показатели которых приведены в таблице 2.

Таблица 2

Составы и прочностные показатели цементного камня

Состав	Компоненты цементного камня					Прочность при сжатии МПа, сутки			
	ПЦ, гр.	СП-1, %	МС, %	СН, %	В/Т	3	7	14	28
№1	400	0,6	-	-	0,25	40,7	60,0	64,6	65,3
№2	400	0,6	2	-	0,26	48,1	55,5	62,9	73,5
№3	400	0,6	2	1	0,25	51,0	63,4	70,2	74,9
№4	400	0,6	4	-	0,27	53,8	60,0	72,5	76,5
№5	400	0,6	4	1	0,26	54,3	63,4	80,5	83,3
№6	400	0,6	6	-	0,28	45,8	60,7	70,3	72,7
№7	400	0,6	6	1	0,27	51,0	62,8	76,9	79,9
№8	400	0,6	8	1	0,27	50,0	61,2	76,8	77,4
№9	400	0,6	10	1	0,28	48,6	54,4	68,3	76,5
№10	400	0,6	15	1	0,29	47,0	53,3	67,4	73,8
№11	400	0,6	20	-	0,32	38,5	46,5	64,6	67,2
№12	400	0,6	20	1	0,30	46,4	49,9	66,9	68,5
№13	400	0,6	40	-	0,34	18,0	22,7	23,8	37,4
№14	400	0,6	40	1	0,32	26,6	34,0	37,4	51,0

Сравнивая составы без активатора и с активатором сульфатом натрия установлено, что составы с активатором №3, 5, 7, 12, 14 показали большую прочность, чем составы без него. Это связано с тем, что молотое стекло при затворении водой не проявляет вяжущих свойств, и для активации реакции гидратации необходимо вводить в состав активатор в виде соединения щелочного металла.

Исходя из полученных результатов экспериментальных исследований следует, что ОММ, состоящий из молотого тонкодисперсного стекла в комплексе с суперпластификатором и активатором в составе цементного камня повышает как раннюю, так и марочную прочность.

Как следует из данных таблицы 2, прочность цементного камня с добавкой тонкодисперсного стекла, при концентрации его в пределах 2...20% от массы цемента (составы №2...12), выше по сравнению с контрольным (состав №1). Так у составов №2...12 прирост прочности, как в ранние так и поздние сроки, от 3 до 33%.

Результаты исследования кинетики твердения цементного камня составов № 1, 2, 3, 4, 5, 11, 12 в возрасте 3, 7, 14, 28 суток нормального твердения свидетельствуют о положительном влиянии ОММ на показатель предела прочности при сжатии цементного камня как в ранние, так и поздние сроки твердения.

Для цементного камня с добавкой молотого стекла, активизированного сульфатом натрия (составы №3, 5, 12), относительный прирост прочности в сравнении с контрольным составом №1 составляет: 3 сут. – 25,3; 33,4; 14,0%; 7сут. – 5,6; 5,6; 17%; 14 сут. – 8,6; 24,6; 3,5%; 28 сут. – 14,7; 27,5; 4,9%. Более высокие значения прочности цементного камня связаны с активацией химической реакции тонкодисперсного стекла. В тоже время показатели прочности цементного камня образцов составов №13 и №14 (МС = 40%) ниже, чем у контрольного.

Установлено, что использование молотого стекла в интервале 2...20% от массы цемента в составе ОММ положительно влияет на прочность цементного камня. В то же время, стоит отметить, что составы №3, 5, 7, 12 с активатором Na_2SO_4 показали более высокую прочность, чем составы №2, 4, 6, 11 без активатора.

Оптимальная концентрация активатора в составе ОММ определяли по критерию прочности образцов цементного камня, составы которых приведены в таблице 3. Составы были объединены в группы №1, 2 и 3 по содержанию МС в цементном камне 4, 12 и 20% соответственно.

Анализируя результаты исследований влияния количества активатора Na_2SO_4 (0,5...2% от массы цемента) в составе ОММ на прочность образцов цементного камня, можно сделать вывод, что оптимальная концентрация активатора – это 1% от массы цемента, что иллюстрируется наибольшими показателями прочности внутри каждой группы составов цементного камня (таблица 3).

Таблица 3

Состав цементного камня и их прочностные показатели в зависимости от количества активатора

№ группы составов	состав	Компоненты цементного камня					Прочность при сжатии МПа, сутки			
		ПЦ, гр	СП-1, %	МС, %	СН, %	В/Т	3	7	14	28
К	К	400	0,6	-	-	0,25	40,0	55,4	62,4	65,1
1	№1	400	0,6	4	0,5	0,26	55,5	61,6	73,8	78,4
	№2	400	0,6	4	1,0	0,26	56,1	63,5	79,0	82,4
	№3	400	0,6	4	2,0	0,26	54,8	60,5	72,8	77,3
2	№4	400	0,6	12	0,5	0,28	46,1	50,6	63,3	73,2
	№5	400	0,6	12	1,0	0,28	49,4	60,5	66,4	75,5
	№6	400	0,6	12	2,0	0,28	45,1	48,4	63,0	72,1
3	№7	400	0,6	20	0,5	0,30	42,3	46,0	63,1	65,8
	№8	400	0,6	20	1,0	0,30	45,5	48,2	64,5	67,6
	№9	400	0,6	20	2,0	0,30	41,4	45,5	62,4	65,2

Это можно объяснить влиянием активатора на формирование экранирующих пленок зерен вяжущего. При этом сульфат натрия, как и любой другой сильный электролит, не содержащий одноименных с материалом пленки ионов, повышает до известного предела (зависящего от его концентрации) растворимость, а следовательно, проницаемость и долговечность пленки, кроме того сульфат натрия ускоряет твердение полугидрата сульфата кальция. Отклонение от оптимальной концентрации Na_2SO_4 в сторону большей или меньшей снижает экранирующее действие пленок, что подтверждают исследования, результаты которых приведены в таблице 3.

