

БРЕСТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 691.544

**Филимонова
Наталья Викторовна**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ
СТРУКТУРЫ И СОБСТВЕННЫХ ДЕФОРМАЦИЙ
РАСШИРЯЮЩИХСЯ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНЫХ
ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ**

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Брест 2006

Работа выполнена на кафедре «Технология бетона и строительных материалов» Учреждения образования «Брестский государственный технический университет».

Научный руководитель: **Тур Виктор Владимирович**, доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе Учреждения образования «Брестский государственный технический университет».

Официальные оппоненты: **Бабицкий Вячеслав Вацлавович**, доктор технических наук, профессор кафедры «Строительные материалы и изделия» Учреждения образования «Белорусский национальный технический университет»;

Мечай Александр Анатольевич, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической технологии вяжущих материалов Учреждения Образования «Белорусский государственный технологический университет».

Оппонирующая организация: **УП «Институт БелНИИС»**

Защита состоится «___» декабря 2006 г. в «___» часов на заседании Совета по защите диссертаций K02.09.01 при Учреждении образования «Брестский государственный технический университет» по адресу г. Брест, ул. Московская, 267, тел. (0162) 40-60-87.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения образования «Брестский государственный технический университет».

Автореферат разослан «___» ноября 2006 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций K02.09.01,
кандидат технических наук, доцент

В.Л. Шевчук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Прогресс в технологии конструкционных строительных материалов позволил значительно улучшить основные свойства цементных бетонов – прочность на сжатие и плотность. Однако опыт практического применения бетонов нового поколения свидетельствует о том, что последние не лишены наиболее существенного недостатка, свойственного материалам на основе портландцемента – усадки. Развитие усадочных явлений в процессе твердения бетона при ограничении свободы деформаций, в совокупности с его низкой прочностью при растяжении, приводит к появлению в конструкциях трещин различных размеров, и как результат – к снижению их эксплуатационной надежности.

Одним из эффективных направлений в области исследований усадочных деформаций и способов их устранения, развиваемых в мировой практике, является разработка и применение расширяющихся вяжущих и добавок сульфоалюминатного типа.

Процесс твердения сульфоалюминатных расширяющихся цементных систем представляет собой сложный комплекс внутренних механических и физико-химических взаимодействий. Кроме того, сульфоалюминатные композиции отличаются высокой чувствительностью к изменениям внешних факторов и технологических параметров: тонкости помола цемента, дозировки расширяющейся добавки, водоцементного отношения, температуры твердения, режима увлажнения. В связи с этим напрягающие цементы не имеют достаточных гарантий качества, что ограничивает их широкое применение в строительстве. Вместе с тем, при благоприятных сочетаниях перечисленных факторов, напрягающие цементы в значительной степени превосходят традиционный портландцемент по важнейшим физико-механическим и эксплуатационным характеристикам (прочность, водонепроницаемость, морозостойкость, истираемость).

Для обеспечения гарантированных величин деформаций расширения и самонапряжения необходимы эффективные методы прогнозирования этих характеристик на стадии проектирования композиций расширяющихся вяжущих с учетом предполагаемых внешних воздействий.

Общепринятые экспериментально-статистические методы оценки свойств расширяющихся цементов позволяют получать только отрывочные сведения о состоянии структуры на момент испытания. Они дают возможность лишь косвенно судить о том, какие факторы и процессы структурообразования содействовали достижению наблюдаемых результатов, и имеют невысокую прогностическую точность. Существующие экспериментально-теоретические данные о структурообразовании расширяющихся цементных систем хотя и обширны, но достаточно разрозненны. В связи с этим эффективных аналитических методов прогнозирования собственных деформаций сульфоалюминатных цементных систем сегодня практически не существует.

В настоящее время многие технологические задачи с успехом решаются с привлечением методов моделирования. Так, в области исследований композитных систем возникло новое направление – «вычислительное материаловедение».

Обобщенная расчетная модель, представленная в данной работе, объединяет существующие отрывочные сведения в единую теорию структурообразования расширяющегося цементного камня, и позволяет прогнозировать его собственные деформации, что определяет актуальность темы диссертации.

Связь работы с крупными научными программами и темами. Результаты экспериментально-теоретических исследований получены при выполнении задания Министерства образования Республики Беларусь в рамках государственных программ ориентированных фундаментальных исследований «Строительство и архитектура»: ГБ №02/210 «Разработка научных принципов создания полифункционального модификатора структуры бетона на базе эффективных суперпластификаторов и расширяющихся вяжущих веществ», номер государственной регистрации №20023014; ГБ №06/606 «Разработка научно-обоснованных структурно-механических моделей бетонного композита для прогноза основных характеристик свойств высококачественных бетонов с учетом собственных деформаций» номер государственной регистрации №20065120

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является создание научно-обоснованной расчетной модели для прогнозирования собственных деформаций цементного камня на основе расширяющегося вяжущего сульфоалюминатного типа, развивающихся в процессе твердения и последующего хранения в эксплуатационных условиях, включающей аналитические зависимости, описывающие кинетику базовых процессов структурообразования (набора прочности и расширения) в зависимости от температурно-влажностных условий твердения, а также параметры формирующейся структуры материала. Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1. Разработаны методы построения диаграммы фазовых переходов в сульфоалюминатной цементной системе, отражающей величину и кинетику объемных изменений компонентов системы в процессе гидратационного развития.
2. Разработана усовершенствованная геометрическая модель структуры (включая структуру порового пространства) цементного камня, учитывающая изменение структурных параметров на стадии твердения.
3. Разработана расчетная модель усадки цементного камня, включающая аналитические зависимости для определения деформации при совместном действии химической, аутогенной и воздушной капиллярной усадки с учетом влияния температуры, степени влагонасыщения материала и влажности окружающей среды.
4. Разработаны аналитические зависимости для расчета жесткостных характеристик структуры, основанные на совместном рассмотрении структурно-механической модели цементного камня как композитного материала и его реологической модели с учетом внутренних деструктивных процессов, развивающихся при расширении в процессе твердения.
5. Разработана обобщенная модель собственных деформаций расширяющейся сульфоалюминатной цементной системы, основанная на совместном рассмотрении химических, геометрических и механических аспектов структурообразования, позволяющая определять собственные деформации цементного камня как результат параллельного развития процессов расширения и набора прочности.

6. Выполнен вычислительный эксперимент, подтверждающий адекватность модели реальной структуре расширяющегося цементного камня на стадии твердения. На фоне опытных данных проведена верификация модели.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются расширяющиеся цементные системы, получаемые с применением сульфоалюминатных композиций. Предмет исследований – параметры структуры и собственные деформации этих систем.

Методология и методы проведенного исследования. Работа выполнена с применением общих методов научного познания, основанных на наблюдении, абстрагировании, анализе, синтезе, постановке и проверке гипотез. В процессе разработки и исследования обобщенной модели использованы элементы химического, геометрического и структурно-механического моделирования.

Научная новизна и значимость полученных результатов заключается в создании научно-обоснованного метода расчёта собственных деформаций цементного камня на основе расширяющихся сульфоалюминатных цементов, включающего:

1. Усовершенствованную расчетную модель гидратационного развития сульфоалюминатных цементных систем, содержащую аналитические зависимости для определения параметров их фазового состава в процессе гидратации.
2. Впервые полученные аналитические зависимости для расчета параметров поровой структуры и деформаций усадки, развивающихся на стадии твердения цементного камня, позволяющие учитывать влияние температурно-влажностного баланса в порах, изменяемого вследствие гидратации или испарения воды из порового пространства при твердении цементного камня как в изолированных, так и в воздушно-сухих условиях.
3. Впервые полученные аналитические зависимости для расчета деформаций расширения сульфоалюминатной цементной системы, развивающихся на стадии твердения при совместном протекании процессов набора прочности и расширения (со свойственными им кинетическими параметрами), созданные на основе впервые разработанной реологической модели структурообразования расширяющегося цементного камня.
4. Впервые полученные результаты теоретических исследований сульфоалюминатных цементных систем с варьируемыми параметрами минералогического состава, тонкости помола цемента и водоцементного отношения (включая объемные характеристики фазового состава, прочностные характеристики силикатной фазы, параметры пористости, деформации аутогенной и воздушной усадки, деформации свободного линейного расширения) и экспериментальные данные, их подтверждающие.

Практическая значимость полученных результатов. Обобщенная модель структуры и собственных деформаций цементных систем позволяет рассчитывать собственные деформации материала с учетом влияния технологических факторов (водоцементного отношения, тонкости помола цемента, температуры твердения) и является теоретической основой для разработки расчетных методов про-

гнозирования характеристик прочности и долговечности цементных бетонов, а также для решения связанных с этим практических задач.

Положения, выносимые на защиту:

1. Впервые установленные аналитические зависимости, связывающие химические, геометрические и структурно-механические параметры структурообразования с учетом их взаимовлияния согласно логической последовательности «состав – структура – свойства»;
2. Впервые разработанная расчетная модель гидратационного развития сульфоалюминатной цементной системы, включающая систему аналитических зависимостей для расчета параметров фазового состава расширяющихся цементных систем с учетом особенностей сульфоалюминатных взаимодействий;
3. Впервые разработанные аналитические зависимости для расчета собственных деформаций расширяющихся сульфоалюминатных цементных систем, полученные на основании реологических моделей с учетом внутренних процессов разрушения и самовосстановления структуры;
4. Результаты теоретических исследований, позволившие выявить наиболее вероятные причины потерь достигаемых деформации расширения и разработанные на их основе рекомендации по изготовлению и уходу за изделиями и конструкциями, изготовленными с применением напрягающего цемента.

Личный вклад соискателя. Основные положения, выносимые на защиту, а также результаты теоретических и экспериментальных исследований получены автором самостоятельно.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертации обсуждались на научных конференциях: Международная конференция «Строительство и архитектура» – Минск, 2002 г; XI международный научно-методический межвузовский семинар «Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров РБ» – Брест, 2004 г; I Международный научно-практический семинар «Архитектура и строительство – 2005» – Брест, 2005 г.; XIV международный научно-методический межвузовский семинар «Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров РБ» – Минск, 2006 г.

Опубликованность результатов диссертации. По теме диссертации опубликовано 7 основных работ, из них 4 в научных изданиях по перечню ВАК РБ. Общий объем работ – 34 авторских листа.

