

На правах рукописи



Эмралиева Светлана Анатольевна

**УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПУЦЦОЛАНОВЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ
ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск - 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирская государственная автомобильно-дорожная академия (СибАДИ)»

Научный руководитель: кандидат химических наук,
доцент Хомич В.А.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Баталин Б.С.

доктор технических наук,
доцент Крамар Л.Я.

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)», г. Новосибирск

Защита состоится « 23 » декабря 2009 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.298.08 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, главный корпус, ауд. 1013.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

Отзыв на автореферат (2 экземпляра), заверенный печатью учреждения, просим направить по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76, диссертационный совет ДМ 212.298.08, ЮУрГУ.

Автореферат разослан « 19 » ноября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета ДМ 212.298.08,
проф., доктор техн. наук,
советник РААСН



Б.Я.Трофимов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. С развитием инфраструктуры современных городов, широким освоением подземного пространства требуются материалы, обладающие гидроизоляционными свойствами. Гидроизоляционные растворы востребованы при строительстве и при реконструкции подземных зданий и сооружений, таких как торгово–бытовые центры, транспортные объекты (станции и тоннели подземного транспорта, вокзалы, гаражи, стоянки). Разработка строительных растворов с высокими гидроизоляционными свойствами востребована при реконструкции и возведении новых зданий и сооружений. Гидроизоляционные растворы используются для отделки подвалов, гаражей, погребов, а также плавательных бассейнов, душевых, санитарных узлов, ванных комнат, хранилищ воды, насосных станций и шахт, мостов, водостоков, террас.

Известно, что для улучшения эксплуатационных свойств строительных растворов и бетонов на основе портландцемента используются кремнеземистые добавки. Широкое применение нашла ультрадисперсная добавка - микрокремнезем. Введение микрокремнезема в строительные смеси способствует повышению: прочности на сжатие и изгиб, морозостойкости, коррозионной стойкости бетонов и строительных растворов. Все это способствует увеличению долговечности материалов и срока службы зданий и сооружений. Микрокремнезем используется для изготовления гидроизоляционных материалов.

Микрокремнезем является отходом производства. Поэтому изготовление строительных материалов, имеющих в своем составе микрокремнезем, связано с утилизацией техногенного продукта. Изучение физико-химических особенностей различных техногенных продуктов промышленности, их влияния при использовании в качестве добавки на эксплуатационные свойства цементных растворов является актуальной и перспективной задачей. Это обусловлено тем, что при использовании техногенных продуктов одновременно решается вопрос их утилизации. Кроме микрокремнезема, ультрадисперсными кремнеземистыми материалами являются белая сажа и АДК – аморфный диоксид кремния.

АДК получают сжиганием рисовой шелухи. В России, главным образом, в Краснодарском крае, ежегодно образуется до 50 тыс. т рисовой шелухи. Шелуха очень объемная, ее размещение вызывает множество проблем для централизованных фабрик риса. При сжигании шелухи ее масса снижается в 5 раз. Таким образом, использование техногенного продукта АДК для производства строительных материалов позволит решить вопрос утилизации сельскохозяйственного отхода - рисовой шелухи.

Цель диссертационной работы: создание гидроизоляционных растворов на основе портландцемента с улучшенными эксплуатационными свойствами путем введения ультрадисперсных пуццолановых добавок.

Основные задачи работы.

1. Теоретически обосновать применение ультрадисперсных пуццолановых добавок.

2. Изучить морфологические и физико-химические характеристики, пуццолановую активность добавок ультрадисперсного кремнезема: белой сажи БС 120 (БС), аморфного диоксида кремния АДК (АДК) по сравнению с микрокремнеземом МК 85 (МК).

3. Изучить структуру и свойства цементного камня и установить их взаимосвязь с эксплуатационными свойствами строительного раствора.

4. Разработать состав гидроизоляционного раствора на основе портландцемента с использованием ультрадисперсных пуццолановых добавок и изучить его эксплуатационные свойства.

5. Произвести внедрение и определить экономическую эффективность от внедрения разработанной гидроизоляционной смеси.

Научная новизна работы состоит в следующем.

Установлено, что от морфологических особенностей ультрадисперсных добавок (размер и форма первичных частиц и их агрегатов) зависят эксплуатационные характеристики строительных растворов на основе портландцемента. Чешуйчатая форма частиц добавки АДК обуславливает целенаправленное формирование удлиненных структур закристаллизованных ксонотлитоподобных гидросиликатов кальция, которые армируют строительный раствор, что вызывает снижение деформаций усадки при твердении.

Установлено, что введение добавки АДК приводит к снижению среднего радиуса пор раствора до 19,7 нм (средний радиус пор бездобавочного раствора 1458,1 нм, с добавкой МК – 95,7 нм, с добавкой БС – 31,4 нм). За счет снижения размера пор снижается водопоглощение и повышается водонепроницаемость и, следовательно, улучшаются гидроизоляционные свойства раствора.

Установлено, что большая реакционная способность добавок БС и АДК (обусловленная повышенными пуццолановой активностью и поверхностной активностью, степенью аморфизации, гидратированностью поверхности) способствует уменьшению их массового содержания в смеси в 10 раз по сравнению с количеством вводимого МК.

Практическая значимость и реализация работы. Разработан состав строительной смеси для гидроизоляционных растворов на основе портландцемента с применением ультрадисперсной пуццолановой добавки АДК. Применение добавки позволяет повысить водонепроницаемость и адгезионную прочность раствора при его нанесении на бетонную поверхность.

Разработана гидроизоляционная смесь на основе портландцемента ПЦ400-Д20: смесь штукатурная, гидроизоляционная, цементная, М 200, П_к 3, ГОСТ 28013, F250, W16 с адгезионной прочностью 0,8...0,9 МПа. Апробация гидроизоляционной штукатурной смеси и промышленное апробирование проведено строительной организацией ООО «Производственно-строительная фирма «Полет и К», г. Омск.

Автор защищает:

- зависимость эксплуатационных характеристик строительных растворов на основе портландцемента от морфологических особенностей добавок ультрадисперсного кремнезема: размера и формы первичных частиц и их агрегатов, объема пор материала добавки;

- новые данные о составе продуктов твердения строительного раствора с добавкой ультрадисперсного кремнезема АДК.

Достоверность научных выводов и результатов исследований подтверждается согласованностью результатов теоретических положений с данными, полученными автором экспериментальным путем, показателями производственного внедрения, а также проведением экспериментов на современном испытательном оборудовании. Результаты экспериментов получены при испытании необходимого числа образцов в сериях и оценены коэффициентом вариации на основании статистической обработки.

В работе использовался комплексный подход, аналитический, статистический и экспериментальный методы исследований; применялись приборы и оборудование испытательного центра ООО «ОмскстройЦНИЛ», института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), кафедры «Инженерная экология и химия» и кафедры «Строительные материалы и специальные технологии» ГОУ «СибАДИ».

Апробация работы. Основные положения работы изложены: на международной научно-практической конференции Белгородского государственного технического университета им. В.Г.Шухова (г. Белгород, 2005 г.); международной научно-практической конференции Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии (г. Омск, 2005 г.); 63-ей научно-технической конференции Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (СибСТРИН) (г. Новосибирск, 2006 г.); I и III Всероссийских научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии (г. Омск, 2006, 2008 г.г.); 58, 59, 60, 61-ой научных конференциях Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск, 2006, 2007, 2008, 2009 г.г.).

Публикации. Основные положения работы изложены в 10 научных статьях, материалах конференций и тезисах докладов, в том числе в изданиях рекомендованных ВАК РФ.

Новизна технических решений защищена патентом РФ № 2278083.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, основных выводов, приложений на 131 листах, списка используемой литературы из 172 наименований, 52 рисунков, 45 таблиц. Общий объем диссертации 153 страницы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы. Показаны научная новизна и практическая значимость работы. Дана информация по внедрению и апробации результатов исследования.

