

Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры

На правах рукописи

УДК 686.972.4:16

К Л О Ч К О

Борис Григорьевич

Высокоподвижный гидротехнический бетон повышенной
биоводостойкости с полимерфенольной добавкой

Специальность: 05.23.05 - Строительные материалы и изделия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Днепропетровск
1996 г.

AB 35.956

Диссертацией является рукопись.

Работа выполнена в Днепропетровском государственном техническом университете железнодорожного транспорта

Научный руководитель - кандидат технических наук,
доцент Пшинько Александр Николаевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Никифоров Алексей Петрович

кандидат технических наук, доцент
Дервянко Биктор Николаевич

Ведущая организация - Днепрогипротранс

Защита диссертации состоится "27" ~~ноября~~ 1996 г. в 15 часов на заседании специализированного ученого совета Д 03.07.05 при Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры по адресу: 320600, Днепропетровск, ул. Чернышевского, 24а, ШАСА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке академии

Автореферат разослан 23 10 1996 г.

Ученый секретарь специализированного
ученого совета к.т.н., доцент

Карпухина А.К.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00753755 (W)

Общая характеристика работы

Актуальность. Срок службы гидротехнического бетона в подводной зоне сооружений или зонах попеременного увлажнения и высушивания часто оказывается неоправданно низким. Известны разрушения бетонных облицовок каналов и разных портовых сооружений в течение двух-трехлетнего срока. Как показали натурные наблюдения, основной причиной этого является развитие биокоррозии в сочетании с низким усталостным сопротивлением бетона. Поэтому поиск способов повышения биоводостойкости бетона - актуальная народнохозяйственная задача, особенно в зонах поливного земледелия юга Украины. Борьба с развитием биологической коррозии бетона бактериального и растительного происхождения возможна путем применения добавок, регулирующих структурообразование материала и обеспечивающих защитно-биологический эффект направленного действия. Решение этой важной научно-технической задачи особенно актуально в условиях становления рыночной экономики Украины.

Современные пластификаторы и суперпластификаторы на Украине обладают высокой стоимостью, выпуск их в настоящее время недостаточен для удовлетворения нужд строительного производства бетона и железобетона, что обусловлено дефицитностью исходного сырья. Поэтому получение и использование дешевых и эффективных добавок-пластификаторов на основе отходов химического производства является важной научной и технологической проблемой. Решение этой проблемы осложняется специальными требованиями к добавкам. Они заключаются в оказании не только глубокого пластифицирующего, но и активного биологического и структурообразующего действия.

Методы синтеза известных пластификаторов основаны на получении сульфированных термопластичных полимеров и олигомеров. Биологическим действием на бетон они не обладают. Использование же термореактивных олигомеров в качестве аналогов суперпластификаторов в настоящее время крайне мало изучено. Вместе с тем ряд преимуществ, получаемых при применении термореактивных олигомеров, позволяет рассматривать их как перспективное технологическое направление использования добавок.

До настоящего времени не существует единой точки зрения на механизм разжижающего действия пластификаторов, так как исследователи не приводят количественных доказательств о вкладе того или иного фактора в общий эффект пластификации. В связи с этим исследования в этой об-

ласти представляют собой ценный вклад в общее представление о механизме действия добавок на бетон.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является разработка высокоэффективного и долговечного гидротехнического бетона, модифицированного полимерфенольной добавкой в условиях биологической коррозии и воздействия попеременного увлажнения и высушивания.

В соответствии с поставленной целью разработаны следующие задачи исследования:

- оценка технико-экономической эффективности получения полимерфенольной добавки для гидротехнического бетона повышенной биоводостойкости;
- исследование реологических свойств бетонной смеси и ее компонентов с активированной полимерфенольной добавкой;
- определение возможности получения литых бетонных смесей, пластифицированных добавкой полимерфенольного модификатора;
- исследование удобоукладываемости высокоподвижных бетонных смесей с добавкой полифункционального действия и физико-технические свойства бетонов на их основе;
- оптимизация составов литых бетонных смесей с полифункциональными модификаторами полимерфенольного типа;
- определение технико-экономической эффективности гидротехнического бетона повышенной биоводостойкости с полимерфенольной добавкой.

Научная новизна работы:

- впервые показана возможность сочетания технологических и эксплуатационных свойств высокоэффективных пластификаторов из терморактивных олигомеров для гидротехнического бетона;
- установлена биологическая активность добавки ПЭМ в водной среде и зоне попеременного увлажнения и высушивания при ее активации в струйном смесителе;
- методом реологического и технологического анализа расширены современные представления о физической сущности пластифицирующей способности водно-шламовой суспензии с пластификатором ПЭМ;
- установлено, что при активации полимерфенольного пластификатора водно-шламовой суспензией происходят существенные изменения его структуры, обеспечивающие синергический эффект добавки, соответствующий уровню современных суперпластификаторов;
- исследовано структурообразование и изменение морфологического состава новообразований в гидротехническом бетоне в присутствии добавки ПЭМ;

- разработаны методика назначения составов гидротехнического бетона повышенной биоводостойкости из высокоподвижных бетонных смесей с применением добавки ПЭПМ, способ получения и модификации добавки для гидротехнического бетона повышенной биоводостойкости, технологические способы регулирования удобоукладываемости бетонных смесей и эффективные приемы повышения биоводостойкости бетона.

