

На правах рукописи



ГИЧКО НИКОЛАЙ ОЛЕГОВИЧ

**ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ И МОРОЗОСТОЙКОСТИ
ТЯЖЁЛОГО БЕТОНА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ
ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ**

2.1.5 Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новосибирск - 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Ильина Лилия Владимировна

Официальные оппоненты: **Тараканов Олег Вячеславович**
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ
ВО «Пензенский государственный универси-
тет архитектуры и строительства», декан фа-
культета «Управление территориями»

Крамар Людмила Яковлевна
доктор технических наук, профессор, веду-
щий научный сотрудник, ФГАОУ ВО «Юж-
но-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский универси-
тет)», профессор кафедры «Строительные ма-
териалы и изделия»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Томский государственный ар-
хитектурно-строительный университет»

Защита состоится 25 июня 2024 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета 24.2.510.01 на базе ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)» по адресу: 630008, г. Новосибирск, ул. Ленинградская, стр. 113, ауд. 230.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)» и на сайте http://www.sibstrin.ru/dissovet/info_o_zachitah/.

Автореферат разослан «__» _____ 2024 года

Ученый секретарь
диссертационного совета

Смирнова Ольга
Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Экономически эффективные ресурсосберегающие строительные материалы, такие как тяжелый бетон с высокой прочностью и морозостойкостью необходимы для реализации государственных программ развития инфраструктуры РФ и программ жилищного строительства. При изготовлении цементных композитов из сырьевых материалов высокой прочности (100–240 МПа) удастся получить бетон с многократно меньшей прочностью, как правило, до 60 МПа. Причиной этого является низкая прочность цементной матрицы. Одним из перспективных путей получения высокопрочных бетонов, придания бетонам ряда специальных свойств и экономии вяжущих, признано использование в составе цементных композиций дисперсных минеральных наполнителей и пластификаторов.

Различия в структуре и составе цементной матрицы могут быть связаны с присутствием в ней оптимального количества кальций-силикатных и кальций-карбонатных минеральных добавок, имеющих химическое сродство с клинкерными минералами и продуктами их гидратации, близкие термодинамические характеристики и высокий модуль упругости. Существенное влияние на прочность цементной матрицы оказывает ее пористость (количество, ранговость и характер пор), а также микроструктура, которая определяется составом сырья и режимом его синтеза. Содержанием пор малого размера определяется повышенная морозостойкость цементной матрицы, а, следовательно, и цементных композитов.

Увеличение адгезии заполнителя с цементной матрицей может быть достигнуто путем добавления в воду затворения поверхностно-активных веществ (добавок суперпластификаторов).

Степень разработанности темы. Современное состояние темы исследования характеризуется накопленными знаниями по теоретическим основам производства тяжелого цементобетона.

Для повышения прочности и морозостойкости бетонов используют в основном два способа: первый способ заключается в повышении плотности цементной матрицы бетона путем снижения водоцементного отношения и введения в смесь поликарбоксилатных суперпластификаторов и активных минеральных добавок. Это позволяет уменьшить количество макропор и повысить водопроницаемость. Второй способ основан на создании резервных воздушных пор в цементной матрице бетона, составляющих около 4-8 % от его объема. При этом обеспечивается толщина прослоек между соседними порами не более 25 мкм. Для достижения этой цели вводятся специальные воздухововлекающие добавки. В тоже время, для повышения прочности при сжатии и морозостойкости цементных композитов необходимы сведения о механизме влияния совместного введения кальций-карбонатных и кальций-силикатных минеральных добавок и поликарбоксилатного суперпластификатора на состав кристаллогидратов цементной матрицы и на ее поровую структуру, на кинетику твердения цементных композитов и на их эксплуатационные свойства. Необходимо установить корреляцию между составом фаз, микроструктурой цементной матрицы и устойчивостью тяжелого бетона к деструктивным воздействиям низких температур.

Цель работы – разработка научно обоснованного технологического решения, обеспечивающего получение тяжелого цементного бетона, обладающего повышенной прочностью и морозостойкостью при низком расходе портланд-цемента, путем введения полифункциональной органоминеральной добавки.