Первая глава «Состояние вопроса» посвящена литературному обзору состояния проблемы по улучшению эксплуатационных свойств строительных растворов пуццолановыми добавками. Рассмотрены состав и структура портландцементного камня, а также их влияние на эксплуатационные свойства строительных материалов.

Рассмотрено действие кремнеземистых добавок на портландцементное вяжущее, в результате которого улучшаются эксплуатационные характеристики строительных растворов. Добавки проявляют пуццолановую активность, являются носителями суперпластификатора. Пуццолановая активность выражается в способности диоксида кремния вступать во взаимодействие с продуктом гидратации алита – гидроксидом кальция с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция.

Проанализировано влияние пуццолановых добавок на механизм процесса гидратации портландцемента и, следовательно, на состав минералов и структуру цементного камня.

Ультрадисперсной пуццолановой добавкой является микрокремнезем. Он обладает развитой поверхностью и высокой поверхностной энергией. Это обуславливает высокую пуццолановую активность и, как следствие, улучшение эксплуатационных свойств строительных растворов при его применении.

Теоретическое обоснование использования добавок ультрадисперсного кремнезема для гидроизоляционных растворов следует из анализа литературного обзора. Микрокремнезем используется в составах гидроизоляционных смесей. При введении микрокремнезема в портландцементное вяжущее изменяется структура цементного камня, с преобладанием в ней дисперсных слабокристаллизованных низкоосновных гидросиликатов кальция типа C-S-H (I), которые уплотняют структуру и обладают высокой прочностью и стабильностью к разным внешним воздействиям среды. Наименьшей водопроницаемостью из компонентов цементного камня обладает цементный гель. Количество цементного геля увеличивается при введении микрокремнезема, поэтому целесообразно изучение действия кремнеземистых добавок, имеющих большую удельную поверхность по сравнению с микрокремнеземом. Пуццолановая активность этих добавок должна быть выше, чем у микрокремнезема и, следовательно, улучшение эксплуатационных свойств портландцементных композиций может происходить при меньшем их количестве. В качестве таких ультрадисперсных добавок кремнезема могут быть использованы: белая сажа БС 120 и аморфный диоксид кремния АДК. Белая сажа представлена мелкими шарообразными частицами. Аморфный диоксид кремния является продуктом переработки рисовой шелухи. Его частицы имеют форму близкую к пластинчатой и должны быть пористыми. Влияние морфологических характеристик пуццолановых

добавок на эксплуатационные свойства строительных растворов до настоящего времени не исследованы.

В заключении главы определены цель и задачи исследования.

Во второй главе приведены характеристики используемых материалов и описаны методы исследования добавок, эксплуатационных свойств растворной смеси и строительного раствора на основе портландцемента, методики исследования продуктов твердения цементного камня.

На первом этапе диссертационной работы (для исключения влияния добавок, входящих в состав портландцемента, на эксплуатационные характеристики строительных растворов) использовали бездобавочный цемент марки ПЦ500-Д0 Топкинского завода, ГОСТ 10178. Для проведения промышленной апробации гидроизоляционного раствора использовали портландцемент марки ПЦ400-Д20 Топкинского завода, ГОСТ 10178.

Использовали суперпластификатор С-3 (г. Первоуральск, Свердловской обл.), соответствующий требованиям ТУ 5870-002-58042865-03.

В качестве добавок ультрадисперсного кремнезема использовали: микрокремнезем МК 85, ТУ 5743-048-02495332-96 (МК), белая сажа БС 120, ГОСТ 18307 (БС), аморфный диоксид кремния АДК, ТУ 2169-276-00209792-2005 (АДК). Добавки получены разными способами. Микрокремнезем является отходом производства ферросилиция, г. Челябинск. Белая сажа – продукт осаждения диоксида кремния из водного раствора силиката натрия диоксидом углерода, г. Стерлитамак. Аморфный диоксид кремния – продукт сжигания рисовой шелухи при температуре 800 °С, г. Щелково, Московской обл. Физико-химические характеристики добавок представлены в табл. 1.

Таблица 1 - **Физико-химические свойства добавок ультрадисперсного кремнезема**

Добавка	Содержание SiO ₂ , %	Удельная поверхность (БЭТ) S _{уд} , м ² /г	Абсорбция дибутилфталата АДБ, см ³ /100 г
Микрокремнезем	91	28	46
Белая сажа	95	111	209
Аморфный диоксид кремния	96	182	83

Для проведения испытаний использовали кварцевый песок из песчаного карьера п. Николаевка, г. Омска, соответствующий ГОСТ 8736. Для получения стабильных результатов исследований строительных смесей песок фракционировали. Состав фракционированного песка приведен в табл. 2.

Таблица 2 - **Соотношение фракций песка в строительных смесях, %**

Строительный раствор	Фракции песка, мм			
	2,5...1,25	1,25...0,63	0,63...0,315	0,315...0,14
грунтовочный	37	37	16	10
накрывочный	-	37	37	26

Измерение плотности песка проводили по ГОСТ 8735. Истинная плотность песка фракции 2,5...0,14 составила 2,61 г/см³, фракции 1,25...0,14 – 2,58 г/см³. Насыпная плотность песка фракции 2,5...0,14 составила 1575 кг/м³, фракции 1,25...0,14 – 1590 кг/м³. Песок обладает пустотностью 39,8 % и 38,4 % для соответствующих фракций.

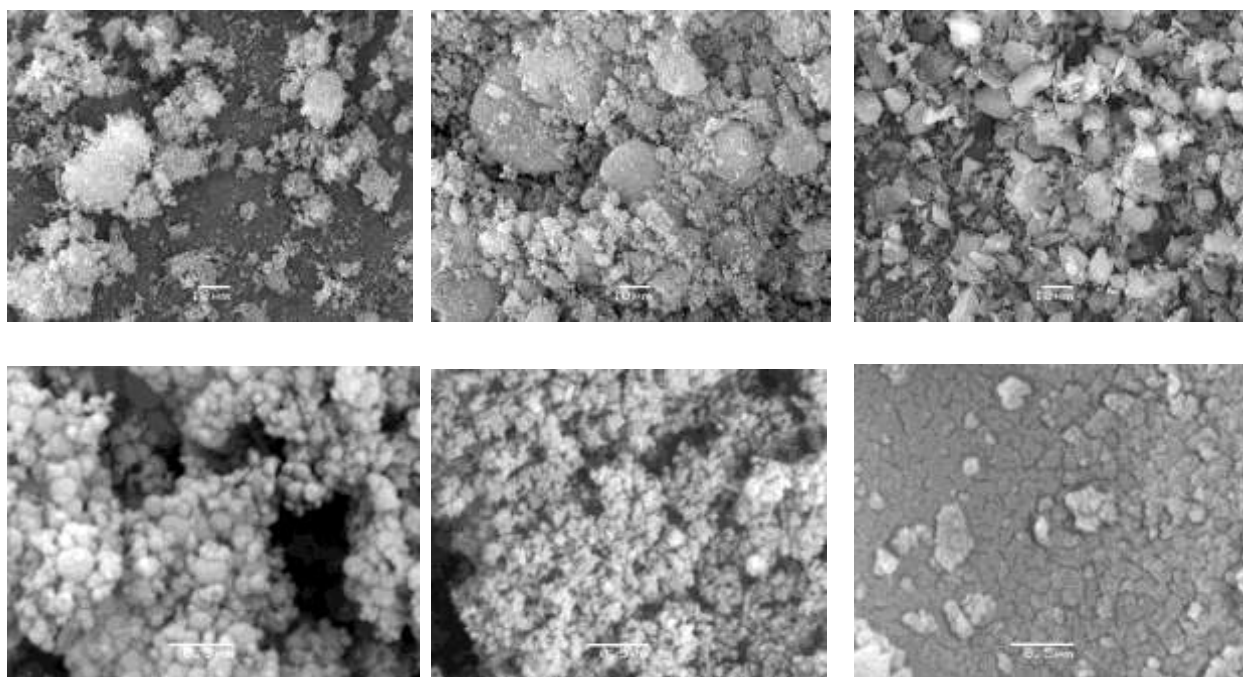
Исследования эксплуатационных характеристик растворяемых смесей и строительных растворов проводили в соответствии с нормативно-технической документацией (ГОСТ 5802, ГОСТ 28013, ГОСТ 12730.5, ГОСТ 28089, ГОСТ 31356-2007, ГОСТ 31357-2007, СП 82-101-98).