Практическая ценность:

- разработан простой способ активации добавки ПЭПМ, обладающей высоким разжижающим эффектом в бетонных смесях, что обеспечивает получение литых и высокоподвижных смесей при весьма низких концентрациях добавки. Техничко-экономический эффект от применения добавки ПЭПМ в результате улучшения удобоукладываемости бетонной смеси и применения безвибрационных методов формирования гидротехнических сооружений составляет более 30% себестоимости материала, без учета повышения долговечности выполненных конструкций. Натурные наблюдения подтвердили резкое снижение биофлоры на подводных частях сооружений. Результаты разработок внедрены в НПО "Гидромонтажспецстрой".

Апробация работы. Результаты работы докладывались на ежегодных научно-производственных конференциях ДГТУЖТ в период 1989 - 95 гг., а также на 4-й Международной научно-практической конференции "ИСМВ-96" (Днепропетровск, май 1996 г.). Материалы диссертационной работы использованы при подготовке государственного стандарта Украины "Відсів із скельних гірських порід ГЗК України. Технічні умови." (приказ N 72 от 29 апреля 1996 г. Изменение N 1 от 15.07.96 г. Госкомградостроительства Украины).

Публикации по теме диссертации. Основные результаты работы изложены в 9-ти научных публикациях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, общих выводов и рекомендаций, списка литературы из 100 наименований и приложений. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включает 37 рисунков и 33 таблицы.

Основное содержание работы.

Проблемой разработки и совершенствования технологий гидротехнического бетона занимались многие отечественные и зарубежные ученые. Также значительное внимание уделено разработке проблем высокоподвижного и литого гидротехнического бетона. Значительный вклад в совершенствование технологии литого бетона внесли Ю.М.Важенев, В.Г. Ватраков,

В.И. Бабушкин, В.Н. Вывовой, Л.И. Дворкин, Н.И. Долгополов, О.В. Кунцевич, В.Н. Медведев, А.П. Никифоров, В.Н. Пунагин, В.Б. Ратинов, В.В. Стольников, С.В. Шестоперов, В.Н. Шмигальский и др., а также Т. Парзс, М. Колина, Т. Кеннеди, М. Валент, У. Данильсон и др.

В технологии гидротехнического бетона широко применяются различные пластифицирующие добавки. В последнее время в странах СНГ и за рубежом разработаны высокоэффективные пластификаторы бетонных смесей, получившие торговое название суперпластификаторы. Исследования в этом направлении интенсивно развиваются, особенно по синтезу суперпластификаторов. Всевозрастающий ассортимент добавок, обладающих различным пластифицирующим действием и различными химическими свойствами, приводит к необходимости рассмотрения механизма их действия на бетонную смесь и гидротехнический бетон. Это позволит целенаправленно синтезировать вещества, обладающие необходимым комплексом свойств.

Основы учения о действии пластифицирующих добавок на дисперсные системы заложил П.А. Ребиндер, который указал, что образованием и механическими свойствами дисперсных структур можно управлять с помощью двух основных факторов, действующих в отдельности или совместно, - путем добавок адсорбирующих веществ и механо-тиксотропным разжижением.

На основании литературных данных, производственных наблюдений и предварительных лабораторных исследований сформулирована следующая рабочая гипотеза.

Высокоподвижные бетонные смеси, обеспечивающие получение биоводостойкого гидротехнического бетона с комплексом заданных свойств, могут быть получены на основе использования однокомпонентных полимерфенольных добавок, обладающих полифункциональным действием при их активации в водно-шламовых суспензиях.

Интенсификация и снижение трудоемкости процессов бетонирования гидротехнических сооружений высокой водостойкости требует перехода от применения малоподвижных бетонных смесей к высокоподвижным и литым. При этом действие полимерфенольной добавки должно обеспечивать не только заданную морозостойкость и водонепроницаемость бетона, но также высокую биостойкость в условиях органической коррозии и попеременного увлажнения и высушивания. Это достигается сочетанием физико-химических свойств добавки с ее механической активацией в высокодисперсной суспензии.