Задачи исследования:

1. проведение анализа воздействия различных типов и количества кальций-силикатных и кальций-карбонатных дисперсных минеральных добавок на механические свойства цементных композитов, таких как цементный камень, раствор и тяжелый бетон;
2. изучение совместного влияние различных дисперсных минеральных добавок, включая кальций-силикатные и кальций-карбонатные вещества, на свойства цементных композитов, на кинетику их твердения и марочную прочность;
3. разработка составов модифицированных цементных вяжущих (МЦВ), способных стать основой для высокоэффективных цементных композитов;
4. изучение совместного влияние кальций-силикатных и кальций-карбонатных минеральных и органо-содержащих добавок (поликарбоксилатный пластификатор) на свойства бетонной смеси и тяжелого бетона;
5. теоретическое обоснование и эмпирическое подтверждение повышения комплекса эксплуатационных свойств (прочность при сжатии, водопоглощение, водонепроницаемость, морозостойкость) разработанных бетонов; разработка технологической схемы производства смеси для тяжелого бетона.

Научная новизна работы:

1. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение тяжелого бетона с низким расходом цемента, обладающего повышенными эксплуатационными характеристиками, заключающееся в предварительном измельчении минеральных добавок с близкими удельными термодинамическими показателями с клинкерными минералами (энтальпия и энтропия образования, твердость и модуль упругости): кальций-силикатной - до 25-30 мкм, кальций-карбонатной – до 10-15 мкм, последующим их смешиванием с портландцементом, что приводит к образованию дополнительных центров кристаллизации и упрочнению цементной матрицы (прочность при сжатии увеличивается на 65-76%, водонепроницаемость - с W8 до W16, морозостойкость - с F₁₅₀ до F₄₀₀).
2. Установлено, что модифицирование портландцемента 7 % бинарной кальциевой минеральной добавкой, содержащей 32-34 % известняка и 66-68 % диопсида приводит к изменению поровой структуры цементного камня, снижая количество макропор (диаметр более 73 мкм) на 25-28 % и увеличивая количество микро- и наноразмерных пор (диаметр до 50 нм) на 15 %. При этом на ранних сроках твердения наибольшее воздействие оказывает известняк, на поздних сроках – диопсид, что обусловлено их различным воздействием на процесс гидратации твердеющего цемента.
3. Установлено влияние рецептурно-технологических факторов, а именно способа приготовления бинарной минеральной добавки и содержания полифункциональной органоминеральной добавки, состоящей на 86-88 % из бинарной минеральной и 12-14 % органической (поликарбоксилатный пласти-

фикатор) составляющих, на формирование структуры цементной матрицы в процессе образования кристаллогидратов: органической составляющей – на снижение водопотребности бетонной смеси и повышение водонепроницаемости бетона; силикатной – на формирование кристаллической структуры в цементном камне.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость исследования состоит в том, что:

- дополнены теоретические представления о процессах взаимодействия заполнителей, вяжущего и полифункциональной органоминеральной добавки в компонентном составе бетонных смесей, о чем свидетельствуют повышенные эксплуатационные характеристики бетона при сниженном расходе портландцемента;

- на основе закона подобия теоретически обоснована целесообразность и необходимость использования кальций-силикатных и кальций-карбонатных минеральных добавок с близкими термодинамическими характеристиками и обладающих химическим сродством с клинкерными минералами и продуктами их гидратации для повышения прочностных характеристик цементной матрицы в цементных композитах;

- обоснована целесообразность применения поликарбоксилатного пластификатора, снижающего водоцементное отношение и влияющего на поровую структуру цементной матрицы в бетоне.

Практическая значимость работы определена тем, что:

- предложены оптимальные рецептурные и технологические (дисперсность, количество компонентов в вяжущей композиции) параметры модифицирования вяжущего отдельными минеральными добавками (волластонит, диопсид, известняк) и их комбинациями, обеспечивающие повышение прочностных характеристик цементных композитов (тяжелый бетон, цементно-песчаный раствор, цементный камень) (заявка на изобретение № 2015116430/03(025597), «Вяжущее»);

- определены параметры модифицирования портландцемента для получения цементных композитов с повышенными прочностными характеристиками и морозостойкостью (заявка на изобретение № 2023109096), «Портландцемент, модифицированный бинарной минеральной добавкой»);