Пуццолановую активность кремнеземистых добавок определяли по методике, основанной на их способности поглощать известь из известкового раствора предложенной Ю.М.Буттом и В.В.Тимашевым. Измерение удельной поверхности образцов ($S_{уд}$) по методу БЭТ проводили на приборе SORPTU-1750 фирмы Carlo Erba. Структурированность ультрадисперсных добавок определяли по величине абсорбции дибутилфталата. Определение размеров частиц в водной суспензии проводили на приборе SALD-2101. Полученные данные обрабатывали по программе WING-2, входящей в пакет программного обеспечения к прибору.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на спектрометре ARL OPTIM'X – 035. ИК-спектроскопические исследования - на спектрофотометре ИК-Фурье компании Thermo Electron, семейства Nicolet Nexus™ модели Nexus методом взвесей в бромиде калия (методом прессования таблеток). Порометрию образцов исследовали на ртутном порометре POROSIMETER-2000 (фирма Fisons, Италия). Ход эксперимента контролировали компьютером по программе MILESTONE-100-SOFTWARE фирмы Fisons. Термический анализ проводили на дифференциальном термическом анализаторе DTG-60, фирмы Shimadzu, представляющем сопряженный ДТА-ТГ прибор. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН - 3 методом порошковой дифрактометрии. Морфологические характеристики образцов исследовали с помощью электронного микроскопа BS-350 фирмы Tesla.

Третья глава посвящена исследованию морфологических и физико-химических характеристик, пуццолановой активности добавок ультрадисперсного кремнезема.

Результаты исследований **морфологических характеристик** ультрадисперсных пуццолановых добавок показывают, что частицы и агрегаты частиц МК и БС имеют сферическое строение, а частицы АДК – чешуйчатое (рис. 1). Самой дисперсной является добавка БС. Агрегаты ее частиц имеют самые большие размеры после диспергирования водной суспензии ультразвуком (УЗ). Из этого следует, что связь между отдельными частицами в агрегатах относительно велика. Об этом свидетельствуют данные анализа гистограмм распределения частиц по размерам в водной суспензии (табл. 3), а так же данные микроскопических исследований (рис. 1). Добавка АДК в водной суспензии находится в виде отдельных, практически неагрегированных частиц.



а)

б)

в)

Рис. 1 – Электронно-микроскопические снимки добавок:
а) МК; б) БС; в) АДК

Таблица 3 - Характеристики ультрадисперсных кремнеземистых добавок

Добавка	Размер первичных частиц, мкм	Диаметр агрегатов, мкм		Пористость, порозность		Пущо-лановая активность, %
		в водной суспензии	после диспергирования УЗ	Объем пор, см ³ /г	Диаметр пор, нм	
Микрокремнезем	0,10 (диаметр)	47,036	6,648	0,1235	14,0	71
Белая сажа	0,02 (диаметр)	72,927	16,182	0,3494	10,8	84
Аморфный диоксид кремния	7,00 (длина) 0,10 (толщина)	7,818	6,029	0,3234	5,4	84

Данные ртутной порометрии ультрадисперсных кремнеземистых добавок представлены в табл. 3. Добавка АДК – пористая, она имеет наименьший радиус пор и объем пор, сравнимый с объемом пор БС. Исходя из значений величин удельной поверхности, объема и радиуса пор следует предположить, что наибольшей поверхностной активностью, а, следовательно, наибольшей реакционной способностью будут обладать добавки АДК и БС по сравнению с МК.

Результаты исследования **химического состава добавок** показывают, что все добавки аморфны. Это подтверждено данными рентгенофазового анализа. Все добавки гидрофильны, они содержат воду в виде молекул (адсорбированную) и гидроксогрупп. Самое большое количество воды находится в добавках БС и АДК. Это подтверждено данными ИК-спектроскопического и термического анализов.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 2) ультрадисперсные кремнеземистые добавки БС и АДК отличаются наличием полосы поглощения в области $950\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Это указывает на большое количество гидроксильных групп на поверхности и в объеме добавок. Широкая область поглощения при $1000\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах АДК и БС, по сравнению с узкой полосой поглощения при 1100 см^{-1} в ИК-спектре МК, свидетельствует о более высокой степени их аморфизации. Уменьшение интенсивности полосы поглощения в области $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, отвечающей за валентные колебания групп О-Н, и полосы при 1620 см^{-1} (деформационные колебания Н-О-Н) в ИК-спектрах микрокремнезема по сравнению со спектрами БС и АДК объясняется уменьшением содержания молекулярно связанной воды в добавках. По данным термического анализа химически несвязанная вода из добавки АДК выделяется при более высоких температурах ($150\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$), чем из добавки МК ($40\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$).

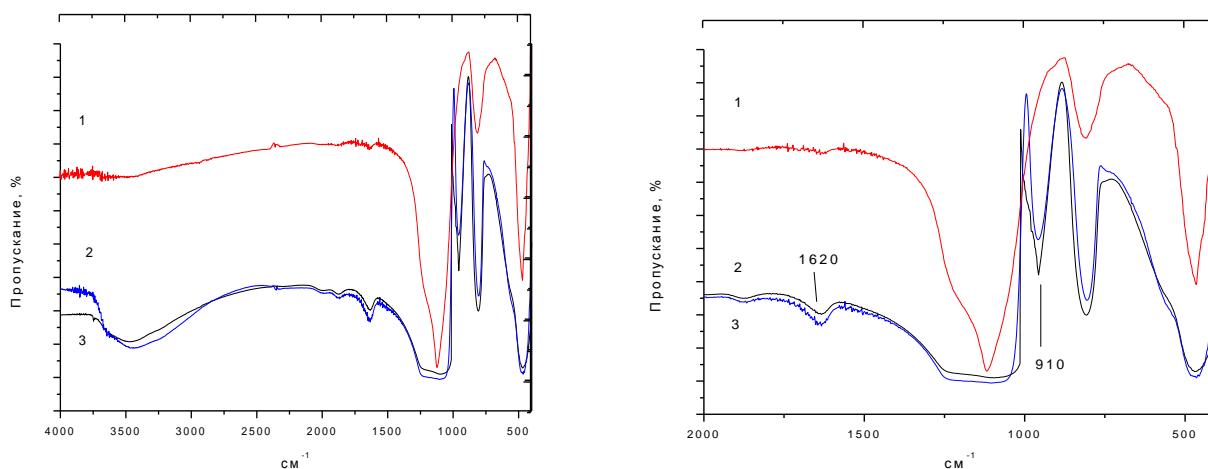


Рис. 2 - ИК-спектры добавок ультрадисперсного кремнезема:
1 – МК; 2 – БС; 3 – АДК

Добавки БС и АДК более гидратированы и имеют более развитую поверхность по сравнению с микрокремнеземом. Следовательно, они должны быть более реакционноспособными и обладать повышенной пуццолановой активностью по сравнению с микрокремнеземом.

Различия в **пуццолановой активности** МК, БС, АДК (табл. 3) обусловлено большей поверхностной активностью АДК и БС (значением удельной поверхности (табл. 1) и объемом пор в добавках), а также степенью гидратированности поверхности. Эти данные подтверждают сделанное ранее

заклучение, что добавки БС и АДК более реакционноспособны по сравнению с микрокремнеземом.

Таким образом, наибольшее значение пуццолановой активности и степени гидратированности имеют добавки БС и АДК. Поэтому, можно предположить, что для улучшения эксплуатационных характеристик содержание добавок АДК и БС в растворяющей смеси должно быть в меньшем количестве, по сравнению с микрокремнеземом.

Четвертая глава посвящена исследованию механизма действия добавок ультрадисперсного кремнезема на процесс образования цементного камня.