Свойства бетонных смесей зависят от их структуры и свойств составляющих материалов. После приготовления смеси ее структура такова, что составляющие ее фазы переходят друг в друга непрерывно: крупные

частицы заполнителя окружены цементным раствором, мелкие частицы находятся в водной суспензии цементного теста, газовая фаза содержится в твердых и жидких компонентах смеси и на поверхности их раздела. При исследовании реологических свойств бетонной смеси как сложной многокомпонентной системы целесообразно ее разделить на ряд входящих в друг друга подструктур. В соответствии с принятым разделением, каждый компонент бетонной смеси и бетона состоит лишь из двух условно сплошных взаимопроникающих сред: твердого скелета (отдельных частиц заполнителя или цемента) и жидкой (или отвердевшей) сплошной фазы.

В процессе формирования структуры гидротехнического бетона каждая жидкая среда в определенной степени насыщается диспергированными в ней частицами твердой фазы и при твердении образует данный тип конгломератной структуры. В то же время каждая подструктура представляет собой дисперсионную среду в вышестоящей структуре, т.е. для исследования применима иерархическая модель структурного строения бетонной смеси: цементное тесто - раствор - бетонная смесь. Степень насыщения дисперсионной среды частицами твердой фазы зависит от свойств компонентов и свойств полимерфенольной добавки.

В цементном тесте степень насыщения дисперсной фазой (цементом) характеризуется величиной цементно-водного фактора ($Ц/В$), т.е. отношением количества вяжущего к объему жидкой среды - воды. С увеличением $Ц/В$ степень насыщения цементного теста твердыми частицами возрастает. Это приводит к изменению структурной вязкости цементного теста, а, следовательно, влияет на величину его внутреннего трения.

Проведен комплекс экспериментальных исследований по определению сравнительной вязкости цементного теста с различной величиной $Ц/В$ и количеством добавки ПММ и ПМММ. Вязкость цементного теста определялась с помощью шарикового вибровискозиметра.

Установлено, что вязкость цементного теста определяется не только значениями $В/Ц$ или $Ц/В$, но также свойствами добавки ПММ и степенью ее активации в водно-шламовой суспензии. При кратковременной активации пластификатора барботированием (до 1 минуты) в водно-шламовой суспензии оптимального состава он проявляет свойства суперпластификатора. Происходит резкое снижение вязкости исследуемого цементного теста, цементно-песчаного раствора и особенно бетонной смеси.

Проведены сравнительные экспериментальные исследования по определению нормальной плотности цементного теста на основе различных цементов и ее изменения при введении различных добавок. Высокоинтенсивное перемешивание компонентов добавки, например, путем барботажом сжатым воздухом

хом придает получаемой добавке ПММ полифункциональные свойства высокоинтенсивного пластификатора, надежного стабилизатора бетонной смеси, а также уплотнителя и интенсификатора твердения гидротехнического бетона повышенной биоводостойкости.

Проведенными экспериментами получены данные о реологических свойствах различных цементов, применяемых в гидротехническом строительстве. При этом сделан вывод о снижении водопотребности теста нормальной густоты до 23 процентов при затворении его с 0,15 процентной добавкой ПММ от суммарного количества цемента. При этом прочность цемента с добавкой, определяемая стандартным способом, повысилась в среднем на 18...21 процент. Образцы цементно-песчаного раствора 1:3, выдержанные в зоне водной биокоррозии, за двухлетний период не обнаружили признаков разрушения, в отличие от обычных растворных образцов. При этом опытные образцы характеризовались приростом прочности до 17 процентов, а обычные образцы цементно-песчаного раствора имели прирост до 12 процентов с признаками поверхностной биокоррозии растительно-бактериальной средой. Действие добавки ПММ на структурообразование цементно-песчаного раствора можно свести к нескольким физико-химическим явлениям: диспергированию частиц твердой фазы, ускорению процесса гидратации вяжущего и накопления продуктов гидратации, повышению плотности гидратных новообразований при снижении макропористости раствора. Совокупность этих явлений при определенной токсичности добавки определяет повышение биоводостойкости материала. Наличие в гидратирующейся системе значительного числа центров гидратации и пластифицирующих флокулов приводит к спонтанной дезагрегации твердой фазы и возникновению второго типа коагуляционной структуры, в которой частицы цемента связаны не только ван-дер-ваальсовыми силами, но и склеивающим действием гидратных новообразований. Снижение на 20...30 процентов величины водосодержания в опытах по определению вязкости цементного теста и раствора свидетельствует о переходе системы из связнодисперсной (сетчатой) в свободнодисперсную (агрегатную) структуру с равномерным распределением воды по степени лиофильности контактных поверхностей. Равномерное распределение жидкой фазы не только увеличивает подвижность системы, но и обеспечивает более глубокое гидратирование цемента.

Определение реологических характеристик цементного теста с полимерной добавкой с заданным В/Ц может осуществляться по известному уравнению - путем учета изменения вязкости цементного теста нормальной густоты с оптимальным количеством добавки ПММ.