- разработана рецептура и технология изготовления полифункциональной органоминеральной добавки, увеличивающей прочностные характеристики и морозостойкость цементных композитов (Патент № 2807457 «Полифункциональная органоминеральная добавка»);

- разработаны компонентные составы бетонных смесей, содержащие базовое (для класса В15) количество портландцемента, класса В20-В27,5 марки по морозостойкости F₁₅₀-F₄₀₀ и марки по водонепроницаемости W8-W16;

- разработаны проекты нормативных и технологических документов на тротуарную плитку, изготовленную из бетонной смеси модифицированной полифункциональной органоминеральной добавкой и осуществлена производственная апробация предложенных решений.

Положения, выносимые на защиту

- теоретическое обоснование и практическое подтверждение возможности получения цементных композитов с высокими физико-механическими характеристиками путем использования полифункциональной органоминеральной добавки, состоящей из бинарной минеральной и органической (поликарбосилатный пластификатор) составляющих;

- особенность и эффективность структурообразования цементных материалов с различными сочетаниями и концентрацией кальций-силикатных и кальций-карбонатных минеральных добавок при различных условиях и сроках твердения;

- технология производства тяжелого бетона, заключающаяся в предварительном измельчении минеральных добавок, последующем их смешивании с портландцементом и введением органической составляющей в бетонную смесь совместно с водой затворения;

- результаты апробации цементных систем на основе модифицированного вяжущего с расчетом экономической эффективности.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования стали результаты фундаментальных и прикладных научных исследований в области цементных композитов; современные представления о структуре и свойствах строительных материалов; теоретические и технологические основы повышения эксплуатационных свойств; методы их оценки. Физико-механические свойства сырьевых материалов и разработанных на их основе цементных композитов определялись с применением стандартных методов исследования, используя при этом физико-химические методы анализа, лазерную гранулометрию, рентгенофазовый и комплексный термический анализ, порометрию и т.д. Эксплуатационные характеристики изучались, как в лабораторных, так и в натурных условиях с применением инструментальной базы учебной организации, в которой выполнялась работа.

Информационной базой исследования являлись монографии, статьи в периодических изданиях, материалы научных конференций, действующие нормативные документы.

Достоверность результатов научной работы обеспечивается применением аппаратом математического планирования экспериментов с использованием системы взаимодополняющих теоретических и экспериментальных исследований; проведением исследований в аккредитованной лаборатории ИЦ СМКИ (Аттестат аккредитации № RA.RU/21HE03 от 21.02.2018 г.). Подтверждение результатов лабораторных исследований и выводов по ним обеспечено положительными испытаниями на производственных площадках (опытно-промышленная апробация).

Внедрение результатов исследований. По результатам работы разработаны составы бетонной смеси и технология ее изготовления, которые прошли промышленную апробацию на ООО «НМК» (г. Новосибирск), при изготовлении тротуарной плитки. Разработаны проекты нормативных и технологических документов на бетонную смесь и процессы при изготовлении тротуарной плитки из нее. Ряд положений диссертационного исследования использованы

в учебном процессе при подготовке обучающихся по направлению «Строительство» на кафедре СМСС ФГБОУ ВО «НГАСУ (Сибстрин)».

Результаты исследования апробированы на конференциях и симпозиумах различного уровня: научных конференциях по проблемам архитектуры и строительства (г. Новосибирск: НГАСУ, НГАУ 2010-2024 г.), «Композиционные строительные материалы. Теория и практика» (г. Пенза, 2011 г.), «Перспективные материалы в строительстве и технике» (г. Томск, 2014 г., 2017 г.), «Актуальные проблемы компьютерного моделирования конструкций и сооружений (APCSCE 2018)» (г. Новосибирск, 2018 г.), «Качество. Технологии. Инновации» (г. Новосибирск, 2022-2024 г.), «Качество жизни: архитектура, строительство, транспорт, образование» (г. Иваново, 2023 г.), «Молодёжь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований» (г. Комсомольск-на-Амуре, 2023 г.).

Публикации по работе. По результатам данного исследования были опубликованы 23 научные статьи, включая 8 статей в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованные ВАК РФ, 3 - в журналах, цитируемых в международных базах Web of Science и Scopus. Получен патент на изобретение и поданы 2 заявки на изобретение РФ.