Для исследований процессов гидратации были приняты составы с активатором и массовой концентрацией МС=4, 12, 20% таблица 4.

Таблица 4

Состав цементного камня для рентгенофазового анализа

Наименование компонента	Ед. изм.	Составы			
		К	№1	№2	№3
Портландцемент ПЦ-500	г	400	400	400	400
Стекланный порошок (МС)	%	-	4,0	12,0	20,0
Суперпластификатор	%	0,6	0,6	0,6	0,6
Активатор (Na_2SO_4)	%	-	1,0	1,0	1,0
В/Т	-	0,25	0,26	0,28	0,30

Результаты исследований процессов гидратации представлены в таблице 5 и на рисунке 4.

Интенсивность дифракционных отражений минералов

2q	d, нм	Интенсивность для проб образцов (№ состава – сроки твердения)															
		К-3	К-7	К-14	К-28	1-3	1-7	1-14	1-28	2-3	2-7	2-14	2-28	3-3	3-7	3-14	3-28
Алит – $54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$																	
32,6 6	0,27 7	94,5	45,6	22,5	21,4	74,5	56,9	51,7	12,8	76,3	49,7	48,6	47,8	58,8	28,0	20,6	16,8
38,4 6	0,23 1	31,1	15,7	-	-	13,8	12,4	-	-	23,6	-	-	-	9,0	-	-	-
50,2 6	0,17 7	68,6	33,2	24,0	23,8	41,8	25,8	-	-	45,5	33,5	29,0	-	39,5	23,1	19,2	18,0
54,2 0	0,16 4	11,0	9,8	-	-	9,7	7,7	-	-	7,9	-	-	-	-	-	-	-
56,1 8	0,15 3	32,1	27,9	26,3	25,7	28,8	20,8	-	-	30,5	15,9	15,2	-	28,8	20,2	18,4	-
60,1 8	0,14 9	30,1	13,5	12,8	11,6	14,7	13,4	-	-	18,4	12,7	10,7	10,0	20,5	10,9	-	-
62,1 8	0,14 8	44,3	28,5	23,8	21,4	30,2	26,8	24,1	23,2	29,5	29,0	24,4	24,3	27,9	22,2	-	-
Портландит – $\text{Ca}(\text{OH})_2$																	
17,9	0,49 2	-	-	-	-	-	177, 6	135, 4	-	-	112, 8	92,8	-	-	-	-	-
34,6 0	0,26 2	95,4	41,8	33,9	24,7	62,3	109, 0	125, 5	24,8	62,5	90,7	65,8	46,6	49,5	25,1	21,4	25,0
46,7 0	0,19 3	32,7	51,8	125, 6	126, 7	45,4	74,9	87,1	35,0	52,7	53,1	55,1	56,7	50,4 5	99,2	85,2	81,9
50,3 6	0,17 9	-	-	-	-	-	30,3	40,4	41,2	-	29,0	21,3	32,4	-	19,7	-	-
54,2 2	0,16 3	-	-	-	-	-	-	27,2	30,2	-	-	-	13,7	-	-	30,4	-
58,2 0	0,15 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25,7	-	-	-	-
С – S – Н (Гидросиликат кальция $\text{C}_2\text{SH}(\text{II}) - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Гидросиликат кальция $\text{C}_3\text{SH}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)																	
22,6 5	0,38 2	-	27,9	28,2	34,9	23,2	20,9	-	-	22,4	-	-	23,9	14,6	28,9	29,4	35,0
28,8 3	0,30 7	100	121, 2	135, 9	149, 2	133, 9	81,2	187, 5	195, 2	186, 4	213, 1	225, 7	241, 5	226, 1	237, 3	290, 6	295, 0
35,1 8	0,24 7	-	30,5	47,4	53,7	-	5,5	-	25,3	23,8	-	21,0	17,4	27,9	39,9	41,3	42,7
40,4 2	0,21 9	-	-	-	-	-	-	48,9	33,4	-	45,4	39,5	42,1	-	-	-	-
42,3 6	0,21 0	-	47,8	73,4	75,8	-	25,9	-	37,0	39,8	-	32,0	38,7	46,5	50,9	62,2	67,0
48,3 6	0,18 7	-	31,9	81,6	97,0	16,6	-	-	-	30,4	-	-	-	35,8	57,8	64,5	94,0
56,2 3	0,16 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25,7
64,1 8	0,14 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	43,1
68,7 0	0,13 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	78,1
Гидроалюминаткальция $\text{C}_3\text{AH}_6 - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$																	
31,7 8	0,28 2	104, 7	49,9	40,8	45,5	105, 9	97,4	80,0	47,1	118, 4	75,7	65,4	98,5	71,2	46,6	27,2	27,1
39,0 4	0,22 8	25,9	47,8	89,7	95,2	28,0	16,4	-	-	53,8	-	24,6	47,7	58,7	63,9	83,7	84,7
42,8 9	0,20 3	21,9	-	-	-	22,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Эттрингит – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$																	
12,1 4	0,72 0	-	-	-	41,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23,2 4	0,38 7	-	-	-	-	26,5	-	-	-	15,3	6,6	-	-	17,8	-	-	-
32,7 0	0,26 9	11,1	-	-	-	16,9	-	-	-	-	11,7	-	-	-	-	-	-
34,8 0	0,26 1	-	-	-	-	-	22,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40,4 0	0,22 0	85,5	46,5	28,6	23,4	56,1	41,6	-	-	61,4	-	-	-	55,7	37,2	15,1	13,3
46,3 2	0,19 4	20,7	-	-	-	16,7	-	-	-	18,9	15,7	-	-	13,4	-	-	-
50,2 6	0,17 6	10,2	-	-	-	9,4	-	39,6	19,3	9,8	-	-	-	9,2	-	-	-