Структура и объем диссертации. Диссертация содержит разделы: «Введение», «Общая характеристика работы», 4 главы основной части, «Заключение», «Библиографический список» и приложения.

Полный объем диссертации составляет 223 стр., из них 150 стр. машинописного текста. Количество иллюстраций – 108, таблиц – 12, использованных библиографических источников – 207.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава содержит три раздела, посвященных анализу существующих представлений о физико-химических основах получения сульфоалюминатных расширяющихся композиций, экспериментально-теоретическим исследованиям собственных деформаций цементных систем и методам прогнозирования основных физико-механических характеристик цементных бетонов.

На основе накопленных экспериментальных данных и теоретических сведений¹ о процессах структурообразовании сульфоалюминатных цементных систем, сформулированы предпосылки к построению модели их структуры и основных характеристик.

В качестве возможных причин снижения первоначально достигаемых деформаций расширения и самонапряжения в процессе эксплуатации рассмотрены явления усадки и перекристаллизации этtringита. Установлено, что в сульфоалюминатных расширяющихся цементных системах в процессе гидратации одним из первых образуется этtringит. Стабильность этtringита снижается при избытке алюминатной фазы, при пониженном содержании $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в щелочной среде (при $\text{pH}=12,5..14$), при длительном действии CO_2 , а также с повышением температуры (в воздушных условиях предельная температура стабильного существования этtringита $T=65^\circ\text{C}$, в воде $T=85^\circ\text{C}$). В чистых четырехкомпонентных системах $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 25°C перекристаллизация этtringита термодинамически невозможна без катализирующего воздействия (например, присутствия щелочи, повышения температуры). В сульфоалюминатной цементной системе процесс перекристаллизации становится возможным за счет экзотермии реакций и наличия щелочных компонентов в составе клинкера.

Из анализа работ, посвященных исследованию усадочных деформаций цементных бетонов, установлено, что усадка может быть обусловлена молекулярной контракцией реагирующих веществ в процессе гидратации, а также силами поверхностного натяжения на различных границах раздела в поровом пространстве структуры. Молекулярная контракция вносит наибольший вклад в ранний период твердения – до схватывания структуры. Развитие внутренних напряжений от усадки и расширения начинается с момента схватывания, когда структура приобретает достаточную жесткость. В структуре с приобретенной жесткостью преобладают деформации капиллярной усадки (или усадки высыхания). В зависимости от способа обезвоживания пор капиллярную усадку делят на воздушную (испарение влаги при пониженной влажности окружающей среды) и аутогенную (самовысыхание за счет гидратации). Напрягающим цементам, образующим при малых водоцементных отношениях особенно плотную структуру цементного камня с незначительной открытой пористостью, свойственны повышенные деформации аутогенной усадки. С понижением относительной влажности возрастает роль усадки геля.

В аналитической части первой главы рассмотрены проблемы, касающиеся применения напрягающих цементов в строительстве, а также современных методов изучения структуры и свойств твердеющих цементных систем. Показано, что

¹ Работы *В.В.Михайлова, С.Л.Литвера, К.Г.Красильникова, Л.В.Никитиной, Н.Н.Скоблинской, Т.В.Кузнецовой, И.В.Кравченко, Р.К.Mehta, A.Klein, J.D'Ans, H.Eick, D.Damidot, F.P. Glasser, F.E. Jones, H.Lafuma*, и др.

статистические методы прогнозирования характеристик цементных систем, основанные на результатах экспериментальных исследований, не дают оценку процессам структурообразования, в частности, не затрагивают проблему согласования скоростей расширения и набора прочности, рассматривая эти процессы разобщенно, что часто ведет к дестабилизации прогнозируемых прочностных и деформативных характеристик бетона на основе расширяющихся цементов сульфоалюминатного типа и ставит под сомнение рациональные основы проектирования самонапряженных конструкций. Решение этой проблемы возможно с применением современных методов структурного моделирования композитных систем.

Во второй главе представлены теоретические основы построения обобщенной модели структуры и собственных деформаций расширяющихся сульфоалюминатных цементных систем.

Основное назначение модели – прогнозирование величины собственных деформаций при заданных исходных характеристиках цемента (минералогический состав, тонкость помола) и технологических параметрах (водоцементное отношение, температурно-влажностные условия твердения).

В основу расчета деформаций положен конструктивный принцип, отражающий механизм деформирования сульфоалюминатных композиций. Суть механизма состоит в следующем. Структура цементного камня развивается при взаимодействии двух параллельных процессов: *расширения* и *набора прочности*. Расширение вызвано образованием сложной соли – этtringита, в результате химического взаимодействия минералов сульфоалюминатной фазы цемента. Этtringит накапливается на поверхности алюминатных фаз и образует активно растущие комплексы. Параллельно протекает процесс гидратации силикатных минералов, что обуславливает развитие прочности цементного камня. От того, насколько согласованы скорости этих двух процессов: набора прочности и расширения активных комплексов, зависит результат – внешняя деформация цементного камня. Если кинетика набора прочности преобладает, собственная жесткость структуры становится мощным ограничением для развития деформаций расширения, и они гасятся в структуре без внешнего проявления. В противном случае, когда прочный силикатный каркас формируется недостаточно быстро по отношению к скорости расширения продуктов сульфоалюминатных взаимодействий, цементный камень разрушается.

Учитывая то обстоятельство, что минералы и продукты реакций сульфоалюминатной и силикатной фаз не образуют между собой прочных контактов срастания, принято, что в гидратирующей цементной системе параллельно развиваются и механически взаимодействуют две структуры – активная (расширяющаяся) и пассивная (прочностная), рис.1. Причем результирующая деформация цементного камня зависит от *деформации* активной структуры и *жесткостных характеристик* обеих структур.

Для определения деформаций и напряжений в рассматриваемой системе применены *реологические модели* различной сложности. В частности, свойства активной расширяющейся сульфоалюминатной структуры представлены упругим элементом (см. рис.1) и элементом с нулевой жесткостью, характеризующим величину свободной деформации активного комплекса.

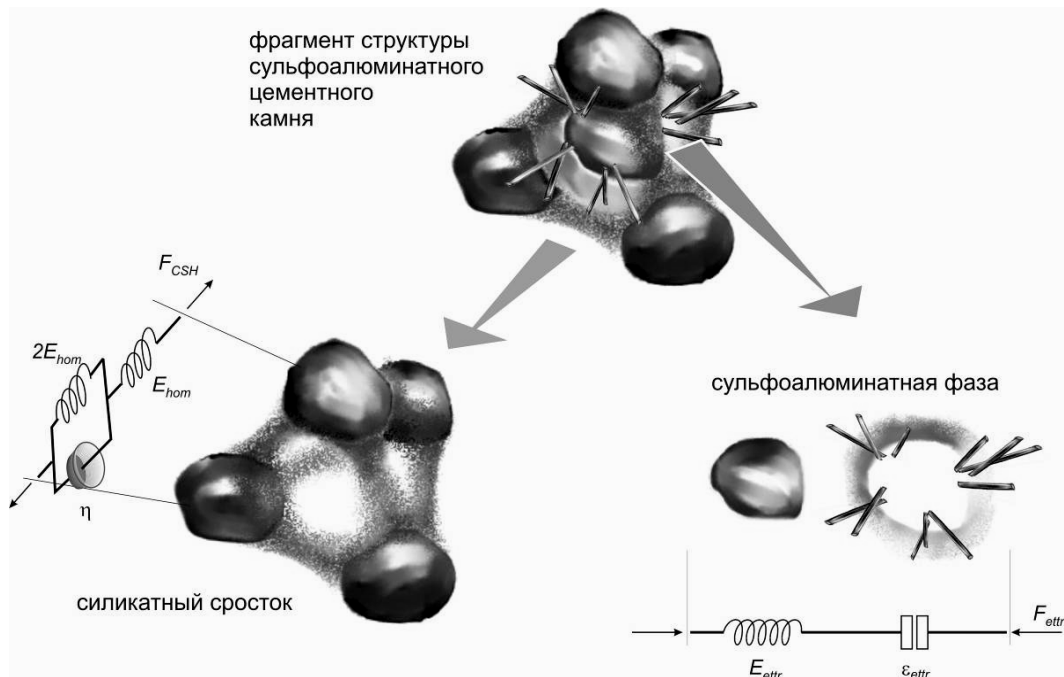


Рис. 1 Физическая и реологические модели структуры сульфоалюминатной цементной системы

Силикатный каркас наделен вязкоупругими свойствами (см. рис.1). Цепочки элементарных реологических моделей двух основных структур, показанные на рис.1, соединены параллельно, что обеспечивает выполнение условия совместности их деформаций (рис.2).

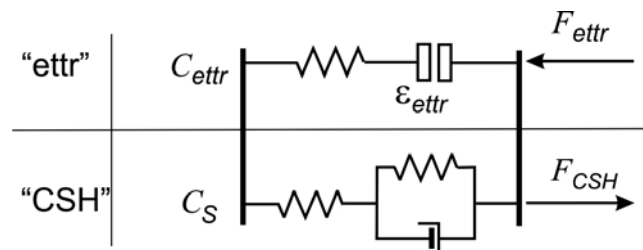


Рис. 2 Реологическая схема расширяющегося сульфоалюминатного цементного камня

Поскольку в гидратирующей расширяющейся цементной системе все внутренние усилия, вызванные накоплением объема этtringита (в модели – удлинением ветви «etr», рис. 2), взаимоуравновешены, деформация цементного камня определяется из условия равновесия $F_{etr} = F_{CSH}$, откуда следует:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{etr}}{1 + \frac{C_S}{C_{etr}(1 + \varphi)}}, \quad (1)$$

где

ε_{etr} – деформация этtringита, C_{etr} , C_S – жесткости сульфоалюминатной и силикатной структур, φ – коэффициент, характеризующий запаздывание упругих деформаций относительно приложенных напряжений.

Согласно ф. (1), для расчета деформации цементного камня необходимо определить жесткости компонентов сульфоалюминатной и силикатной структур C_{etr} , C_S и величину деформаций активного элемента ε_{etr} .

В основу решения поставленной задачи принят комплексный подход, предполагающий совместное рассмотрение и моделирование химических, геометрических и механических аспектов структурообразования расширяющихся цементных систем.