Личный вклад автора состоит в обосновании научной гипотезы и создании для нее теоретической базы; постановке цели и задач исследования, в теоретическом анализе данных по проблеме исследования, в планировании и реализации экспериментов, анализе и обобщении результатов исследований, формулировке выводов, положений прикладных решений и разработок. Проведена апробация результатов работы.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (228 наименований), содержит 163 страницы машинописного текста, включает 30 рисунков, 43 таблицы и приложения.

Область исследований соответствует п. 1, 9 и 15 паспорта научной специальности 2.1.5 «Строительные материалы и изделия».

Автор выражает благодарность д-ру техн. наук, профессору НГАСУ (Сибстрин), Заслуженному деятелю науки и техники РФ Бердову Г. И. за обсуждение результатов, ценные предложения и помощь при выполнении работы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дается обоснование актуальности темы исследований, сформулированы цель и задачи для достижения поставленной цели, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе содержится аналитический обзор по теме исследования, в котором освещены направления повышения прочности и морозостойкости тяжелого бетона. Существенный вклад в исследование физико-химических процессов гидратационного твердения портландцемента и структурообразования цементной матрицы с различными пластифицирующими и минеральными добавками внесен отечественными учеными Ю.М. Баженовым, В.Г. Баграковым, Ф.М. Ивановым, А.И. Вовком, А.В. Волженским, Г.И. Горчаковым,

И.М. Грушко, Б.Я. Трофимовым, В.И. Калашниковым, С.С. Каприеловым, П.Г. Комоховым, А.И. Кудяковым, Т.В. Кузнецовой, В.С. Лесовиком, В.М. Москвиным, Г.В. Несветаевым, В.П. Носовым, А.М. Радовским, Н.К. Розенталем, В.Я. Соловьевой, М.М. Сычёвым, О.Я. Бергом, С.В. Федосовым, С.В. Шестоперовым, С.В. Эккелем, М.Я. Якобсоном и другими, а также зарубежными учеными – P.C. Aitcin, L. Lei, M. Pigeon, J. Plank, H. Taylor, K. Yamada и другими. В то же время, для повышения прочности и морозостойкости цементных композитов необходимы сведения о механизме совместного влияния кальций-карбонатных и кальций-силикатных минеральных добавок и поликарбоксилатного суперпластификатора на состав кристаллогидратов цементной матрицы, на ее поровую структуру, на кинетику твердения композитов и на их эксплуатационные свойства. Необходимо установить корреляцию между составом фаз, микроструктурой матрицы и устойчивостью тяжелого бетона к деструктивным воздействиям низких температур. В связи с этим, **научной гипотезой** стало предположение о том, что повышение прочности и морозостойкости тяжелого бетона при низком содержании в нем портландцемента обеспечивается введением полифункциональной органической минеральной добавки упрочняющей цементную матрицу, изменяющей ее поровую структуру вследствие закона подобия (химическое сродство, близость термодинамических характеристик и высокая упругость) бинарных минеральных добавок (известняк и диопсид) с клинкерными минералами и снижения водоцементного отношения путем введения поликарбоксилатного пластификатора. На основе анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследований.

Во второй главе приведены методики исследований и характеристика сырьевых материалов. В качестве вяжущего вещества использовался портландцемент ЦЕМ II/A-Ш 32,5Б АО «Искитимцемент» (г. Искитим, Новосибирская область), изготовленный из клинкера следующего минералогического состава, % мас.: C_3S – 67,0; C_2S – 11,0; C_3A – 6,4; C_4AF – 12. Удельная поверхность составляла 330 м²/кг.

Для повышения прочностных показателей и морозостойкости цементных композитов использованы кальций-силикатные и кальций-карбонатные минеральные добавки: волластонит, диопсид, известняк (табл. 1) и диабаз. Волластонитовая добавка Синюхинского месторождения (респ. Алтай), содержала волластонит 75,6 % и сопутствующие минералы: гранат-гроссуляр (20,3 %), кварц и кальцит (4,1 %). Диопсидовая добавка, полученная из отходов переработки флогопитовых руд (Слюдянское месторождение, Иркутская обл.) состояла преимущественно из диопсида (75,5 %), скаполита (21,4 %) и флогопита (3,1 %). Применялся известняк Искитимского месторождения (Новосибирская обл.). В работе состав диабаза, % мас.: плагиоклаз альбитизированный – 57,3; авгит – 20,1; актинолит – 5,6; хлорит – 6,2; эпидот – 5,3; серицит – 2,7; сфен – 1,0; магнетит – 1,0; гидроксид железа – менее 0,8.