Согласно принятой модели деления бетонной смеси на подсистемы,

растворная часть бетона состоит из цементного теста и песка, следовательно, ее реологические характеристики определяются вязкостью модифицированного цементного теста, свойствами мелкого заполнителя и соотношением x -П/Ц.

Цементно-песчаные смеси, эквивалентные растворной части бетона, образуются тогда, когда зоны влияния частиц твердой фазы соприкасаются и перекрывают друг друга. Частицы песка при этом взаимодействуют, однако вязкость системы определяется не только насыщением твердой фазой, но и влиянием добавки. Существующие зарубежные и отечественные суперпластификаторы (в отличие от пластифицирующих добавок) представляют собой в основном синтетические водорастворимые продукты поликонденсации карбо- и гетероциклических соединений с альдегидами, чаще всего с формальдегидом. Известные суперпластификаторы представляют собой термопластичные полимеры. Использование термопластичных полимеров в качестве суперпластификаторов исследовано довольно широко. В то же время в литературе отсутствовали данные по применению термореактивных олигомеров для пластификации бетонных смесей. Синтез термореактивных олигомеров позволяет получать соединения с такими же функциональными группами и строением, аналогичным строению термопластичных олигомеров. Широко распространенным сырьем для получения термореактивных полимеров и олигомеров являются различные фенолы. В этом случае применяют трифункциональные фенолы, к которым относятся фенол, м-крезол, ксиленол и резорцин. Из перечисленных веществ резорцин обладает наилучшей растворимостью в воде. В качестве катализатора и конденсирующего агента была выбрана смесь перекиси водорода и соляной кислоты в медьсодержащем смесителе.

На Дзержинском фенольном заводе на основе фенольных отходов с содержанием резорцина до 16 процентов разработана непрерывная технология получения высокоэффективного пластификатора ПИМ (полимерфенольный пластификатор модифицированный), представляющего 25-процентный водно-щелочной раствор темно-коричневого цвета. Пластифицирующую способность определяли с помощью миниконуса по методике НИИЖГа, а также на шариковом вибровискозиметре. В зависимости от вида цемента снижение водопотребности цементного теста нормальной густоты составляло от 24,2 до 18,5 процента по сравнению с 15 процентами снижения водопотребности при применении ЛСТ. Наибольшая подвижность цементного теста наблюдалась при дозировке ПИМ около 0,15 процента от массы цемента. Одновременно с помощью прибора Укона установлено снижение седиментационных свойств всех видов цементов с 0,15-процентной добавкой ПИМ.

Установленные закономерности структурообразования цементного теста и раствора под действием активированной добавки ПММ в значительной степени интенсифицируются в бетонной смеси и бетоне. Положения, определившие наименьшую вязкость и наибольшую прочность цементных систем, остаются справедливыми для бетонных смесей и бетонов.

Применение добавки ПМ, активированной водно-шламовой суспензией, позволило получать высокоподвижные (ОК 10...12 см) и литые (ОК 18...20 см) бетонные смеси. Количество добавки ПММ оставалось неизменным и равным 0,15 процента от массы цемента при В/Ц - 1,65 НГ. Обычно количество водной суспензии добавки рассчитывалось на замес автобетоносмесителя, равный 2,5...2,8 м³ бетонной смеси, и составляло 36...40 дм³. Объем водной суспензии добавки вычитали из объема воды затворения, а количество цемента, равное Ц=40/(1,65 НГ), исключалось из расхода вяжущего на замес бетоносмесителя при расчете состава бетона.

Лабораторные и производственные опыты подтвердили высокую эффективность и технико-экономическую целесообразность активированной добавки ПМ в высокоподвижных бетонных смесях и гидротехнических бетонах повышенной биоводостойкости. При этом установлено изменение микропористой структуры материала в сторону закрытых микропор размером менее 10⁻⁸ м. В результате этого при целенаправленном управлении составом резко повышается усталостное сопротивление бетона переменному действию набухания и усадки. Величина этого сопротивления определяется степенью активации полимерфенольного пластификатора.

Представляется, что при активации ПММ определяющая роль в углублении его пластифицирующей способности принадлежит поверхностно-адсорбционным процессам. При этом диспергированные частицы цемента с сольватной оболочкой новообразований выступают в роли активного адсорбента. Такие частицы способны адсорбировать достаточно крупные, многовалентные ионы полимерфенольного пластификатора, увеличивая их число и активность. Выступающие в качестве адсорбатов молекулы ПММ усиливают свою электрическую активность и способны замещать потенциалопределяющие ионы первого адсорбционного слоя цементных частиц, приводя их к перезарядке. По-видимому, происходит уменьшение толщины диффузного слоя и величины дзеталотенциала с изменением его знака. В этом случае сами частицы в водно-шламовой суспензии выступают в качестве пластифицирующих агентов. Активированная суспензия вызывает катионный обмен между частицами бетонной смеси с частичным изменением их поверхностного заряда и формированием двойного электрического слоя (ДЭС). В катионном обмене участвуют как ионы пластификатора, так и активированные

частицы цементных новообразований. Создаются условия для интенсификации коагуляционного и кристаллизационного структурообразования высокоплотного цементного камня в бетоне. При этом анионы, насыщая внешний ДЭС, формируют сложные комплексы с гидратами. Важно, что при катионном обмене ионы Na, K, Ca, будут интенсифицировать процессы гидратации вяжущего с локальным повышением pH жидкой фазы и поверхности частиц мелкого и крупного заполнителя.

