

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски" Катедра "Физика"

Проф. д-р Вили Лилков

"Хидратация на цименти с минерални добавки и структура на втвърдените циментови пасти"

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

на

ДИСЕРТАЦИЯ

за присъждане на научната степен

Доктор на науките

Професионално направление:

5.7. Архитектура, Строителство и Геодезия

Научна специалност:

"Строителни материали и изделия и технология на производството им"

София

2018

Изказвам сърдечна благодарност на всички учени и специалисти, които ми оказаха безценна помощ с компетентни съвети и професионални анализи. Много от тях станаха и мои приятели, което определям като най-големия принос на дисертационния ми труд!

Благодаря на моите родители, на семейството ми и на колегите от МГУ "Св. Иван Рилски" за търпението, разбирането и подкрепата, които получавам безрезервно всеки ден! Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита след предварително обсъждане, проведено на 6 юни 2017 г. в катедра "Физика" и обсъждане на разширено заседание на катедра "Физика" на Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", състояло се на 12 декември 2017 г., съгласно заповед на ректора на МГУ "Св. Иван Рилски" № Р-1121 от 29.11.2017 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои пред Научно жури, утвърдено със заповед № Р-1175 от 20.12.2017 г. на Ректора на МГУ "Св. Иван Рилски" и ще се проведе на 1 март 2018 г. от 15 часа в зала 346 на Геологопроучвателния факултет при МГУ "Св. Иван Рилски".

Утвърденото Научно жури е в състав:

- 1. Проф. д-р инж. Николай Рафаилов Жечев вътрешен
- 2. Проф. дтн Александър Стефанов Ленчев външен
- 3. Проф. д-р инж. Богомил Веселинов Петров външен
- 4. Проф. д-р инж. Димитър Георгиев Назърски външен
- 5. Проф. д-р инж. Николай Донков Баровски външен
- 6. Доц. д-р инж. Валерий Борисов Найденов външен
- 7. Доц. д-р Иван Йорданов Дончев външен

Резервни членове:

- 1. Доц. д-р Иван Александров Ростовски, външен;
- 2. Доц. д-р Щерьо Костадинов Льомов, вътрешен.

РЕЦЕНЗЕНТИ:

- 1. Проф. дтн Александър Стефанов Ленчев
- 2. Проф. д-р инж. Богомил Веселинов Петров
- 3. Доц. д-р инж. Валерий Борисов Найденов

Авторът Вили Младенов Лилков е професор в катедра "Физика" при Геологопроучвателния факултет на МГУ "Св. Иван Рилски".

Заглавие: "Хидратация на цименти с минерални добавки и структура на втвърдените циментови пасти"

Авторефератът е отпечатан в 30 броя.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Сектор "Следдипломна квалификация" на МГУ "Св. Иван Рилски", Ректорат, ет. 3, стая № 79, тел. 02/ 80 60 209.

Съдържание на автореферата

Обща характеристика на дисертационния труд	5
Цел на дисертационния труд	5
Публикации и представяне на резултатите	6
Структура на дисертацията	7
Глава 1: Хидратация, свойства и структурни характеристики на цименти, олекотени с пепелни микросфери	8
Глава 2: Хидратация, свойства и структурни характеристики	
на цименти с пепел и микросилициев прах	13
Глава 3: Изследване на хидратиращи цименти с минерални	
добавки с Мьосбауерова спектроскопия	26
Глава 4: Микроскопски и лазерно-гранулометричен анализ	
на циментови суспензии с минерални добавки	31
Глава 5: Хидратация, свойства и структурни характеристики	
на циментови пасти с добавка на зеолити	34
Глава 6: Реология на циментови пасти с минерални добавки	41
Глава 7. Структурни изменения в ниментови пасти при никлично	
"замразяване-размразяване" и "нагряване-охлаждане"	45
Научни и научно-приложни приноси	54
Литературни източници	55
Научно-изследователски проекти, свързани с дисертацията	58
Публикации по дисертацията	59

Обща характеристика на дисертационния труд

Минералните добавки се използват за подобряване на физикомеханичните характеристики и корозионната устойчивост на циментовите разтвори и бетони. В България ежегодно се получават огромни количества пепели и пепелни микросфери, като отпадък от работата на ТЕЦ, а запасите от зеолит се оценяват на милиони тонове. Изучаването на възможността за използването им като минерални добавки към цимента и тяхното влияние върху хидратацията и структурните характеристики на втвърдените цименти е актуална изследователска задача.

При експериментите по изучаване на хидратацията на циментите найчесто се използва непълен набор от физични, химични и инструментални методи и се установяват ограничен кръг от свойствата им, които са важни в конкретния случай на тяхното приложение. Освен това, експериментите се извършват на точно определени възрасти на втвърдяване по изискванията на задължителните стандарти и много рядко се проследяват в динамика и особеностите отделните етапи пълнота на на хидратация И преструктурирането на системите, които пряко са свързани и предопределят техните свойства.

Целта на дисертационния труд е чрез използване на пълен набор физични, химични и инструментални методи, някои от които за първи път приложени в България, да бъде изучена хидратацията, физико-механичните свойства, структурата на циментови пасти с минерални добавки и трансформацията във времето на получените хидратни продукти.

За постигане на поставената цел са извършени изследвания върху:

- Хидратните продукти и физико-механичните характеристики на цименти, олекотени с пепелни микросфери от ТЕЦ "Бобов дол", втвърдяващи при нормална и повишена температура; разширяващи олекотени цименти на основата на разширяваща добавка "Булекса"; цименти с пепели от ТЕЦ "Бобов дол" и ТЕЦ "Република", микросилициев прах, Пуцолит и зеолит; цименти, подложени на циклично "замразяване-размразяване" и "нагряване-охлаждане".
- Ранната хидратация, топлоотделянето, електропроводимостта, реологичните свойства и карбонизацията на цименти с микросилициев прах, пепели от ТЕЦ, Пуцолит и зеолит от находище "Бели пласт".
- Формата, размерите и концентрацията на частиците в циментови суспензии и синерезисът в циментови пасти с минерални добавки.
- Порьозната структура на циментови пасти и циментно-пясъчни разтвори с добавка на зеолити и наноразмерните пори в циментови пасти.

Изследванията са извършени с помощта на:

- Инфрачервена и мьосбауерова спектроскопия, рентгеноструктурен и диференциално-термичен анализ на хидратните продукти.
- Микроскопски и лазерно-гранулометричен анализ на циментови суспензии и тестове за електропроводимост на циментови пасти.
- Калориметрични измервания на хидратиращи циментови пасти.
- Метода на живачната порозиметрия за определяне на порьозната структура и метода на стационарната филтрация на газ и вода в капилярни среди за определяне на газопроницаемостта и водопроницаемостта на втвърдени циментови пасти и разтвори.
- Позитронна спектроскопия за определяне на гелните пори в циментови пасти.
- Механични изпитания за якостта и сцеплението на втвърдените цименти.
- Химичен анализ на материалите и тестове за определяне на пуцолановата активност на минералните добавки.

Изследванията са проведени в МГУ "Св. Иван Рилски", Института по минералогия и кристалография "Акад. Иван Костов" (БАН), Централната лаборатория по физична и химична механика (БАН), "Енергопроект" – София, в "Университетска строителна изпитвателна лаборатория" към УАСГ, в "Изпитвателна лаборатория за строителни материали" към НИИСМ (София) и лабораториите по "Кристалохимия на композитни материали" – ИОНХ (БАН), "Мьосбауерова спектроскопия" – ИЯИЯЕ (БАН) и "Позитронна спектроскопия" - ИЯИЯЕ (БАН).

Публикации и представяне на резултатите

Резултатите от работата по дисертационния труд са докладвани на 9 Международни научни конференции: 7th Int. Conf. of Mechanis and Technology of Composite Materials, Sofia, October 10-12, 1994; XII Int. Congress on rheology, August 18-23, 1996, Quebec, Canada; 10th Int. Congress on the Chemistry of Cement, June 2-6, 1997, Goteborg, Sweden; Int. Conf. Univ. of Dundee, Scotland, UK, 8-10 Sept. 1999; 8th Int. Conf. of the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Sofia, Bulgaria, 10-18 July 2010 – "Zeolite 2010"; 9th Int. Conf. on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, June 8-13, 2014, Belgrade; Международна научна конференция "Проектиране и строителство на сгради и съоръжения", 09–11 септември 2010 г.; XI Международна научна конференция, Висше Строително Училище "Л. Каравелов", май 2011, София; Int. Conf. on Civil Engineering Design and Construction (Science and Practice), 11÷13 септември 2014 г., Варна, ВСУ "Черноризец Храбър". Научните статии, свързани с дисертацията, са публикувани в научни списания с импакт фактор – 14 бр.; в сборници доклади на Международни научни конференции – 13 бр.; в рецензирани научни списания – 7 бр.

Общият импакт фактор на научните статии е 45,165.

Индивидуалният импакт фактор на автора на дисертацията е 12,86. Установени са 268 цитирания на научните статии (H index = 10):

- в международни научни списания 180 цитата;
- в сборници доклади на Международни научни форуми 28 цитата;
- в монографични трудове и дисертации 43 цитата;
- в български научни списания и доклади 6 цитата;
- в доклади на чуждестранни изследователи 11 цитата.

Структура на дисертацията

Дисертацията се състои от увод, 7 глави, списък на основните приноси и списък на публикациите по дисертацията, оформени с текст от 162 страници, 102 фигури, 47 таблици и две приложения. Цитирани са 272 литературни източници, 17 от които на кирилица и 255 на латиница.

В увода е посочена актуалността на проблема по изучаване на влиянието на минералните добавки върху хидратацията и структурните характеристики на втвърдените цименти.

Глава 1 представя резултати от изпитвания на цименти, олекотени с пепелни микросфери от ТЕЦ "Бобов дол". Определени са структурните характеристики на олекотени цименти, втвърдяващи при $T = 20^{\circ}$ С и 75°С, на разширяващи олекотени цименти и на цименти, олекотени с пепелни микросфери и микросилициев прах.

Глава 2 се отнася до изучаване на явлението синерезис; на пуцолановата активност на минералната добавка Пуцолит; хидратацията на циментови пасти с пепели от ТЕЦ, микросилициев прах и Пуцолит; хидратните продукти и тяхната трансформация от първите минути до четвъртата година на втвърдяване.

Глава 3 е посветена на изследване на поведението на желязото и трансформацията на железосъдържащите фази в цименти с минерални добавки, извършено чрез химически анализ и мьосбауерова спектрометрия.

Глава 4 представя микроскопския и лазерно-гранулометричен анализ на циментови суспензии. Анализирани са изменението на формата, концентрацията и размерите на техните частици по време на хидратация.

Глава 5 се отнася до изпитвания на циментови пасти с клиноптилолит от находище "Бели пласт" и влиянието му върху физико-механичните характеристики, топлоотделянето, вида на хидратните продукти карбонизацията на циментовите пасти, както възможността И клиноптилолитът да се използва в комбинация с микросилициев прах и Пуцолит за подобряване на свойствата на циментовите пасти. Експериментите са проведени в съпоставителен план с изследвания върху циментови пасти със зеолити от разлчини находища по света.

Глава 6 представя резултатите от реологични експерименти върху циментови пасти с микросилициев прах, пепел от ТЕЦ "Бобов дол", Пуцолит и зеолити.

Глава 7 се отнася до изследване на влиянието на цикличното термично въздействие върху хидратните продукти в циментови пасти и изучаване на гелните пори с метода на позитронната спектроскопия.

Глава 1: Хидратация, свойства и структурни характеристики на цименти, олекотени с пепелни микросфери

Многообразието на геоложките и технологичните условия при циментиране, ремонт и ликвидиране на сондажи налага използване на тампонажни циментови разтвори със състав и свойства, съобразени с конкретните условия. Използването в определени случаи на олекотени цименти води до намаляване на разходите за укрепване на сондажа и за изолиране на пластовете при осигуряване на необходимите структурномеханични свойства и технологични параметри на циментовия разтвор и на втвърдения циментов камък. Основен принцип при проектирането на олекотени тампонажни цименти на основата на леки добавъчни материали е да се използват материали, чийто химичен състав е близък до състава на клинкерните минерали, с ниска водопотребност и ниско водоотделяне, които участват в синтеза на якостта на цименти при осигуряване на необходимите технологични параметри на разтвора при циментирането в сондажите.

Изследванията, представени в настоящата глава, имат за цел да се разработи и оптимизира състав на тампонажен цимент, олекотен с пепелни микросфери от ТЕЦ "Бобов дол" и да се изследват физико-механичните свойства и структурните характеристики на втвърдените циментови разтвори.

Пепелните микросфери са отпадъчен продукт от ТЕЦ "Бобов дол" (фиг. 1.3). Те са кухи сферични тела, запълнени с газова смес от въглероден диоксид и азот, които не притежават самостоятелна свързваща способност. По-голямата част от тях са тъмносиви на цвят, дебелината на стените им е около 1/10 от диаметъра, а твърдостта им е близка до тази на стъклото. Частиците на пепелните микросфери с диаметър d > 100 µm са с набраздена повърхност, с шупли и налепи от фин пепелен прах, а частиците от по-фините фракции са с гладка повърхност, без налепи.





Фиг. 1.3. Пепелни микросфери от ТЕЦ "Бобов дол" – СЕМ "JEOL" (Япония)

Добавянето на пепелни микросфери от 5% до 20% от масата на цимента (фракция, класирана 90% с d < 500 μ m, ρ = 350 kg/m³, S = 0,767 m²/g) води до повишаване на специфичната водопотребност, намаление на плътността, на водоотделянето и средната скорост на водоотделяне при седиментация на циментовите пасти; забавя се началото и се удължава краят на свързване на цимента (таблица 1.3); якостта и сцеплението с ограничаващата повърхност се понижават и се повишава порьозността, газопроницаемостта и водопроницаемостта на втвърдените цименти (таблица 1.4, таблица 1.5).

N	Състав цимент и пепелни микросфери	B/C	Плътност kg/m ³	Разтека- емост, ст	Водоотде- ляне, %	Врем зване	есвър- , h-min
1	100% PC	0,55	1770	21	3,7	8-00	9-10
2	100%PC, 10%A	0,55	1580	20,5	0,9	8-20	9-30
3	100%PC, 15%A	0,56	1540	21	0,5	8-30	9-50
4	100%PC, 20%A	0,56	1480	21	1,1	-	-

Таблица 1.3: Физични характерики на олекотените цименти

Таблица 1.4: Якостни характеристики на олекотени цименти

Якост на опън при огъване σ _f и якост на натиск σ _c с Състав N													
		σ _f , Ν	APa			σ _c , Ι	MPa						
	2	2 7 28 90 2 7 28 90											
1	<u>2,86</u>	<u>5,76</u>	<u>7,60</u>	<u>7,72</u>	<u>14,3</u>	<u>32,6</u>	<u>43,2</u>	<u>43,8</u>					
	100*	100	100	100	100	100	100	100					
2	<u>2,70</u>	<u>5,67</u>	<u>6,82</u>	<u>6,70</u>	<u>17,9</u>	<u>30,6</u>	<u>39,5</u>	<u>39,1</u>					
	94,4	98,4	89,8	86,8	125,2	93,9	91,4	89,3					
3	2,69	<u>5,13</u>	<u>6,88</u>	<u>7,16</u>	<u>18,6</u>	<u>36,2</u>	<u>38,8</u>	<u>38,7</u>					
	94,1	89,1	90,1	92,7	130	111	89,8	88,4					
4	2,58	<u>5,08</u>	<u>6,06</u>	-	<u>16,9</u>	<u>13,3</u>	<u>36,3</u>	-					
	90,2	88,2	79,7		118,2	102	84,0						

*Знаменателят в отношението е процентът на якостта на призмите от дадената серия от якостта на призмите, изработени от неолекотен цимент.