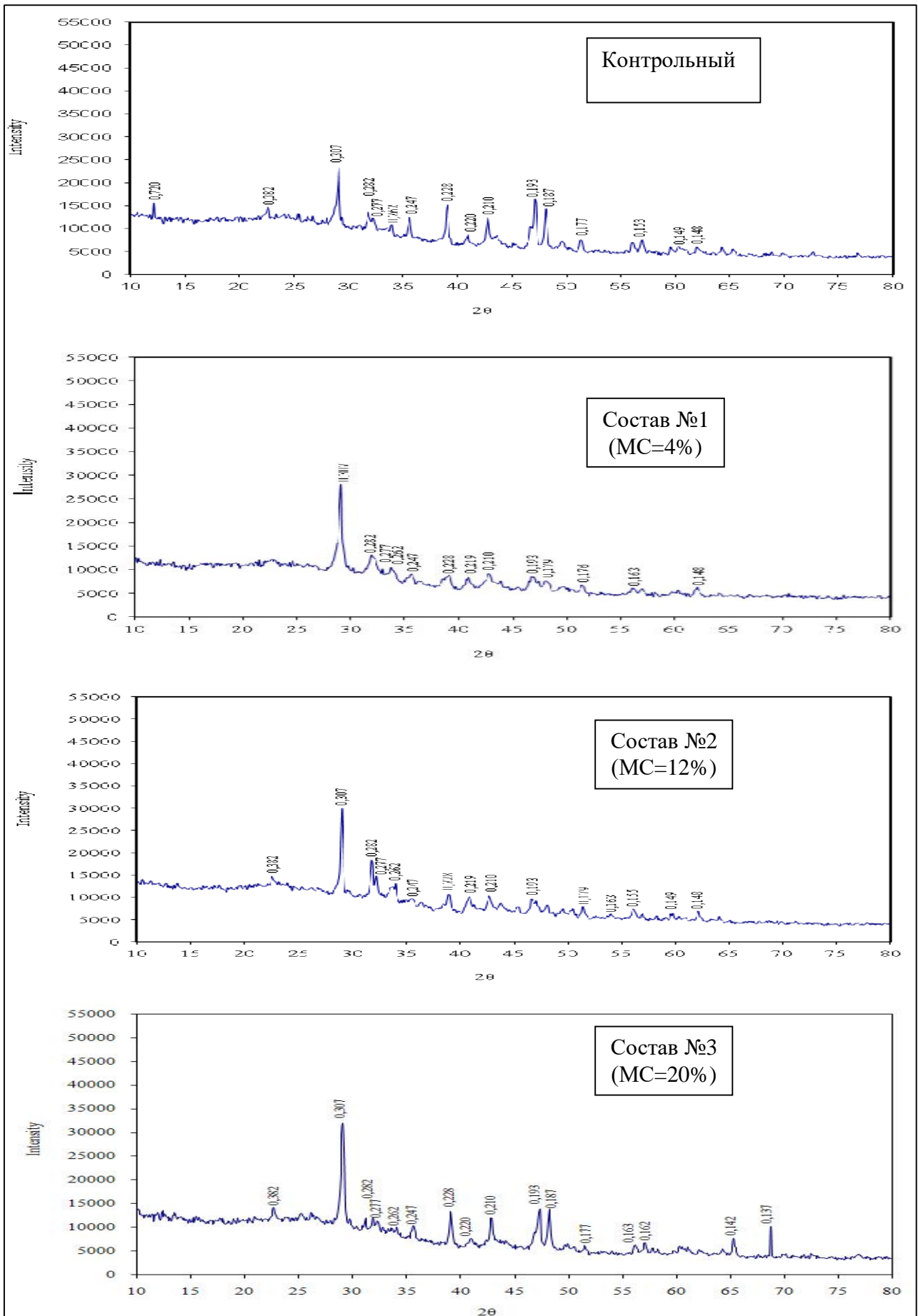


Рис. 4. Рентгенограммы образцов камня вяжущего в возрасте 28 суток твердения

Установлено, что введение в цементное тесто ОММ (МС+СП-1+А) удается повысить прочность цементного камня за счет увеличенной гидратации цемента, что подтверждает повышение интенсивности дифракционных отражений линий гидросиликатов кальция С–S–Н: $d=0,382; 0,307; 0,247; 0,210; 0,187$ нм, которое связано с добавлением в состав № 1, 2, 3 органоминерального модификатора, содержащего молотое стекло, основу которого составляет SiO_2 образующий в процессе гидратации аморфный гидрат силиката кальция, обладающий свойствами твердого геля (рисунок 4).

В четвертом разделе приведены результаты влияния органоминерального модификатора на технологические свойства модифицированных бетонных смесей (подвижность бетонных смесей и ее сохраняемость во времени) и физико-механические свойства бетонов (прочность, плотность, водопоглощение), а также на эксплуатационные свойства, а именно: коррозионную стойкость, водонепроницаемость, морозостойкость и усадку бетона.