Образуется контактный слой повышенной прочности между частицами заполнителя и формирующимся цементным камнем. Высокое сцепление цементного камня при повышенной его растяжимости и наличие структурно-компенсационных пор способствуют сохранению сплошности материала и необходимому усталостному сопротивлению его в зоне попеременного увлажнения и высушивания.

Таким образом, для обеспечения биоводостойкости бетона необходимо сохранение его сплошности в эксплуатационный период. Помимо повышения степени гидратации вяжущего, образования высокоплотного контактного слоя с заполнителями, необходимо обеспечение определенной величины структурно-компенсационного фактора (S_k). Как установлено экспериментально, значение компенсационного фактора определяется объемом закрытой микропористости цементного камня. Степень микропенообразования с размерами пор менее 10^{-3} м зависит от времени и температуры активации добавки ПКП водно-шламовой суспензией. Оптимальная температура микропенообразования находится в интервале 30-40 °С. Поэтому в смеси-тель-активатор ПКП устанавливались ТЭНы, поддерживающие температуру около 30 °С. При такой температуре активированного пластификатора повышение температуры бетонной смеси практически не происходит, а, следовательно, не возникает температурная коагуляция смеси. При снижении водопотребности в среднем на 18 % происходит образование литой смеси при ОК-18 см без увеличения расхода цемента по сравнению с малоподвижной смесью при ОК-4см. При этом с изменением В/Ц от 0.35 до 0.65 образуется износ- и усталостностойкий материал, выдерживающий от 200 до 400 циклов знакопеременного увлажнения и высушивания при коэффициенте длительной стойкости $K_s > 0.90$.

Проведенные экспериментальные исследования прочности бетона из литых бетонных смесей позволили вычислить значение параметров прочности различных составов бетона. Результатами проведенных экспериментов для литых бетонов установлено наличие зависимости прочности бетона от расходов цемента. Эта зависимость в меньшей степени наблюдается и для обычных составов, и для бетонов с полимерфенольной добавкой. Для как-

дого значения В/Ц и заданной подвижности существует оптимальный расход цемента, определяющий необходимую толщину межпоровых прослоек цементного камня. Поэтому предложен структурно-компенсационный критерий длительной прочности биоводостойкого бетона в виде

$$S_k^{\text{треб.}} > S_k^{\text{min}} \quad (1)$$

Действительное значение структурно-компенсационного фактора S_k предложено определять из зависимости

$$S_k = (V_{\mu} - V_{\kappa}) / V_{\nu} \quad (2)$$

где V_{μ} , V_{κ} , V_{ν} - объемы микропористости и контракционной пористости, а также избыточной воды сверх объема, расходуемого на образование теста нормальной густоты с данной добавкой.

$$V_{\nu} = \Pi / \rho_{\text{в}} (B/\Pi)^* \quad (3)$$

Величина требуемого структурно-компенсационного фактора, обеспечивающего заданный уровень биоводостойкости бетона, определяется экспоненциальной функцией вида

$$S_k^{\text{треб.}} = S_0 [1 - \exp(N/400)] \quad (4)$$

Предельное значение фактора S_0 необходимо определять экспериментально для различных видов вяжущего. В выполненных исследованиях на Балаклеевском портландцементе М400 (НП-25,1) $S_0 = 1,35$.

Значение В/Ц, соответствующее заданной биоводостойкости бетона в циклах попеременного увлажнения и высушивания, равно

$$B/\Pi^{\text{опт.}} = (B/\Pi)^* + 1/S_k^{\text{треб.}} \cdot (V_{\mu}/\Pi_{\text{min}} + \alpha/\Pi) \quad (5)$$

Таким образом, оптимальное В/Ц, как и расход цемента, определяется величиной нормальной густоты пластифицированного теста $(B/\Pi)^*$, объемом микропористости бетона, степени гидратации и расходом цемента и требуемым структурно-компенсационным критерием S_k . При этом количество циклов увлажнения и высушивания (4+4) рекомендуется определять по методике определения стойкости бетона НИИ СМ КТУСА.