Проведены **физико-химические исследования продуктов твердения** цементного камня. Количество добавок суперпластификатора, БС и АДК составляет 1 % от массы портландцемента, микрокремнезема – 10 % от массы портландцемента.

ИК-спектры строительных растворов на основе портландцемента с применением добавок МК, БС, АДК снимали в возрасте 28 суток, рис. 3. Спектры вяжущего и вяжущего с добавкой МК отличаются наличием полосы поглощения 857 см^{-1} , отвечающей за наличие высокоосновных гидросиликатов кальция. Следовательно, в образцах с добавкой БС и АДК отсутствует эта форма высокоосновных гидросиликатов кальция.

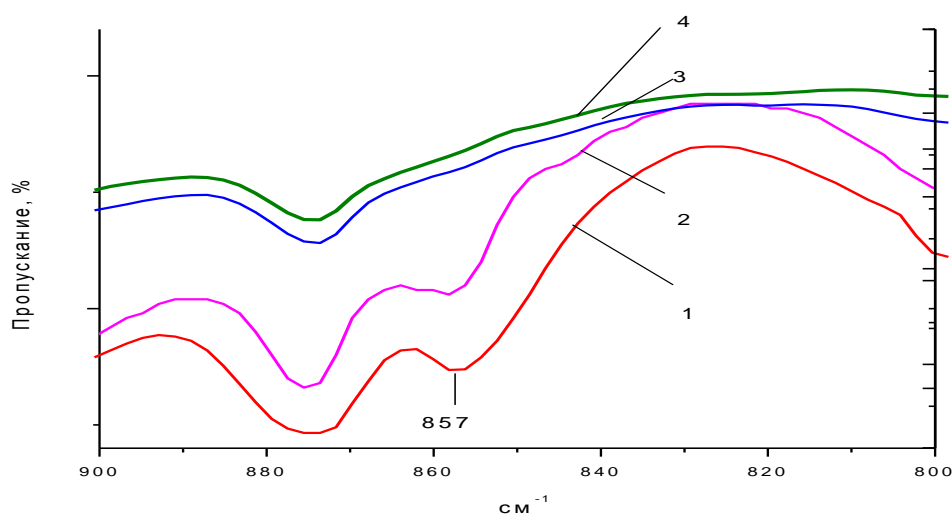


Рис. 3 - ИК-спектры: 1 - цементного камня без добавок;
цементного камня с добавками:
2 – МК 10 %; 3 – АДК 1 %; 4 – БС 1 %

Термический анализ цементного камня (портландцемента ПЦ500-Д0) и цементного камня с добавками суперпластификатора С-3 и АДК проводили в возрасте 7, 28 суток. В исследуемых образцах обнаруживается химически несвязанная вода и портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В интервале температур эндоэффекта портландита ($105 \dots 106\text{ }^\circ\text{C}$ и $454\text{ }^\circ\text{C}$) потеря массы образца с добавкой АДК по сравнению с бездобавочным образцом в возрасте 7 суток снижается в 2 раза, в возрасте 28 суток - на 40 %.

В возрасте 28 суток в интервале температур 600...800 °С в образце с добавкой АДК фиксируется один пик при температуре 712 °С, в бездобавочном образце пик имеет сложную форму с двумя вершинами при 693 и 738 °С. Сложность пика бездобавочного образца указывает на большее число форм высокоосновных гидросиликатов кальция.

Следовательно, при введении в вяжущее АДК наблюдается снижение количества портландита, увеличивается количество гидросиликатов кальция.

На рентгенограммах образца вяжущего (ПЦ500-Д0) и вяжущего с добавлением суперпластификатора и АДК (рис. 4) зафиксированы пики, характерные для портландита, высокоосновных и низкоосновных гидросиликатов кальция.

По данным рентгенофазового анализа в цементном камне с добавкой АДК по сравнению с бездобавочным цементным камнем увеличивается количество низкоосновных гидросиликатов кальция, при этом уменьшается количество высокоосновных гидросиликатов, портландита. На рентгенограммах фиксируются пики тоберморитоподобных гидросиликатов кальция, а также пики, соответствующие ксонотлитоподобным гидросиликатам кальция.

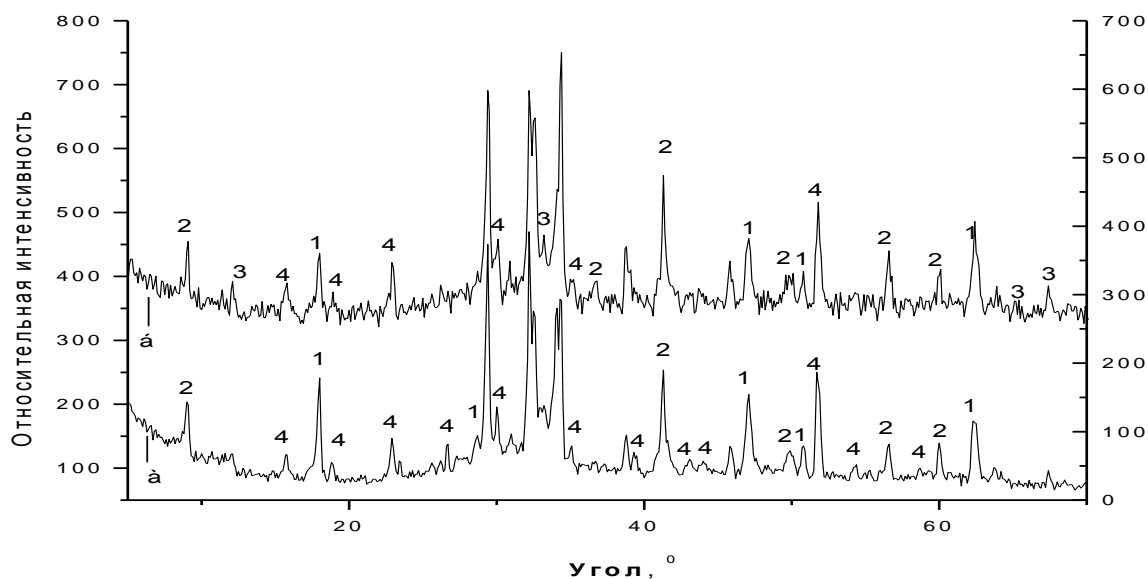
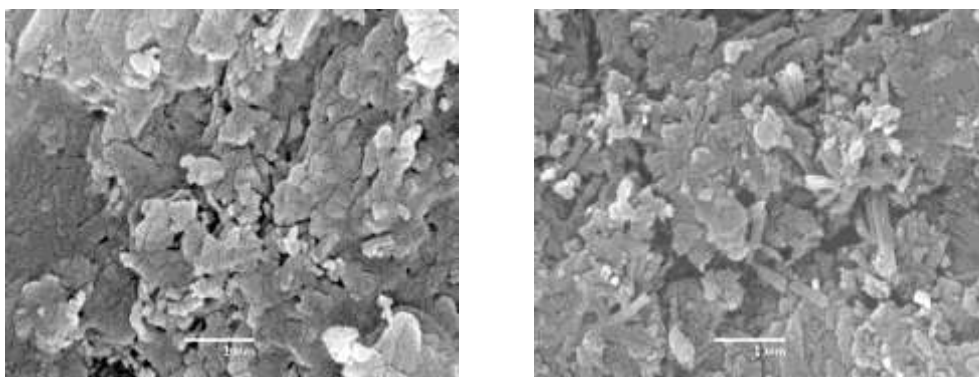


Рис. 4 - Рентгенограммы в возрасте 28 суток: а) цементный камень;
 б) цементный камень с добавкой АДК 1 %. 1 – портландит;
 2 – тоберморитоподобные гидросиликаты кальция C_5S_6H ;
 3 – ксонотлитоподобные гидросиликаты кальция C_6S_6H ;
 4 – высокоосновные гидросиликаты кальция

Таким образом, по данным физико-химических исследований в образце цементного камня с добавкой АДК в отличие от образца цементного камня без добавок, увеличивается количество низкоосновных гидросиликатов кальция. Гель низкоосновных гидросиликатов кальция обладает клеящей способностью, что может способствовать увеличению адгезионной прочности строительного раствора. Наряду с тоберморитоподобными гидросиликатами кальция

(характерными для бездобавочных образцов), фиксируются пики, соответствующие новому продукту - ксонотлитоподобным гидросиликатам кальция. Закристаллизованные удлиненные ксонотлитоподобные формы гидросиликатов кальция могут армировать строительный раствор, что должно привести к уменьшению деформаций усадки при твердении раствора.