Оценка эффективности пластифицирующего действия органоминерального модификатора осуществлялась определением увеличения показателя подвижности бетонной смеси и ее сохраняемости во времени (таблица 6, рис.8).

Таблица 6

Состав модифицированных цементных бетонных смесей

Состав	Содержание компонентов, кг/м ³						ОК, см	ρ_o , кг/м ³	
	ПЦ	Заполнитель		ОММ					В/Ц
		П	Щ	МС	СН	СП-1 в пересчете на сухое вещество			
К	460	634	1108	-	-	2,76	0,40	20	2386
№1	460	604	1108	18,4	4,6	2,76	0,42	22	2388
№2	460	565	1108	55,2	4,6	2,76	0,43	23	2390
№3	460	526	1108	92,0	4,6	2,76	0,44	25	2392

Как видно из данных таблицы 6 в результате ввода в бетонную смесь МС в составе ОММ взамен части песка подвижность смеси составов №1, 2, 3 увеличилась на 10, 15, 25 % соответственно. Просматривается тенденция

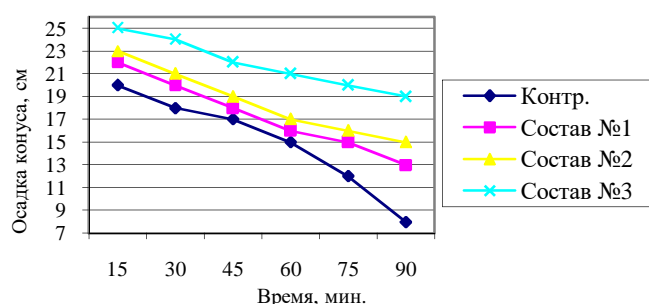


Рис.5. Изменение подвижности во времени модифицированных бетонных смесей при $t=26$ °C

нарастания подвижности и средней плотности при увеличении концентрации МС.

Максимальная подвижность, характеризуемая осадкой конуса, отмечена для бетонной смеси, в которой МС=20% (состав №3). Потери подвижности через 90 минут с момента приготовления для этой смеси составляют 24%.

Для бетонной смеси, с концентрацией МС=4 и 12% (состав №1 и №2), потери подвижности

происходят более быстро и через 90 минут составляют 51 и 35 % от исходной величины (рисунок 5). Наиболее быстрая потеря подвижности характерна для бетонной смеси контрольного состава – 60%.

Повышение и сохраняемость подвижности бетонной смеси связано со снижением адсорбции суперпластификаторов на основе полиметиленафталинсульфонатов в результате совместного применения с добавкой сульфата натрия Na_2SO_4 . В этом случае анионы SO_4^{2-} конкурентно с молекулами суперпластификатора адсорбируются положительно заряженными алюминатными и гидроалюминатными фазами цемента. В результате в жидкой фазе остается большее количество неадсорбированного СП-1 для обеспечения более длительной сохраняемости подвижности бетонной смеси. Также у МС величина адсорбции ниже в сравнении с песком, что вероятно связано с более высоким содержанием в последнем частиц, которые способны адсорбировать некоторое количество жидкой фазы, и этим можно объяснить более высокое водопоглощение зерен песка по сравнению с зернами МС.

Из бетонной смеси контрольного и основных составов изготавливали по девять образцов-кубов каждого состава для испытаний по прочности на сжатие в возрасте 7, 14 и 28 суток, с размером ребра 0,1 м. Образцы контрольного и основных составов до испытаний твердели в нормальных условиях.

Анализируя результаты, представленные в таблице 7, следует вывод, что наблюдается прирост прочности бетонных образцов всех модифицированных составов по сравнению с контрольным составом в возрасте 7 суток на 21, 20, 12%, в 14 и 28 суток на 17, 10, 3% и 16, 5, 2% у составов №1, 2, 3 соответственно.

Таблица 7

Прочностные показатели модифицированных бетонов

Состав	Прочность при сжатии МПа, сутки		
	7	14	28
К	18,2	30,9	45,6
№1	22,1	36,2	52,8
№2	21,9	34,0	47,8
№3	20,5	32,0	46,6

Учитывая полученные результаты (таблица 6 и 7), составы модифицированных бетонов, были оптимизированы по расходу цемента, количеству МС и А, в качестве параметров оптимизации приняты

предел прочности бетона при сжатии в проектном возрасте и подвижность бетонной смеси. Значения факторов варьирования приведены в таблице 8.

Таблица 8

Значение факторов варьирования

Код фактора	Физический смысл фактора	Ед. изм.	Интервал варьирования	Уровни фактора		
				-1	0	+1
X ₁	Содержание цемента ПЦ-500	%	10	80	90	100
X ₂	Содержание молотого стекла - МС	%*	8	4	12	20
X ₃	Количество активатора - А	%*	0,5	0,5	1	1,5

* Примечание: расход компонентов в % от массы цемента.

На основании результатов эксперимента, получены следующие уравнения регрессии: (1) - осадка конуса; (2) - прочность бетона при сжатии.

$$Y(X_1, X_2, X_3)=18,197-0,352X_1-0,802X_1X_2+0,991X_3X_2-0,455X_1X_3 \quad (1)$$

$$Y(X_1, X_2, X_3)=46,445-0,1 X_1-0,02 X_3-1,301 X_1X_2-0,697 X_3X_2-0,245 X_1X_3 \quad (2)$$

Анализ уравнений регрессии (1 и 2) показывает: что на величину осадки конуса бетонной смеси большее влияние оказывает концентрация молотого стекла - МС (X_2) и активатора - А (X_3), увеличение значений этих факторов приводит к росту величины функции отклика; характерно, что с увеличением абсолютного значения факторов X_2 и X_3 наблюдается снижение прочности бетона.