Химическое моделирование. Гидратационное развитие структуры моделируется на основании химических реакций, наиболее характерных для основных минералов цементного клинкера [3].

Для каждой реакции устанавливается: механизм и возможность протекания реакции, кинетические параметры реакции, объемный эффект реакции. Применительно к механизмам реакций в модели приняты следующие допущения: а) все *силикатные* минералы гидратируют по кристаллизационному механизму, то есть, через растворение и последующую кристаллизацию из пересыщенной жидкой фазы; б) для минералов *сульфоалюминатного* комплекса допускается как кристаллизационный, так и твердофазовый механизм реакции. Вероятность проявления того или иного механизма реакции зависит от концентрации алюминатных ионов в жидкой фазе.

Вероятность реакций, протекающих по кристаллизационному механизму, определяется из расчета состава жидкой фазы. Скорости реакций рассчитываются на основании положений химической кинетики с учетом лимитирующих эффектов, обусловленных процессами растворения, кристаллизации и диффузии на трех соответствующих этапах твердения (использованы элементы кинетической модели *Bernard O., Ulm Fr.-J., Lemarchand E.*) [3].

На рис.3 представлена блок-схема, характеризующая вклад каждого минерала в общую картину гидратационного развития полиминеральной системы и возможные варианты химического взаимодействия ее компонентов.

Обобщенной характеристикой состава, получаемой из химической модели твердеющей цементной системы, является диаграмма фазовых переходов, рис. 4.

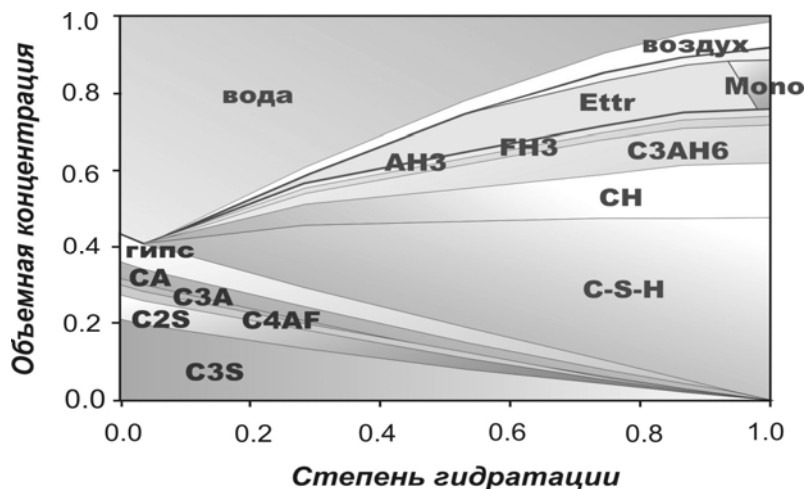


Рис. 4 Пример диаграммы фазовых переходов сульфоалюминатной цементной системы

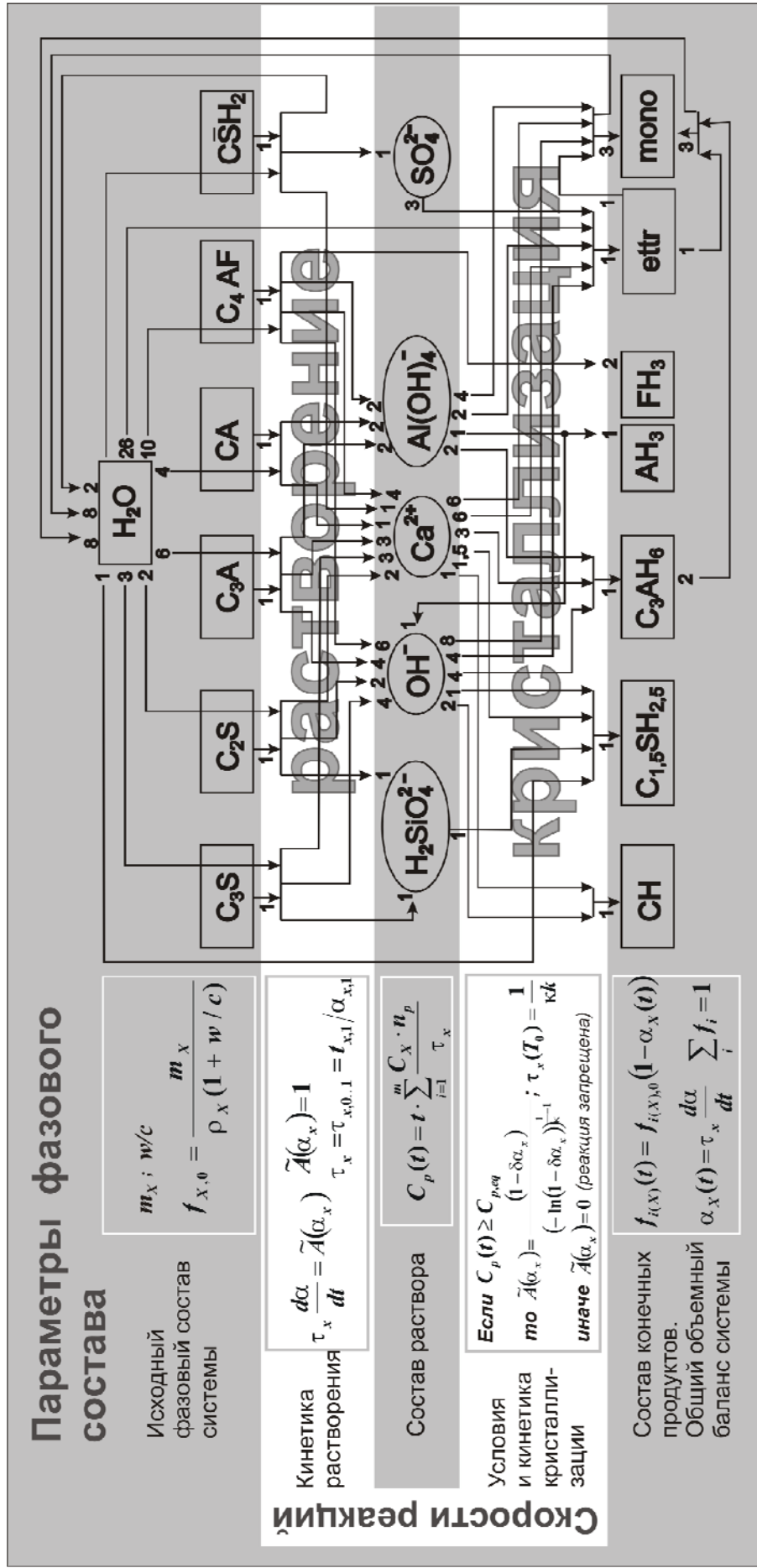


Рис. 3 Блок-схема к определению кинетических параметров реакций и фазового состава структуры. Обозначения у стрелок: 1, 2, ..., n – стехиометрические коэффициенты реакций

Диаграмма отображает изменение фазового состава структуры в интервале времени от момента затворения цемента водой до теоретически полной гидратации клинкерных минералов и служит основным источником исходных данных для определения жесткостей, величины деформации этtringита и характеристик пористости на последующих этапах моделирования структуры.

Геометрическое моделирование. При построении геометрической модели цементной системы приняты допущения, касающиеся в основном формы, гранулометрии и способа упаковки цементных частиц: 1) цемент, затворенный водой, рассматривается как совокупность моноразмерных частиц сферической формы, расположенных на равном расстоянии друг от друга согласно правилам кубической упаковки (рис.5); 2) размер частицы рассчитывается исходя из удельной площади поверхности цемента; 3) размер репрезентативной кубической ячейки определяется с учетом назначенного водоцементного отношения.

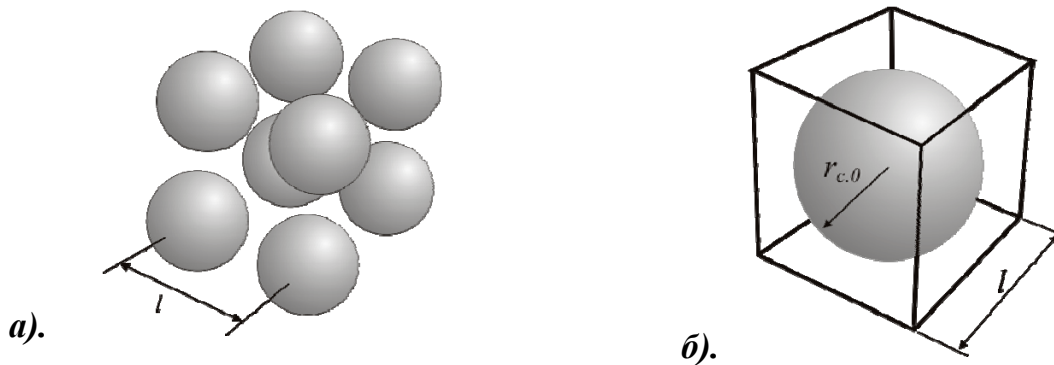


Рис. 5 Геометрическая модель цементной системы: *a* – упаковка частиц, *б* – репрезентативная кубическая ячейка

Из совместного рассмотрения химической и геометрической моделей определяют момент схватывания и свободную деформацию этtringита.

Деформация активного этtringита ε_{etr} выражается через отношение толщины оболочки этtringита на поверхности цементной частицы к размеру исходной кубической ячейки, рис.6:

$$\varepsilon_{etr,l} = \frac{2\delta_{etr}}{l}, \quad (2)$$

где

δ_{etr} – толщина оболочки этtringита, мкм; (рассчитывается по диаграмме фазовых переходов из объема этtringита); l – размер элементарной кубической ячейки, мкм.

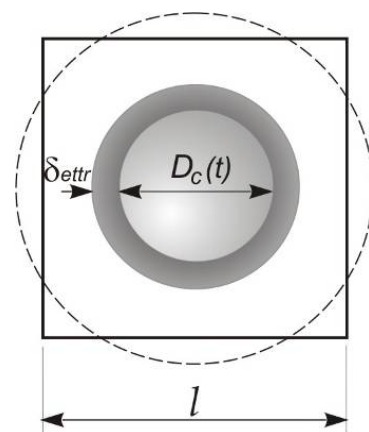


Рис. 6 К расчету свободной деформации сульфоалюминатного комплекса

Параметры элементов реологической модели, характеризующие жесткости сульфоалюминатной и силикатной фаз C_{etr} , C_S , рассчитывают на основании **структурно-механического моделирования.**

Модули упругости сульфатоалюминатной и силикатной фаз рассчитывают как гомогенизированные (усредненные) характеристики поликомпонентной структуры, включающие жесткостные характеристики частиц клинкера, геля C-S-H, кристаллов этtringита и пр., с учетом их объемного содержания в структуре.