Състав	C	сцеплени	e, MPa, cī	sc			
	скал	на ядка	метален	пръстен Газопроницаемост, md			
Ν	2	28	2 28		7	14	28
	дни	дни	дни	дни	дни	дни	дни
1	0,300	1,88	0,410	0,610	5,60	2,24	0,76
2	0,310	1,56	0,390	0,531	14,60	4,42	1,00
3	0,298	1,72	0,365	0,569	17,20	5,20	3,20

Таблица 1.5: Сцепление и газопроницаемост на олекотените цименти

За подобряване на сцеплението на олекотените цименти е използвана разширяваща добавка "Булекса" (ЕА) [1,2] с хидроксиден тип разширение (таблица 1.6). Тя практически не влияе на водоотделянето и плътността на олекотените циментови пасти. При количество на разширяваща добавка от 2,5% и 1,8% от масата на цимента силата на сцепление с металния пръстен на разширяващите се олекотени цименти нараства съответно 2,5 и 2,1 пъти в сравнение със силата на сцепление на неолекотения цимент, защото при ограничено разширяване, какъвто е случаят при циментиране на обсадната колона в сондажите, деформациите на циментовата паста не се проявяват навън, структурата се самоуплътнява и нараства якостта.

Състав	PC %	MC %	EA %	Свободно лине разширение,		вободно линейно разширение, %		Сцепление σ_С на циментовата паста и метален пръстен, MPa
				3 7		28		28
				дни	дни	дни		дни
1a	100	-	-	-	-	-	1,8	0,71/100%
2a	100	15	-	-	-	-	1,56	0,56/79%
3 a	100	15	2,5	0,183	0,224	0,227	1,58	1,53/214%
4 a	100	15	1,8	0,149	0,168	0,170	1,58	1,80/252%
5 a	100	15	1,2	0,072	0,088	0,092	1,58	-

Таблица 1.6: Характеристики на разширяващи цименти. В/С = 0,54, s = 21-22 cm

При втвърдяване при $T = 75^{\circ}C$ ограничената пуцоланова активност на пепелните микросфери при нормална температура се повишава и специфичният поров обем на олекотените цименти намалява поради химичната реакция между пепелните микросфери и портландита, който е основен компонент на преходната зона между микросферите и обема на циментовата паста, което води до образуване на по-плътни контакти.

За компенсиране на понижените якости на олекотените цименти е използван микросилициев прах (МсП), страничен продукт от производството на стомана в металургичен комбинат "Кремиковци", с химичен и зърнометричен състав, отговарящи на БДС prEN 13263. При добавянето му към олекотените цименти се запазва олекотяващия ефект, намалява специфичната водопотребност на цимента (ΔK), подобряват се якостните свойства и се понижава газопроницаемостта (таблица 1.7, таблица 1.8).

Таблица 1.7: Физични характеристики на цименти с пепелни микросфери и микросилициев прах. Разтекаемост на циментовите пасти s = 18 cm

N		Състав %		B/C ρ g/cm ³		ΔK.10 ⁻⁴ cm	Газот цаем п	ірони- мост, nd	Якос опт М	ст на ьн, Ра	Якос нат М	ст на иск, Ра
	Ц	MC	МсП				4	28	28	120	28	120
	,						дни	дни	дни	дни	дни	дни
1	100	-	-	0,42	1,89	1,23	4,9	0,9	6,3	6,9	29,8	33,4
2	80	20	-	0,46	1,49	1,33	29	3,2	5,0	5,5	19,5	25,9
3	80	15	5	0,50	1,50	1,22	10	1,3	5,4	5,7	23,0	30,5
4	80	10	10	0,55	1,53	1,17	5,2	2,3	5,8	5,9	25,9	32,0
5	80	5	15	0,58	1,58	1,08	5,6	2,4	5,1	6,2	24,0	30,9

Таблица 1.8: Физични характеристики на цименти с пепелни микросфери и микросилициев прах. B/C = 0,5

N	Състав, %		ρ g/cm ³	Га цає	Газопрони- цаемост, md		Якост на опън, МРа		Якост на натиск, МРа		
	Ц	MC	МсП		дни			ДH	и	Дł	и
					2	5	28	28	120	28	120
1 ¹	100	-	-	1,82	7,8	2,4	1,7	5,4	6,1	27,4	30,1
2 ¹	80	20	-	1,45	38	16	5,7	4,7	5,2	18,2	24,8
3 ¹	80	15	5	1,50	20	5,9	2,3	5,4	6,3	23,0	30,5
4 ¹	80	10	10	1,55	6,4	3,1	1,6	6,1	7,1	27,5	35,9
5 ¹	80	5	15	1,67	6,0	3,2	2,4	5,0	6,3	27,8	29,9

Микросилициевият прах променя разпределението на порите по размери, увеличава се относителния обем на най-фините пори в олекотените цименти и се понижава интегралната пористост (таблица 1.9) [3-7].

Таблица 1.9: Порозиметрични измервания на цименти с пепелни микросфери и микросилициев прах. В/С = 0,5, възраст 28 дни

N	C	Състав, %			Състав, % Инте- грален поров обем			Разпределение на порите по радиуси, %, в интервала				
	Ц	МС	МсП	cm ³ /g	<i>R</i> < 0,01 μm	0,01< <i>R</i> <1 μm	<i>R</i> >1 μm					
1 ^I	100	-	-	0,203	26,70	67,70	5,60					
2 ¹	80	20	-	0,492	8,90	80,30	11					
3 ¹	80	15	5	0,378	11,10	79,30	9,60					
4 ^I	80	10	10	0,328	20,26	70,94	8,80					
5 ^I	80	5	15	0,316	21,85	70,77	7,40					

Получените ефекти върху газопроницаемостта, пористостта и якостта на олекотените циментови пасти се дължат на МсП като микропълнител върху порьозната повърхност на пепелните микросфери и модификацията на преходната зона между тях и циментовата паста, както и на пуцолановата му активност, изразяваща се в свързване с Ca(OH₂) от хидратацията на цимента и увеличаване на количеството на Ca-хидросиликати в циментовите пасти.

В циментовите пасти, олекотени само с пепелни микросфери (q = 0%), количеството на портландита слабо намалява (фиг. 1.16а). С увеличаване на МсП в състава на олекотяващата добавка портландитът линейно намалява и се увеличава общото количество на хидратните продукти, а когато МсП е над 9-10% общото количество на хидратните продукти намалява поради намаляване на цимента в единица обем и поради това, че част от МсП не реагира с хидратните продукти (фиг. 1.16б). За циментите, олекотени само с пепелни микросфери пуцолановата реакция между тях и цимента води до слабо повишаване на количеството на етрингита и калциевите хидросиликати с температура на дехидратация до T = 450°C (I - фиг. 1.17а), а количеството на продуктите с температура на дехидратация над T = 500°C е по-ниско от това на неолекотените цименти (II - фиг. 1.176).



Фиг. 1.16. СН - портландит (а); Σ обща загуба на тегло (б) като функция от съдържанието на МсП (q = МсП/Ц) в цименти с 0%(-);7,5%(+); 10%(■); 15%(▲) и 20%(●) олекотяваща добавка (МсП+МС). (- -) – чиста циментова паста

Фиг. 1.17. Хидратни продукти с температура на дехидратация: (а) І до 450°С и (б) ІІ над 500°С, като функция от съдържанието на МсП (q = МсП/Ц) в цименти с 0% (-), 7,5% (+), 10% (■), 15% (▲), 20% (●) олекотяваща добавка (МсП+МС).(- - -) – чиста циментова паста

Влагането на МсП до 3÷4% води до по-бързо увеличаване на хидратните продукти от първата група, а в интервала q = 4÷9% почти еднакво е нарастването на хидратните продукти от двете групи. При q > 10% количеството на хидратните продукти от двете групи намалява.

Глава 2: Хидратация, свойства и структурни характеристики на цименти с пепел и микросилициев прах

Пепелите от ТЕЦ и микросилициевия прах се използват като активни добавки бетони. Пепелите минерални КЪМ цименти И подобряват обработваемостта, повишават непроницаемостта И корозионната ИМ устойчивост и намаляват топлоотделянето [8-12]. Добавянето на МсП влияе положително върху якостните характеристики, корозионната устойчивост и непроницаемостта на газове и течности [13-16]. Ниската обемна плътност на МсП (250-350 kg/m³) и фиността на неговите частици са проблем при доставката, съхраняването, транспорта и дозирането на циментовите разтвори и бетони. Тези трудности и сравнително високата цена на МсП са причина за разработването на активна минерална добавка Пуцолит с компоненти МсП и обработена пепел от ТЕЦ. Пуцолитът, добавен от 3% до 15% от масата на цимента подобрява обработваемостта на разтворите и бетоните; намалява водопроницаемостта, водоотделянето и екзотермията и подобрява якостните им свойства; лесно се транспортира, складира и въвежда в тях, без допълнителни операции (суспензиране и пелетизиране) или специално оборудване, какъвто е случаят с МсП [17-19].

Предмет на настоящите изследвания са явлението синерезис, хидратацията на циментови пасти с пепел от ТЕЦ, МсП и Пуцолит, пуцолановата им активност, вида и количеството на хидратните продукти и тяхната трансформация във времето.



Фиг. 2.3. Частици на: (а) МсП, (б) пепел; (в) Пуцолит. СЕМ "JEOL" (Япония)

Използвани са МсП (фиг. 2.3а), пепел от електрофилтрите на ТЕЦ "Бобов дол" (FA) (фиг. 2.3б). Пепелта удовлетворява изискванията на стандарт БДС EN 450-1 за кисела пепел клас N. Чрез смесване на МсП и пепел (50:50 по маса) е получена минерална добавка Пуцолит (фиг. 2.3в).

Циментите с 10% МсП имат ускорено начало на свързване. Циментите с пепел показват забавени начало и край на свързване. Пуцолитът не променя началото на свързване на циментите, но значително забавя края на свързването им. Якостта на циментите с добавка на МсП и Пуцолит са повисоки от тези на чистите цименти, по-силно изразено за ранните възрасти. Въвеждането на Пуцолит до 15% от масата на цимента води до 15-25% по-високи якости на 28-и и 90-и ден от съответните за чистия цимент. За всички възрасти на втвърдяване циментите с количества Пуцолит до 15% имат по-високи якости от тези, съдържащи като добавка само МсП.

Изследване на първите часове на хидратация

Оформянето на дифракционните линии на портландита (CH) в чистата циментова паста започва между 3-и и 4-и час (фиг. 2.5). Най-интензивният пик (d = 4,90 Å) за пастата с пепел се появява след 6-и час. В пастата с МсП портландит не се регистрира до 12-ия час, след което количеството му нараства между 12-и и 24-и час. Оформянето на пиковете на портландита при пастата с Пуцолит наподобява развитието им в цимента с МсП – и в нея до 12-и час на хидратация не се установява портландит.



Фиг. 2.5. Рентгенови дифрактограми (дифрктометър "ДРОН 3М" - Русия) на чист цимент (N 1) и цименти с 10% МсП (N 2), 10% пепел (N 3) и 10% Пуцолит (N 4). Първите дифрактограми са на изходните цименти



Фиг. 2.6. ИЧ-спектри на чист цимент

Фиг. 2.7. ИЧ-спектри на цимент с пепел



Фиг. 2.8. ИЧ-спектри на цимент с МсП Фиг. 2.9. ИЧ-спектри на цимент с Пуцолит

Основните промени в ИЧ-спектър на чистия цимент, заснет със спектрометър "Specord 74 IR" (Германия) (фиг. 2.6), се изразяват в намалена интензивност на ивиците на гипса ($v = 1100 \text{ cm}^{-1}$) и алита ($v = 460 \text{ cm}^{-1}$, 910 cm⁻¹) и поява на спектралната ивица на Ca(OH)₂ ($v = 3640 \text{ cm}^{-1}$). Спектралната ивица на C-S-H при $v = 960-970 \text{ cm}^{-1}$ се оформя след 4-ия час. Успоредно с това интензитетът на ивицата на Ca(OH₂) се увеличава, а след 8-ия час се оформя и тази на етрингита ($v = 3400 \text{ cm}^{-1}$). ИЧ-спектри на цимента с пепел (фиг. 2.7) повтарят закономерностите от фиг. 2.6, като разликата е, че спектралните ивици на портландита и етрингита не са толкова ясно изразени.

Микросилицевият прах участва активно в процеса на хидратация още в първия час след контакта с водата. Спектралната ивица на аморфния силициев диоксид ($v = 1100 \text{ cm}^{-1}$) отслабва с времето и същевременно се оформят спектралните ивици на C-S-H (след 1-ия час за пастата с Пуцолит и след около 4-ия час за пастата с МсП) (фиг. 2.8, фиг. 2.9). Спектралната ивица на SiO₂ за цимента с добавка на МсП (N 2) се запазва до 24-ия час, което доказва, че част от него все още не е реагирала. Същата не се наблюдава в цимент N 4 след 8-ия час, поради по-ниското количество на МсП. По-ранната поява на спектралната ивица на C-S-H в спектъра на цимента с Пуцолит е свързана с по-лесното образуване на C-S-H при ниски концентрации на МсП.

Общата загуба на тегло при нагряване (Σ) за първите 24 часа, изчислена за 1 g цимент, е най-висока в циментовите пасти с МсП и Пуцолит (фиг. 2.10а), като през първите 6 часа тя е еднаква в двете пасти, а по-късно е повисока в пастата с Пуцолит. Забавяне в скоростта на образуването на хидратните продукти се наблюдава между 3-и и 8-и час в циментите с минерални добавки и е по-слабо изразено при чистата циментова паста.



Фиг. 2.10. Обща загуба на тегло (Σ) (а); количество на портландита (CH) (б) в циментовите пасти за първите 24 часа, изразено в mg/g цимент.

Количеството на портландита (СН) в циментовите пасти с МсП и Пуцолит до 6-и час е в границите на точността на метода – около 1,5 mg/g цимент, след което рязко се увеличава (фиг. 2.10б). След 1 h хидратация съдържанието му в циментовите пасти с пепел и в чистата циментова паста е еднакво, а впоследствие нараства по-бързо в пастата без добавка с най-висока стойност до 24-ия час. Най-ниското съдържание на портландит след 24 часа е в пастата с пепел, което се дължи на забавеното му образуване след 12-ия час.

Промените в разликите (H-H_o) и (CH-CH_o) са представени на фиг. 2.11. Отчетливо се виждат периоди на ускорено и забавено образуване на хидратните продукти в циментите с добавки. До 12-ия час химичната природа на пепелта се проявява слабо, частиците ѝ се държат като ядра, върху които се утаяват Ca(OH)₂ и C-S-H гел, образувани при хидратацията на цимента.



Фиг. 2.11. Изменение във времето на разликите (CH-CH_o) и (H-H_o). СН и CH_o са съответно количествата на портландита в циментите с минерални добавки и в чистата циментова паста; Н и H_o са съответно количествата на останалите хидратни продукти

Частиците на МсП участват активно в хидратацията на цимента през първите 8 часа. Те свързват Са-йони в разтвора и поради това количеството на портландита е ниско. Отсъствието на свободни Са-йони стимулира разтварянето на циментовите частици и те постепенно се покриват от частици на МсП и от хидросиликатен гел, образуващи дифузен слой, който затруднява контакта им с водата и забавя скоростта на разтваряне. Този период е попродължителен при пастите с МсП, поради високата концентрация на частиците му около зърната на цимента.