Таблица 1 - Химический состав минеральных добавок

Наименование горной породы	Химический состав, % мас.							
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	TiO ₂	п.п.п
Диопсид	53,44	26,23	17,90	0,20	0,09	0,11	0,10	1,91
Волластонит	53,43	34,72	0,30	3,06	2,34	-	-	6,24
Известняк	0,5	54,7	0,5	0,2	0,1	-	-	40,4

Твердость минеральных добавок: известняк – 3,0-3,2; волластонит – 5,0-5,5; диопсид – 6,5-7,0; диабаз – 6,0-6,5. Их модуль упругости (ГПа): известняк – 30-35; волластонит – 50-65; диопсид – 90-110; диабаз – 80-95.

В качестве пластификатора применялся поликарбоксилатный суперпластификатор FIX -1.

Мелкий заполнитель - кварцевый песок ОАО «Камнереченский каменный карьер» г. Новосибирск. Песок соответствовал I классу, группа песка – мелкий (модуль крупности – 1,8). Крупный заполнитель - щебень известняковый Тогучинского района (п. Горный) фракции 5–20 мм. Марка по дробимости – 1400, марка по морозостойкости – F300, насыпная плотность–1360 кг/м³, истинная плотность–2750 кг/м³.

Исследование характеристик сырьевых материалов, растворной и бетонной смеси и бетона проводилось с использованием стандартных методов. При изучении структуры и свойств цементного камня использованы рентгенофазовый, комплексный термический анализы, ртутная порометрия. Для исследований дисперсных добавок применялся метод лазерной granulometрии.

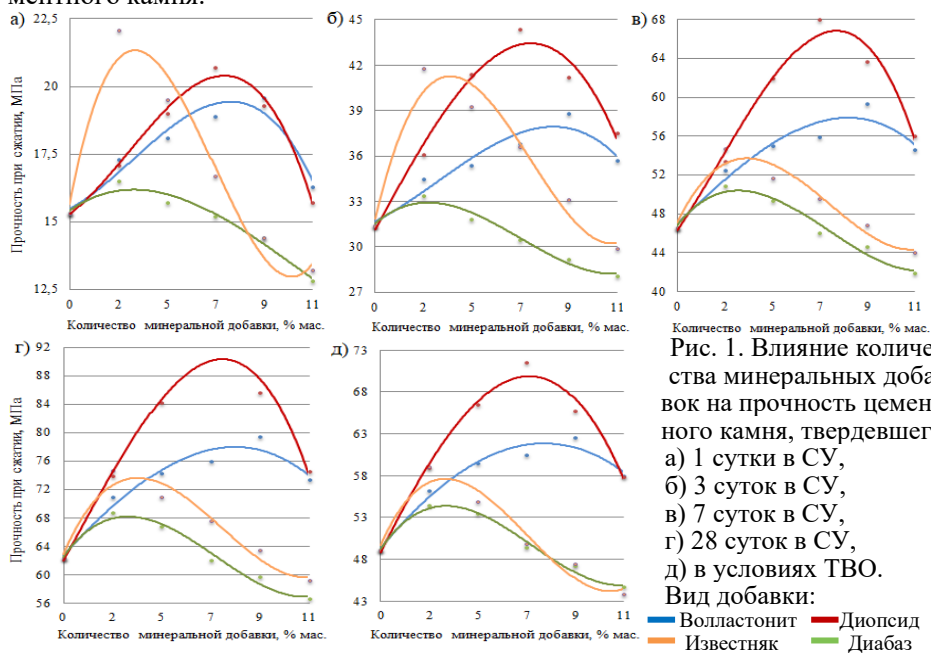
Третья глава посвящена изучению возможности повышения прочности цементной матрицы путем введения отдельных кальций-силикатных и кальций-карбонатных добавок и их комбинаций. Для обоснования выбора добавок сопоставлялись термодинамические характеристики (энтальпии образования и энтропии, дзета-потенциал (электрокинетический потенциал при контакте с водой) клинкерных минералов и минеральных добавок (табл. 2).