Для дальнейших исследований были приняты оптимизированные составы бетонных смесей, скорректированные по расходу цемента, которые представлены в таблице 9.

Таблица 9

Скорректированные составы модифицированных бетонных смесей

Состав	Содержание компонентов, кг/м ³						В/Ц	ОК, см	ρ_o , кг/м ³
	ПЩ	Заполнитель		ОММ					
		П	Щ	МС	А	СП-1 в пересчете на сухое вещество			
К	460	634	1140	-	-	2,76	0,38	18	2409
№1	420	660	1140	16,8	4,2	2,52	0,40	17	2409
№2	420	620	1140	50,4	4,2	2,52	0,41	18	2407
№3	420	580	1140	84,0	4,2	2,52	0,42	19	2405

Таблица 10

Физико-механические свойства скорректированных составов модифицированных бетонов

Состав	Содержание МС, %	Водопоглощение, %	Прочность при сжатии МПа, сутки		
			7	14	28
			К	-	3,8
№1	4	3,4	33,3	36,1	47,9
№2	12	3,2	32,4	38,1	45,4
№3	20	3,0	30,6	37,6	44,8

Наиболее представительным по прочности (таблица 10) в стандартном возрасте является состав №1 (с концентрацией МС=4%), а составы №2, 3 (с концентрацией МС=12 и 20% соответственно) практически равнозначны с контрольным составом, что объясняется данными рентгенофазового анализа цементного камня, представленными в третьем разделе.

Для оценки коррозионной стойкости изготавливали образцы, составы которых приведены в таблице 9 (по 72 образца каждого состава). В качестве агрессивной среды использовали: раствор H_2SO_4 с водородным показателем $pH=3$, что соответствует концентрации 0,001 моль/л; раствор Na_2SO_4 в пересчете на

SO_4^{2-} - 10000 мгж⁻¹; дистиллированную воду (далее по тексту ДВ), т.е. моделировались кислотная, сульфатная коррозия и коррозия выщелачивания.

Неагрессивная среда – питьевая вода. Образцы испытывали в возрасте 1, 2, 3, 4, 5, 6 месяцев после выдерживания в агрессивной среде.

Количественным показателем коррозионной стойкости бетона является коэффициент стойкости (КС), представляющий собой отношение показателей прочности на растяжение при изгибе и прочности при сжатии образцов бетона, находившихся в агрессивном растворе, к прочности образцов, твердевших тот же срок в нейтральной среде, в возрасте шести месяцев (таблица 11).

Таблица 11

Эксплуатационные свойства модифицированного бетона

Состав	КС на растяжение при изгибе, среда			КС при сжатии, среда			Марка по водонепроницаемости, W	Марка по морозостойкости, F (ускоренный метод)
	ДВ	Na ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	ДВ	Na ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄		
К	0,72	0,76	0,32	0,72	0,75	0,33	W4	200
№1	0,96	1,07	0,43	0,95	1,09	0,40	W6	200
№2	0,92	1,04	0,34	0,93	1,04	0,36	W8	250
№3	0,94	1,04	0,32	0,95	1,06	0,32	W8	300

Анализ полученных результатов показывает, что модифицированные бетоны обладают высокой коррозионной стойкостью к воздействию ряда агрессивных сред. Образцы бетона контрольного состава и составов №1, 2, 3 при выдержке в течение шести месяцев в агрессивной среде – в растворе сульфата натрия и при выщелачивании показали значения близкие к единице. В то же время в растворе серной кислоты коэффициент стойкости КС снизился до величины 0,32...0,43, что является фактором неприемлемости использовать такие бетоны в средах с повышенной кислотностью.

Сравнивая результаты составов №1, 2, 3 с контрольным, в растворе сульфата натрия, следует отметить, что у составов №1, 2, 3 коэффициент стойкости выше, чем у контрольного состава на 43, 38, 39% соответственно.

При выдерживании образцов в ДВ образцы составов №1, 2, 3 показали КС выше, чем у контрольного состава на 33, 28, 31% соответственно.

Более высокие показатели коэффициента КС при коррозии выщелачивания и сульфатной коррозии составов №1, 2, 3 по сравнению с контрольным составом можно объяснить следующими факторами:

- присутствием в составе органоминерального модификатора молотого стекла, основу которого составляет SiO₂ (порядка 73%) и который в процессе гидратации образует гидрат силиката кальция, характеризующегося более устойчивым к вымыванию, чем гидроксид кальция Ca(OH)₂;

- при введении в бетон органоминерального модификатора на основе МС структура бетона является более плотной и менее водопроницаемой по сравнению с контрольным составом (уменьшается количество пор и капилляров).

Низкие показатели КС в растворе серной кислоты связаны с тем, что принцип действия кислоты такой же, как и воды, но более агрессивный и интенсивный. Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ растворяется, а гидриды силикатных и алюминатных фаз разлагаются с выделением Ca^{2+} .

Так же присутствие органоминерального модификатора в составе бетона повышает эксплуатационные характеристики – водонепроницаемость и морозостойкость на 1-2 ступени.