В циментовата паста с Пуцолит съществуват самостоятелно частици МсП, пепел и комплекси от частици на пепелта, покрити с частици МсП, последните два вида от които служат като подложки за утаяване на хидратни продукти и не са толкова подвижни в разтвора, както фините частици на МсП. Различните видове агрегати от частици и по-ниската концентрация на МсП в пастата с Пуцолит водят до формиране на дифузни слоеве около циментовите частици, които са по-проницаеми за водните молекули. Това е причината за по-късия период на задържане на скоростта на хидратация в сравнение с пастите, съдържащи само МсП. Затова условията за ранната хидратация на цимента са по-облекчени в циментовите пасти с Пуцолит в сравнение в пастите с добавка само на МсП, където част от частиците му не участват в хидратацията. Хидратацията се ускорява след 8-ия час поради разкъсване на гелните обвивки около циментовите частици.

Изследване на хидратните продукти за период от 4 години

След първата година на втвърдяване видът и количеството на хидратните продукти на цимента бавно се изменят и степента на хидратация се оценява обикновено по общото количество на химически свързаната вода, количеството на $Ca(OH)_2$ и по намаляването на количеството на C_3S от клинкерните минерали. Тази оценка е много условна, особено в случаите, когато се използват пуцоланови минерални добавки поради пуцолановата реакция, която води до намаление на количеството на портландита и при високи концентрации на минералната добавка количеството му може да е пренебрежимо малко, дори да липсва независимо, че степента на хидратация е значителна. От друга страна, при ниско количество на Ca(OH)₂ в циментовата паста, активните минерални добавки реагират химически и с Сахидросиликати, при което се образуват хидросиликати с ниско CaO/SiO₂отношение. На по-късните етапи на хидратация те полимеризират, което е съпроводено с отделяне на вода, и това също е причина, поради която химически свързаната вода не е надежден критерий за оценка на степента на хидратация на смесени цименти [20,21]. Третата причина е карбонизацията на циментовите пасти, при която част от хидратните продукти на цимента в контакт с СО₂ и водата, карбонизират. По тези причини, за пълно разбиране на описаните процеси и резултатите от тях, е задължително да се провеждат дългосрочни изследвания върху количеството и вида на хидратните продукти и тяхната трансформация във връзка с конкретните минерални добавки. Известни са изследвания върху дългосрочното действие на МсП и пепелите от ТЕЦ върху структурата и хидратните продукти на цимента, но комбинираното им въздействие е изследвано много ограничено [22,23].

Циментът СЕМ I 42.5 N (PC) е от завод "Титан" (Златна Панега). Пепелите от ТЕЦ "Република" (FA1) (S = 1,76 m²/g) и ТЕЦ "Бобов дол" (FA2) (S = 2,67 m²/g) са пресяти 100% под 63 µm, а МсП (SF) е с едрина на частиците 90% под 10 µm и 60% под 1 µm. Чрез смесване на пепели FA1 и FA2 с МсП (50:50) са получени Пуцолит 1 (Pz1) и Пуцолит 2 (Pz2). Изследвани са чиста циментова паста и циментови пасти с 90% цимент и 10% минерална добавка (B/C = 0,5).



Фиг. 2.2. Химична хидравлична активност на минералните добавки ▲ – FA1; ▼ – FA2; ◆ – SF; ■ – Pz1; ♥ – Pz2

Пуцолановата активност на минералните добавки е определена и чрез измерване на количеството CaO, което определено количество от тях свързва

от разтвор на калциев хидроксид след взаимодействие в продължение на 30 дни. Най-висока активност от всички минерални добавки до 15-ия ден притежава МсП, след което активността му нараства бавно. На 25-ия ден тя е 328 mg CaO/g и е по-ниска от активността на пепелта от TEЦ "Бобов дол" (335,6 mg CaO/g) (фиг. 2.2). Най-ниска е химичната хидравлична активност на пепелта от TEЦ "Република". След 20-ия ден най-висока е активността на минералните добавки Пуцолит 1 и Пуцолит 2. Добавянето на МсП към пепелта от TEЦ "Бобов дол" в добавянето на МсП към пелелта от TEЦ "Бобов дол" активност към з0-ия ден, а добавянето на МсП към по-активната пепел от TEЦ "Бобов дол" повишава активността ѝ с около 27% на същата възраст.

ДТА-ДТГ-анализът (фиг. 2.14) показва наличието на три основни групи ендотермични ефекти, свързани с разлагане на хидратните продукти и освобождаване на химически свързаната вода: етрингит, Са-хидросиликати и Са-хидроалуминати с температура на дехидратация до около T = $450 \div 480$ °C, наречени продукти с ниска температура на дехидратация (PI); портландит (Pt), с температура на ендотермичния пик в интервала $\Delta T = 500 \div 525$ °C и хидратни продукти с температура на дехидратация над T = 530°C, наречени продукти с висока температура на дехидратация (PII). Местоположението на пиковете е различно, в зависимост от времето на хидратация и състава на циментите [24,25].



Фиг. 2.14. ДТА-ДТГ-анализ на изследваните цименти – 48-и ден

48 дни: Най-високо е количеството на хидратните продукти (НР) в чистия цимент и в цимента с МсП, а най-ниско - в циментите с пепел от ТЕЦ "Република" (PCFA1 и PCPz1) (фиг. 2.15а). Количеството на хидратните продукти с ниска температура на дехидратация (PI) е най-високо в чистата циментова паста, а най-ниско в пастата с пепел от ТЕЦ "Република" (фиг. 2.15в). Количеството на продуктите с висока температура на дехидратация (PII) е най-високо в циментовите продуктите с висока температура на дехидратация (PII) е най-високо в циментовите пасти, съдържащи пепел от ТЕЦ "Бобов

дол" (PCFA2 и PCPz2), а най-ниско в чистия цимент (фиг. 2.15г). Количественото съотношение между хидратните продукти от групи PI и PII за чистата циментова паста е 5,9, а за циментите с минерални добавки е в границите 2,7÷3,3.



Фиг. 2.15. Изменение на: (а) общото количество на хидратните продукти (HP); (б) Ca(OH)₂ (Pt) и хидратните продукти с: (в) ниска (PI) и (г) висока (PII) температура на дехидратация

600 *дни*: Общото количество на хидратните продукти за всички цименти е по-високо в сравнение с това на 48-ия ден (фиг. 2.15а). Най-голямо е увеличението им в циментовите пасти с пепел от ТЕЦ "Република", а найниско - в чистата циментова паста. Съдържанието на портландита в чистата циментова паста е приблизително същото, а за съставите с минерални добавки то намалява от 1,2 до 1,8 пъти и е в границите $30,2\div43,2$ mg/g свързващо вещество (фиг. 2.15б). За всички състави количеството на продуктите от група РІ намалява(фиг. 2.15в). Увеличен е делът на хидратните продукти от група РІІ (фиг. 2.15г) най-силно изразено в съставите с Пуцолит и с пепел от ТЕЦ "Бобов дол". Регистрират се нови термични ефекти в температурния интервал $\Delta T = 500\div700$ °C (по-силно изразени в съставите с

минерални добавки), които са идентифицирани, като Са-карбонати с ниска степен на кристализация (ватерит и арагонит) [25], получени от карбонизацията на С–S–H, защото калцитът, който се получава при директната карбонизация на портландита, дисоциира в температурния интервал $\Delta T = 700 \div 800^{\circ}$ С.



Фиг. 2.16. ДТА за температурния интервал $\Delta T = 500-1000$ °C. Възраст 600 дни



Фиг. 2.17. ДТА-ДТГ- анализ на изследваните цименти. Възраст 4 години

4 години: От фиг. 2.17 следва, че след 600-ия ден основните процеси са свързани с преструктуриране на различните групи хидратни продукти,

образуване на Са-карбонати и полимеризация на хидросиликатите. Увеличението на хидратните продукти от група PI е свързано с полимеризацията на хидросиликатите и реакциите на пепелите с портландита, при които се образуват Са-алумохидросиликати.

Общото количество на хидратните продукти в циментите с пепели и Пуцолит е почти същото или малко по-ниско от съответното на 600-ия ден, а при останалите два състава (чиста циментова паста и циментова паста с МсП) е налице увеличение съответно с 5% и 3,5% (фиг. 2.15а). Количеството на портландита в чистата циментова паста е увеличено, а при всички останали състави се регистрира намаление (фиг. 2.15б). В циментите с минерална добавка относителният дял и общото количество на хидратните продукти PII е намалено и се увеличава делът на хидратните продукти PI, а при чистата циментова паста тенденцията е обратна (фиг. 2.15в,г). Увеличено е и количеството на Са-карбонати във всички изследвани цименти.



Фиг. 2.18. Загуба на тегло при нагряване в интервала от T = 340÷350°C до T = 450÷480°C

На фиг. 2.18 са представени загубите на тегло при нагряване в интервала от $T = 340 \div 350^{\circ}$ С до $T = 450 \div 480^{\circ}$ С, дължащи се най-вероятно на Са-хидросиликати и Са-хидроалуминати, получени от хидратацията на алуминатните фази на цимента, карбонизацията на етрингита и реакциите на пепелите с портландита. Количеството им е по-високо в циментите с минерални добавки и на трите възрасти на втвърдяване. Тези продукти се формират основно до 48-ия ден, а до 600-ия ден количеството им нараства по-отчетливо в циментовите пасти с МсП и пепел от ТЕЦ "Бобов дол". След 600-ия ден количеството им се изменя значимо само в чистата циментова паста, което означава, че тази група хидратни продукти за циментовите пасти с минерални добавки е стабилна по отношение на преструктуриранията на хидратните продукти в тях.



Фиг. 2.19. ИЧ-спектри на: (а) изходни материали; (б) циментови пасти - 2 години

На фиг. 2.19 са представени ИЧ-спектрите на изходните материали и на циментовите пасти след 2 години втвърдяване. В спектъра на чистата циментова паста се регистрира абсорбционната ивица на портландита при v = $3640 \div 3645 \text{ cm}^{-1}$, а в циментите с минерални добавки, тя не се проявява. Основните разлики в ИЧ-спектрите на чистата циментова паста и пастите с минерални добавки са по отношение на фазите на калциевия карбонат. Освен спектралните ивици на калцита с максимуми при v = 875 cm^{-1} и v = $1415 \div 1418$ cm⁻¹ в спектрите на циментите с минерални добавки се регистрират спектрални ивици с пикове при v = 713 cm^{-1} и v = 745 cm^{-1} , характерни за ватерит и арагонит [26,27]. Ивицата на ватерита и арагонита с пик при v = 856cm⁻¹ е проявена в спектрите на циментовите пасти с добавка на МсП (PCSF, PCPz1, PCPz2). Ватеритът е с най-ниска термодинамична стабилност от трите кристални фази на CaCO₃. Той се появява в циментовите пасти при карбонизацията на калциевите хидросиликати, контактуващи с въздуха и при карбонизацията на недобре изкристализирал портландит [27].

Синерезис в циментови пасти с минерални добавки

Контактната зона на циментовата паста и частиците на добавъчните материали се характеризира с ширина от 2÷3 µm до 50÷100 µm и по-висока порьозност от средната за обема, която се дължи на по-голямото количество вода от останалата част на циментовата паста, затова в нея се развиват микропукнатини и се пренасят течности и газове. Целта на настоящото изследване е да се изследва явлението синерезис в циментовите пасти и да се

установи влиянието на МсП и пепели от ТЕЦ върху него. Синерезисът е контракция на свежата циментова паста, разглеждана, като мрежа от множество частици, при която се отделя вода в граничните области на добавъчните материали и циментовата паста, без да се изменя обема на системата [28,29].

Използвани са пепел от ТЕЦ "Република" (FA), МсП (SF) и цимент СЕМ I 42.5 R от заводите "Титан" (Златна Панега) (PC1)(S = 3300 cm²/g), "Холсим" (Бели Извор) (PC2) (S = 2580 cm²/g) и "Вулкан" (Димитровград) (PC3)(S = 3000 cm²/g). Циментова капка от изследваната циментова паста се поставя в държател с радиус R (фиг. 2.21) [30]. С помощта на микроскоп се наблюдават отделни части от периферията на държателя и се измерва промяната на радиуса на капката Δr при отделяне на водата. Степента на синерезис се определя по формулата

<image>

S (%) = 100 % $[(\pi R^2 - \pi (R - \Delta r)^2]/\pi R^2 = 100 \% [2R\Delta r - (\Delta r)^2]/R^2$ [28].

Фиг. 2.21. Държатели от различни материали

Синерезисът в чистите циментови пасти приключва между 1-и и 2-и час от смесването на цимента с водата. По-продължителен е той при цимент PC1 с най-висока специфична повърхност на частиците (фиг. 2.22). Степента на синерезис при този цимент е най-ниска, като крайна стойност (около 10%), а при цимента с най-ниска специфична повърхност (PC2), съответната стойност е 12%. Изводът е, че синерезисът не зависи от химичния състав на цимента, а от ситността на смилане и специфичната повърхност на частиците.



Фиг. 2.22. Синерезис (S) в чисти циментови пасти (B/Ц = 0,5) с държател кварцит Фиг. 2.23. Синерезис (S) в циментови пасти-цимент РС1 (B/Ц = 0,5) с държатели от кварцит (■), мрамор (●), гранит (▲) и керамика (▼)

На фиг. 2.23 са представени резултатите от изследване на синерезис в циментови пасти с цимент PC1 (B/Ц = 0,5) и държатели кварцит, мрамор, гранит и керамика. За първите три материала, които се характеризират с висока плътност, степента на синерезис е около 10%, а при керамичния държател, който е с порьозна структура, степента на синерезис е по-ниска, защото при полагането на пастата част от водата в периферията на държателя се абсорбира от керамиката и в контактната зона се образува слой обогатен на циментови частици с B/Ц-отношение по-ниско от това на пастата в обема. Този слой е по-непроницаем за водните частици, които се изтласкват от системата при синерезис.

Степента на синерезис в циментовите пасти с цимент PC1 и с 10%, 15% и 20% пепел е почти еднаква (~ 5%) и нараства малко над 6% при добавка на 30% пепел (фиг. 2.24). По-ниската степен на синерезис в сравнение с циментовите пасти без добавка определя по-ниско водосъдържание в контактната зона и обяснява наблюдаваното от М. Кигоda и др. [31] повишаване на здравината на контактната зона в цименти с добавка на пепел. Степента на синерезис в циментови пасти с цимент РС1 с 5% и 10% МсП е с около 1% по-ниска от съответната в циментовите пасти с добавка на пепел, поради по-голямата специфична повърхност на частиците на МсП (фиг. 2.25).

Обяснение за намалението на степента на синерезис, когато част от цимента е заменена с МсП или пепел, е че макар, че мрежата от циментови частици става по-проницаема и, че частиците на минералните добавки не са толкова реактивоспособни като цимента, попадайки в празнините на мрежата те затрудняват изхвърлянето на водата към периферията, действайки като физическа бариера пред нея.



Фиг. 2.24. Синерезис (S) в циментови пасти с пепел (B/C = 0,5, държател кварцит) Фиг. 2.25. Синерезис (S) в циментови пасти с МсП (B/C = 0,5, държател кварцит)

Глава 3: Изследване на хидратиращи цименти с минерални добавки с Мьосбауерова спектроскопия

Хидратните продукти на C₄AF и поведението на желязото в процеса на втвърдяване на цимента трудно се регистрират с помощта на най-широко използваните структурни методи като ДТА-ДТГ, РСА, ИЧС, електронна микроскопия и др. на фона на хидратните продукти на останалите клинкерни минерали и гипса, чието количество значително надвишава това на четирикалциевия алумоферит. Процесите допълнително са усложняват в присъствието на активни минерални добавки. Затова в настоящото изследване, като най-подходящ, е избран методът на мьосбауеровата спектроскопия, защото позволява да се изследват в чист вид характера на връзката, фазовото състояние и електронното обкръжение на железните йони.