Таблица 2 - Удельные термодинамические показатели соединений

Соединения	Энтальпия образования (ΔH_{298}°), кДж/г	Энтропия образования (S_{298}°), Дж/(г•К)	Дзета потенциал
3CaO•SiO ₂	-12,83	0,74	отрицательный
β-2CaO•SiO ₂	-13,40	0,74	отрицательный
3CaO•Al ₂ O ₃	-13,29	0,76	положительный
CaO•MgO•2SiO ₂ (диопсид)	-14,80	0,66	отрицательный
CaO•SiO ₂ (волластонит)	-14,10	0,71	отрицательный
CaCO ₃ (известняк)	-12,06	0,88	положительный

Наиболее близкими термодинамическими характеристиками с клинкерными минералами обладают диопсид, волластонит, известняк. Эти добавки могут быть эффективными для повышения активности цемента. В контакте с водой на поверхности минеральных добавок возникает заряд, развивается двойной электрический потенциал (дзета-потенциал), что объясняет влияние известняка на процесс гидратации вяжущего.

На первом этапе исследовалось влияние отдельных минеральных добавок на прочность цементной матрицы. Для этого добавки вводились в дисперсном состоянии, их размер, мкм: диопсид – 27,0; волластонит – 28,9; известняк – 12,3; диабаз – 8,7. Добавки вводились в количестве 2, 5, 7, 9 и 11 % от массы портландцемента. Портландцемент смешивали с указанными добавками в сухом виде. Исследования проводились на образцах цементного камня с ребром 20 мм, полученных в результате твердения цементного теста нормальной густоты в условиях тепловлажностной обработки (ТВО) и в стандартных условиях в течение 1, 3, 7 и 28 суток (СУ) (рис.1). Анализ показал, что наибольшее влияние на повышение прочности цементной матрицы на ранних сроках твердения оказал известняк, на поздних - диопсид и волластонит. При этом наблюдается оптимальное содержание добавки (диопсид – 7 %, волластонит – 9 %, известняк – 1-3 %), соответствующее максимальному упрочнению цементного камня.



На основании закона подобия эффективность действия кальций-силикатных добавок (диопсид и волластонит) обусловлена близостью их термодинамических характеристик с клинкерными минералами, большей их твердостью, а, следовательно, и большим модулем упругости, чем цементный камень. Это определяет перераспределение напряжений между компонентами цементной матрицы. При этом твердость диопсида выше, чем волластонита (соответственно 6,5-7,0 и 5,0-5,5) что обуславливает большую эффективность действия диопсида. Эффективность действия кальций-карбонатной добавки (известняк) обусловлена его химическим сродством с клинкерными минера-

лами и продуктами их гидратации и влиянием известняка на контактную зону системы. Оптимальное содержание добавки будет определяться ее воздействием на формирование контактной зоны между частицами добавки и цементным камнем и на процесс гидратации цемента, что подтверждается дифрактограммами (рис. 2).

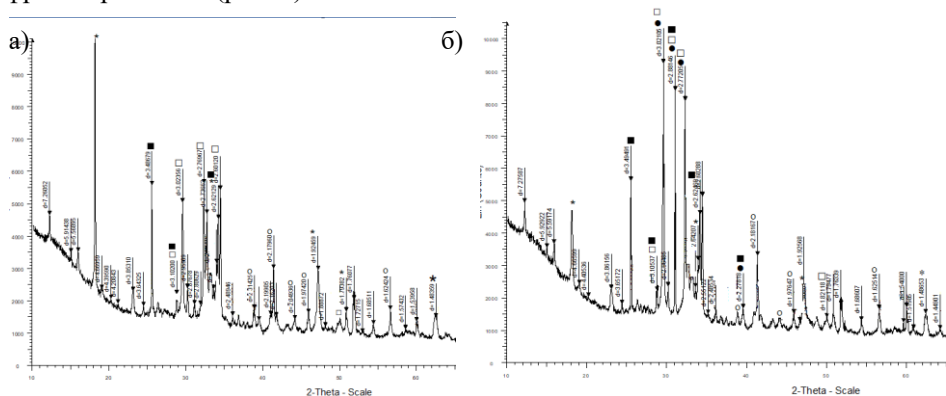


Рис. 2 - Дифрактограммы камня: а) бездобавочного состава, б) с добавкой изв-стняка * - $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\square$ - C-S-H; $\circ$ - C-A-H; $\bullet$ - C-A- CaCO_3 -H; $\blacksquare$ - C-S- CaCO_3 -H