Параллельно с исследованиями биоводостойкости проводились рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ. Рентгенограммы и термограммы показали, что составы новообразований в контрольных образцах и в образцах с добавкой весьма близки. Рентгенографическим методом отождествлены: $C_3A(CS)zH_3z$ с межплоскостными расстояниями $d=9,8; 5,6; 3,85 \times 10^{-10}$ м, C_4AH_13 с $d=7,7-7,8; 3,85 \times 10^{-10}$ м, $Ca(OH)_2$ с $d=4,91; 2,61; 1,79 \times 10^{-10}$ м, $C_3A(CS)H_{12}$ с $d=8,9; 4,0 \times 10^{-10}$ м, гидросиликаты кальция с характерным увеличением линий с межплоскостными расстояниями $d=3,03; 1,87 \times 10^{-10}$ м, βSiO_2 с $d=4,24; 2,45; 2,12; 1,91 \times 10^{-10}$ м. Степень гидратации, определенная по величине линий с межплоскостными расстояниями $d=2,74-2,78 \times 10^{-10}$ м, принадлежащих C_3S и βC_2S , неодина-

кова. Отмечен значительный рост количества гидросиликатных фаз у образцов с полимерфенольной добавкой. Данные дифференциально-термического анализа подтверждают рентгенографические исследования. Эндозффект с максимумом при температуре 132 °С отвечает дегидратации высокосульфатной формы гидросульфалюмината кальция и низкоосновных гидросиликатов кальция тоберморитоподобного типа. Пластификатор ПИИ, связывая свободный $\text{Ca}(\text{OH})_2$, повышает растворимость цемента. Следовательно, активированная добавка обладает не только пластифицирующими, но также интенсифицирующими свойствами в системе цемент - вода.

Разработан физико-аналитический метод проектирования оптимального состава литого бетона. Он предусматривает предварительные лабораторные испытания материалов бетонной смеси и бетона (физическая часть) и расчет составов литых бетонов, эквивалентных по прочности и консистенции бетонной смеси (аналитическая часть). Расчет эквивалентных составов литых бетонов основан на совместном решении трех основных уравнений составов.

Составы бетона с заданной биоводостойкостью определяются с использованием величины структурно-компенсационного фактора S_k .

Расчеты состава бетона выполнены по программе, разработанной на основании алгоритма проектирования состава гидротехнического бетона. Приведены эквивалентные составы бетона с подвижностью бетонной смеси от 16 до 20 см для бетонной смеси без добавки и с полимерфенольной добавкой.

На основании таблиц эквивалентных составов бетона с учетом нерасслаиваемости и заданной биоводостойкости N-400 произведена оптимизация составов бетона М200-400. Сравнивая составы литых бетонов с добавкой ПИИМ с составами бетонов без добавки, наглядно прослеживаем не только экономию цемента (до 8 процентов), но и положительное влияние полифункциональной добавки на его структурную стойкость.

При формировании объемных и протяженных гидротехнических сооружений из литого бетона необходим оперативный контроль подвижности литой бетонной смеси. Для таких смесей рекомендован метод падающего конуса, разработанный НИС Гидропроекта.

В связи с необходимостью приготовления и активацией комплексной добавки использована типовая схема приготовления и дозирования ПАВ на бетоносмесительных установках. Дополнительно предусмотрена возможность активации пластификатора путем интенсивного струйного перемешивания в цементно-водной среде. При этом одновременно происходит:

- деагрегация ПИИ и образование ионных комплексов;

- мономолекулярная адсорбция пластификатора на поверхности частиц цемента;
- микропенообразование жидкой фазы при активации добавки ПММ.

Сочетание столь различных физико-химических процессов обеспечивает комплексной добавке ярко выраженные полифункциональные свойства в литых гидротехнических бетонах повышенной биоводостойкости.

Возрастает пластифицирующая способность добавки за счет диспергации и развития процесса микропенообразования жидкой фазы добавки. Микрочастицы ПММ, выполняющие роль стабилизатора бетонной смеси, изменяют свои свойства в результате адсорбции на частицах заполнителя.

Результаты исследований проходили поэтапную проверку и внедрение на объектах Краснознаменной оросительной системы и ее гидроузлах. Реальный экономический эффект от сокращения энергетических, трудовых, технологических затрат и экономии цемента при изготовлении литого гидротехнического бетона составили 8,50 млрд. крб.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Синтезированная добавка ПММ представляет термореактивный олигомер, полученный из фенольных отходов с содержанием резорцина до 16 %. В качестве катализатора и конденсирующего агента использована смесь перекиси водорода и соляной кислоты в медьсодержащем смесителе.

2. Технологические основы модификации пластификатора повышенной эффективности ПММ заключаются в пневмоструйной обработке его водно-шламовой суспензией горнорудного производства.