Използвани са цименти от заводите "Титан" (Златна Панега) (РС1) и "Холсим" (Бели извор) (РС2), пепели от ТЕЦ "Република" (FA1) и ТЕЦ "Бобов дол" (FA2), МсП (SF). Съдържанието на C₄AF (11,70% - РС1 и 11,30% - РС2) е приблизително еднакво. Количеството на C₃A в двата цимента е съответно 5,54% (РС1) и 10,20% (РС2). Изготвени са проби от чист цимент и от цимент с 10% минерална добавка.

Съдържанието на желязото е определено по метода ICPOES (оптикоемисионна спектроскопия с източник на възбуждане индуктивно свързана плазма). Резултатите показват, че количеството на Fe₂O₃ и FeO слабо се изменя при хидратацията.

Мьосбауеровите експерименти са проведени с радиоактивен източник ⁵⁷Со. Данните са обработени по метода на най-малките квадрати с програма

"MOSFINT". Апроксимиращият модел е сума от дублети (тествани са варианти с 2, 3 или 4 дублета) [32-35]. За пробите, изготвени от различните цименти, на различни възрасти на втвърдяване, са определени изомерното отместване δ и квадруполното разцепване Δ на ядрените нива. Определеният интензитет на съответния дублет, отговарящ на съответна кристалографска позиция, е право пропорционален на сумата от всички Fe атоми в тази позиция. Всеки от експериментално получените мьосбауерови спектри е обработен с модели с различен брой дублети и различни наложени връзки между фитваните параметри.



Фиг. 3.1. Мьосбауерови спектри на: (а) изходните цименти; (б) минералните добавки

	δ ₁ Fe ³⁺ (mm/s) (O1)	δ ₂ Fe ³⁺ (mm/s) (O2)	δ ₃ Fe ²⁺ (mm/s)	Δ ₁ Fe ³⁺ (mm/s) (O1)	Δ ₂ Fe ³⁺ (mm/s) (O2)	Δ ₃ Fe ²⁺ (mm/s)	I ₁ Fe ³⁺ (%)	I ₂ Fe ³⁺ (%)	I ₃ Fe ²⁺ (%)
PC1	0,22	0,27	-	1,24	1,65	-	46	54	-
PC2	0,20	0,25	-	1,21	1,60	-	45	55	-
	(T1)	(T2)		(T1)	(T2)				
SF	0,31		0,66	0,86	-	2,36	82	-	18
FA1	0,38	0,64	0,86	0,64	1,11	2,25	31	23	46
FA2	0,20	0,45	0,58	0,92	0,95	2,31	39	36	25

Таблица 3.3: Мьосбауерови параметри на изходните материали

Спектрите на изходните цименти и на МсП (фиг. 3.1) са обработени по модел с два дублета. Мьосбауеровите параметри (таблица 3.3) показват, че и в двата цимента железните атоми са в тривалентно състояние (Fe³⁺),

разпределени в две октаедрични позиции (O1) и (O2), с близки изомерни отмествания δ_1 и δ_2 и квадруполни разцепвания Δ_1 и Δ_2 и относителен интензитет съответно в първата и втората позиции I₁ = 46–45% и I₂ = 54–55%. Дублет, характеризиращ желязото в двувалентно състояние, не е регистриран поради ниското му съдържание. Железните атоми в МсП са разпределени в тривалентно състояние с тетраедрична координация (T1) и в двувалентно състояние с интензитети съответно I₁ = 82% и I₃ = 18%.

Спектрите на пепелите FA1 и FA2 са обработени по модел с три дублета, първите два от които съответстват на тривалентното желязо в тетраедрично обкръжение (T1) и (T2), а третият дублет съответства на желязото в двувалентна форма.



Фиг. 3.2. Мьосбауерови спектри на цимент PC1 по време на хидратация, дни Фиг. 3.3. Мьосбауерови спектри на цимент PC2 по време на хидратация, дни

Фигури 3.2 и 3.3 представят спектрите на хидратиращите цименти PC1 и PC2, а таблици 3.4 и 3.5 представят мьосбауеровите им параметри. До 5-и ден Fe³⁺ - йони се преразпределят между двете октаедрични позиции на желязото и количеството му нараства в позиция O2, което е свързано с хидратацията на C₄AF и означава, че в структурата на калциевия хидроферит железните атоми преимуществено заемат позицията с октаедрично обкръжение O2.

Хидра- тация, дни	δ ₁ (mm/s) (O1)	δ ₂ (mm/s) (O2)	δ ₃ (mm/s) (T)	Δ ₁ (mm/s) (O1)	Δ ₂ (mm/s) (O2)	Δ ₃ (mm/s) (T)	I ₁ (%) (O1)	I ₂ (%) (O2)	I ₃ (%) (T)
-	0,22	0,27	-	1,24	1,65	-	46	54	-
1	0,23	0,29	-	1,38	1,82	-	42	58	-
5	0,23	0,29	-	1,46	1,84	-	39	61	-
14	0,24	0,29	0,24	1,42	1,81	0,38	40	32	28
28	0,26	0,30	0,26	1,35	1,81	0,37	27	37	36
48	0,28	0,30	0,28	1,36	1,84	0,44	30	33	37

Таблица 3.4: Мьосбауерови параметри на цимент РС1 по време на хидратация

Таблица 3.5: Мьосбауерови параметри на цимент РС2 по време на хидратация

Хидра- тация, дни	δ ₁ (mm/s) (O1)	δ ₂ (mm/s) (O2)	δ ₃ (mm/s) (T)	Δ ₁ (mm/s) (O1)	Δ ₂ (mm/s) (O2)	Δ ₃ (mm/s) (T)	I ₁ (%) (O1)	I ₂ (%) (O2)	I ₃ (%) (T)
0	0,20	0,25	-	1,21	1,60	-	45	55	-
1	0,22	0,29	-	1,25	1,80	-	35	65	-
5	0,22	0,29	-	1,33	1,82	-	37	63	-
14	0,24	0,29	0,29	1,35	1,81	0,45	28	52	20
28	0,24	0,29	0,29	1,35	1,81	0,47	26	47	27
48	0,24	0,29	0,29	1,33	1,81	0,47	24	47	29

Отношението на количеството на желязото в позиции O1 и O2 в чистите цименти PC1 и PC2, преди началото на взаимодействие с водата, е съответно 0,85 и 0,82, а след един ден хидратация е съответно 0,72 и 0,54. Преразпределението на Fe³⁺ - йони между двете октаедрични позиции е поинтензивно за цимент PC2, което е свързано с двойно по-високото количество на C₃A в състава му в сравнение с цимент PC1. По тази причина скоростта на консумация на гипса в него е по-висока, което ускорява хидратацията на C₄AF. Между 5-и и 14-и ден се формира нов дублет на тривалентното желязо с тетраедрична координация (T), който се дължи на формирането на железосъдържащ моносулфат [36,37]. Интензитетът на третия дублет I₃ нараства до 28-ия ден. Мьосбауеровите му параметри ($\delta = 0,28$ mm/s, $\Delta = 0,44$ mm/s) са различни от тези на Fe(OH)₃ ($\delta = 0,25$ mm/s, $\Delta = 0,72$ mm/s) и неговия гел ($\delta = 0,45$ mm/s, $\Delta = 0,72$ mm/s) [38], което означава, че при хидратацията на C₄AF не се формира Fe(OH)₃ или е с пренебрежимо количество.

Фигури 3.5 и 3.7 представят мьосбауеровите спектри на цимент PC1 с добавка съответно на пепел от ТЕЦ "Бобов дол" и МсП, а в таблици 3.7 и 3.9 са представени съответните им параметри. Дублетът на тривалентното желязо в тетраедрична координация се формира по-рано в сравнение с чистите циментови пасти, между първи и 4-и-5-и ден, и интензитетът му I₃ в циментовата паста с пепел от ТЕЦ "Бобов дол" нараства равномерно до 48-ия ден. Причината за това, е че в присъствието на пепел се формира по-голямо количество моносулфат [39-41], в структурата на който желязото се включва.

В спектъра на цимент PC1 с добавка на МсП между 10-и и 24-и час се появява третия дублет на желязото в тетраедрична координация с интензитет $I_3 = 12\%$. До 48-ия ден количеството на тетраедричното желязо нараства до 46%, а желязото в октаедрични позиции O1 и O2 се разпределя поравно (таблица 3.9). По-ранната поява на дублета на тривалентното желязо и повисокия му интензитет в циментовата паста с МсП в сравнение с циментите с добавка на пепел се дължи на ускорената хидратация на цимента с МсП през първите 24 часа [42,43].



Фиг. 3.5. Мьосбауерови спектри на цимент PC1FA2 по време на хидратация Фиг. 3.7. Мьосбауерови спектри на цимент PC1SF по време на хидратация, дни

Хидра- тация, дни	δ ₁ (mm/s) (O1)	δ ₂ (mm/s) (O2)	δ ₃ (mm/s) (T)	Δ ₁ (mm/s) (O1)	Δ ₂ (mm/s) (O2)	Δ ₃ (mm/s) (T)	I ₁ (%) (O1)	I ₂ (%) (O2)	I ₃ (%) (T)
1	0,24	0,30	-	1,32	1,80	-	45	55	-
5	0,25	0,31	0,31	1,43	1,82	0,49	32	44	24
14	0,25	0,31	0,31	1,39	1,82	0,47	30	42	28
20	0,25	0,29	0,31	1,37	1,80	0,47	29	41	30
28	0,25	0,29	0,32	1,35	1,83	0,44	29	38	33
48	0,25	0,29	0,33	1,35	1,81	0,45	28	37	35

Таблица	3.7: N	Иьосбауе	рови пара	метри на	цимент Р	С1 FA2 по в	реме на хид	ратация
		•/			1		/ 1	,

Хидра- тация, дни	δ ₁ (mm/s) (O1)	δ ₂ (mm/s) (O2)	δ ₃ (mm/s) (T)	Δ ₁ (mm/s) (O1)	Δ ₂ (mm/s) (O2)	Δ ₃ (mm/s) (T)	I ₁ (%) (O1)	I ₂ (%) (O2)	I ₃ (%) (T)
10 h	0,23	0,30	-	1,39	1,77	-	54	46	-
1	0,26	0,29	0,30	1,38	1,74	0,67	65	23	12
6	0,25	0,29	0,30	1,41	1,88	0,51	33	37	30
12	0,24	0,29	0,33	1,37	1,81	0,43	30	36	34
24	0,25	0,29	0,34	1,33	1,79	0,45	29	34	37
48	0,23	0,29	0,33	1,36	1,81	0,47	26	28	46

Таблица 3.9: Мьосбауерови параметри на цимент PC1SF по време на хидратация

Появата на железосъдържащ моносулфат още в първите часове на хидратация показва, че е напълно възможно в условията на ускорено свързване на Са-йони от разтвора от страна на частиците на МсП, част от железните йони в C₄AF при неговата хидратация директно да се включват в структурата на калциевия сулфоалуминат, без преминаване в състава на калциевия хидроферит (CaO.Fe₂O₃.xH₂O), чието образуване ще е затруднено в присъствие на пуцоланова добавка с висока активност, какъвто е МсП.

Глава 4: Микроскопски и лазерно-гранулометричен анализ на циментови суспензии с минерални добавки

Лазерно-гранулометричният анализ е проведен с гранулометър "Laser Particle Sizer Analysette-22" - Fritsch (Германия) с Не-Ne лазер върху циментови суспензии (В/С = 1/25) от чист цимент и цименти с 10% минерална добавка. Анализът се извършва автоматично при предположение за сферична форма на частиците.

Микроскопският анализ е проведен с анализатор "Image Analyzer" - ТУ (София) с възможност за визуализация, пряко определяне на размерите на частиците и изчисляване на ефективния диаметър D_{eff} за група анализирани частици. Определни са средният размер L_{av} и отношението $\alpha = L_1/L_2$ между максималния (L_1) и минималния (L_2) линеен размер на всяка от наблюдаваните частици.

Микроскопски анализ

Данните от микроскопския анализ за разпределението по форма на частиците на добавките и циментите показват, че около 54% от частиците на МсП и над 45% от тези на пепелта, Пуцолита и изследваните цименти са с форма близка до сферичната ($\alpha < 1,16$) (фиг. 4.1). При хидратация броят на частиците с форма близка до сферичната намалява, най-отчетливо в суспензиите с МсП и Пуцолит, където частиците на МсП служат за връзка между хидратиращите частици на цимента, обединявайки ги в комплекси от частици с неправилна форма (фиг. 4.2,4.3).



Фиг. 4.1. Микроскопски анализ - изображения на частиците на минералните добавки



Фиг. 4.2. Микроскопски анализ - изображения на частиците на (а) изходен цимент и на циментите с: (б) микросилициев прах, (в) пепел и (г) Пуцолит

Фиг. 4.3. Микроскопски анализ - изображения на частиците на циментови суспензии - 4-и час хидратация: (а) без добавка и с добавка на: (б) МсП, (в) пепел, (г) Пуцолит

Лазерно-гранулометричен анализ

Резултатите от лазерно-гранулометричния анализ на изходните материали (фиг. 4.5, фиг. 4,7) показва, че при смесване на цимент с МсП частиците му не прилепват плътно върху циментовите частици поради голямата разлика в плътността им. Това е причината при смесване с водата частиците на МсП да се отделят самостоятелно в средата, но те активно привличат разтварящите се циментови частици. При смесване на цимента с пепел фините частици на цимента покриват по-плътно частиците на пепелта, привлечени върху дефектите по повърхността им, но при разтваряне в суспензия те също се отделят самостоятелно в нея. При цимента с Пуцолит образуваните конгломерати от частиците на пепелта, МсП и цимента са поустойчиви и само по-едрите частици на пепелта се отделят от циментовите частици и от частиците на МсП.

Разпределението на частиците на циментите до 4-ия час на хидратация в суспензии е представено на фиг. 4.8. Няколко процеса се извършват през този период: разделяне на слепените разнородни частици в циментите с минерални добавки, разтваряне на циментовите частици и намаление на техния размер, хидратация и отлагане на хидратни продукти върху частици на



Фиг. 4.5. Лазерно-гранулометричен анализ - разпределение по размери на частиците на МсП (SF), пепел (FA) и Пуцолит (Pz) Фиг. 4.7. Лазерно-гранулометричен анализ - разпределение на частиците по размери за: (а) изходен цимент и цименти с добавка на: (б) МсП, (в) пепел и (г) Пуцолит

добавките. При цимента с пепел частиците на пепелта се отделят от тези на цимента през първите 5 min на хидратация (фиг. 4.8в). Между 5-а min и 4-и час спектрите на чистия цимент и цимента с пепел се изменят по подобен начин (фиг. 4.8а, фиг. 4.8в), което показва, че пепелта не участва активно в процеса на хидратация на суспензията. В цимента с МсП през първия час интензивно се разтварят частиците с диаметри под 25 µm и се формират комплекси от частици на цимента с хидратни обвивки и частици на МсП, а през следващите 3 часа те се разпадат (фиг. 4.8б). При цимента с Пуцолит (фиг. 4.8г) не се наблюдава характерното за цимента с пепел отделяне на частиците на цимента от тези на добавката, а само едрите частици на пепелта се отделят от циментовите частици и от частиците на микросилициевия прах.

Лазерно-гранулометричният анализ е приложим за изследване на частиците на материали с приблизително еднаква форма на частиците, които могат да се определят еднозначно с така наречения "параметър на формата". Най-точни резултати се получават за материали със сферична форма на частиците в инертна за тях среда. В случая на хидратиращи циментови суспензии, за разлика от директното микроскопско наблюдение, което е поточно и по-информативно, методът на лазерната гранулометрия е приложим за качествена оценка на процесите в циментовите суспензии, защото формата на частиците силно се изменя по време на хидратация и резултатите, които се получават, са изместени към по-високите размери на частиците.