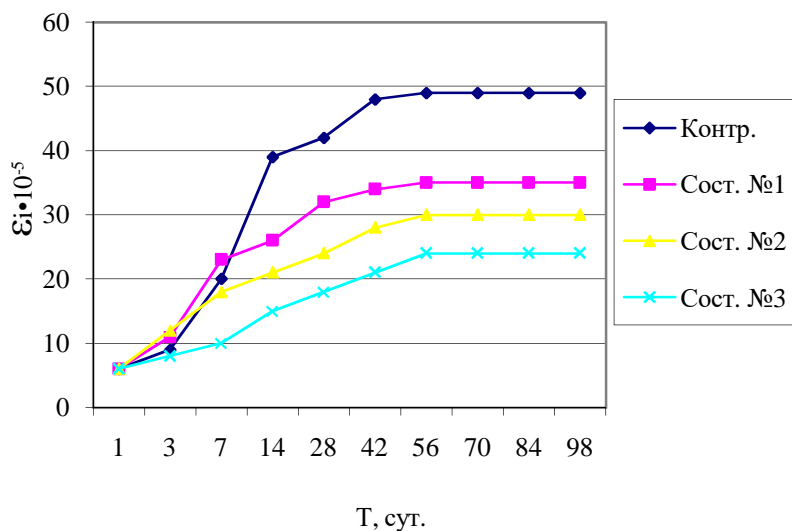


Рис.6. Относительные деформации усадки образцов контрольного состава и модифицированных составов №1, 2, 3

Установлено, что деформации усадки бетона (рисунок 6) в возрасте 98 суток твердения для образцов контрольного состава составили $49 \cdot 10^{-5}$, состава №1 – $35 \cdot 10^{-5}$, состава №2 – $30 \cdot 10^{-5}$, состава №3 – $24 \cdot 10^{-5}$, что на 29, 38, 48% соответственно меньше показателей усадки контрольного состава. При этом стабилизация показателей усадки у всех составов наступила достаточно рано – в пределах 56 суток твердения бетона.

В пятом разделе разработан технологический регламент производства модифицированных цементных бетонных смесей для изготовления изделий и конструкций повышенной коррозионной стойкости.

Выполнен расчет годового экономического эффекта от объема, реализованных в ООО "Домостроительный комбинат" модифицированных бетонных смесей (МБС), для производства бетонных конструкций, в том числе эксплуатирующихся в агрессивных средах.

Установлено что в результате снижения расхода цемента годовой экономический эффект в 2018 году по факту составил – 106,88 тыс. руб., а при выходе работы предприятия на проектную мощность ($60000 \text{ м}^3/\text{год}$) годовой экономический эффект составит – 10752,0 тыс. руб.

ВЫВОДЫ

1. Теоретически и экспериментально обосновано решение важной народнохозяйственной задачи - повышение коррозионной стойкости тяжелых бетонов введением в его состав органоминерального модификатора, влияющего на структуру и свойства бетонной смеси и бетона.

2. Выполнен анализ существующих представлений о коррозионных процессах, происходящих в тяжелых бетонах, способов повышения их коррозионной стойкости и обоснован состав органоминерального модификатора

на основе тонкодисперсного стеклянного порошка, полученного помолом стеклобоя, доступного и недорогого суперпластификатора на основе полиметиленафталинсульфоната и активатора химической реакции в системе "портландцемент – стеклянный порошок" сульфата натрия.

3. Установлено, что органоминеральный модификатор положительно влияет на текучесть цементного теста и ее сохраняемость во времени в течение 90 минут выдержки, повышает прочность цементного камня до 30% в стандартном возрасте в зависимости от концентрации молотого стекла в органоминеральном модификаторе, что подтверждается повышением интенсивности дифракционных отражений линий гидросиликатов кальция C–S–H при рентгенофазовом анализе продуктов гидратации.

4. Определены области оптимальных составов бетонных смесей по содержанию органоминерального модификатора по критериям подвижности бетонной смеси и прочности бетона при сжатии, обеспечивающие получение бетонных смесей марки по подвижности S4 и пределом прочности при сжатии в проектном возрасте не менее 45 МПа, способных работать в агрессивных средах следующих классов по эксплуатации: ХО, XF1, XF2, XF3, XF4, ХА1, ХА2.

5. Наиболее представительным по прочности в стандартном возрасте является состав №1 (с концентрацией МС=4%), который показал увеличение прочности в стандартном возрасте по сравнению с контрольным на 7%, а составы №2 и 3 (с концентрацией МС=12 и 20% соответственно) практически равнозначны с контрольным составом.

6. Установлено, что введение в состав бетонных смесей органоминерального модификатора позволяет получить бетоны, эксплуатирующиеся при сульфатной коррозии и коррозии выщелачивания, с повышенным значением коэффициента коррозионной стойкости 0,95...1,09.

7. Установлено, что деформации усадки бетона в возрасте 98 суток твердения для образцов контрольного состава составили $49 \cdot 10^{-5}$, состава №1 - $35 \cdot 10^{-5}$, состава №2 - $30 \cdot 10^{-5}$, состава №3 - $24 \cdot 10^{-5}$, что на 29, 38, 48% соответственно меньше показателей усадки контрольного состава. При этом стабилизация показателей усадки у всех составов наступила достаточно рано – в пределах 56 суток твердения бетона, что доказывает предположение о протекании щелочной реакции в течении 24...28 часов и дальнейшим отсутствием расширения образцов.

8. Применение органоминерального модификатора при изготовлении тяжелых бетонных смесей позволяет зафиксировать также следующую технико-экономическую эффективность:

- повышение прочности бетона, как в процессе набора, так и в проектном возрасте до 8% в зависимости от концентрации МС в составе органоминерального модификатора;

- повышение марки бетона по водонепроницаемости с W4 до W8 и морозостойкости с F200 до F300;

- снижение расхода цемента без снижения класса бетона по прочности на 40 кг/м^3 (8,7%).