Задача гомогенизации физико-механических характеристик решается с применением положений механики композитных материалов. В основу расчета положена двухуровневая структурная модель цементного камня – «матрица – включение» (рис.7), подробно рассмотренная в работе [3].

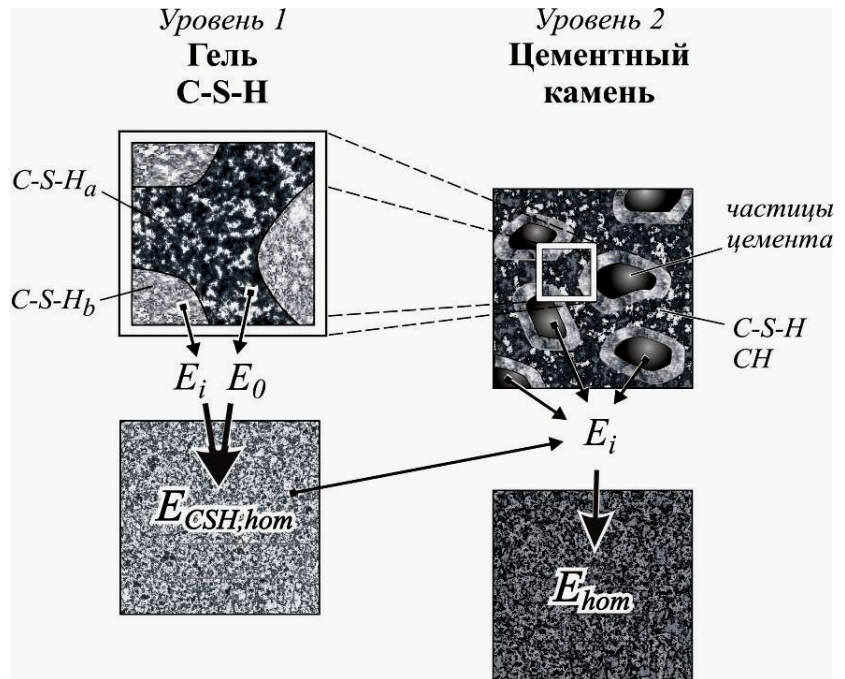


Рис. 7 Двухуровневая модель структуры портландцементного камня, схема гомогенизации жесткостных характеристик компонентов

Развитие структуры во времени. Задача о согласовании скоростей процессов расширения и набора прочности. Период наиболее интенсивного расширения сульфатоалюминатной системы сопровождается частичным разрушением первичной структуры цементного камня и постоянным обновлением силикатных связей.

Для моделирования развития структуры во времени базовая модель деформаций усовершенствована с применением основных положений теории солидификации (*solidification theory*) или теории упрочняющегося материала [4].

Согласно базовым положениям теории солидификации, приращение прочности в течение некоторого временного интервала моделируется добавлением к исходной реологической модели параллельных ветвей, имитирующих элементарный объем твердой фазы, образующейся в процессе гидратации к рассматриваемому моменту времени. Количество добавляемых ветвей зависит от скорости гидратации цемента.

Основные процессы структурообразования расширяющегося цементного камня, – процессы расширения и набора прочности, – смоделированы добавлением элементов, характеризующих соответственно приращение сульфатоалюминатной и силикатной фаз (обозначенных на рис. 2 как «ettr» и «CSH»). При этом накопление вынужденных деформаций отражено последовательным присоединением дополнительных ветвей, набор прочности – параллельным, рис. 8.

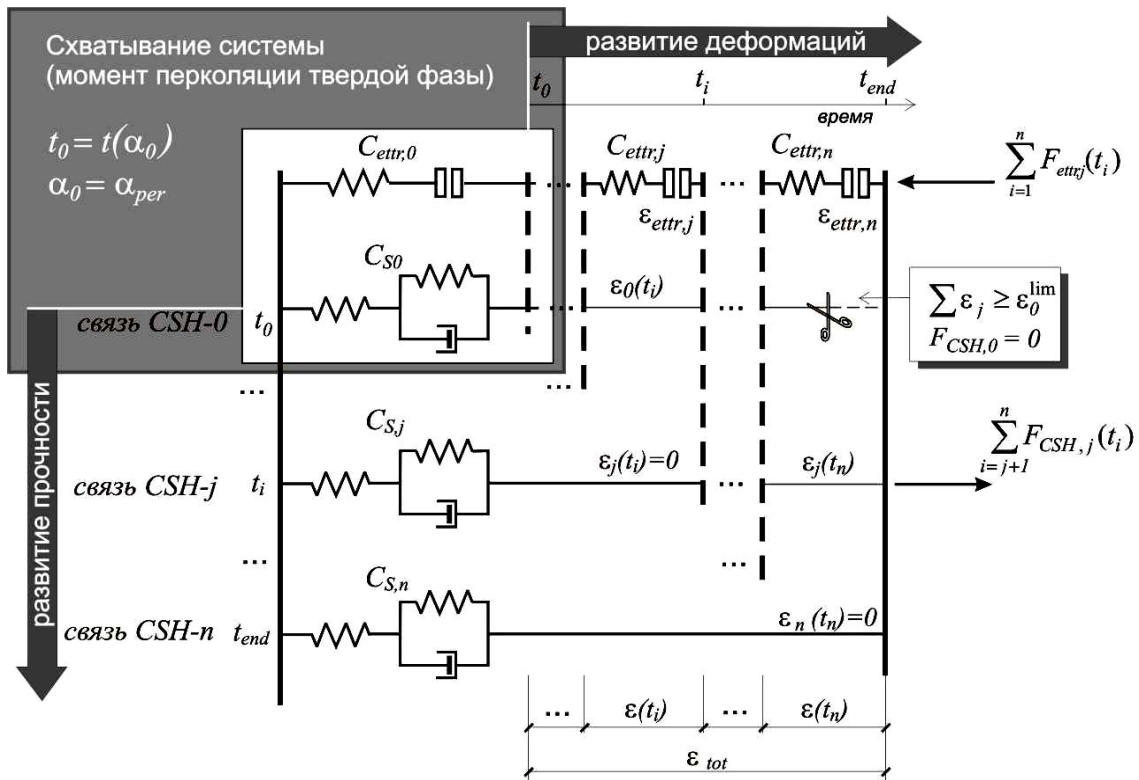


Рис. 8 Реологическая модель расширяющегося цементного камня, учитывающая развитие структуры во времени

Жесткость отдельной ветви принята постоянной во времени. Кинетика набора прочности или деформаций расширения регулируется только количеством добавляемых ветвей. Общая жесткость структуры в данный момент определяется как сумма жесткостей отдельных ветвей. Новая (только что сформировавшаяся) ветвь на момент добавления считается незагруженной.

Связи, образованные силикатными сростками, могут разрушаться при достижении предельной деформации (если $\sum \varepsilon_i > \varepsilon_{CSH}^{lim}$). Соответственно изменяются жесткость и прочность структуры. Так моделируются характерные для расширяющегося цемента спады прочности, часто наблюдаемые в экспериментах на стадии структурообразования.

Для расчетной схемы, представленной на рис.8, уравнения равновесия имеют вид:

$$\sum_{i=1}^n F_{etr}(t_i) = \sum_{i=1}^n F_{CSH,0}(t_i) + \sum_{i=2}^n F_{CSH,1}(t_i) + \dots + F_{CSH,n-1}(t_n) \quad (3)$$

Условия равновесия (3), выраженные в деформациях, запишутся в виде:

$$\sum_{i=1}^n C_{etr,i} [\varepsilon_{etr}(t_i) - \varepsilon(t_i)] = \frac{C_{S0}}{1 + \varphi_0} \sum_{i=1}^n \varepsilon(t_i) + \frac{C_{S1}}{1 + \varphi_1} \sum_{i=2}^n \varepsilon(t_i) + \dots + \frac{C_{S(n-1)}}{1 + \varphi_{n-1}} \cdot \varepsilon_n \quad (4)$$

Приращения деформаций за соответствующие интервалы времени определяются последовательным решением уравнений типа (4) относительно ε_n (а для промежуточных связей – относительно ε_i). Полная деформация цементного камня рассчитывается как сумма приращений ε_i :

$$\varepsilon_{tot} = \sum_i \varepsilon_i \quad (5)$$

Структура расчетной модели деформаций расширения твердеющей сульфоалюминатной цементной системы, а также общий алгоритм расчета деформаций (для i го интервала времени) представлены на рис.9.