Фиг. 4.8. Лазерно-гранулометричен анализ: диференциално разпределение на частиците по размери по време на хидратация на: (а) чиста циментова суспензия и циментови суспензии с: (б) микросилициев прах, (в) пепел, (г) Пуцолит

Глава 5: Хидратация, свойства и структурни характеристики на циментови пасти с добавка на зеолити

Природните зеолити се използват като активни минерални добавки за намаляване на количеството на цимента и модифициране на свойствата на втвърдените циментови композити [44-46]. Те подобряват корозионната устойчивост на цимента, намаляват топлоотделянето по време на хидратация, намаляват риска от алкално-силициеви реакции и понижават количеството на калциевия хидроксид [47-49]. Това се дължи на високата сорбционна способност и йонообменните свойства на частиците на зеолита; на интензивната абсорбция на $Ca(OH)_2$ от зеолитните частици и свързването му в химически устойчиви Са-хидросиликати и Са-хидроалуминати, от които йоните на калция трудно се извличат в агресивна среда.

Настоящото изследване има за цел изучаване на клиноптилолита от находище "Бели пласт" като пуцоланова добавка в цимента и влиянието му върху физико-механичните характеристики и топлоотделянето на циментови композиции, изучаване на хидратните продукти и карбонизацията на циментовите пасти.

Използван е цимент СЕМ I 42.5 R по БДС EN 197-1 от завод "Титан" (Златна Панега) и смлян клиноптилолит от находище "Бели пласт" в с. Бели пласт (България) (Вр) (d < 160 µm, S = 18,5 m²/g, ρ = 2,16 g/cm³). Използвани са още МсП, Пуцолит и смес от Пуцолит и зеолит в съотношение 1:1. Експериментите са проведени в съпоставителен план с изследвания върху циментови пасти с хабазит от находище Nam Yan (KNDR); клиноптилолит от находище "Saint Cloud" (Ню Мексико, САЩ); клиноптилолит от находище "Nijnii Hrabovec" (Словакия) и морденит (Mor) от Филипините.

Изготвени са циментови пасти (B/T = 0,5) от чист цимент и цименти с добавка на 10% от минералните добавки. Пуцолановата им активност, определена по БДС EN 196-5, показва, че те изпълняват стандартните изисквания за пуцоланова активност на пуцоланов цимент.

Якостните изпитвания са проведени върху циментно-пясъчни разтвори ("стандартен кварцов пясък:цимент" - 1:3) с постоянна консистенция и променливо В/Ц-отношение, и с постоянно В/Ц-отношение и постоянна консистенция. При втората серия е използвана водонамаляваща химична добавка на поликарбоксилатна основа SP-1 - МАРЕІ (Италия).

Замяната на част от цимента със зеолит (от 10% до 20%) от находище "Бели пласт" в разтворите с еднаква подвижност и различно В/Ц-отношение води до намаление на якостта на опън при огъване на възраст 28 дни от 15% до 26%, а на якостта на натиск от 20% до 36%. Разликите в якостта на опън при огъване намаляват след 6 месеца втвърдяване, но в якостта на натиск те остават почти същите. Резултатите от изпитването на пробни тела с еднаква подвижност и еднакво В/Ц-отношение показват на 28-дневна възраст намаление на якостта на опън при огъване от 16% до 18%, а на якостта на натиск от 13% до 27%. На възраст 6 месеца намалението е между 7% и 12% за якостта на опън при огъване и между 7% и 22% за якостта на натиск.

Замяната на 10% от масата на цимента с Пуцолит в циментно-пясъчните разтвори с еднаква подвижност и еднакво В/Ц-отношение води до 8% увеличение на якостта на опън при огъване и 13% увеличение на якостта на натиск на 28-и ден. След 6 месеца увеличението на якостта на натиск спрямо контролата се запазва. Замяната на 10% от масата на цимента в разтворите със смес от Пуцолит и зеолит (1:1) води до увеличение на якостите около $3\div5\%$ и за двете изследвани възрасти на втвърдяване.

Определянето на топлината на хидратация е проведено по полуадиабатен метод съгласно БДС EN 196-9. В първите часове зеолитите забавят процеса на активно разтваряне на частиците на цимента във водата и не взаимодействат химически с продуктите на хидратация, защото зеолитните частици сорбират част от водата в разтвора, което намалява разтворимостта на цимента и интензивността на топлоотделянето. След 2-ия ден интензивността на топлоотделяне в чистата циментова паста се забавя, а в циментовите пасти със зеолит тя е по-висока - от 2 пъти, между 2-и и 5-ия ден, до 1,5 пъти между 5-и и 7-и ден, което се дължи на частиците на зеолита, които химически се активират след 48-ия час. На 7-ия ден на хидратация общото количество на отделената топлина в циментовите разтвори с добавка на зеолит и в контролния разтвор е приблизително еднакво, но количеството топлина за 1 g цимент в циментовите разтвори със зеолит е от 8% до 16% повисоко от съответното в контролния циментов разтвор.

В таблица 5.7 са представени резултати от калориметричните измервания на цименти със зеолит от находище "Бели пласт" и цименти с МсП и Пуцолит. В първите 6 часа в циментовата паста с МсП се отделя найголямо количество топлина за 1 g цимент. До 3-ия ден в съставите със зеолит се регистрира по-ниско количество на отделената топлина, спрямо тази на контролния състав, което се дължи на бавното протичане на пуцолановата реакция между клиноптилолита и продуктите на хидратация. Между 3-и и 7-и ден най-интензивно е топлоотделянето в циментите със зеолит.

Количеството топлина, отделено до 7-ия ден в цимента с Пуцолит и клиноптилолит (PC+Bp+Pz) (437 J/g цимент) е близко до това на цимента с добавка на клиноптилолит (PC+Bp) (432 J/g цимент). След 4 дни количеството топлина за 1 g цимент в циментите с минерални добавки надвишава съответното в чистия цимент, което означава, че частиците на минералните добавки взаимодействат химически с хидратните продукти.

	Топлина на хидратация J/g, за време*												
Състав	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
CEM I	<u>21</u> 21	<u>25</u> 25	<u>28</u> 28	<u>36</u> 36	<u>44</u> 44	<u>52</u> 52	-	-	<u>365</u> 379	<u>385</u> 385	<u>398</u> 398	$\frac{407}{407}$	<u>414</u> 414
CEM I+Bp	<u>16</u> 18	<u>20</u> 22	<u>25</u> 28	<u>30</u> 33	<u>39</u> 43	<u>48</u> 53	<u>234</u> 260	-	<u>313</u> 348	<u>340</u> 378	<u>362</u> 402	<u>377</u> 419	<u>389</u> 432
CEM I+Bp+Pz	<u>16</u> 18	<u>20</u> 22	<u>24</u> 27	<u>31</u> 34	<u>39</u> 43	<u>48</u> 53	-	-	<u>330</u> 367	<u>354</u> 393	<u>371</u> 412	<u>384</u> 427	<u>393</u> 437
CEM I+Pz	<u>15</u> 17	<u>20</u> 22	<u>23</u> 26	<u>29</u> 32	<u>34</u> 38	<u>41</u> 46	-	-	<u>340</u> 378	<u>364</u> 404	<u>379</u> 421	<u>392</u> 436	<u>402</u> 447
CEM I+SF	<u>20</u> 22	<u>24</u> 27	<u>28</u> 31	<u>36</u> 40	<u>42</u> 47	<u>50</u> 56	-	-	<u>366</u> 407	<u>391</u> 434	<u>408</u> 453	<u>421</u> 468	<u>430</u> 478

Таблица 5.7: Калориметрични измервания на цименти със зеолит от находище "Бели пласт", микросилициев прах и Пуцолит

*Отделената топлина е изразена за 1g свързващо вещество (цимент+минерална добавка) (в числителя) и за 1 g цимент (в знаменателя).

Добавянето на клиноптилолит от находище "Бели пласт" в циментнопясъчните разтвори води до увеличаване на специфичния поров обем към 28ия ден на втвърдяване. Между 28-и и 180-и ден намалението на специфичния обем на порите в разтворите с количества 10%, 15% и 20% от масата на цимента е съответно 1,77; 1,33 и 1,30 пъти, а в циментно-пясъчния разтвор без добавка намалението е 1,11 пъти. В разтворите със зеолит е увеличен относителният дял на порите с диаметри до 500 nm и е намален обемът на порите с по-високи такива, а в разтвора без добавка нараства относителния дял на порите с диаметри над 750 nm за сметка на по-фините пори. Причината е, че зеолитът взаимодейства с хидратните продукти на цимента на по-късни етапи и в контактната зона на зеолитните частици нараства количеството на Са-хидросиликати и намалява съдържанието на портландита. Така се увеличава плътността на контактната зона между зърната на зеолита и циментовата паста, както и между пясъчните зърна и циментовата паста между които се включват зеолитни частици.

Клиноптилолитът от находище "Бели пласт" увеличава водопроницаемостта на бетона, а якостта на опън при разцепване намалява. Комбинирането на клиноптилолит с Пуцолит води до повишаване на водонепроницаемостта и на якостта на опън при разцепване, сравними с характеристиките на контролния състав.

Карбонизация на циментовите пасти

Когато циментова паста втвърдява във въздушни условия тя е подложена на действието на йоните на въглеродния диоксид (CO₃²⁻) от които реагирайки с портландита, етрингита въздуха, И калциевия хидросиликатен гел, образуват калциеви карбонати. При продължителен контакт на циментовата паста с въздуха и водата е възможно да се постигне висока степен на карбонизация на хидратните продукти. Дълбочината на формирания карбонатен слой зависи от времето на контакт с СО2 и концентрацията му в околната среда, както и от коефициента на дифузия във втвърдената циментова паста [50-52]. В присъствието на пуцоланови добавки процесът на карбонизация се усложнява, защото продуктите, подложени на карбонизация (CH и C-S-H), участват в пуцолановата реакция и се появяват нови продукти в обема [53,54].

Използвани са цимент СЕМ I 42.5 R по БДС EN 197-1 от завод "Титан" (Златна Панега) (РС) и минерални добавки: зеолит (Вр) от находище "Бели пласт" и МсП (SF). Изготвени са циментови пасти (B/C = 0,5) от чист цимент (PC) и със състав 90% цимент и 10% добавка, съответно микросилициев прах (PCSF), зеолит (PCBp) и смес от тях в съотношение 1:1 (PCSFBp).

Карбонизацията е изследвана с рентгенов дифрактометър "Bruker D8 Advance" (Германия) и дериватограф "Setsys Evolution" DSC-TG 2400, SETARAM (Франция). Детекторът позволява заснемане на спектъра в интервала ($8\div50^{\circ}$)(2 Θ) за по-малко от 1 min, което гарантира, че по време на измерването не настъпват съществени промени в хидратните продукти. Карбонизацията е изследвана на повърхността на пробите, където концентрацията на CO₂ е най-висока, а на 24-ия час са направени изследвания и на хидратните продукти в обема на циментовите пасти.



Изследване на карбонизацията на повърхността

Фиг. 5.9. PCSF



На рентгенограмите, заснети на повърхността на хидратиращите циментови пасти, не се регистрират дифракционните линии на портландита (Po) и етрингита (Et) (фиг. фиг. 5.7-5.10), което показва, че карбонизацията се извършва директно между Са-йони от разтвора и CO₂ от въздуха, без да се образуват портландит и етрингит. В хода на хидратацията интензитетът на линиите на калциевия карбонат (Cc) постоянно нараства и на 24-ия час той е доминиращата фаза сред формираните хидратни продукти на повърхността на пробите. В чистата циментова паста дифракционните линии на калциевия карбонат са най-интензивни. В циментовата паста с клиноптилолит (PCBp) времето за пълно разтваряне на гипса (Gy) се забавя с около 20-30 min в сравнение с чистата циментова паста, където той се консумира по-рано.



Фиг. 5.11. Интензитет на дифракционния пик на калцита - d = 3,85 Å Фиг. 5.12. Интензитет на дифракционния пик на калцита - d = 3,03 Å

Кристализацията на CaCO₃ е изследвана чрез определяне на размера на кристалитите с профилен анализ на най-интензивната дифракционна линия на d = 3,03 Å с програма WINFIT [55]. За чистата циментова паста и калцита паста с клиноптилолит размерът кристалитите циментовата на e приблизително еднакъв – до 120-ата min те са от порядъка на 50÷60 nm и след 480 min намаляват почти двойно до 20÷30 nm. Това означава, че дълбочината на карбонатния слой зависи от времето на контакт с въглеродния диоксид и възможностите за дифузия на молекулите на CO₂ през образувания карбонатен слой на повърхността, а с намаляване на концентрацията на калциевите йони на повърхността на пробите във времето, намалява и размерът на кристалитите на образувания на повърхността калциев карбонат.

Фиг. 5.11 и фиг. 5.12 представят резултатите от количествените измервания по отношение на формиране на калцита, направени въз основа на определяне на интензитета на дифракционните линии с пикове при d = 3,85 Å и d = 3,03 Å. До 24-ия час на хидратация във всички циментови пасти се наблюдава плавно увеличаване на количеството на калцита, следствие от непрекъснатия процес на карбонизация. Количеството на калцита в чистата циментова паста е най-високо, а най-ниско е то в циментовата паста с добавка

на МсП и зеолит. Пулсиращият характер на графиките е свързан с разтварянето на циментовите частици във водата, при което тя се насища с калциеви йони и се образуват хидратни продукти, които покриват частиците и забавят процеса на разтварянето им до момента на разкъсване на обвивките и следващо разтваряне на частиците. От друга страна, това е свързано и с паралелното протичане на процеса на формиране на CaCO₃ и на обратното му разтваряне във водата в порите на циментовата паста. Това се извършва при висока концентрация на въглероден диоксид, какъвто е случая в близост до повърхността на пробите. Тогава калциевият карбонат се разтваря и се трансформира в калциев дихидрокарбонат Ca(HCO₃)₂ по схемата

$$CaCO_3 (T) + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 (p-p).$$

Изследване на карбонизацията в обема

Изследванията [52] показват, че калцитът от карбонизацията на портландита, дисоциира обикновено при температури над $T = 700 \div 760^{\circ}C$, а нестабилните ватерит и арагонит, които не са добре изкристализирали и се карбонизацията на Са-хидросиликати, дисоциират получават при В температурния интервал T = 500÷760°C при по-ниски температури от калцита. В нашите изследвания (24-и час на хидратация) началото на този процес е при T = 463 °C (PCBpSF) и T = 484 °C (PCBp) за циментите с добавка на зеолит и при T = 550°C за чистата циментова паста (PC) и T = 543°C за циментовата паста с МсП (PC+SF) (фиг. фиг. 5.14 - 5.17). Загубите на маса в тази температурна област са най-ниски за циментовата паста с добавка само на зеолит (РСВр) – 4,67%, а най-високи за циментовата паста с добавка на зеолит и МсП (PCBpSF) – 8,93%.





В останалите два състава, в чистата циментова паста (PC) и в пастата с МсП (PC+SF), те са съответно 6,72% и 6,20%. Термичните реакции са многостъпкови, включващи 3-4 малки стъпки, с добре изразени процеси на отделяне на въглероден диоксид при Т = 650÷690°С и Т = 700÷730°С. Многостъпковата декарбонизация е показателна за термичното разграждане на изоморфно заместени карбонатни фази и калцит, което е причина за разцепването на пиковете на кривите, изобразяващи DTG/DTA-зависимостите.

Карбонизацията в обема на циментовите пасти се дължи на взаимодействието на CO₂, въвлечен в обема в процеса на изготвянето им, директно с Са-йони от разтвора, с портландита и с нискоосновните калциеви хидросиликати, образувани при пуцолановата реакция на добавките.