Результаты микроскопических и электронно-микроскопических исследований структуры строительных растворов, состоящих из портландцемента ПЦ500-Д0 (цементно-песчаное отношение 1/2) с добавлением суперпластификатора С-3 и добавки АДК (рис. 5 а), показывают, что структура цементного камня более однородная по сравнению со структурой раствора с добавкой МК. Она состоит из пластин, которые плотно прилегают друг к другу. Образованию однородной структуры способствует более равномерное распределение частиц добавки в портландцементе при приготовлении растворной смеси: частицы АДК и портландцемента имеют сравнимые размеры, при этом частицы АДК не агрегируются. По данным ртутной порометрии при введении 1 % добавки АДК в растворе образуются поры, средним радиусом 19,7 нм.



а)

б)

Рис. 5 – Электронно-микроскопические снимки строительных растворов с добавками: а) АДК 1 %; б) МК 10 %

На рис. 5 б представлен снимок строительного раствора с добавкой МК. Видно, что система менее однородна, она имеет образования разной формы, как пластинчатые, так и имеющие игольчатую структуру. По данным ртутной порометрии раствор имеет более крупные поры средним радиусом 95,7 нм.

Таким образом, по данным микроскопических и электронно-микроскопических исследований, при введении добавки АДК в растворную смесь в количестве 1 % от массы цемента, получается строительный раствор с более однородной структурой и малым радиусом пор по сравнению с бездобавочным образцом и образцом, содержащим 10 % МК. Уплотнению структуры и ее однородности способствует образование большего количества дисперсных низкоосновных гидросиликатов кальция. При их образовании снижается размер пор, что должно привести к снижению водопоглощения, а, следовательно, увеличению водонепроницаемости.

В пятой главе приведены результаты исследований по влиянию добавок ультрадисперсного кремнезема на эксплуатационные свойства растворных смесей и строительных растворов.

Составы растворных смесей, при отношении «цемент/песок» (Ц/П) равном: 1/1, 1/2, 1/3, приведены в табл. 4. Количество добавок суперпластификатора и ультрадисперсного кремнезема найдено при помощи трехфакторного планирования эксперимента по показателям прочности на сжатие. В качестве варьируемых факторов использовали: цементно-песчаное отношение, количество суперпластификатора, количество добавки ультрадисперсного кремнезема. Максимальное количество ультрадисперсных пуццолановых добавок принимали с учетом минералогического состава портландцемента.

Растворные смеси исследовали по показателям подвижности, водоудерживающей способности, расслаиваемости. Строительные растворы испытывали по показателям прочности на сжатие, плотности, водопоглощению, водонепроницаемости, адгезионной прочности, морозостойкости.

Таблица 4 - Составы растворных смесей

№ п/п	Цементно-песчаное отношение Ингредиенты	Содержание, % масс.								
		Ц/П = 1/1			Ц/П = 1/2			Ц/П = 1/3		
1	Портландцемент	50	49,5	47,4	33,3	33,1	32,2	25	24,5	24,4
2	Кварцевый песок	50	49,5	47,4	66,7	66,2	64,3	75	75	73
3	Суперпластификатор С-3	-	0,5*	0,5*	-	0,35*	0,3*	-	0,25*	0,2*
4	Добавка ультрадисперсного кремнезема	-	0,5*	4,7**	-	0,35*	3,2**	-	0,25*	2,4**

Примечание:

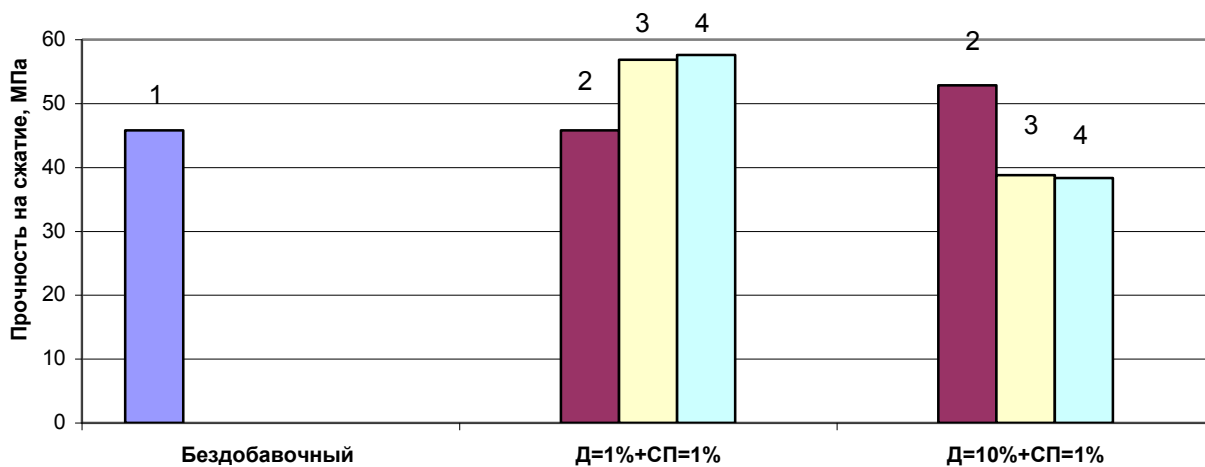
* - содержание соответствует 1 % от массы портландцемента;

** - содержание соответствует 10 % от массы портландцемента.

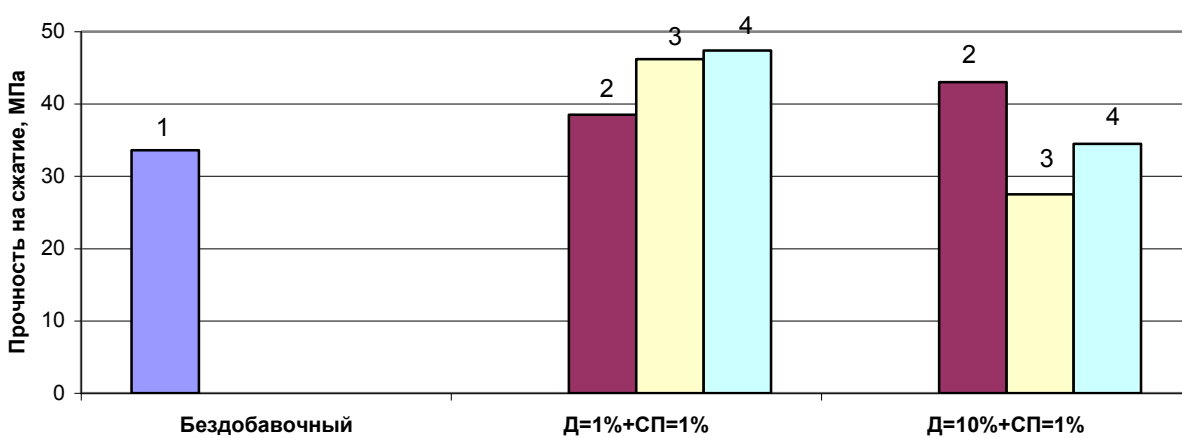
Подвижность растворных смесей при введении 1 % добавки БС снижается на 2 см, при введении 1 % АДК или 10 % МК – на 1 см по сравнению с бездобавочным раствором. Подвижность бездобавочного раствора в зависимости от цементно-песчаного отношения изменяется в пределах 10,0...10,8 см. Растворы соответствуют марке П_{к3} по ГОСТ 28013.