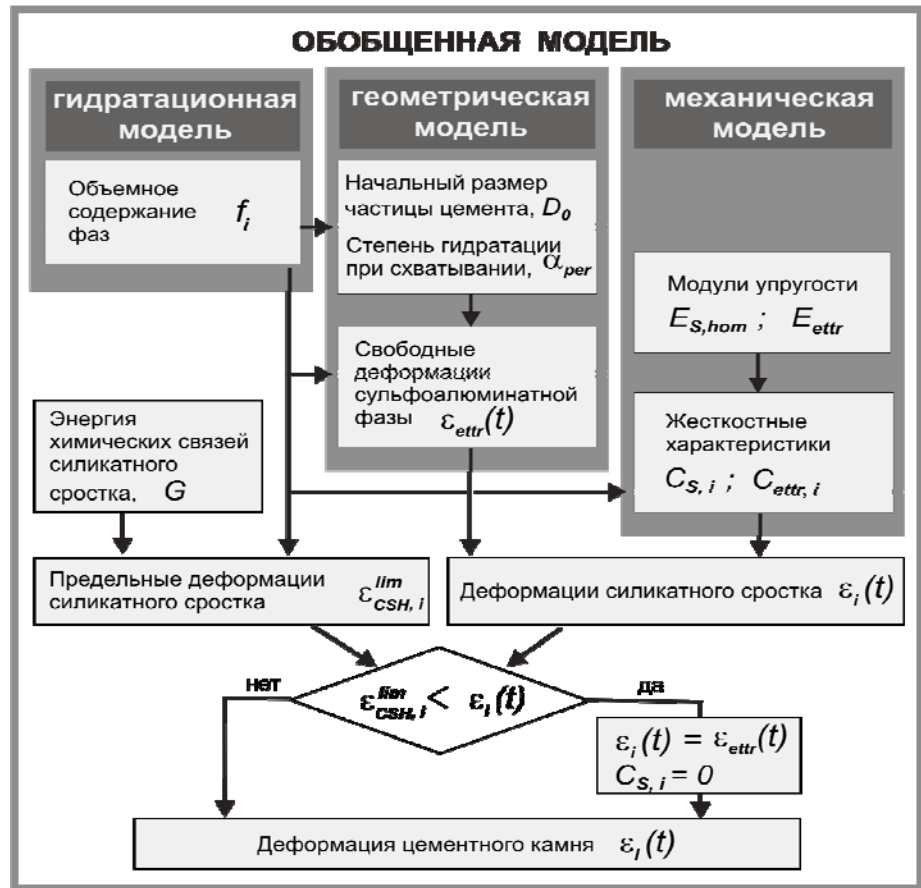


Рис. 9 Блок-схема расчета деформаций расширения сульфоалюминатной цементной системы

Моделирование деформаций усадки. Необходимость моделирования усадочных процессов обусловлена их постоянным воздействием на расширяющуюся цементную систему как в процессе структурообразования, так и при последующей эксплуатации. Влияние усадки на развитие собственных деформаций цементного камня учитывается на основании расчета реологической модели (см. рис.8) с приложенной к ней внешней силой, эквивалентной усилию, вызываемому деформацией усадки в цементном камне (аналогично, при необходимости, может быть смоделировано действие любого внешнего ограничения).

Величина деформаций усадки зависит главным образом от характеристик пористости формирующейся структуры. В предлагаемой модели пористость цементного камня определяется как сумма объемов гелевых пор ϕ_{gl} , микрокапилляров ϕ_{mcap} и макрокапилляров ϕ_{cap} ($\phi_{tot} = \sum \phi_i$) [6]. Объемы пор рассчитаны на основании диаграммы фазовых переходов и геометрической модели. Считается, что капилляры имеют цилиндрическую форму, гелевые поры – щелевидную. На этом допущении основывается расчет площади поверхности стенок пор.

Необходимыми для модели характеристиками пористости являются дифференциальные и интегральные кривые распределения (рис.10). В качестве функции распределения пор принята экспоненциальная зависимость, предложенная в работах *T.Ishida, K.Maekawa* и др. [6]:

$$V_i(r) = 1 - \exp(-B_i \cdot r), \quad (6)$$

где r – радиус пор, мкм; B_i – параметр распределения.

Поскольку функция распределения (6) применима только к капиллярным порам (размеры гелевых пор в модели одинаковы), общая функция пористости цементного камня имеет вид:

$$\phi_{tot} = \phi_{gl} + \phi_{mcap} \cdot V_{mcap}(r) + \phi_{cap} \cdot V_{cap}(r), \quad (7)$$

где ϕ_{tot} , ϕ_{gl} , ϕ_{mcap} , ϕ_{cap} – соответственно, пористость общая, гелевая, микро- и макрокапиллярная; $V_{mcap}(r)$, $V_{cap}(r)$ – функции распределения микро- и макрокапилляров.

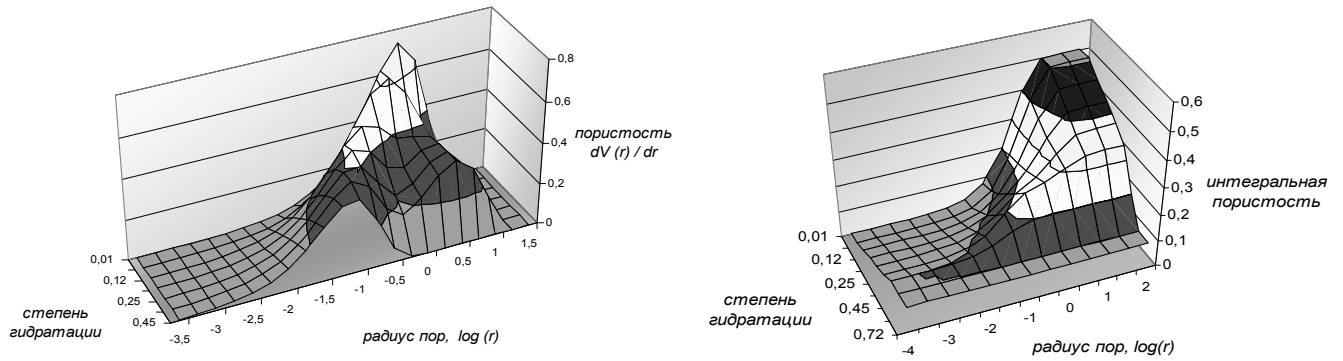


Рис. 10 Преобразование дифференциальных и интегральных кривых пористости цементного камня в процессе гидратации. $S_{уд} = 4500 \text{ см}^2/\text{Г}$, $В/Ц = 0,3$

При моделировании деформаций физической усадки рассмотрены возможные варианты удаления капиллярной, адсорбированной и межслоевой воды. Соответственно, рассчитаны деформации капиллярной усадки, усадки высушенных стенок пор и усадки геля. Каждый вид усадки имеет свой определяющий геометрический параметр пористости. Для капиллярной усадки это радиус капилляра с мениском r_x , для усадки стенок – площадь обезвоженной поверхности пор S_x , для усадки геля – изменение базального расстояния Δd_x . Все перечисленные параметры определяются исходя из геометрической модели структуры с учетом степени водонасыщения пор. Для расчета различных видов усадки предлагаются следующие зависимости:

капиллярная усадка:
$$\varepsilon_{cap} = \frac{1}{k} \cdot \frac{2\gamma_{12}}{r_x} \cdot \frac{W_{cap}}{1 - \phi_{tot}}, \quad (8)$$

усадка высушенных стенок пор:
$$\varepsilon_{ads} = \frac{2}{3k} \cdot \gamma_{13} \cdot S_x, \quad (9)$$

усадка геля:
$$\varepsilon_{gl} = \frac{1}{3} \cdot f_{CSH} \cdot \left(1 - \frac{\Delta d_x}{\Delta d_1}\right) \cdot \left(1 + \frac{C_s}{C_{gl}(1 + \varphi)}\right)^{-1}, \quad (10)$$

где

γ_{12} – поверхностное натяжение на границе фаз «вода – пар», $H/м$,

γ_{13} – поверхностное натяжение на границе фаз «твердое – пар», $H/м$,

W_{cap} – объемное содержание свободной воды в структуре,

ϕ_{tot} – общая пористость материала,

k – модуль объемных деформаций цементного камня, $Па$,

r_x – радиус капилляров с менисками, $м$,

S_x – площадь открытой поверхности стенок пор, m^2/m^3

$\Delta d_x, \Delta d_l$ – толщина слоя воды между кристаллами С-S-H при относительной влажности x и 1 соответственно, m ,

f_{CSH} – объемное содержание геля в структуре цементного камня,

C_s, C_{gl} – жесткости соответственно силикатного сростка и гелевой фазы,

φ – коэффициент, характеризующий запаздывающий рост деформаций относительно приложенных напряжений.

Рассматриваемые типы усадки проявляются только в определенных условиях, которые могут быть охарактеризованы относительной влажностью среды $RH\%$. К примеру, капиллярная усадка при влажности $RH < 40\%$ прекращается, в то время как усадка геля – только начинается. Результат рассчитывается как сумма деформаций тех усадочных процессов, которые проявляются при данной влажности, рис.11.

Влажность и водонасыщение могут зависеть как от внешних условий, так и от кинетики гидратационного развития (вода, заполняющая поры, постепенно расходуется на гидратацию).

Соответственно, возможность проявления определенного вида усадки устанавливается в зависимости от способа обезвоживания и достигаемой при этом влажности в поровом пространстве. Для расчета усадки в изолированной структуре (аутогенной усадки) исходными данными служат только параметры гидратационного развития. Для структуры, взаимодействующей с окружающей средой (при определении воздушной усадки), к расчету принимается фактическая влажность среды.

В третьей главе представлены результаты параметрических исследований собственных объемных деформаций цементного камня.

На основании обобщенной модели были исследованы причины нестабильности достигаемых деформаций расширения (причины потерь деформаций в поздние сроки), а также возможность их регулирования.

Программой вычислительного эксперимента предусмотрено определение химических, геометрических и механических параметров структуры, а также собственных деформаций цементных систем при варьируемых характеристиках минералогического состава, водоцементного отношения и тонкости помола. Анализ результатов вычислительного эксперимента показал:

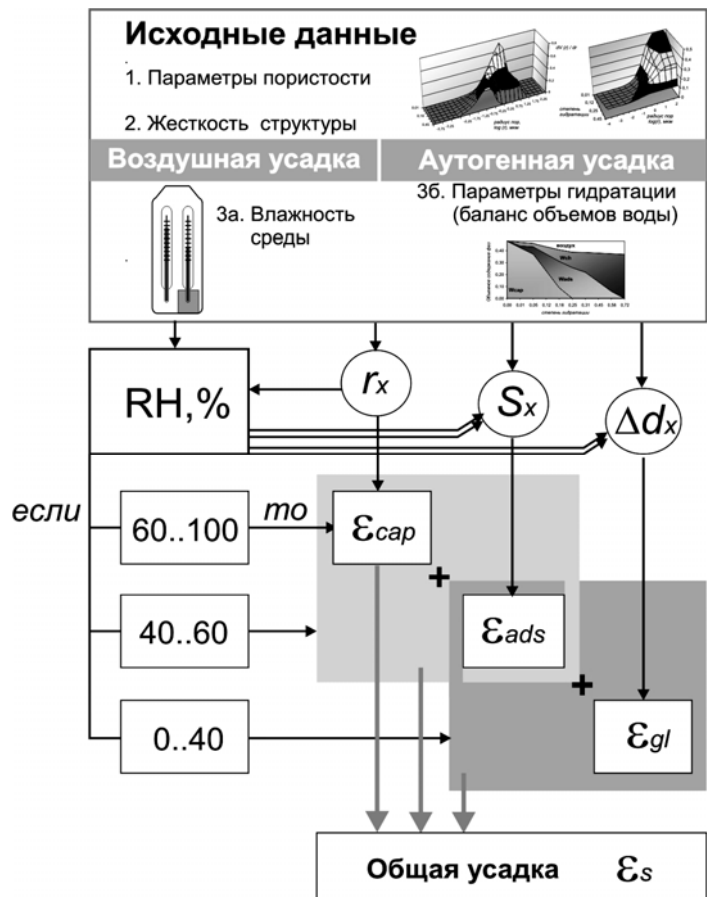


Рис. 11 Порядок расчета деформаций физической усадки цементного камня

1. Деформации расширения всегда сопровождаются разрушением первичной силикатной структуры и ее одновременным либо последующим восстановлением в период стабилизации деформаций расширения (рис.12).