Таблица 3 – Дифракционные характеристики продуктов гидратации

Гидратная фаза	Межплоскостные расстояния, d/n, Å
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	4,93; 2,62; 1,92; 1,79; 1,68; 1,48
C-S-H	3,10; 3,02; 2,88; 2,77; 2,60
C-A-H	2,31; 2,18; 2,04; 1,92; 1,62
C-A- CaCO_3 -H	3,02; 2,88; 2,77; 2,27
C-S- CaCO_3 -H	3,49; 3,11; 2,88; 2,62; 2,28
C_2ASH_8	7,28; 4,26; 3,18; 2,67; 2,88; 2,48
C_3S	3,02; 2,77; 2,60; 2,31
$\beta\text{-C}_2\text{S}$	4,67; 2,77; 2,60; 2,18; 2,05; 1,97

Анализ дифрактограмм цементного камня с добавкой и без добавки изв-стняка показал, что при введении изв-стняка снижается интенсивность рефлексов портландита ($d=4,93; 2,62; 1,92; 1,79; 1,69; 1,48$) (рис. 2, табл.3), повышается интенсивность рефлексов гидросиликатов кальция и появляются рефлексы гидрокарбоалюмината и гидрокарбосиликата кальция. Таким образом, наблюдается взаимодействие изв-стняка с гидроксидом кальция и можно констатировать, что карбонатные добавки могут связывать значительную часть гидроксида кальция, выделяющегося при гидролизе минералов-силикатов. В результате можно констатировать, что наибольшее влияние на упрочнение цементной матрицы на ранних сроках твердения оказал изв-стняк (до 42 %), на поздних – диопсид (до 49 %).

На втором этапе изучалось влияние комбинаций исследуемых минеральных добавок (бинарной кальциевой минеральной добавки (БКМД)) на проч-

ность цементных систем (табл. 3). Добавки вводились в количестве от 1 до 11 мас. % от цемента, при этом использовались БКМД, состоящие из известняка и диопсида при соотношении: диопсид/известняк – 1/2, 1/1, 2/1.

Таблица 3 - Влияние состава и количества БКМД на прочность цементного камня

Условия и продолжительность твердения	Прочность при сжатии цементного камня, МПа, при введении БМД, % от массы портландцемента						
	0	1	3	5	7	9	11
известняк – 2 части (67 % мас.), диопсид – 1 часть (33 % мас.)							
ТВО	56,2	64,8	64,8	63,0	52,7	52,6	52,0
СУ, 1 сутки	10,6	13,0	13,4	13,1	11,7	11,2	11,3
СУ, 3 суток	18,1	23,7	27,3	24,4	23,8	22,0	21,0
СУ, 7 суток	33,6	40,6	42,2	40,5	38,2	37,2	35,2
СУ, 28 суток	62,7	70,8	75,7	74,3	70,8	68,5	63,4
известняк – 1 часть (50 % мас.), диопсид – 1 часть (50 % мас.),							
ТВО	56,2	62,0	65,3	65,5	65,5	60,4	58,3
СУ, 1 сутки	10,6	12,3	14,1	12,8	12,8	12,6	11,0
СУ, 3 суток	18,1	22,0	24,1	23,5	23,5	23,0	18,6
СУ, 7 суток	33,6	39,9	43,6	43,0	42,6	42,3	36,0
СУ, 28 суток	62,7	70,6	77,1	75,0	75,0	75,2	63,7
известняк – 1 часть (33 % мас.), диопсид – 2 части (67 % мас.),							
ТВО	56,2	62,5	65,1	67,4	75,3	71,2	67,0
СУ, 1 сутки	10,6	13,0	13,0	13,7	15,0	14,0	11,8
СУ, 3 суток	18,1	21,1	22,1	23,8	26,8	25,3	20,3
СУ, 7 суток	33,6	37,4	40,9	44,3	50,3	44,1	38,5
СУ, 28 суток	62,7	70,8	74,7	79,0	83,8	80,2	72,8