9. Разработан технологический регламент производства модифицированных бетонных смесей для изготовления изделий и конструкций повышенной коррозионной стойкости. Выполнен расчет экономического эффекта от реализованных модифицированных бетонных смесей, в результате которого установлено, что при снижении расхода цемента годовой экономический эффект по фактически выпускаемым объемам бетона и железобетона на предприятии ООО "Домостроительный комбинат" (596 м³) в настоящее время составляет 106,88 тыс. руб., а при выходе работы предприятия на проектную мощность (60000 м³/год) годовой экономический эффект составит – 10752,0 тыс. руб.

10. Использование техногенного сырья (стеклобоя) в производстве модифицированных бетонов повышенной коррозионной стойкости позволит не только улучшить их эксплуатационные свойства, а значит повысить надежность и долговечность конструкций, эксплуатирующихся в агрессивных средах, а так же снизить себестоимость конечной продукции, нагрузку на природные ресурсы и улучшить экологическую обстановку в регионе.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

– публикации в рецензируемых научных изданиях:

1. **Сороканич, С.В.** Особенности процессов коррозии бетона морских сооружений [текст] / С.В. Сороканич // 36. наук. праць. ЛНАУ. Серія «Технічні науки», - №88. - Луганськ: 2008. – С. 89-93 (*Исследованы процессы коррозии бетона при воздействии жидких агрессивных сред*);

2. **Сороканич, С.В.** Коррозия бетона сооружений эксплуатирующихся в морской воде [Текст] / С.В. Сороканич, В.А. Беляева // Науковий вісник ЛНАУ. Серія «Технічні науки», - №3. – Луганськ: 2009. – С. 305-308 (*Установлены экспериментально количественных результатов процессов коррозии в зависимости от скорости фильтрационного переноса*);

3. **Сороканич, С.В.** Коррозия бетона сооружений с учетом фильтрационного влагопереноса [Текст] / С.В. Сороканич // Вестник ДонНАСА. – Макеевка: 2017. – Вып. – 3(125). – С. 32-37;

4. Назарова, А.В. Органоминеральный модификатор цементных композитов на основе стеклянного порошка [текст] / А.В. Назарова, **С.В. Сороканич** // Вестник ДонНАСА. – Макеевка: 2018. – Вып. – 3(131). – С. 5-10 (*Приведены результаты исследований свойств цементных паст и модифицированных бетонов*);

5. Назарова, А.В. Влияние органоминерального модификатора на процессы гидратации цемента и свойства цементных композитов [текст] / А.В. Назарова, **С.В. Сороканич** // Сборник научных трудов.– Луганск: ЛНУ им. В. Даля. - Луганск: 2018. - №3 (24). – С. 98 -107 (*Приведены результаты исследований процессов гидратации модифицированных цементных композитов и их эксплуатационных свойств*).

– публикации по материалам конференций:

6. Рязанова, В.А. Модель процессов коррозии в частично водонасыщенном бетоне с учетом фильтрационного влагопереноса [текст] / В.А. Рязанова, **С.В. Сороканич** // Компьютерное материаловедение и прогрессивные технологии: материалы к 47 Международному семинару по моделированию и оптимизации композитов. – МОК 47: тезисы доклада, ОГАСА. – Одесса: 2008. – С. 50-51 (*Описаны процессы коррозии бетона и математическое формулирование задачи*);

7. Рязанова, В.А. Особенности процессов коррозии бетона причалов в переходной зоне влагопереноса [текст] / В.А. Рязанова, **С.В. Сороканич** // Компьютерное материаловедение и прогрессивные технологии: материалы к 47 Международному семинару по моделированию и оптимизации композитов. – МОК 47: тезисы доклада, ОГАСА. – Одесса: 2008. – С. 52;

8. **Сороканич, С.В.** Двухмерные задачи процессов сульфатной коррозии бетона [текст] / С.В. Сороканич // I Международный строительный форум «Строительство и архитектура» в рамках форума XVI Международная конференция «Здания и сооружения с применением новых материалов и технологий»: тезисы доклада, Макеевка ДонНАСА. – Макеевка: - 2017. – С. 185;

9. **Сороканич, С.В.** Стеклобой в качестве добавки при производстве цементных бетонов [текст] / С.В. Сороканич, Е.А. Данилова // Материалы Научно-практическая конференция с международным участием «Проблемы и перспективы современной науки» (межотраслевая): тезисы доклада, Луганск ЛНАУ. - Луганск: - 2017. – С. 594-597 (*Приведены результаты экспериментальных исследований*);

10. **Сороканич, С.В.** Эффективный способ утилизации стеклянного боя в цементных композитах [текст] / С.В. Сороканич, Е.М. Вишторский // Сборник материалов, том III IV междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии»: тезисы доклада, г. Москва: - 2018. – С. 307-311 (*Обоснованы результаты исследований возможности применения стеклобоя в цементных композитах*).