2. Перекристаллизация этtringита снижает уровень деформаций цементного камня, достигаемых в процессе расширения, но не является основной причиной их потерь в поздние сроки (полная перекристаллизация этtringита не означает полной потери деформаций, рис.13). В случае перекристаллизации силикатный сросток включается в работу так, что начинает воспринимать усилие обжатия, которое ранее, до начала кристаллической деструкции, воспринимал этtringит.

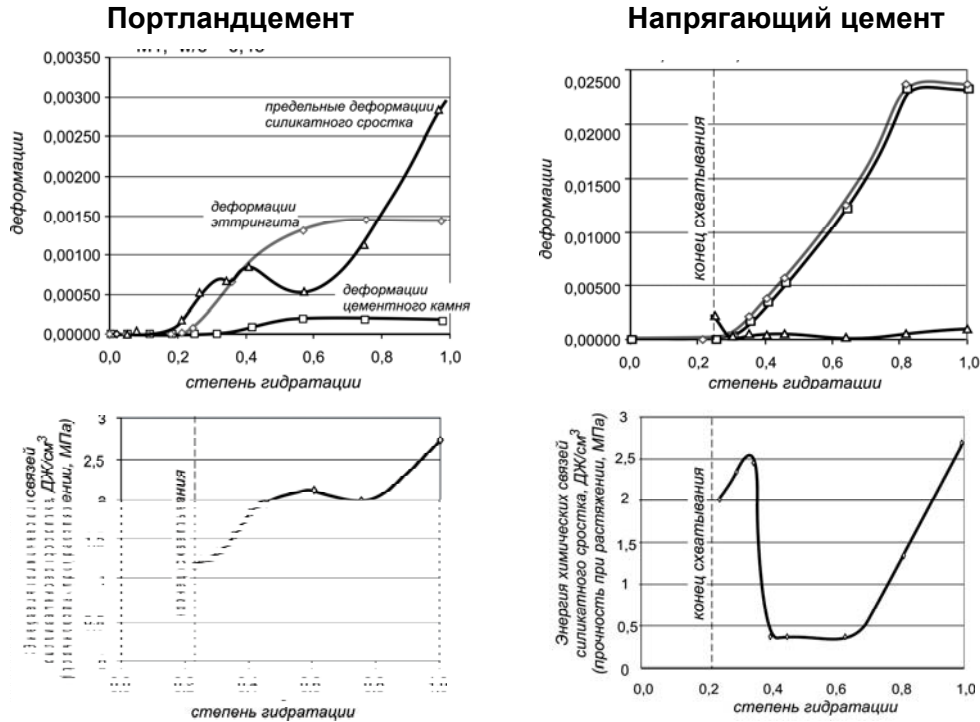


Рис. 12 Развитие деформаций расширения и прочности цементного камня, моделируемого на основе портландцемента и напрягающего цемента

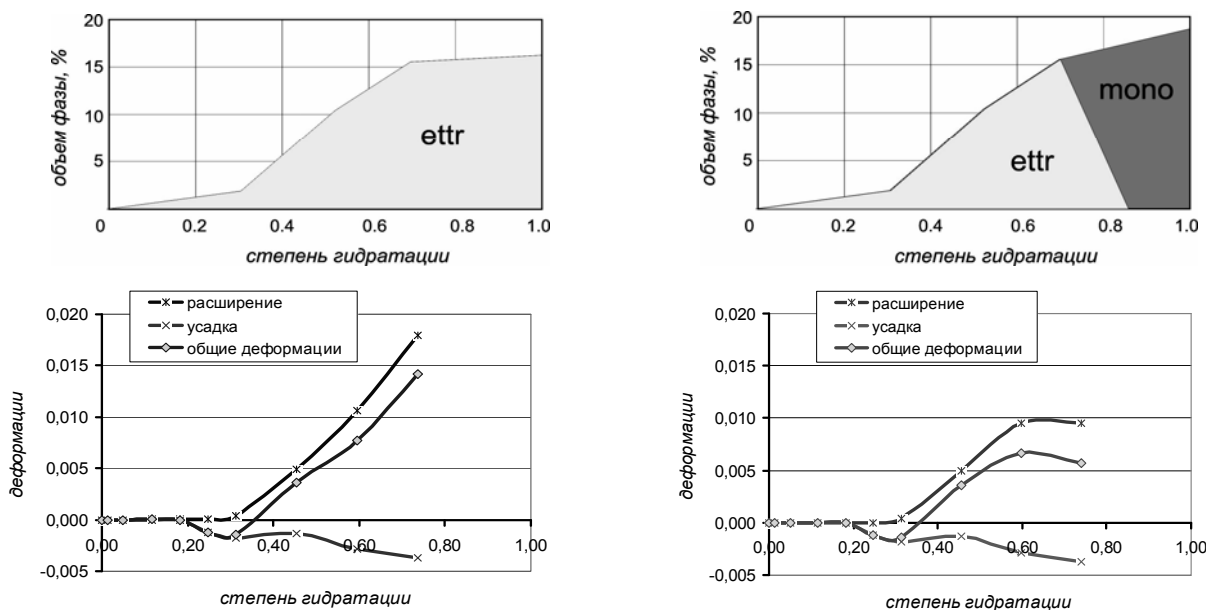


Рис. 13 Влияние стабильности этtringита и процессов усадки на величину деформации расширения цементного камня

3. Потери деформаций свободного линейного расширения главным образом обусловлены развитием процессов усадки. Значительная часть физической усадки в расширяющейся структуре является следствием аутогенного изменения объема. Воздушная усадка тем больше, чем больше в структуре геля C-S-H.

4. Деформации усадки существенно не зависят от энергоактивности расширяющегося цемента и имеют более серьезные последствия для структур с низким уровнем деформаций расширения.

5. Регулированием водоцементного отношения невозможно создать условия, равно оптимальные как для свободной реализации гидратационного потенциала цемента, так и для достижения высоких показателей линейного расширения.

Оптимальные условия для гидратации, с точки зрения полноты реакций и наличия достаточного пространства, необходимого для размещения продуктов гидратации, могут быть обеспечены при водоцементном отношении от 0,39 до 0,43 (в зависимости от минералогического состава цемента). Однако для получения требуемой прочности, пористости, деформаций расширения повышение водоцементного отношения нерационально. При $В/Ц > 0,3$ зерна цемента находятся в цементно-водной суспензии на значительном расстоянии друг от друга, так что до момента формирования единого жесткого каркаса структуры значительная часть этtringита образуется в межзерновом пространстве не вызывая расширения. Поэтому для достижения наибольших величин расширения необходимо принимать водоцементное отношение не более 0,3.

6. При низких водоцементных отношениях поры в процессе гидратации быстро теряют свободную воду, что приводит к развитию аутогенной усадки. В мелких порах вода находится в адсорбционно связанном состоянии. Это сдерживает процесс гидратационного развития структуры и приводит к недоиспользованию энергоактивности напрягающего цемента (рис. 14).

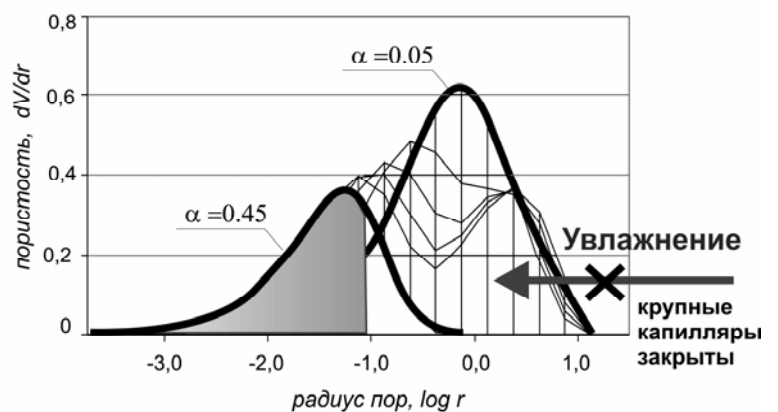
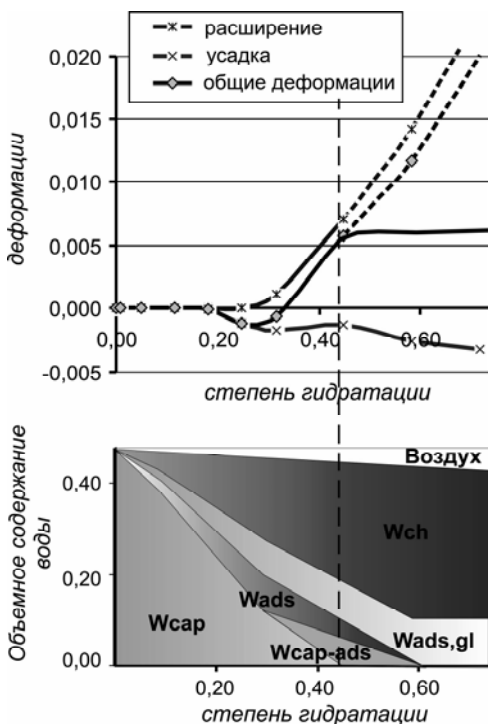


Рис. 14 Развитие собственных деформаций, изменение баланса объемов воды и параметров пористости цементного камня при $В/Ц=0,3$

7. Созданию благоприятных условий для гидратации способствует восполнение затрат воды из внешних источников. Но увлажнение поливом целесообразно только в течение непродолжительного начального периода твердения, пока структура не утратила необходимые фильтрационные свойства (см. рис14). В противном случае вероятно неравномерное изменение объема по толщине изделия.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальной проверки разработанной обобщенной модели. Для верификации модели были выполнены экспериментальные исследования степени гидратации, характеристик пористости и собственных деформаций цементного камня. При изготовлении опытных образцов варьировались параметры минералогического состава цементов, водоцементное отношение и условия твердения.