3. Установлено, что добавка ПММ обладает свойствами суперпластификатора и позволяет снижать В/Ц бетонной смеси на 20...25 %, без понижения прочности бетона. Оптимальное количество добавок составляет для пластификатора ПММ 0,10...0,20 % в зависимости от марки бетона и прочности. Использование пластифицирующего эффекта при введении в состав бетона добавок позволяет экономить более 15...20 % цемента. Эффективность действия ПММ возрастает с увеличением расхода цемента и значения В/Ц, т.е. с увеличением объема цементного теста в бетонной смеси. Водоотделение высокоподвижных смесей (ОК до 20 см), пластифицированных ПММ, вследствие их меньшей водопотребности ниже, чем у равноподвижных с ними смесей без добавки в среднем на 16 %.

4. Разработан и предлагается способ приготовления активированного полимерфенольного суперпластификатора ПММ на основе струйного смесителя с выбросом струи из сопла 15-17 м/сек. При этом используется оте-

чественное, серийное оборудование, состоящее из растворных емкостей, турбулентного смесителя СБ-80, пескового центробежного насоса и диспергатора с соплом диаметром 50 мм. Компоновочные схемы размещения оборудования соответствуют конструкции бетоносмесительных узлов действующих предприятий.

5. Найдена зависимость, позволяющая определить соотношение между количествами добавки, активированной водно-шламовой суспензией, и составом бетонной смеси заданной удобоукладываемости.

6. Визуальными и микроскопическими исследованиями, в производственных условиях показано, что применение полимерного фенола в бетоне сокращает развитие поверхностей микрофлоры более чем в 100 раз. Это обеспечивает повышение биоводостойкости бетона в 1,5..2,0 раза.

7. Марочная 28-суточная прочность бетона из высокоподвижной смеси (ОК20 см) при оптимальной дозировке суперпластификатора на 10..12 % выше, чем без добавки на всех исследованных видах портландцементов.

8. Установлена полифункциональность свойств добавки ПЭПМ в бетонной смеси и бетоне. Добавка обладает полифункциональными свойствами, так как создает суперпластифицирующий эффект и вызывает микропенообразование и нерасплаиваемость литых смесей; повышает прочностные свойства, биоводостойкость и усталостное сопротивление гидротехнического бетона от действия набухания и усадки в зоне попеременного уровня воды.

9. Добавки ПЭП и ПЭПМ позволяют существенно уменьшить (до 30 %) величину объемных деформаций усадки и набухания бетона. Это объясняется проявлением гидрофобизирующе-гидрофилизирующих свойств добавки и развитием капиллярного давления в твердеющей структуре бетона. Особое значение имеет влияние добавки на модифицирование структуры цементного камня в отвердевшем бетоне, что проявляется в измельчении его структурных элементов и относительном увеличении числа контактов между кристаллами, при которых возникают условия, противодействующие развитию объемных деформаций материала.

10. Добавки, уменьшая общую пористость бетона, сдвигают на дифференциальных кривых распределения пор максимум их объемов в область микропор. Изменение структуры порового пространства при введении пластификаторов повышает плотность, интегральную стойкость и водонепроницаемость бетона.

11. Определен пептизирующе-адсорбционный характер взаимодействия синтезированного и модифицированного ПАВ с цементом и минералами цементного клинкера. Наиболее интенсивно пептизируют силикатные минералы (СзS) и преимущественно адсорбируются на алуминатной составляющей це-

ментного клинкера (СзА). Кинетика пептизации и адсорбции характеризуется двумя периодами: первый - до 1.5 часов, второй - до 4...6 часов.

12. Сформулирован критерий усталостного сопротивления бетона при многократном увлажнении и высушивании, по величине компенсационного фактора, учитывающего удельный объем микропористости в структуре бетона и разработана методика прогнозирования усталостного сопротивления бетона в циклах попеременного увлажнения и высушивания при заданной долговечности гидротехнических бетонных сооружений.

13. Осуществлено промышленное внедрение разработанной добавки в гидротехническое строительство Южного региона Украины при производстве берегоукрепительных работ и ремонте портовых сооружений. Общий объем высокоподвижных и литых бетонных смесей с добавкой полифункционального действия составил более 80 тыс. м. куб.

14. Токсичность модифицированной добавки ПММ не превышает уровня, допускаемого для производства с активными биологическими веществами и не проявляется при использовании санитарно-гигиенических профилактических мер защиты обслуживающего персонала ВСП.

Основные положения и результаты диссертационной работы опубликованы в следующих печатных трудах

1. Разработка синтетических пластифицирующих добавок на базе местного сырья. // Межвузовский сборник научных трудов " Ресурсосберегающие технологии бетонов в транспортном и гидротехническом строительстве". Вып. 1 - Обычные и гидротехнические бетоны с заданными свойствами. - Днепропетровск: ДГТУЖТ, 1995 - с.8-9 (соавт. Пашинько А.Н.).

2. Гидротехнический бетон, модифицированный полимерфенольным пластификатором ПМФ. // Там же, с. 10-11.