Водоудерживающая способность исследуемых растворных смесей составляет около 99 %, **расслаиваемость** - около 1%. Это постоянство значений объясняется использованием в строительных смесях фракционированного песка. Водоцементные отношения растворных смесей приведены в табл. 5.

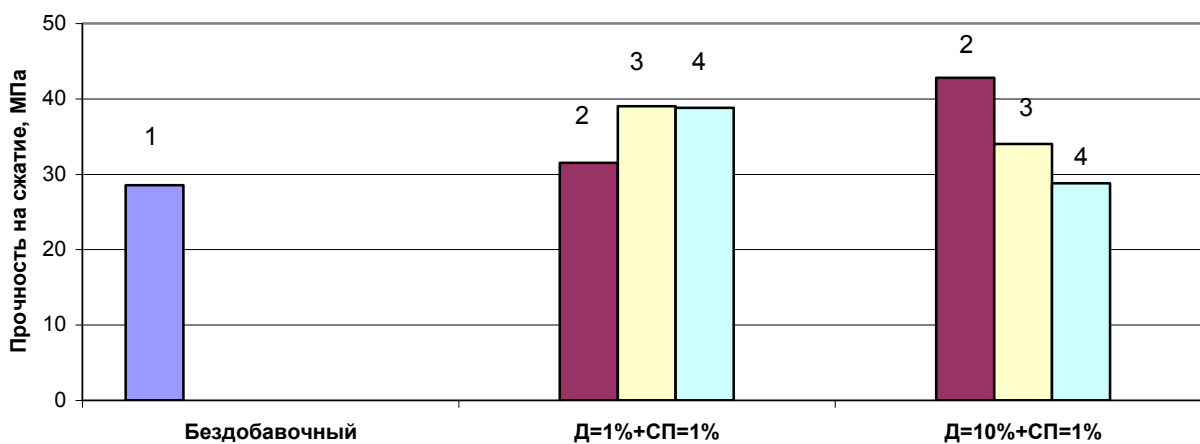
Результаты исследования **прочностных показателей** строительных растворов на основе портландцемента ПЦ500-Д0 с отношением «цемент/песок» (Ц/П) равном: 1/1, 1/2 и 1/3 с добавкой суперпластификатора (СП) и добавок ультрадисперсного кремнезема (Д) показаны на рис. 6.



а)



б)



в)

Рис. 6 - Прочность на сжатие строительных растворов на основе ПЦ500-Д0 при Ц/П, равном: а) 1/1, б) 1/2, в) 1/3 1 – бездобавочный, с добавками: 2 – МК; 3 – БС; 4 – АДК

Таблица 5 – Водоцементные отношения растворяемых смесей

Добавка ультрадисперсного кремнезема	Количество добавки, %*	Водоцементное отношение		
		Ц/П=1/1	Ц/П=1/2	Ц/П=1/3
Микрокремнезем	1	0,23	0,29	0,35
	10	0,26	0,30	0,38
Белая сажа	1	0,25	0,30	0,38
	10	0,53	0,62	0,75
Аморфный диоксид кремния	1	0,24	0,28	0,35
	10	0,38	0,42	0,53
Бездобавочный	-	0,30	0,39	0,47

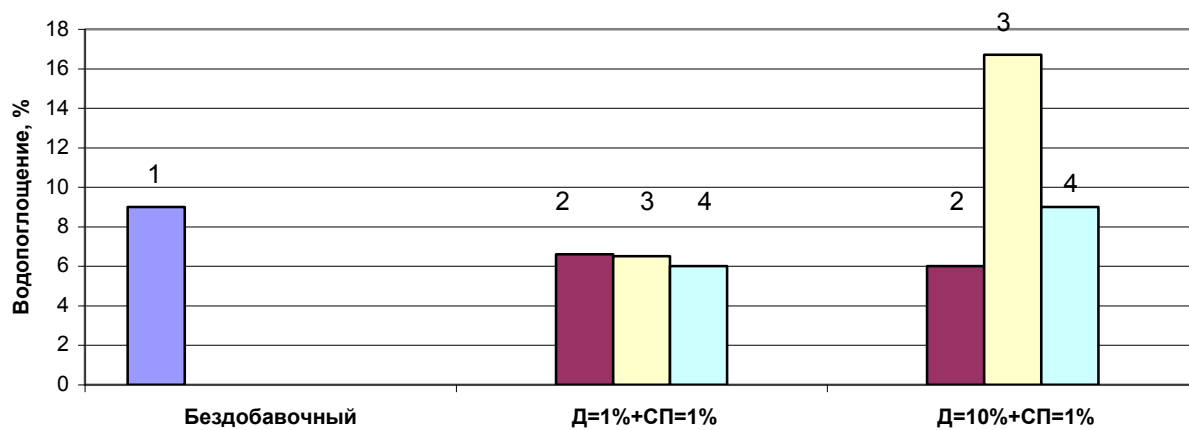
Примечание: * - в процентах от массы цемента

Из рис. 6 видно, что при введении 1 % добавки БС и АДК в строительную смесь увеличивается прочность на сжатие, а при введении 10 % этих добавок – снижается прочность. Например, для строительных растворов с Ц/П равным 1/2 введение 1 % добавки БС и АДК способствуют увеличению прочности на сжатие на 37...41 %, введение 10 % этих добавок - снижению прочности на 18 %. Введение 10 % МК приводит к повышению прочности на сжатие на 28...30 %. Добавки БС и АДК имеют сравнимые поверхностную и пуццолановую активности, превышающие показатели добавки МК. Этим объясняется увеличение прочности при меньшем количестве добавок БС и АДК в вяжущем. К увеличению прочности приводит увеличение количества низкоосновных гидросиликатов кальция, обладающих повышенными прочностными характеристиками. Увеличение прочности объясняется также получением более однородной структуры раствора при введении добавки АДК.

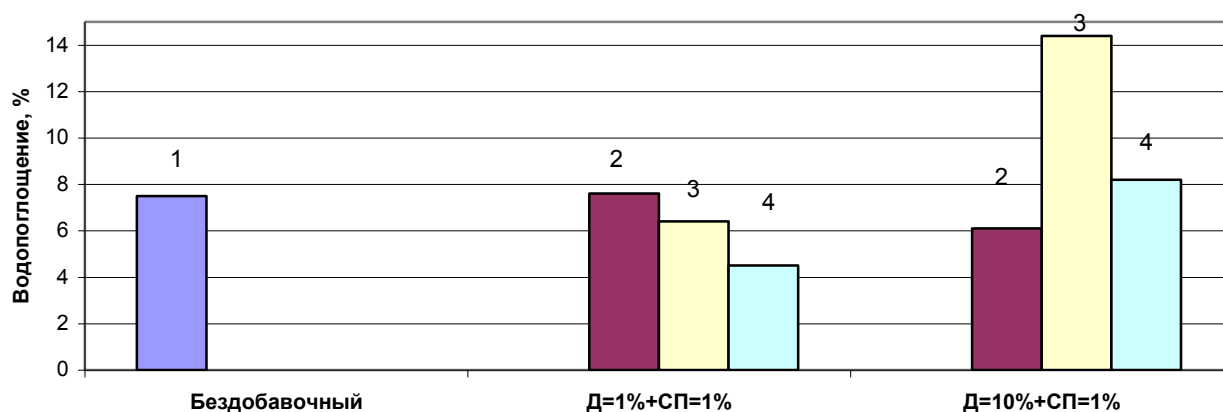
На рис. 7 приведены значения величин **водопоглощения** строительных растворов на основе портландцемента ПЦ500-Д0 при цементно-песчаном отношении (Ц/П) равном 1/1, 1/2 и 1/3.

Из рис. 7 видно, что при введении добавок БС, АДК в цементные композиции в количестве 1 % и МК в количестве 10 % снижается водопоглощение. Напротив, при содержании в растворах БС в количестве 10 % водопоглощение увеличивается на 85 % при отношении Ц/П равном 1/1 и на 56,7 % при отношении Ц/П равном 1/3. Это можно объяснить захватом и удержанием воды в объеме БС, что подтверждается результатами абсорбции дибутилфталата, ртутной порометрии, ИК-спектроскопических и термических исследований. Для составов с цементно-песчаным отношением равным 1/2 наименьшее водопоглощение, равное 4,2 %, имеют строительные растворы с добавкой 1 % АДК.