Степень гидратации оценивалась по величине контракционного эффекта, сопровождающего процесс твердения. Характеристики пористости цементного камня определялись графическим методом – обработкой микрофотографий (СЭМ). Деформации расширения и аутогенной усадки измеряли на образцах-призмах, изготовленных по СТБ 1335. Чтобы обеспечить изолированные условия твердения, часть образцов покрывали тонким слоем парафина и полиэтиленовой пленкой. Сравнение некоторых расчетных значений, полученных на основании разработанной модели, с опытными данными представлено на рис.15-17.

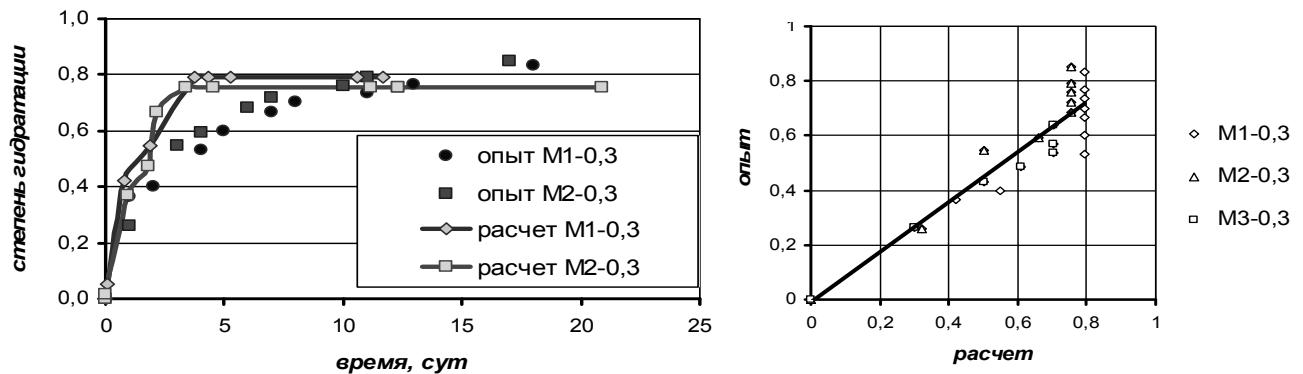


Рис. 15 Результаты расчета и экспериментальных исследований степени гидратации. Цементный камень: В/Ц=0.3, М1 – портландцемент ПЦ500-Д0, М2 – цемент напрягающий НЦ1, М3 – цемент напрягающий НЦ4.

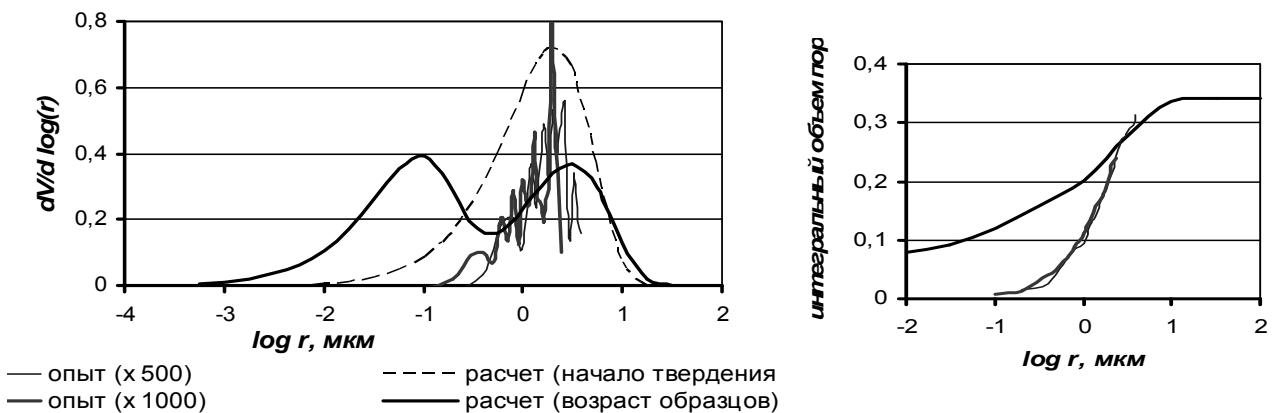


Рис. 16 Расчетные и экспериментальные характеристики пористости: В/Ц=0.3, НЦ1. Отсутствие на экспериментальных кривых характерных пиков в области микрокапилляров и гелевых пор обусловлено низкой разрешающей способностью применяемого оборудования. Этим же обусловлено заниженное значение интегральной пористости в рассматриваемом интервале радиусов пор.

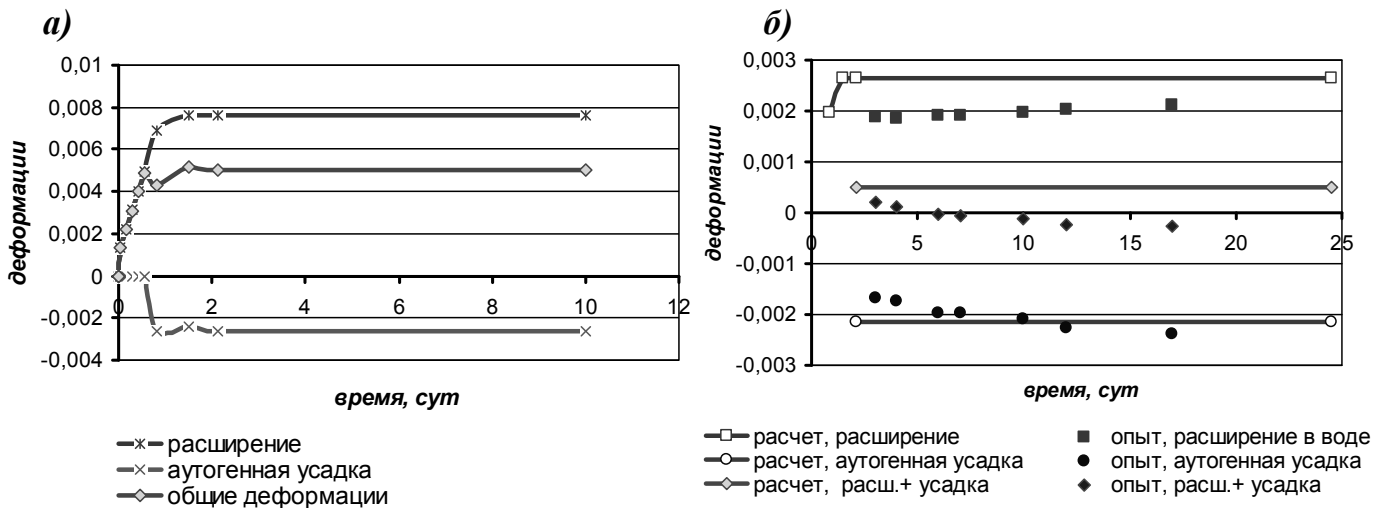


Рис. 17 Результаты расчета и экспериментальных исследований собственных деформаций цементного камня (НЦ1, В/Ц = 0,3, твердение в изолированных условиях). а) расчетные деформации модельной системы с момента затворения; б) то же, за вычетом деформаций, не фиксируемых в течение первых суток (до момента снятия нулевого отсчета), в сравнении с экспериментальными данными.

Сравнительный анализ экспериментальных и расчетных данных позволил заключить: представленная модель успешно воспроизводит развитие физико-химических и механических процессов и адекватно отражает их роль в формировании параметров структуры.

Для обеспечения расчетной точности модели необходимо полное соответствие входных параметров модели реальным минералогическим характеристикам цементов. Большинство физико-химических констант материалов (константы скорости реакции, растворимости, коэффициенты поверхностного натяжения, диффузии и пр.), приняты в расчете по специальной справочной литературе. В применении к цементным системам эти параметры также требуют тщательной прикладной обработки и уточнения. При наличии химических добавок, а также при значительных отклонениях состава цемента и температурных условий твердения от принятых в настоящем эксперименте, назначению расчетных кинетических параметров должна предшествовать калибровка модели по опытным данным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В выполненных исследованиях разработана обобщенная модель собственных деформаций расширяющихся сульфоалюминатных цементных систем, включающая: модель гидратационного развития структуры, основанную на рассмотрении химических аспектов твердения; модель пространственного строения структуры, позволяющую рассчитывать параметры пористости на протяжении всего периода гидратации; структурно-механическую модель цементного камня как композитного материала, необходимую для расчета жесткостных характеристик структуры; модель расчета собственных деформаций, обусловленных совместным действием процесса расширения и усадочных явлений (включая деформации химической, аутогенной и воздушной усадки). Разработанная обобщенная

модель позволяет контролировать скорости набора прочности и расширения, решая проблему их согласования при варьировании характеристик цемента, технологических факторов и условий эксплуатации.

Экспериментально-теоретические исследования, выполненные с применением обобщенной модели, позволили сделать следующие выводы:

1. На базе имитационных, структурно-механических, реологических моделей могут быть созданы эффективные методы изучения сложных, развивающихся во времени цементных систем, позволяющие получать теоретически обоснованные решения в управлении свойствами таких систем, а также исследовать особенности их развития под действием изменяемых технологических факторов и условий последующей эксплуатации [7]. В частности:

2. Разработка модели гидратационного развития структуры цементного камня на основе расширяющейся сульфоалюминатной композиции позволила установить качественную зависимость между основными технологическими параметрами (водоцементным отношением, тонкостью помола), минералогическим составом цемента и процессами образования основных гидратных фаз, ответственных за формирование исследуемых свойств цементного камня (собственных деформаций и прочностных характеристик структуры). Так, водоцементное отношение и тонкость помола при определенных условиях могут влиять на механизм кристаллизации этtringита и на его стабильность в не меньшей степени, чем минералогический состав цемента. Это подчеркивает необходимость разработки и дальнейшего развития подобных гидратационных моделей, позволяющих в индивидуальном порядке оптимизировать минералогию сульфоалюминатных композиций в комплексе с указанными технологическими параметрами [3,7].