– публикации в других изданиях:

11. Рязанова, В.А. Коррозия бетона морских сооружений в зоне капиллярного подсоса [Текст] / В.А. Рязанова, **С.В. Сороканич** // Зб. наук. праць. УкрДАЗТ. – Харків: 2008. - Вип.91. - С.197-211 (*Обосновано математическое моделирование процессов коррозии бетона*);

12. Рязанова, В.А. Физико-математическая модель процессов сульфатной коррозии при конвективно-диффузионном влагопереносе [текст] / В.А. Рязанова, **С.В. Сороканич** // Вестник ОГАСА. – Одесса: 2009. - Вып.35. – С. 295-302 (*Представлено математическое моделирование процессов сульфатной коррозии бетона*);

13. Рябичева, Л.А. Аналитическая модель процессов сульфатной коррозии при влагопереносе [текст] / Л.А. Рябичева, **С. В. Сороканич** // Сборник научных трудов. – Луганск: ЛГУ им. В. Даля. – Луганск: 2016. – №1 (16). - С. 140-146;

14. Рябичева, Л.А. Коррозия бетонных сооружений, эксплуатирующихся в агрессивной среде в зоне капиллярного подсоса [текст] / Л.А. Рябичева, С.В. Сороканич, И.К. Максюк // Сборник научных трудов.– Луганск: ЛГУ им. В. Даля. - Луганск: 2016. - №2 (17). – С. 172-185;

15. Сороканич, С.В. Вторичное использование стеклобоя в производстве строительных материалов [текст] / С.В. Сороканич // Вестник ЛНУ им. В. Даля. – Луганск: 2017. - №3(5) часть 2. – С. 186-188 (*Приведены результаты влияния тонкодисперсного стеклобоя на прочность цементного камня*);

16. Сороканич, С.В. Методика прогнозирования долговечности бетона при коррозии выщелачивания [текст] / С.В. Сороканич, А.В. Назарова, Е.А. Гудкова // Международный научно-практический журнал Интеграция наук. – Москва: 2018. - №7(22). – С. 150-156 (*Разработана инженерная методика прогнозирования долговечности бетонов при выщелачивании*).

АННОТАЦИЯ

Сороканич Станислав Васильевич. Тяжелые бетоны повышенной коррозионной стойкости с модификатором на основе стеклянного порошка. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. – ГОУ ВПО "Донбасская национальная академия строительства и архитектуры", г. Макеевка, 2019 г.

В работе выполнено теоретическое и экспериментальное обосновано решение важной народнохозяйственной задачи - повышение коррозионной стойкости тяжелых бетонов, введением в его состав органоминерального модификатора, влияющего на структуру и свойства бетонной смеси и бетона.

Диссертация посвящена решению задачи получения современных модифицированных бетонов с повышенными эксплуатационными свойствами (коррозионная стойкость, водонепроницаемость, морозостойкость, усадка) на рядовых цементах, характеризующихся невысокой себестоимостью, за счет применения в составе бетона органоминерального модификатора, основой которого является твердо-бытовой отход – стеклобой.

Исследованы закономерности влияния молотого стекла и щелочного активатора в составе органоминерального модификатора на процессы формирования продуктов гидратации вяжущего и структурообразования композитов на основе портландцемента, а также на кинетику твердения модифицированных бетонов.

Исходя из полученных результатов экспериментальных исследований, оптимизированы составы модифицированных бетонов по концентрации органоминерального модификатора, обеспечивающего получение бетонных смесей марки по подвижности S4 и пределом прочности при сжатии в проектном возрасте не менее 45 МПа с коэффициентом коррозионной стойкости 0,95...1,09.

Разработан технологический регламент производства модифицированных бетонных смесей для изготовления изделий и конструкций повышенной коррозионной стойкости. Выполнен расчет экономического эффекта от

реализованных модифицированных бетонных смесей, в результате которого установлено, что при снижении расхода цемента годовой экономический эффект по фактически выпускаемым объемам бетона и железобетона на предприятии ООО "Домостроительный комбинат" (596 м³) в настоящее время составляет 106,88 тыс. руб., а при выходе работы предприятия на проектную мощность (60000 м³/год) годовой экономический эффект составит– 10752,0 тыс. руб.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, тяжелый бетон, органоминеральный модификатор, стеклобой, подвижность, прочность.

ABSTRACT

Sorokanich Stanislav Vasilievich. Heavy concrete of increased corrosion resistance with modifier based on glass powder. - Manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 05.23.05 - building materials and products. - SEIHPE "Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture" MES DPR, Makeevka, 2019

The thesis gives theoretically and experimentally grounded solution of an important national economic task — the increase of corrosion resistance of heavyweight concrete introducing an organic-mineral modifier affecting the structure and properties of concrete mix and concrete into its composition.

The study is devoted to solving the problem of obtaining modern modified concrete with increased operation properties (corrosion resistance, water resistance, frost resistance, shrinkage) from ordinary cements, which are characterized by low cost due to the use of organic-mineral modifier based on such solid waste as crushed glass.

The laws of the effect of crushed glass and alkaline activator in the composition of the organic-mineral modifier on the processes of formation of binder hydration products and Portland cement based composites, as well as on the kinetics of modified concrete hardening were studied.

Using the results of experimental studies, the composition of modified concrete was optimized according to the concentration of organic-mineral modifier providing the obtaining of concrete mixes of S4 mobility type and with compressive strength of at least 45 MPa and with corrosion resistance ratio of 0,95 ... 1,09.

The production procedures for making modified concrete mixes for manufacture of increased corrosion resistant products and structures were developed. The economic effect of sold modified concrete mixes was calculated, as a result of which it was established that decreasing cement consumption, the annual economic effect at actually produced amounts of concrete and reinforced concrete at "House-Building Factory" Ltd. (596 м³) amounts 106,88 thousand rubles at present, and when the enterprise reaches its design capacity (60000 м³ / year), the annual economic effect will be – 10752,0 thousand rubles.

Key words: corrosion resistance, heavyweight concrete, organic-mineral modifier, crushed glass, mobility, strength.