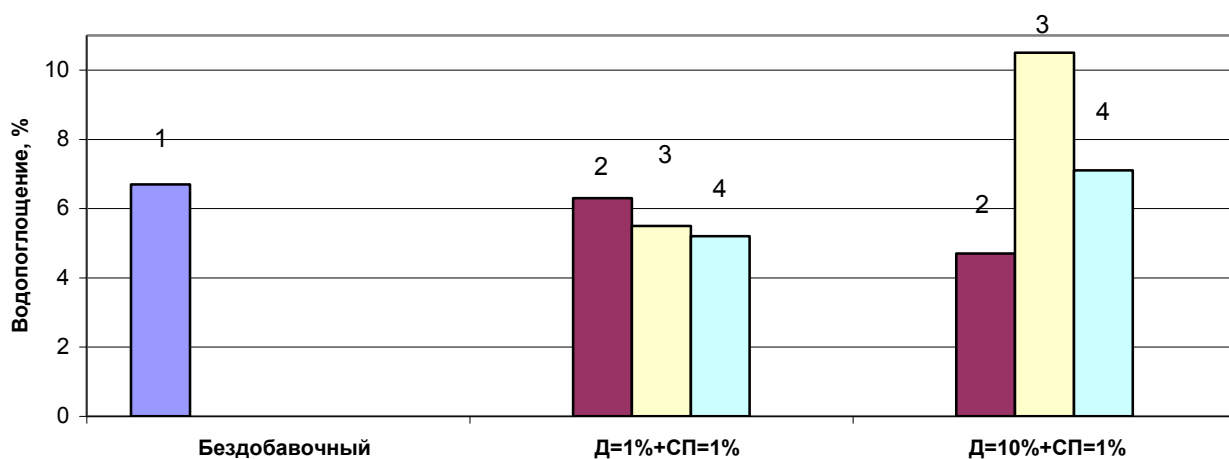
На основании результатов проведенных испытаний следует сделать заключение, что строительный раствор на основе портландцементного вяжущего с добавкой 1 % АДК обладает наилучшими эксплуатационными характеристиками, наименьшим водопоглощением при отношении Ц/П равном 1/2, характерном для гидроизоляционных составов. Поэтому дальнейшие испытания по водонепроницаемости проводились только с этой добавкой.



а)



б)



в)

Рис. 7 - Водопоглощение строительных растворов на основе портландцемента ПЦ500-Д0 при Ц/П, равном: а) 1/1, б) 1/2, в) 1/3 1 – бездобавочный, с добавками: 2 – МК; 3 – БС; 4 – АДК

Марка по **водонепроницаемости** строительных растворов, состоящих из портландцемента ПЦ500-Д0 и песка с цементно-песчаным отношением, равным 1/2, соответствует W2, у строительных растворов с добавкой суперпластификатора - W4...W6, а с добавками АДК и суперпластификатора – W16. Эти результаты согласуются с результатами исследования водопоглощения растворов.

Исследованы **адгезионная прочность** строительных растворов (Ц/П = 1/2) с добавками суперпластификатора в количестве 1 % и ультрадисперсного кремнезема в виде МК, БС, АДК в количествах 1 и 10 % (от массы цемента). Результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6 - Адгезионная прочность строительного раствора, МПа

№ п/п	Раствор с добавками	Содержание добавки, % (от массы цемента)		
		0	1	10
1	МК	-	0,2	0,7
2	БС	-	0,5	0,3
3	АДК	-	0,9	0,5
4	без добавки	0,2	-	-

Из данных табл. 6 следует, что наиболее эффективной является добавка АДК в количестве 1 %. Она увеличивает адгезионную прочность строительного раствора к бетонной поверхности в 4,5 раза по сравнению с бездобавочным раствором. Это можно объяснить большим количеством образующегося геля низкоосновного гидросиликата кальция, который обладает клеящей способностью и, следовательно, увеличение его содержания в растворяющей смеси вызывает повышение адгезионной прочности строительного раствора.

Строительные растворы (составы см. табл. 4) испытаны на **морозостойкость**. Образцы с добавкой АДК выдерживают морозостойкость, равную 250 циклам, и соответствуют марке F250. Данные по морозостойкости коррелируют с данными по водопоглощению, а также с результатами измерения размера пор (ртутная порометрия). Морозостойкость определяется факторами пористости и прочностно-деформативными характеристиками кристаллического сростка, в состав которого входят низкоосновные гидросиликаты кальция.

При введении добавки АДК в строительный раствор деформации усадки при твердении составляли 0,45 мм/м. Известно, что образование большого количества геля низкоосновных гидросиликатов кальция в растворах вызывает деформации усадки. Деформации усадки при твердении могут снижать кристаллические образования, армирующие цементный камень. Такими армирующими кристаллическими образованиями при введении добавки АДК являются удлиненные формы ксонотлитоподобных гидросиликатов кальция.

Таким образом, при введении ультрадисперсных кремнеземистых добавок БС и АДК, в количестве 1 % от массы цемента и МК в количестве 10 % происходит увеличение прочности на сжатие и снижение водопоглощения.

Добавка АДК увеличивает показатели водонепроницаемости и адгезионной прочности по сравнению с показателями строительных растворов с добавками МК и БС.

В шестой главе рассмотрены вопросы практического применения результатов диссертационной работы.

Для практического применения разработан состав строительного раствора для гидроизоляционных работ на основе портландцемента ПЦ400-Д20. Использован нефракционированный песок по ГОСТ 8736, цементно-песчаное (Ц/П) отношение составило 1/2, количество вводимого суперпластификатора - 1 %, количество добавок АДК составило: 0,5; 1; 1,5; 2,0; 3,0 % от массы цемента. Эксплуатационные характеристики растворов представлены в табл. 7.

Таблица 7 - Эксплуатационные характеристики растворов

Показатель	Содержание АДК, % от массы цемента				
	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
Прочность на сжатие, МПа	38,0	39,0	38,5	37,0	35,0
Водопоглощение, %	5,2	4,4	4,6	5,1	5,5
Адгезионная прочность, МПа	0,70	0,85	0,70	0,50	0,47
Морозостойкость, марка	F200	F250	F250	F200	F150
Водонепроницаемость, марка	W10...12	W16	W14	W10...12	W10

Таким образом, при использовании портландцемента ПЦ400-Д20 действие добавки АДК сохраняется, то есть повышается водонепроницаемость и адгезионная прочность строительного раствора по сравнению с бездобавочным раствором.

На основании данных табл. 7 выбрали количество вводимой добавки АДК, которое составляет 1 % от массы цемента. Таким образом, строительная смесь для гидроизоляционных работ имеет состав:

портландцемент ПЦ400-Д20 - 33,11 %;
 песок - 66,23 %;
 суперпластификатор С-3 - 0,33 % (1 % от массы цемента);
 добавка аморфного диоксида кремния АДК - 0,33 % (1 % от массы цемента).

Разработанный состав строительной смеси для гидроизоляционных работ на основе портландцемента ПЦ400-Д20: смесь штукатурная, цементная, М 200, П_к 3, ГОСТ 28013, F250, W16 с адгезионной прочностью 0,8...0,9 МПа, опробован на ООО «ПСФ «Полет и К». Представлена технология изготовления растворной смеси на основе портландцемента ПЦ400-Д20 с 1 % ультрадисперсной кремнеземистой добавкой АДК. Показатели свойств растворной смеси и гидроизоляционного раствора представлены в табл. 8.

В этой части диссертационной работы приведены нормы расхода сырьевых материалов, которые соответствуют требованиям СП 82-101-98, разработанным в развитие ГОСТ 28013; указаны параметры контроля поступающих материалов и готовой продукции.