Глава 6: Реология на циментови пасти с минерални добавки

Реологичните измервания са проведени с ротационен вискозиметър "Rheotron Brabender" (Германия) с коаксиални цилиндри. Влиянието на пепелта върху вискозитета е пренебрежимо в сравнение с това на МсП - разликата е от 4 пъти при ниски градиенти на срязване ($\dot{\gamma} = 25 \text{ s}^{-1}$) до 2 пъти при високи градиенти ($\dot{\gamma} > 400 \text{ s}^{-1}$) (фиг. 6.2). Чистият цимент и циментът с пепел имат ниски стойности на модула на натрупването G^I, а тези с МсП и Пуцолит имат сравнително високи стойности. МсП променя реологичните свойства на смесите поради развитата си специфична повърхност и силно изразено тиксотропно поведение [56] при високи градиенти на срязване ($\dot{\gamma} > 400 \text{ s}^{-1}$). Пуцолитът дава възможност за оптимално използване на качествата на MsP и пепелта за добра обработваемост на смесите.



Фиг. 6.2. Зависимост на вискозитета η при стационарно течение (ý = 100 s⁻¹) (отворени символи) и на модула на натрупването G¹ (плътни символи) от вида и количеството на МсП, пепелта и Пуцолита. Осцилационен режим, B/C= 0,6

Природните зеолити повишават водопотребността и вискозитета на циментовите разтвори и влияят върху тяхната пластичност [57-60]. Извършено е изследване на тяхното влияние върху реологичното поведение на циментовите пасти в режим на безразрушително осцилационно натоварване (амплитуда 0,02 rad, честоти от 0,01 Hz до 12 Hz) и режим на криви на течение при максимален градиент $\dot{\gamma} = 150 \text{ s}^{-1}$, общо време за описване на възходящия и низходящия клон на кривите 40 s (20 s+20 s) и отчитане на площта на хистерезисната бримка, като мярка за тиксотропията.

Стационарен режим – криви на течение

Зависимостта на граничното напрежение на срязване τ_0 (yield stress), напрежението на срязване τ (shear stress) при максимален градиент (maximum shear rate) ($\dot{\gamma} = 150 \text{ s}^{-1}$) и площта на хистерезисната бримка (S) от вида и съдържанието на зеолит са представени на фиг. фиг. 6.3-6.5. При постоянно В/Ц-отношение (0,5), В/С-отношението е съответно 0,475, 0,425 и 0,450 за 5%, 10% и 15% съдържание на зеолит (фиг. 6.3). Циментовата паста с клиноптилолит от Словакия (Sl) показва няколко пъти по-високи стойности на граничното напрежение на срязване, което се обяснява с по-високата специфична повърхност на неговите частици (фиг. 6.3а). Напрежението на срязване (фиг. 6.4a) при максимален градиент $\dot{\gamma} = 150 \text{ s}^{-1}$ за циментовата паста с клиноптилолит от Словакия е също с няколко пъти по-висока стойност от останалите циментови пасти. Когато В/С-отношението нарастие до 0,5, приблизително реологичните параметри (фиг. 6.4б) и ca еднакви индивидуалното влияние на различните добавки не е така силно изразено, видно от фиг. 6.4а при максимална стойност на градиента и В/Ц = 0,5. Това заключение бе потвърдено от тестовете при постоянно В/С-отношение (0,5) (фиг. 6.3б), което е обяснимо, тъй като водосъдържанието на циментовите пасти е най-важният параметър за техните реологични свойства. От друга страна, потвърждава се обичайното реологично поведение на всички

псевдопластични дисперсии, при което най-ясно изразените разлики са при ниски градиенти на скоростта на срязване, докато стойностите при високите градиенти са много близки.



Фиг. 6.3. Изменение на граничното напрежение на срязване т_о в зависимост от вида и съдържанието на зеолита: (a) B/Ц = 0,5; (б) B/C = 0,5



Фиг. 6.4. Зависимост на напрежението на срязване (τ) при максимален градиент ($\dot{\gamma} = 150 \text{ s}^{-1}$) от вида и съдържанието на зеолита: (а) В/Ц = 0,5; (б) В/С = 0,5

При добавка на 10% зеолит стойностите на τ_0 се изравняват с тези на изходния цимент, т.е. нарастването на реологичните параметри (с изключение на проба SI) започва след добавяне на повече от 10% зеолит.

Резултатите от фиг. фиг. 6.3-6.5 показват пластифициращия ефект при ниски количества на зеолитната добавка (5-10%), както и много близките стойности на реологичните параметри на циментовите пасти при високи концентрации на добавката, което се дължи на високата специфична повърхност на зеолитните частици и структурообразуващата способност на тези минерали. Не се регистрират специфики по отношение площта на хистерезисната бримка (S) за различните циментови пасти (фиг. 6.5) с изключение на минимума при 5% зеолит.



Фиг. 6.5. Площ на хистерезисната бримка S за криви на течение до максимален градиент $\dot{\gamma} = 150 \text{ s}^{-1}$ за общо време 40 s в зависимост от вида и съдържанието на зеолита: (a) B/LI = 0.5; (б) B/C = 0.5

Режим на осцилационно натоварване

Безразрушителният режим на изследване обхваща интервала под градиент $\dot{\gamma} = 15 \text{ s}^{-1}$, който е условната граница, при която се появява граничното напрежение на срязване при избраните параметри за получаване на кривите на течение и хистерезисните бримки. За честоти $\omega < 1 \text{ s}^{-1}$, пластифициращият ефект на добавката се установява при съдържание 10% по намаляващите стойности на η^{1} (фиг. 6.6).

Намалението на динамичния вискозитет става стъпаловидно и стойностите му са по-високи при 20% добавка. За стойности на честотата $\omega > 1 \text{ s}^{-1}$ динамичният вискозитет на циментовата паста с 20% клиноптилолит намалява много по-бързо от вискозитета на чистата циментова паста. Модулът на натрупване G¹ в трите случая показва почти постоянни стойности, независимо от ъгловата честота на осцилационно натоварване. Модулът на загубите G^п, който е показателен за вискозните характеристики има почти постоянни стойности за честоти до 1 s⁻¹ след което нараства. Тази преходна област е свързана със структурно разрушаване, съответно на напрежението на срязване при стационарен режим на течение.

Осцилационният режим на изпитване потвърждава зависимостта на реологичните характеристики от градиента на скоростта на срязване. Поради рехавата и слаба структура на зеолит-съдържащите разтвори при ниски градиенти се наблюдават по-високи стойности от тези за чистия цимент (поради структуриращата способност на минералните добавки), които бързо намаляват при високите градиенти до стойности по-ниски от тези на контролния състав.



Фиг. 6.6. Реологични параметри: динамичен вискозитет (η^I), модул на натрупване (G^I), модул на загубите (G^{II}) при недеструктивно въздействие на: (а) чист цимент; (б) цимент с 10% и (в) 20% клиноптилолит от находище "Бели пласт". В/С = 0,5

Глава 7: Структурни изменения в циментови пасти при циклично "замразяване-размразяване" и "нагряване-охлаждане"

Влиянието на температурата върху качествата на втвърдените цименти е предмет на много изследвания [61-64], но те обикновено се провеждат при постоянна температура на втвърдяване. Периодичното "нагряванеохлаждане" и "замразяване-размразяване" на циментовите разтвори и бетона са по-често срещани условия на втвърдяване, отколкото втвърдяването при постоянна температура, което е и поводът за настоящото изследване. Идеята на проведените изследвания е след прилагане на циклични температурни въздействия в продължение на една година върху циментови пасти, изработени от качествено различаващи се по вид цименти и чрез използване на ДТА-ДТГ-анализ и позитронна анихилация, да се изследват съответно вида и количеството на хидратните продукти и наноразмерните пори в циментовите пасти.

Използвани са три качествено различаващи се по вид цименти и комбинация от чист клинкерен цимент и 10% МсП. Чистият клинкерен цимент СЕМ I 52.5 R (СЕМ I) се характеризира с бързо нарастване на якостта в ранна възраст (2 дни) и висока якост на 28-и ден. Шлаковият цимент СЕМ III A-S 42.5N (СЕМ III) се отличава с по-бавно втвърдяване и формиране на структурата. Alispid е цимент за аварийни ремонти, той реагира бързо с водата (начало на свързване 1 min, край на свързване 2 min) и след 15 min, 60 min и 8 h, якостта му на натиск е съответно 1,9 MPa; 4,7 MPa и 7,5 MPA.

Изготвени са проби от циментови пасти с B/C = 0,4. До 24 часа те се съхраняват при относителна влажност на въздуха над 95%, след което се изваждат от кофражните форми и се поставят във вода в пластмасови контейнери. След 48-ия час пробите са разделени на три групи, които отлежават под вода до възрастта на съответното изпитване, при:

- нормални условия (N) - при температура $T = 20^{\circ}C;$

- "нагряване-охлаждане" (H) 16 h при T = 50°С и 8 h при T = 20°С;
- "замразяване-размразяване" (C) 16 h при $T = -5^{\circ}C$ и 8 h при $T = 20^{\circ}C$.

Цикличните температурни въздействия след една година втвърдяване на пробите водят до формиране на микропукнатини, отслабващи структурата на циментовите пасти (фиг. фиг. 7.2 - 7.7). В циментовите пасти с МсП при циклично замразяване и размразяване (фиг. 7.4) са налице голям брой вероятно нереагирали частици МсП с размери 1÷5 µm. При циклично нагряване и охлаждане (фиг. 7.5) структурата на циментовата паста с МсП не е хомогенна, образуват се крупни пори до 10 µm, нехарактерни за чистата циментова паста и за пастата от шлаков цимент. Пробите, изработени от шлаков цимент (фиг. 7.6 и фиг. 7.7) притежават най-хомогенна структура, която не се влияе съществено от температурните цикли.



х 1 000 1 дел. = 10 µm Фиг. 7.2. Цимент СЕМ I - циклично замразяване и размразяване



х 250 1 дел. = 100 μm **х 2 500** 1 дел. = 10 μm **х 1 000** 1 дел. = 10 μm Фиг. 7.3. Цимент СЕМ I - циклично нагряване и охлаждане



х 1 000 1 дел. = 10 µm **х 2 500 1** дел. = 10 µm **х 5000 1** дел. = 10 µm Фиг. 7.4. Цимент СЕМ I+SF - циклично замразяване и размразяване



х 1 000 1 дел. = 10 µm **х 2 500** 1 дел. = 10 µm Фиг. 7.5. Цимент СЕМ I+SF - циклично нагряване и охлаждане



х 1 000 1 дел. = 10 µm Фиг. 7.6. Шлаков цимент СЕМ III - циклично замразяване и размразяване



х 1 000 1 дел. = 10 µm **х 1 000 1** дел. = 10 µm **х 250 1** дел. = 100 µm Фиг. 7.7. Шлаков цимент СЕМ III - циклично нагряване и охлаждане

При втвърдяване при T = 20°C най-висока обща порьозност притежава бързо втвърдяващия се цимент Alispid - обемът на порите слабо се изменя между 7-и и 90-и ден, до 180-ия ден обемът им нараства от 0,220 cm³/g до 0,318 cm³/g, след което до една година пробите се саморазрушават. При останалите три циментови пасти, при нормални условия на втвърдяване, се установява намаляване на порьозността от 7-ия до 365-ия ден – 2,8 пъти за циментовата паста с МсП, 2,25 пъти за шлаковия цимент и 1,20 пъти за чистия цимент. Пробите с добавка на МсП, са с най-ниска интегрална порьозност от всички изследвани циментови пасти.

Цикличното "нагряване-охлаждане" и "замразяване-размразяване" почти не влияе върху общата порьозност на шлаковия цимент, в по-малка степен се отразява на чистия цимент и най-силно влияе върху порьозността на цимента с МсП, която повече от два пъти надвишава порьозността на съответната нормално хидратираща циментова паста.

Резултатите от ДТА-ДТГ-анализ (таблица 7.3) показват, че цикличното "нагряване-охлаждане" води до слабо увеличение на общото количество на хидратните продукти в чистата циментова паста и почти не влияе върху количеството им в циментовите пасти от шлаков цимент и с добавка на МсП. Портландитът в пастата с МсП намалява, в чистата циментова паста нараства, а в циментовата паста от шлаков цимент съдържанието му е непроменено. Цикличното "замразяване-размразяване" забавя хидратацията и води до намаляване на общото количество на хидратните продукти в чистата циментова паста и в пастата с МсП, а в пастата от шлаков цимент то практически не се изменя в сравнение с нормално хидратиращата паста. Увеличава се относителното съдържание на портландит, най-силно изразено при шлаковия цимент.

Температурните режими не влияят на отношението на хидратните продукти с ниска и висока температура на дехидратация в циментовата паста от шлаков цимент, а в чистата циментова паста рязко се увеличават хидратните продукти с ниска температура на дехидратация. При циклично "замразяване-размразяване" на циментовата паста с МсП това отношение нараства два пъти, а при циклично "нагряване-охлаждане" – намалява повече от два пъти в сравнение с нормално хидратиращата циментова паста. Това се

Таблица 7.3: Хидратни продукти в циментовите пасти, втвърдявали една година при различни температурни режими

Цимент	Норм	ални ус	ловия	Зам	иразява	не-	Нагряване-				
				pas	вмразява	ане	охлаждане				
	Σ CH/ Σ Σ^{I}/Σ^{II}		Σ	$CH/\Sigma \Sigma^{I}/\Sigma^{II}$		Σ	CH/Σ	$\Sigma^{\rm I} / \Sigma^{\rm II}$			
CEM I	19,01	11,20	1,43	15,35	13,0	3,40	20,66	16,10	3,50		
CEM I+SF	18,86	9,90	3,18	14,62	16,0	6,20	17,97	5,90	1,43		
CEM III	16,40	10,50	2,33	17,21	27,10	2,63	17,00	11,06	2,54		
<u>Една година хидратация</u> : Σ - обща загуба на тегло в температурния интервал $\Delta T = 105 \div 1000 ^{\circ}C (\%); CH/\Sigma$ – относителен дял на портландита от общата загуба на тегло (%); Σ^{I}/Σ^{II} – отношение между количествата на хидратните продукти с ниска температура на дехидратация - етрингит, калциеви хидросиликати и											

дължи на понижената пуцоланова активност на МсП при по-ниска температура и активизиране при повишена температура и стимулиране на процеса на карбонизация на портландита и калциевите хидросиликати.

- калциеви карбонати (PII).

Приложение на позитронната спектроскопия за изследване на наноразмерните пори в циментови пасти

Поровата структура на втвърдения цимент се състои от пори с различна форма и непрекъснат спектър по размери, който се изменя във времето. Характерният диаметър на порите в циментовите пасти е в интервала 0,5 nm \div 10 µm. Порите с размери от 10 nm до 10 µm са достъпни за изследване чрез метода на живачната порозиметрия. По-фините пори, с диаметри под 10 nm (гелни пори) включват порите между слоевете на хидросиликатния гел с диаметър до 0,5 nm, порите между гелните частици с размери в диапазона 0,5÷2,5 nm и гелните капиляри с диаметри до 10 nm. Гелните пори не са достъпни за изследване по класическия метод на живачната порозиметрия. Потенциална възможност за тяхното изучаване дава методът на позитронната спектроскопия.

При образуване на позитроний в кондензирана среда първоначално позитронът залавя електрон от нея и формира позитроний, на който за да просъществува му е необходим свободен обем, в който да се локализира. Вероятността **k** за формиране на позитроний зависи от химичния състав, температурата и други фактори, а вероятността той да намери свободен обем, в който да се локализира, зависи от концентрацията на свободните обеми **c** и от тяхната повърхност $4\pi R^2$, поради което интензитетът на компонентата, свързана с образуване и анихилация на орто-позитроний е $I_{o-Ps} = kc4\pi R^2$. Общата порьозност е свързана със средния радиус на свободните обеми и с тяхната концентрация $\mathbf{P} = (4/3)\mathbf{c}\pi\mathbf{R}^3$. Така, при сходен химически състав и еднаква температура на измерване, от позитронната анихилация може да се оцени относителната порьозност $\mathbf{P} \sim \mathbf{I}_{o-Ps} \cdot \mathbf{R}$.