3. Улучшение свойств бетонной смеси применением укрупнителей мелкого заполнителя. // Там же, с. 24-25 (соавт. Гваджама В.Д., Пашинько А.Н.).

4. Технологическая модификация бетонной смеси и бетона. // Межвузовский сборник научных трудов " Ресурсосберегающие технологии бетонов в транспортном и гидротехническом строительстве". Вып. 2 - Ресурсосберегающие технологии в транспортном и гидротехническом строительстве. - Днепропетровск: ДГТУЖТ, 1996, с.4-6 (соавт. Хасанов В.Б., Пунагин В.Н., Руденко Н.Н.).

5. Основы ухода за гидротехническим бетоном // Там же, с. 11-14 (соавт. Пунагин В.Н., Приходько А.П.).

6. Особо высокопрочный бетон для неармированных труб // Там же, с. 19-20 (соавт. Пунагин В.Н., Руденко Н.Н., Хасанов В.Б.).

7. Расчетно-экспериментальный метод прогнозирования стойкости гидротехнического бетона // Там же, с. 24-26 (соавт. Бендерский Е.В., Дикарев В.Н., Пшинько А.Н.).

8. Уход за гидротехническим бетоном. Материалы IV Международной конференции ICMB-96 "Строительные материалы и строительные конструкции". Днепропетровск, 1996 - с.77.

9. Державний стандарт України "Відсів із скельних гірських порід гірничо-збагачувальних комбінатів України. Технічні умови." Наказ N 72 від 29.04.1996 р., зміна від 15.07.96 р. (соавт. Пшинько А.Н. и др.)

АНОТАЦІЯ

Клочко В.Т. Високорухливий гідротехнічний бетон підвищеної біоводостійкості з полімерфенольною добавкою.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук із спеціальності 05.23.05 - будівельні матеріали та виробн. Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, Дніпропетровськ, 1996.

Захищається рукопис, в якому розглянуто і вирішено задачу підвищення біоводостійкості гідротехнічних бетонів за рахунок використання нового виду полімерфенольної активованої добавки. На основі місцевих техногенних продуктів в цементно-водній суспензії переробки кам'яного вугілля - фенольних відходів отримано високоефективну добавку до бетону з поліфункціональною дією. Доведено, що внаслідок активації добавки змінюється її склад і властивості, що дозволяє із високорухомою бетонною сумішшю утворювати біоводостійку структуру гідротехнічного бетону.

В результаті проведених досліджень доведена можливість отримання гідротехнічних бетонів, які здатні витримати 150...300 циклів зволоження та висушування в зонах змінного водного рівня при зниженні їх міцності до 10%. Інтегральна стійкість досягнута впливом полімерфенольного суперпластифікатора на весь процес структуроутворення від суміші до з'явлення бетону, проектування складу якого визначається розрахунково-експериментальним методом.

Результати дисертації опубліковано в 9-ти наукових працях.

Ключові слова: бетон, біостійкість, усадка, набутання, склад, добавка полімерфенольна.

ANNOTATION

Clochko B.G. Highly mobile hydrotechnical concrete of enhanced biological water resistance with polymerphenol addition.

The dissertation for the degree of candidate of technical sciences in speciality 05.23.05. - construction materials and products. Pridneprovsk State academy of Construction and Architecture, Dnepropetrovsk, 1996.

The manuscript is defended; in it the task of enhancing biological water resistance of hydrotechnical concretes by way of using the new type of polymerphenol activated addition has been researched and solved. On the basis of local technogenetic products in cement-water suspension of local processing (phenol waste) a highly efficient concrete addition with polyfunctional action has been obtained. It has been proved that due to this addition activation its structure and properties are changed, and it permits to transform a highly mobile concrete mixture into a biologically water resistant structure of hydrotechnical concrete.

As a result of research done a possibility of obtaining hydrotechnical concretes has been proved - these concretes being able to withstand 150-300 cycles of moistening and drying in zones of alternating water level and under 10% reduction of their strength. The integral stability has been attained thanks to polymerphenol superplasticator influence on the process of structure formation from the mixture stage until ready concrete stage. The designing of this composition is done by calculation and experiment method.

The dissertation results are published in 9 scientific works.

Key words: concrete, bioresistance, settlement, swelling, composition polymerphenol addition.

КЛО-110 Борис Григорьевич

Высокоподвижный гидротехнический бетон повышенной
биоводоустойчивости с полимерцементной добавкой

Специальность: 05.23.06 - Строительные материалы
и изделия

Подписано к печати 21.10.96. Формат 60x84 1/16. Бумага для
множественных аппаратов. Печать офсетная. Усл.печ.л. 1,1.
Уч.-изд.л. 1,0. См. 823. Тираж 100 экз. Бесплатно.

Адрес участка оперативной полиграфии: 320700, ГСП,
Днепропетровск, 10, ул. Акад. В.А. Лазарина, 2.

A 35.956
AB 35.956