3. Совместное рассмотрение геометрической модели поровой структуры с диаграммой баланса объемов воды, составленной на основе гидратационной модели, позволило получить аналитические зависимости для расчета деформаций аутогенной усадки с учетом кинетики гидратационных процессов и эволюции поровой структуры в процессе твердения [6].

4. На основании разработанной модели усадки, объединяющей различные механизмы усадочных процессов, установлен вклад деформаций химической, аутогенной и воздушной усадки в результирующую величину собственных деформаций расширяющейся цементной системы. Из анализа модели усадки следует: на величину достигаемой деформации расширения значительно влияют физические явления, вызывающие развитие аутогенной и воздушной усадки. Аутогенная усадка наиболее интенсивно развивается на раннем этапе твердения параллельно с развитием деформаций расширения; зависит главным образом от параметров капиллярной пористости, а также от степени водонасыщения, и в значительно меньшей мере определяется энергоактивностью расширяющегося цемента. На величину деформации воздушной усадки, помимо факторов, перечисленных для аутогенной усадки, существенно влияет количество гелевой фазы в структуре [6].

5. При принятых предпосылках геометрической модели наиболее рациональное использование расширяющейся сульфоалюминатной композиции достигается при величине водоцементного отношения 0,3 с обязательным последующим ув-

лажнением материала. Попытки заменить внешнее увлажнение увеличением водоцементного отношения приводят к значительному снижению достигаемых деформаций расширения, поскольку в этом случае основное количество этtringита образуется до схватывания в межчастичном пространстве цементной системы, выполняя пассивную функцию в расширении структуры. При значительном снижении расхода воды затворения водоцементное отношение становится фактором, регулирующим кинетику гидратационных процессов, и вносит дисбаланс в согласование скоростей гидратации основных фаз: с одной стороны, недостаток воды снижает растворимость гипса, замедляя образование этtringита, с другой – ускоряет полимеризацию гидросиликатов, что в совокупности приводит к снижению деформаций расширения [2,3].

6. Основные структурные параметры, рассчитанные на основании химической, геометрической и структурно-механической моделей, являются незаменимой базой данных для расчета деформаций расширения сульфоалюминатной цементной системы. Использованная для этого реологическая модель твердеющей расширяющейся структуры, разработанная с применением основных положений теории солидификации, позволяет имитировать развитие не только свободных, но и связанных деформаций. Постановочные исследования реологической модели (обобщенной модели собственных деформаций цементной системы) показали: в числе главных причин потерь достигаемых деформаций в позднем возрасте не следует рассматривать процессы перекристаллизации этtringита в моносульфат. Перекристаллизация играет отрицательную роль только на раннем этапе структурообразования. В позднем возрасте сохранение деформаций на достигнутом уровне зависит от того, насколько вероятно в данных условиях развитие усадочных процессов. Для стабилизации деформаций расширения и сохранения их на достигнутом уровне необходимо управлять процессами физической усадки цементного камня. Решение этого вопроса следует искать в обеспечении оптимальных влажностных условий твердения и эксплуатации, а также в направленной модификации структуры порового пространства. Так, при обеспечении влажностных условий хранения необходимо принимать во внимание характер изменения порового пространства. После заполнения сообщающихся капиллярных пор продуктами реакций внешнее увлажнение становится нецелесообразным и может привести к неравномерному изменению объема материала по толщине изделия в период последующей эксплуатации [4, 6].

7. Разработанная модель позволяет контролировать процессы структурообразования при наличии физико-механического взаимодействия с внешней средой. Это открывает перспективы в прогнозировании связанных деформаций цементного камня (деформаций бетонов и растворов), а также в определении величины самонапряжения железобетонных конструкций [4,7].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных изданиях

- 1 Тур В.В., Филимонова Н.В. Расчетные модели для определения деформаций усадки бетона // Вестник БГТУ. Строительство и архитектура. – 2001 г. – №1– с. 74-83.
- 2 Филимонова Н.В. Теоретические предпосылки к моделированию структуры цементного камня на основе расширяющихся цементов// Вестник БГТУ. Архитектура и строительство. – 2004 г. – №1
- 3 Филимонова Н.В., Тур В.В. Приложения к расчету базовых параметров обобщенной модели расширяющейся цементной системы// Вестник БГТУ. Архитектура и строительство. – 2006 г. – №1
- 4 Тур В.В., Филимонова Н.В. Обобщенная модель собственных деформаций расширяющейся цементной системы / Строительная наука и техника.– Минск, 2006 г.– №1.

Материалы конференций

- 5 Philimonova N. Theoretical assumption for computer simulation of expansive cement microstructure development // Proceeding of the International Conference “Construction and Architecture”/ Edited by Khrustalev V.M., Leonovich S.N., V. Schneider. – Minsk, 2003. – pp.121-139.
- 6 Филимонова Н.В. К расчету деформаций усадки цементного камня// Вестник БГТУ. Архитектура и строительство. Приложение. Часть 2 (Материалы XI международного научно-методического межвузовского семинара) – 2005 г. – №1
- 7 Тур В.В., Филимонова Н.В. Моделирование структуры и свойств расширяющихся цементных систем// Материалы XIV Международного научно-практического семинара «Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь».– Минск, 2006 г.

РЭЗІУМЭ

Філімонава Наталля Віктараўна

Мадэляванне структуры і ўласных дэфармацый пашыраючыхся сульфа-алюмінатных цэментных сістэм

Ключавыя словы: цэмент, гідратацыя, эттрынгіт, дэфармацыі, усадка, трываласць, порыстасць, рэалагічныя якасці, мадэляванне.

Напружваючыя цэменты перавышаюць традыцыйны партландцэмент па шматлікіх фізіка-механічных і эксплуатацыйных якасцях. Аднак, па прычыне нестабільнасці асноўных характэрыстык – дэфармацый пашырэння і саманпружвання, напружваючыя цэменты не знаходзяць шырокага ўжывання. Для забеспячэння гарантаваных велічынь дэфармацый пашырэння і саманпружвання патрэбныя эфектыўныя метады прагноза гэтых характэрыстык.

У пададзенай рабоце прадстаўлена абагульняючая мадэль структураўтварэння і ўласных дэфармацый цэментнага камяню на аснове сумеснага разгляду хімічных, геаметрычных і механічных аспектаў цвярдзення, якая дазваляе: а) прадказваць параметры фазавога састава, сітаватасці, жорсткасці структуры, маючы на увазе мінералагічны састаў цэмента, дысперснасць і тэмпературна-вільготнасныя ўмовы; б) кантраляваць хуткасці ўмацавання і пашырэння, рашаючы сур'ёзную праблему высокаактыўных напружваючых цэментаў – праблему дапасавання гэтых працэсаў.

Мадэль магчыма выкарыстоўваць у якасці базы для стварэння разліковых метадаў прагноза характэрыстык трываласці, даўгавечнасці і велічынь саманпружвання бетонаў, вырабленых на базе пашыраючыхся сульфа-алюмінатных цэментаў.

РЕЗЮМЕ

Филимонова Наталья Викторовна

Моделирование структуры и собственных деформаций расширяющихся сульфоалюминатных цементных систем

Ключевые слова: цемент, гидратация, этtringит, деформации, усадка, прочность, жесткость, пористость, реологические свойства, моделирование.

Напрягающие цементы превосходят традиционный портландцемент по многим физико-механическим и эксплуатационным характеристикам (прочность, водонепроницаемость, морозостойкость, истираемость). Однако, в силу нестабильности основных свойств, – деформаций расширения и самонапряжения, напрягающие цементы не находят широкого применения. Для обеспечения гарантированных величин деформаций расширения и самонапряжения необходимы эффективные методы прогнозирования этих характеристик.

В данной работе представлена обобщенная модель структурообразования и собственных деформаций цементного камня на основе расширяющихся сульфоалюминатных цементов, разработанная при совместном рассмотрении химических, геометрических и механических аспектов твердения, позволяющая: а) прогнозировать параметры фазового состава, пористости, жесткостные характеристики структуры, с учетом минералогического состава цемента, тонкости помола, водоцементного отношения, температурно-влажностных условий твердения; б) контролировать скорости набора прочности и расширения, решая одну из наиболее серьезных проблем высокоактивных напрягающих цементов – проблему согласования этих процессов.

Модель может служить базой для создания расчетных методов прогнозирования характеристик прочности, долговечности и величины самонапряжения бетонов, изготовленных на основе расширяющихся сульфоалюминатных цементов.

SUMMARY

Philimonova Natalia

Modeling of structure and own strains of expanding sulfoaluminate cement systems

Keywords: cement hydration, ettringite, strains, shrinkage, strength, elasticity, porosity, rheological characteristics, modeling.

The expanding cements largely exceed of traditional portland cement in many respects. However, owing to instability of basic performances (expansive strains and self-stress) the straining cements do not often applying. The effective prediction methods of these performances are necessary.

The experimental testings do not allow to gain precise of forecastings solutions. The design method of applications in available literature also miss, as the information about gyration processes and properties a system of hardening cements are separate and contradictory.

In this paper the generalized model of hardening and own strains of expansive cement stone, designed by consolidate of chemical, geometrical and mechanical aspects, is presented. The pattern allows: a) taking into consideration of mineralogical composition, cement fineness, w/c, and moisture conditions, the phase composition, porosity, stiffness, shrinkage and expansive strains of cement stone predict; b) the coordination of hardening and expansion process control.

The model can form the basis for creation of design methods of the expansive concrete performances prediction.

Научное издание

Филимонова Наталья Викторовна

МОДЕЛИРОВАНИЕ
СТРУКТУРЫ И СОБСТВЕННЫХ ДЕФОРМАЦИЙ
РАСШИРЯЮЩИХСЯ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНЫХ
ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано к печати 27.10.2006. Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага «Снегурочка».
Гарнитура Times New Roman.
Усл. печ. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,5. Тираж 100. Заказ №1059.

Отпечатано на ризографе Учреждения образования
«Брестский государственный технический университет».
224017, г. Брест, ул. Московская, 267.