Фиг. 7.11. Схема на "бързо-бърз" спектрометър за измерване времето на живот на позитрона (PALS) и постановка на експеримента. SC – сцинтилатор, PM – фотоумножител, CFDD – диференциален дискриминатор с привързване по време (D – закъснителна линия, CF – дискриминатор, SCA – едноканален анализатор, COIN – схема за съвпадение), TAC – конвертор време-амплитуда, ADC – амплитудно-цифров преобразувател, MCA – многоканален анализатор

Блок схемата на спектрометъра за измерване на времето на живот на позитрона (PALS) и експерименталните блокове са представени на фиг. 7.11. Позитронният източник ²²NaCl с активност $A = 20 \ \mu$ Ci, е затворен между две фолиа Kapton® с дебелина d = 7,5 µm и е поставен между две от изследваните проби. Натрий-22 е радиоактивен изотоп на натрия, с период на полуразпадане 2,6 години, който излъчва позитрони и гама кванти с енергия 1,28 MeV. Двата детектора са сцинтилационен тип детектори на гама-лъчи и се състоят от сцинтилатор, комбиниран с фотоумножител.

Светлината, излъчена от сцинтилатора, се регистрира от фотокатода на електричният сигнал ce фотоумножителя И след това усилва OT фотоумножителя. И двата детектора дават бърз импулс към диференциален дискриминатор с привързване по време "ORTEC 583", състоящ се от закъснителна линия (D), дискриминатор (CF), едноканален анализатор (SCA) и схема на съвпадения (COIN). Привързването по време определя времето на пристигане на импулса от фотоумножителя. Единият от дискриминаторите е настроен да даде сигнал при регистриране на ядрен гама-квант (Е_у = 1,28 MeV), а другият детектор - при регистриране на анихилационен гама-квант $(E_{\gamma} = 0.511 \text{ MeV})$. Ядреният гама квант сигнализира за разпадането на ядрото на натрия и излъчването на позитрона, а регистрирането на гама квант с енергия 0,511 MeV обозначава анихилацията на позитрона.

Интервалът от време между двете събития се определя от времето на живот на позитрона в дадената среда. Времевата разлика се преобразува в импулс от конвертора време-амплитуда (TAC), след това амплитудата на импулса се преобразува в цифров сигнал от амплитудно-цифров преобразувател (ADC) и данните се натрупват в многоканален анализатор (MCA), попадайки в различни канали в зависимост от амплитудата. Спектърът при измерване на времето на живот на позитрона представлява хистограма, получена при натрупване на сигналите в многоканалния анализатор.

Методът на позитронната спектроскопия е слабо чувствителен към порите с радиуси над 5 nm. С него се установяват структурни пори (компонентата с време на живот $\tau_3 = 2,5$ ns съответства на радиус на свободните обеми ~ 0,3 nm) и гелни пори (компонентата с време на живот $\tau_4 = 30$ ns съответства на радиус на порите ~ 1,4 nm). Тези размери са осреднени за съответния тип пори. По изменението на съдържането на тези пори се съди за количеството и изменението във времето на гелните пори в циментовата паста. Ниските им интензитети не позволяват да се извлече информация за разпределението на порите по размери.

На фиг. 7.13 са представени времената на живот τ_3 и τ_4 , на ортопозитрония (*o*-Ps), като функция от времето на втвърдяване при температура T = 20°C, заедно с изчислените средни радиуси на нанопорите, R_3 и R_4 .



Фиг. 7.13. Времена на живот на o-Ps, τ_3 и τ_4 , като функция на времето на втвърдяване при температура T = 20°C и изчислените средни радиуси на порите R₃ и R₄



Фиг. 7.14. Интензитети I_3 и I_4 като функция на времето на втвърдяване при температура $T=20^\circ C$

Фигури 7.14а и 7.17а показват зависимостта от времето на втвърдяване на интензитетите (съдържанието) на свободните обеми със среден радиус ~ 0,3 nm, а фигури 7.14б и 7.17б показват интензитетите на (съдържанието) на свободните обеми със среден радиус ~ 1,4 nm.

При нормални условия на втвърдяване относителното съдържание на гелните пори със средни радиуси (~ 0,3 nm и ~ 1,4 nm) след 28-ия ден до 365-ия ден на втвърдяване слабо нараства от 0,5% до 1%.

Цикличното "замразяване-размразяване" и "нагряване-охлаждане" на циментовите проби в изследваните температурни интервали слабо влияе върху гелните и структурните пори, от което може да се направи изводът, че съществени изменения в поровата структура на циментовите пасти след 28-ия ден на втвърдяване настъпват в порите с ефективни диаметри над 5 nm.

С метода на позитронната спектроскопия се установяват структурни пори със среден радиус 0,3 nm и гелни пори със среден радиус 1,4 nm. По изменението на съдържането им се съди за количеството и изменението във времето на гелните пори изобщо в циментовата паста. При нормални условия на втвърдяване относителното съдържание на гелните пори със среден радиус на свободните обеми 0,3 nm и 1,4 nm след 28-ия ден нараства средно с 0,5% до 1% до 365-ия ден, а температурните режими на втвърдяване слабо влияят върху относителното им съдържание.

Фиг. 7.17. Интензитети I₃ и I₄ като функция на времето на втвърдяване при различни температурни режими на втвърдяване за проби от цимент СЕМ III

НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

- 1. С помощта на комплекс от физични, химични и инструментални методи е установено индивидуалното и комбинирано влияние на активни минерални добавки (микросилициев прах, зеолит от находище "Бели пласт", пепел от ТЕЦ "Република" и ТЕЦ "Бобов дол") върху реологичните свойства на циментови пасти, механичните характеристики, структурата на втвърдените цименти и трансформацията във времето на получените хидратни продукти.
- 2. За първи път у нас:

- са изучени хидратните продукти и карбонизацията на чисти цименти и цименти с активни минерални добавки от първите минути до 24-ия час на хидратация, извършени са микроскопски и лазерно-гранулометричен анализ на хидратиращи циментови суспензии и е направена оценка на степента на синерезис в тях;

- чрез мьосбауерова спектроскопия е изследвано поведението на желязото, структурирането на железосъдържащите фази и е установена ролята на пепелта от ТЕЦ и микросилициевия прах за формиране на AFm-фаза при хидратацията на цимента;

- чрез използване на позитронната спектроскопия са установени структурните и гелни пори в циментови пасти, втвърдяващи в нормални условия и в условия на циклично "замразяванеразмразяване" и "нагряване-охлаждане".

3. Разработена е активна минерална добавка за олекотен тампонажен цимент, комбинация от пепелни микросфери и микросилициев прах. Чрез добавяне на разширяваща добавка от хидроксиден тип "Булекса" може да се контролира разширението на тампонажния цимент и при втвърдяване в ограничени условия структурата му се самоуплътнява и сцеплението ѝ с ограничаващата повърхност нараства.

Литературни източници

[1] Н. Джабаров. "Добавка за разширяващи се цименти, бетони и разтвори", Авт. сво за изобретение, Р. България, рег. N 72240/1985.

[2] Н. Джабаров. "Циментови композиционни материали с регулируемо разширение", Автореферат, Доктор на науките, БАН (1990).

[3] Toutanji, H., T. El-Korchi. "The influence of SF on the compressive strength of cement paste and mortar", Cement Concrete Research, v. 25, N 7 (1995) pp 1591-1602.

[4] Cohen, M., A. Goldman, W. Chen. "The role of SF in mortar: Transition zone versus bulk paste modification", Cement Concrete Research, v. 24 (1993) pp 95 - 98.

[5] R. Zimbelmann. "A contribution to the problem of cement-aggregate bond", Cement Concrete Research, v. 15 (1985) pp 801-808.

[6] Larbi, J., J. Bijen. "Orientation of calcium hydroxide at portland cement paste aggregate interface in mortars in the presence of silica fume: A contribution", Cement Concrete Research, v. 20 (1990) pp 461-470.

[7] Uchikawa, H., Sh. Hanchara, H. Hirao. "Influence of microstructure on the physical properties of concrete prepared by substituing mineral powder for part of fine aggregate", Cement Concrete Research, v. 26, N 1 (1996) pp 101-111.

[8] Sata, V., C. Jaturapitakkul, K. Kiattikomo. "Influence of pozzolan from various byproduct materials on mechanical properties of high-strength concrete", Construction and Building Materials, v. 21, N 7 (2007) pp 1589–1598.

[9] M. Liu. "Self-compacting concrete with different levels of pulverized fuel ash", Construction and Building Materials, v. 24, N 7 (2010) pp 1245–1252.

[10] Sahmaran, M., I. Yaman, M. Tokyay. "Transport and mechanical properties of self consolidating concrete with high volume fly ash", Cement Concrete Composites, v. 31, N 2 (2009) pp 99–106.

[11] Dinakar, P., K. Babu, M. Santhanam. "Durability properties of high volume fly ash self compacting concretes", Cement Concrete Composites, v. 30, N 10 (2008) pp 880–886.

[12] Turanli, L., B. Uzal, F. Bektas. "Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements", Cement Concrete Research, v. 35, N 6, (2005) pp 1106–1111.

[13] El-Chabib, H., A. Syed. "Properties of self-consolidating concrete made with high volumes of supplementary cementitious materials", Journal of Materials in Civil Engineering, v. 25, N 11 (2012) pp 1579–1586.

[14] Rashad, A., H. Seleem, A. Shaheen. "Effect of silica fume and slag on compressive strength and abrasion resistance of HVFA concrete", Int. Journal of Concrete. Structures and Materials, v. 8, N 1 (2014) pp 69–81.

[15] Wei, X., H. Zhu, G. Li, C. Zhang, L. Xiao. "Properties of high volume fly ash concrete compensated by metakaolin or silica fume", Journal of Wuhan University of Technology-Mater Science, v. 22, N 4 (2007) pp 728–732.

[18] Khan, M., R. Siddique. "Utilization of silica fume in concrete: Review of durability properties", Resources, Conservation and Recycling, v. 57 (2011) pp 30-35.

[17] Абаджиев, П., Р. Петков. "Микросилициевият прах – ефективна пуцоланова добавка за производството на бетони", кн. 3, сп. "Строителство" (1987) с. 36-42.

[18] Stoichkov, V., P. Abadjiev, R. Markov. "Influence of a new pozzolanic admixture on the properties of cements and concretes", Proc. of Int. Conf. on Blended Cements in Construction, Shefiekd, UK, 1991.

[19] Стоичков, В., П. Абаджиев, Р. Марков. "Активна минерална добавка", авт. с-во за изобретение, N 95065/93.

[20] Wang, X., H. Lee. "A model predicting carbonation depth of concrete containing silica fume", Materials and Structures, v. 42, N 6 (2009) pp 691–704.

[21] Ukrainczyk, N., M. Ukrainczyk, J. Sipusic, T. Matusinovic. "XRD and DTA investigation of hardened cement paste degradation", Proc. of the 11th Conference on Materials, Processes, Friction and Wear, MATRIB'06, Vela Luka, 22-24.06.2006, Hrvatska, pp 243-249.

[22] Kocak, Y. "A study on the effect of fly ash and silica fume substituted cement paste and mortars", Scientific Research and Essays, v. 5, N 9 (2010) pp 990-998.

[23] Chaipanich, A., T. Nochaiya. "Thermal analysis and microstructure of Portland cement-fly ash-silica fume pastes", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 99, N 2 (2010) pp 487–493.

[24] Chi, J., R. Huang, C. Yang. "Effects of carbonation on mechanical properties and durability of concrete using accelerated testing method", Journal of Marine Science and Technology, v. 10, N 1 (2002) pp 14–20.

[25] Ramachandran, V., R. Paroli, J. Beaudoin, A. Delgado. "Handbook of thermal analysis of construction materials", Noyes Publications, ISBN 0-8155-1487-5 (2002).

[26] Sato, M., Sh. Matsuda. "Structure of vaterite and infrared spectra", Zeitschrift fur Kristallographie, Bd 129 (1969) pp 405-410.

[27] Fernández-Carrasco, L., D. Torrens-Martín, L. Morales, S. Martínez-Ramírez. "Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials", Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology (2012) pp 369-382.

[28] G. Scherer. "Mechanics of syneresis: II. Experimental study", Journal of non-cryst. solids, v. 108 (1989) pp 28-36.

[29] G. Scherer. "Mechanics of syneresis: I. Theory", Journal of non-cryst. solids v. 108 (1989) pp 18-27.

[30] M. R. de Rooij. "Syneresis in cement paste systems". PhD Thesis - Delft University of Technology, 2000.

[31] Kuroda, M, T. Watanabe, H. Terashi. "Increase of bond strength at interfacial transition zone by the use of fly ash", Cement Concrete Research, v. 30 (2000), pp 253-258.

[32] T. E. Cranshaw. J. Physics E 7, N1 (1974) p. 122.

[33] Shenoy, G., J. Friedt, H. Maletta, S. Ruby - ME Methodology N 9 (1974) p. 277.

[34] Georgiev, S., T. Tomov, T. Ruskov. Unikalnie Pribori SIV, v.12 (1972) p.15.

[35] E. W. Mueller. ME Reference Data J. N 4 (1989) p. 89.

[36] Javed, I., S. Goto, R. Kondo. "Hydration of Tetracalcium Aluminoferrite in Presence of Lime and Sulfates", Cement Concrete Research, v. 6 (1976) pp 441–453.

[37] J. Bensted. "A discussion of the paper "Infrared and Mössbauer study of two Indian cements" by K. S. Harchand, Vishwamittar and K. Chandra, Cement Concrete Research, v. 10 (1980) pp 719-721.

[38] Harchand, K., R. Kumar, K. Chandra. "Mössbauer and X-ray investigations of some portland cements". Cement Concrete Research, v. 14, N 2 (1984) pp 170-176.

[39] Shigeyoshi, M., O. Shigenari, S. Etsuo, D. Masaki. "Hydration of cement fly ash system", Proc. of Cement & Concrete (Japan Cement Association), v. 54 (2000) pp 50 -55.

[40] Tishmack, J., J. Olek, S. Diamond. "Characterization of high-calcium fly ashes and their potential influence on ettringite formation in cementitious systems", Symp. on Internal Sulfate Attack on Cementitious Systems, Cem. Concr. Aggregates, v. 21, N 1 (1999) pp 82-92.

[41] He Jun-yuan, B. Scheetz, D. M. Roy. "Hydration of fly ash portland cements". Cement Concrete Research, v. 14, N 4 (1984) pp 505-512.

[42] Georgescu, M., A. Badanoiu. "Hydration process in 3CaO.SiO₂-silica fume mixtures", osites, v. 19, N 4 (1997) pp 295-300.

[43] Zhao-Qi, W., J. Young. "The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica", J. Mater Science, v. 19 (1984) pp 3477–3486.

[44] Mertens, G., R. Snellings, K. Van Balen, B. Bicer-Simsir, P. Verloy, "Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their activity", Cement Concrete Research, v. 39 (2009) pp 233-240.

[45] Colella C., M. de'Gennaro, R. Aiello. "Use of zeolitic tuff in the building industry". In: "Natural zeolites: mineralogy, occurrence, properties, applications", D. Bish, D. W. Ming, Eds., Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 45, Washington: Miner. Society of America (2001) pp 551–587.

[46] Liguori B., D. Caputo, M. Marroccoli, C. Colella. "Evaluation of zeolite bearing tuffs as pozzolanic addition for blended cements". In: "Proc. of 8th CANMET/ACI international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete", Farmington Hills, MI, USA: American Concrete Institute (2004) pp 319–334.

[47] Janotka I., L. Krajči, C. Subhash. "Effect of zeolite and zeolite-iron powder mixture on durability of cement suspension in carbon dioxide water", Slovak Institute of Construction and Architecture, Building Res. Journal, v. 53, N 2-3 (2005) pp 121-136.