Таблица 8 - Свойства растворной смеси и гидроизоляционного раствора

Показатели свойств	Значения фактические	Значения нормативные
Растворная смесь		
Подвижность, марка	П _{к3}	П _{к2} - П _{к4}
Расслаиваемость, %	1	не более 10
Водоудерживающая способность, %	99	не менее 90
Строительный раствор		
Прочность на сжатие, марка (МПа)	M200 (37...40)	M4-M200
Средняя плотность, кг/м ³	2150	Более 1500
Морозостойкость, марка	F250	F4-F200
Адгезионная прочность, МПа	0,8...0,9	не менее 0,4
Водонепроницаемость, марка	W16	-

По результатам производственных испытаний сделан вывод о соответствии свойств строительного раствора на основе портландцемента с ультрадисперсной пуццолановой добавкой АДК, нормативным требованиям, предъявляемым к эксплуатационным свойствам строительных растворов. Раствор предназначен для гидроизоляционных работ, обладает повышенными адгезионными свойствами.

Экономическое обоснование применения разработанной строительной смеси выполнено на основании сравнения с гидроизоляционной смесью, имеющей в своем составе микрокремнезем. Годовой экономический эффект от применения составляет 2749,824 тыс. руб., цена реализации снижается на 933,24 руб./т.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Теоретически обосновано и экспериментально установлено, что ультрадисперсные добавки кремнезема: АДК, БС, МК улучшают гидроизоляционные свойства строительных растворов на основе портландцемента.

Добавки МК в количестве 10 %, а БС и АДК в количестве 1 % в строительной смеси на основе портландцемента ПЦ500-Д0, фракционированного песка, суперпластификатора С-3 снижают водопоглощение раствора на 19...44 %, повышают марку по водонепроницаемости с W2 до W16, повышают прочность на сжатие на 24...45 % по сравнению с бездобавочным раствором.

Снижение водопоглощения и увеличение водонепроницаемости обусловлено образованием в результате пуццолановой реакции дисперсных низкоосновных гидросиликатов кальция, за счет чего происходит уменьшение среднего размера пор строительного раствора (1458,1 нм – средний радиус пор бездобавочного раствора, 95,7 нм – раствора с добавкой МК, 31,4 нм – средний радиус пор раствора с добавкой БС, 19,7 нм - с добавкой АДК).

2. По данным электронно-микроскопических исследований и результатам лазерного анализа установлено, что первичные частицы и агрегаты частиц МК и БС имеют шарообразную форму. Средние диаметры первичных частиц микрокремнезема МК 85 и белой сажи БС 120 составляют соответственно 0,10 и 0,02 мкм; средние диаметры агрегатов частиц в водной суспензии – 47,0 и 72,9 нм соответственно.

Частицы АДК не агрегируются, они пористые и имеют чешуйчатую форму. Средние размеры частиц АДК: длина – 7,0 мкм, толщина – 0,1 мкм.

3. Количество используемых добавок БС и АДК в 10 раз ниже по сравнению с добавкой МК. Это обусловлено более высокой пуццолановой активностью и отличающимися физико-химическими свойствами добавок АДК и БС по сравнению с МК.

Пуццолановая активность добавок БС и АДК составляет 84 %, МК - 71 %; величина удельной поверхности добавок соответственно равна: 182, 111 и 28 м²/г. Результаты ИК-спектроскопических и термических исследований доказаны большие степени аморфизации и гидратированности их поверхности.

4. Результатами рентгенофазового, термического и ИК-спектроскопического анализов установлено, что в состав продуктов твердения цементного камня с добавкой АДК входят, наряду с тоберморитоподобными низкоосновными гидросиликатами кальция (характерными для бездобавочного раствора), их ксонотлитоподобные формы. Образующиеся закристаллизованные удлиненные формы ксонотлитоподобных гидросиликатов кальция армируют раствор, предотвращая деформации усадки при твердении.

5. При введении добавки БС, МК, АДК в строительную смесь адгезионная прочность раствора на бетонной поверхности повышается соответственно в 2,5; 3,5 и 4,5 раза по сравнению с бездобавочным раствором. Это объясняется увеличением количества геля низкоосновных гидросиликатов кальция, который обладает клеящей способностью.

6. Структура поверхности строительного раствора с добавкой АДК в количестве 1 % имеет большую однородность по сравнению с раствором, содержащим 10 % МК, что обуславливает улучшение эксплуатационных характеристик раствора. Размеры частиц добавки АДК, сопоставимые с размерами частиц портландцемента, способствуют более равномерному их распределению по объему смеси.

7. Разработан состав смеси для гидроизоляционного раствора на основе портландцемента ПЦ400-Д20 с цементно-песчаным отношением 1/2 с применением добавок АДК и суперпластификатора С-3, с высокими адгезионными свойствами. В результате получена смесь гидроизоляционная, штукатурная, цементная М 200, П_к 3, ГОСТ 28013, W16, F250 с адгезионной прочностью 0,85 МПа.

**Основные положения представлены в следующих
опубликованных работах:**

1. Хомич, В.А. Функции черных и белых саж в глиняных и цементных композициях / В.А.Хомич, Т.С.Химич, С.А.Эмралиева // Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова. Белгород, 2005. - № 9. - С. 245-247.
2. Хомич, В.А. Направления по использованию черных и белых саж в глиняных и цементных композициях / В.А.Хомич, Т.С.Химич, С.А.Эмралиева // Материалы Международной научно-практической конференции 15-17 ноября 2005 года. - Омск: изд-во СибАДИ, 2005. - С. 273-274.
3. Хомич, В.А. Влияние добавок тонкодисперсного кремнезема на свойства цементных растворов / В.А.Хомич, С.А.Эмралиева // Тезисы докладов 63-й научно-технической конференции. – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2006. – С. 10.
4. Эмралиева, С.А. Факторы по оценке влияния кремнеземистых наполнителей на свойства штукатурных растворов / С.А.Эмралиева // Проблемы проектирования, строительства и эксплуатации транспортных сооружений: Материалы I Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 24-26 мая 2006 г. – Омск: изд-во СибАДИ, 2006. – Книга 3. – С. 132-137.
5. **Хомич, В.А. Улучшение эксплуатационных характеристик штукатурных составов на основе портландцемента тонкодисперсными добавками / В.А.Хомич, Т.С.Химич, С.А.Эмралиева // Омский научный вестник. – Вып. № 6 (41), 2006. – С. 77-80.**
6. Пат. 2278083 РФ: МПК С04В 28/02: Сухая строительная смесь / В.А.Хомич, С.А.Эмралиева; СибАДИ. - № 2004136412/03; заявл. 14.12.2004; опубл. 20.06.2006, Бюл. № 17.
7. Эмралиева, С.А. Улучшение эксплуатационных свойств строительных растворов введением тонкодисперсной пуццолановой добавки АДК / С.А.Эмралиева // Развитие дорожно-транспортного комплекса и строительной инфраструктуры на основе рационального природопользования: Материалы III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 21-22 мая 2008 г. – Омск: изд-во СибАДИ, 2008. – Книга 2. – С. 195-200.
8. Эмралиева, С.А. Улучшение эксплуатационных свойств строительных растворов высокоактивными пуццолановыми добавками / С.А.Эмралиева, В.А.Хомич // Наука ЮУрГУ: Материалы 60-ой юбилейной научной конференции. – Челябинск: изд-во ЮУрГУ, 2008. – Т. 1 - С. 63-65.
9. Эмралиева, С.А. Физико-химические исследования добавок тонкодисперсного кремнезема и портландцементных растворов / С.А.Эмралиева, В.А.Хомич // Материалы 62-ой научно-технической конференции СибАДИ. – Омск: СибАДИ, 2008. – Кн. 2 – С. 240-244.
10. **Эмралиева, С.А. Влияние морфологических особенностей пуццолановых добавок на эксплуатационные свойства строительных растворов / С.А.Эмралиева, В.А.Хомич // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – Вып. 9. - № 35 (168), 2009. – С. 33-38.**