[48] Janotka I., L. Krajči, M. Dzivák. "Properties and utilization of zeolite-blended portland cements", Clay Minerals, v. 51, N 6 (2003) pp 616-624.

[49] Akira, N., A. Koichi, I. Heizaburo. "Effects of replacement ratio and grading of natural zeolite on compressive strength and freezing and thawing resistance of concrete". JCA Proceedings of Cement & Concrete (Japan Cement Association), v. 55 (2001) pp 290-295.

[50] Jack M. Chi, Ran Huang, C. Yang. "Effects of carbonation on mechanical properties and durability of concrete using accelerated testing method", Journal of Marine Science and Technology, v. 10, N 1 (2002) pp 14–20.

[51] Ukrainczyk, N., M. Ukrainczyk, J. Sipusic, T. Matusinovic. "XRD and DTA investigation of hardened cement paste degradation", Proc. of the 11th Conference on Materials, Processes, Friction and Wear, MATRIB'06, Hrvatska (2006) pp 243-249.

[52] Villain, G., M. Thiery, G. Platret. "Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gamma densimetry", Cement and Concrete Research, v. 37 (2007) pp 1182–1192.

[53] Abdullah, A., H. Almusallam, M. Mohammed, S. Omar and Al-Amoudi. "Effect of silica fume on mechanical properties of low quality coarse aggregate concrete", Cement Concrete Composite, v. 26, N 7 (2004) pp 891–900.

[54] Snellings, R., G. Mertens, R. Adriaens, J. Elsen. "In situ synchrotron X-ray powder diffraction study of the early age hydration of cements blended with zeolitite and quartzite fines and water-reducing agent", Clay Minerals, v. 72 (2013) pp124–131.

[55] S. Krumm. "WINFIT 1.0 – A computer program for X-ray diffraction line profile analysis", In: XIII Conference on Clay Mineralogy and Petrology, Acta Universitatis Carolinae Geologica, v. 38 (1994) pp 253–361.

[56] Dimitrova, E., R. Serbezova. "Rheological properties of thixotropic castables", Proc. of the IVth European Rheology Conference (Ed. C. Gallegos), Steinkopf, Darmstadt, Sevilla (1994) pp 639-641.

[57] Toumbakari E., D. Van Gemert, T. Tassios, N. Tenoutasse. "Effect of mixing procedure on injectability of cementitious grouts", Cement Concrete Research, v. 29 (1999) pp 867–872.

[58] Axelsson, M., G. Gustafson. "A robust method to determine the shear strength of cement-based injection grouts in the field", Tunneling and Underground Space Technology, v. 21 (2006) pp 499–503.

[59] M. Şahmaran. "The effect of replacement rate and fineness of natural zeolite on the rheological properties of cement-based grouts", Canadian Journal of Civil Engineering, v. 35, N 8 (2008) pp 796–806.

[60] Baldino N., D. Gabriele, P. Frontera, F. Crea, B. de Cindio. "Rheological Influence of Synthetic Zeolite on Cement Pastes", v. 1027 (2008) pp 758–760. In: Proc. of the XV Int. Congr. on Rheology – AIP Conference, (A. Co, G. L. Leal, R. H. Colby, J. A. Giacomin - Editors). Monterey (California).

[61] Deschner, F., B. Lothenbach, Frank Winnefeld, Jürgen Neubauer. "Effect of temperature on the hydration of Portland cement blended with siliceous fly ash", Cement Concrete Research, v. 52 (2013) pp 169–181.

[62] J. Escalante-Garcia. "Nonevaporable water from neat OPC and replacement materials in composite cements hydrated at different temperatures", Cement Concrete Research, v. 33, N 11 (2003) pp 1883–1888.

[63] Martínez-Ramírez, S., M. Frías. "The effect of curing temperature on white cement hydration", Construction and Building Materials, v. 23 (2009) pp 1344-1348.

[64] Jeffrey J. Chen, J. J. Thomas, H. M. Jennings. "Decalcification shrinkage of cement paste", Cement Concrete Research, v. 36 (2006) pp 801 – 809.

Научно-изследователски проекти, свързани с дисертацията

1. "Определяне на пуцолановата активност на минерална добавка Пуцолит" - Дог. 55-06/1994 - НИС-МГУ "Св. Иван Рилски".

2. "Рентгеноструктурни изследвания на хидратацията на смесени цименти" - Дог. 57-10/1995 - НИС – МГУ "Св. Иван Рилски".

3. "Предотвратяване пропадането на терени над минни изработки посредством запълващи смеси - Реология на хидротранспортираните смеси" - Проект Н3-417/95 - МОН - Национален фонд "Научни изследвания".

4. "Комплексно изследване на процесите на хидратация на цименти с пуцоланови добавки" - Дог. ГПФ 57-09/1996 – НИС - МГУ "Св. Иван Рилски".

5. "Минерални добавки за цименти и бетони" - Дог. ГПФ 3/2001 - НИС - МГУ "Св. Иван Рилски".

6. "Синерезис в циментови пасти с минерални добавки" - Дог. ГПФ 20/2002 - НИС - МГУ "Св. Иван Рилски".

7. "Изследване на приложимостта на природните зеолити за производство на смесени цименти: Хидратни продукти и реологични свойства" - Дог. ГПФ 113/2008 - НИС - МГУ "Св. Иван Рилски".

8. "Газонепроницаемост, водонепроницаемост и порова структура на цименти с добавка на природни зеолити" - Дог. ГПФ 131/2009 - НИС - МГУ "Св. Иван Рилски".

9. "Изследване с помощта на ефекта на Мьосбауер на хидратацията на цименти с минерални добавки" - Дог. ГПФ 142/2010 - НИС - МГУ "Св. Иван Рилски".

10. "Изследване на наноразмерната структура на цименти с метода на позитронната анихилация" - Дог. ГПФ 162/2012 - НИС на МГУ "Св. Иван Рилски".

11. "Структурни промени в циментови пасти с минерални добавки, подложени на циклично "нагряване-охлаждане" и "замразяване-размразяване" - Дог. ГПФ 174/2013 - НИС - МГУ "Св. Иван Рилски".

Публикации по дисертационния труд

Публикации в научни списания с импакт фактор

- Lilkov, V., O. Petrov, D. Kovacheva, I. Rostovsky, Y. Tzvetanova, V. Petkova, N. Petrova. "Carbonation process in cement with mineral additions of natural zeolite and silica fume early hydration period (minutes) up to 24 hours", Construction and Building Materials, v. 124 (2016) pp 838 845. Impact Factor: 3,169
- 2. Lilkov, V., I. Rostovsky, O. Petrov, Y. Tzvetanova, P. Savov. "Long term study of hardened cement pastes containing silica fume and fly ash", Construction and Building Materials, v. 60 (2014) pp 48–56. Impact Factor: 3,169
- 3. Lilkov, V., O. Petrov, Y. Cvetanova, P. Savov. "Mossbauer, DTA and XRD study of Portland cement blended with fly ash and silica fume", Construction and Buiding Materials, v. 29 (2012) pp 33-41. Impact Factor: 3,169
- 4. Lilkov, V., O. Petrov, Y. Cvetanova, P. Savov, M. Kadyiski. "Mossbauer, XRD and complex thermal analysis of the hydration of cement with fly ash", Journal of Spectroscopy, Volume 2013, Article ID 231843, 9 pages. Impact Factor: 0,761
- Lilkov, V., O. Petrov, Y. Tzvetanova. "Rheological, porosimetric and SEM studies of cements with additions of natural zeolites", Clay minerals, v. 46 (2011) pp 225-232. Impact Factor: 1,052
- Lilkov, V., O. Petrov, V. Petkova, N. Petrova, Y. Tzvetanova. "Study of the pozzolanic activity and hydration products of cement pastes with addition of natural zeolites", Clay minerals, v. 46 (2011) pp 241-250. Impact Factor: 1,052
- 7. Lilkov, V., I. Rostovsky, O. Petrov. "Physical and mechanical characteristics of cement mortars and concretes with addition of clinoptilolite from Beli plast deposit (Bulgaria), silica fume and fly ash", Clay minerals, v. 46 (2011) pp 213-223. Impact Factor: 1,052
- 8. Lilkov, V., S. Gajdardziev, E. Dimitrova. "Microscopic and laser granulometric analyses of hydrating cement suspensions", Cement Concrete Research, v. 29 (1999) pp 3-8. Impact Factor: 4,762
- Lilkov, V., N. Djabarov, G. Bechev, K. Kolev. "Properties and hydration products of lightweight and expansive cements. Part I: Physical and mechanical properties". Cement Concrete Research, v. 29, N 10 (1999) pp 1635-1640. Impact Factor: 4,762
- Lilkov, V., N. Djabarov, G. Bechev, O. Petrov. "Properties and hydration products of lightweight and expansive cements. Part II: Hydration products", Cement Concrete Research, v. 29, N 10 (1999) pp 1641-1646. Impact Factor: 4,762
- 11. Lilkov, V., E. Dimitrova, O. Petrov. "Investigation on the hydration of cement containing fly ash and silica fume: The first 24 hours", Cement Concrete Research, v. 27, N 4 (1997) pp 577-588. Impact Factor: 4,762
- Stoitchkov, V., P. Abadjiev, V. Lilkov, V. Vasileva. "Effect of the Pozzolit active mineral admixture on the properties of cement mortars and concretes. Part 1: Physical and mechanical properties", Cement Concrete Research, v. 26, N 7 (1996) pp 1065-1071. Impact Factor: 4,762
- 13. Lilkov, V., V. Stoitchkov. "Effect of the Pozzolit active mineral admixture on the properties of cement mortars and concretes. Part 2. Pozzolanic activity", Cement Concrete Research, v. 26, N 7 (1996) pp 1073-1081. Impact Factor: 4,762
- 14. Lilkov, V., I. Rostovsky, P. Savov, M. Vatskicheva. "Structural changes in cement pastes, subjected to cyclic "freezing-thawing" and "heating-cooling", представена в Construction and Building Materials (2015) (N CONBUILDMAT-D-15-01531). Impact Factor: 3,169

Публикации в рецензирани научни списания

- 15. Лилков, В., П. Савов. "Синерезис в циментови пасти с минерални добавки", Строителство, N 4 (2010) с. 25-28.
- 16. Лилков, В., И. Ростовски, П. Савов. "Структурни изменения в циментови пасти, подложени на циклично "замразяване-размразяване" и "нагряване-охлаждане". Част. 1: Порьозиметрични и електронно-микроскопски изследвания", Годишник на УАСГ-София, т. XLVII, св. IX-А, год. 2013-2014, с. 83-90.
- Лилков, В., И. Ростовски, П. Савов. "Структурни изменения в циментови пасти, подложени на циклично "замразяване-размразяване" и "нагряване-охлаждане". Част. 2: Диференциално-термогравиметричен анализ", Годишник на УАСГ-София, т. XLVII, св. IX-А, год. 2013-2014, с. 91-97.
- 18. Джабаров, Н., В. Лилков. "Електрофизични изследвания на циментови разтвори с нови видове разширяващи добавки", Физико-химическа механика БАН, N 19 (1992) с. 57-63.
- 19. Lilkov, V., N. Kostov, K. Kolev. "Insulating characteristics of lightweight cement slurries with fly ash microspheres", **Physico-chemical mechanics**, N 21 (1992) pp 70-80.
- 20. Lilkov, V., G. Bechev, K. Kolev. "Formation of the structure of the cement stone of well cement with fly-ash microspheres from thermoelectric power station "Bobov dol". 1. Physico-chemical investigations of microspheres", Physico-chemical mechanics, N 21 (1992) pp 31-41.
- Lilkov, V., G. Bechev, K. Kolev. "Formation of the structure of the cement stone of well cement with fly-ash microspheres from thermoelectric power station "Bobov dol". 2. Investigation of the hydration products in the cement stone", Physico-chemical mechanics, N 21 (1992) pp 41-53.

Публикации в сборници на Международни научни конференции

- 22. The 9th International Conference on the "Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites", June 8-13, 2014, Belgrade, Serbia "Zeolite 2014", Book of Abstracts, Eds. Aleksandra Daković, Marina Trgo and Alessio Langella:
- Lilkov, V., O. Petrov, D. Kovacheva, I. Rostovsky, Y. Tzvetanova, P. Savov. "Study of the process of carbonation of cement with mineral additives during early hydration period (minutes) up to 24 hours", pp 125-126;
- **Lilkov**, **V**., O. Petrov, Y. Tzvetanova, P. Savov, V. Petkova, N. Petrova, M. Vatzkitcheva. "Effect of cyclic "heating-cooling" and "freezing-cooling" on the hydration products of cement with addition of clinoptilolite and silica fume", pp 127-128.
- 23. The 8th International Conference of the "Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites", July 10-18, 2010, Sofia, Bulgaria "Zeolite 2010", Book of abstracts: Eds. Ognyan E. Petrov and Yana K. Tzvetanova:
- Lilkov, V., O. Petrov. "Rheological study of cement pastes with addition of natural zeolites", pp 164-165;
- Lilkov, V., O. Petrov, Y. Tzvetanova. "SEM and porosity studies of cements with additions of natural zeolites", pp 166-167;
- Lilkov, V., O. Petrov, V. Petkova, N. Petrova. "Study of the pozzolanic activity and hydration products of cement pastes with addition of natural zeolites", pp 168-169;
- Rostovsky, I., V. Lilkov. "Physical and mechanical characteristics of cement mortars with addition of clinoptilolite (Beli plast deposit, Bulgaria), silica fume and fly ash: Part 1. Determination of the pozzolanic activity, strength and heat of hydration", pp 224-225;
- Lilkov, V., I. Rostovsky, O. Petrov. "Physical and mechanical characteristic of cement mortars with addition of clinoptilolite from Beli plast deposit (Bulgaria), silica fume and fly ash: Part 2. SEM and porosimetry examinations", pp 170-171.

24. Лилков, В., И. Ростовски, Н. Джурелов, М. Вацкичева, П. Савов, "Изследване на наноразмерните пори в структурата на циментови пасти чрез позитронна анихилация", Int. Conf. on Civil Engineering Design and Construction (Science and Practice), 11÷13 септември 2014 г., Варна, ВСУ "Черноризец Храбър", Авангард прима, ISBN: 978-954-322-310-7, 2014 г.

25. Lilkov, V., S. Gajdardziev, E. Dimitrova. "Early hydration of active mineral

containing cement suspensions", **Proc. of the Int. Conf. Univ. of Dundee**, **Scotland**, **UK**, 8-10 Sept. 1999, Ed. by Ravindra K. Dihr and Thomas D. Dyer (1999) pp 219-226.

26. Lilkov, V., O. Petrov. "Hydration of cement mixed with Pozzolit mineral

additive", **Proc. of the 10th Int. Congress on the Chemistry of Cement**, June 2-6, 1997, Goteborg, Sweden, v. 3, Additives, Admixtures, Characterization Techniques, 3ii11.

27. Dimitrova E, V. Lilkov. "Effect of active mineral additive on the rheological properties of cement pastes", Proc. of the XII Int. Congr. on rheology, August 18-23, 1996,

Quebec, Canada, p. 473.

28. Lilkov, V., S. Ianakiewa, K. Velitchkova. "A lightening admixture for well cement. Part 1. Effect on the physico-mechanicai properties of cement", Proc. of the 7th Int. Conf. of Mechanics and Technology of Comp. Materials, Sofia, October 10-12, 1994, pp 361-366.

29. Lilkov, V., K. Veiitchkova. "A lightening admixture for well cement. Part 2. Pozzolanic activity of the lightening admixture", Proc. of the 7th Int. Conf. of Mechanics and Technology of Comp. Materials, Sofia, October 10-12, 1994, pp 366-372.