Введение БКМД, содержащей известняк/диопсид, (мас. %), 33/67; 50/50 или 67/33 приводит к повышению прочности цементного камня по сравнению с контрольным составом или содержащим только добавку известняка. При использовании БКМД к цементу следует учитывать соотношение в них компонентов добавки. На ранних сроках твердения при введении БКМД наибольшее воздействие на упрочнение цементного камня оказывает известняк, на поздних – диопсид. Существенная роль диопсида в составе БКМД проявляется при его содержании в ней не менее 1/3 состава и количества вводимой добавки не менее 5 %. При малом содержании БКМД (1–3 %) диопсид не оказывает существенного влияния на прочность цементного камня. Более того при количестве добавки 1% значительное повышение прочности цементного камня отмечается при введении известняка. Таким образом, введение оптимального количества (7 %) дисперсного диопсида или БКМД, содержащей 67 % диопсида и 33 % известняка, обеспечивает повышение прочности цементного камня на 43-49 % как при твердении в течение 28 суток в нормальных условиях, так и после ТВО. Замена в составе минеральной добавки трудно измельчаемого и менее распространенного диопсида на 30-35 % известняковой мукой обеспечивает снижение энергоемкости получения добавки.

В результате анализа кривых комплексного термического анализа (рис. 3) установлено, что при введении БКМД на дериватограммах с увеличением содержания в них диопсида фиксируется смещение температур эндозффектов в

область более высоких температур. Это соответствует повышению прочности цементной матрицы. Более глубокая гидратация цемента, оцениваемая по потерям массы в области первого эндозффекта и общим потерям при нагреве, наблюдается при введении добавки известняка.

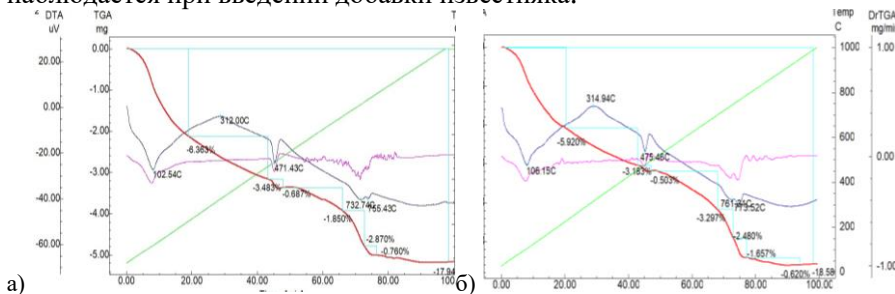


Рис. 3 - Кривые комплексного термического анализа цементного камня а) без добавок, б) с 7 % мас. БКМД, состоящей из диопсида – 2 части (67 % мас.) и известняка – 1 часть (33 % мас.)

Порометрия цементной матрицы показала, что при введении 7 % мас. БКМД снижается объем крупных пор (с размерами более 73,1 мкм) - на 28 %; увеличивается количество мелких (до 1,2 мкм) пор на 14 %, наличие при этом пор диаметром менее 50 нм увеличивается на 15 %, характеристическая длина пор заметно возрастает, в то же время существенно снижается извилистость пор. Это может обеспечить увеличение морозостойкости цементных систем.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния вида и количества минеральных добавок на свойства цементно-песчаного раствора и бетона. Состав бетонной смеси на 1 м³: цемент - 275 кг (на 45 % ниже по сравнению с базовым расходом цемента по п. 5.4 СНиП 82-02-95 для аналогичного класса тяжелого бетона), песок - 750 кг, щебень 1250 кг, вода 175 кг. Исследования проводились на образцах цементно-песчаного раствора, размерами 40×40×160 мм и бетона, размерами 100×100×100 мм. Затем результаты по прочности бетона приводились к стандартному размеру.

Следует отметить, что характер влияния, как отдельных минеральных добавок, так и БКМД при этом не изменился. Анализируя экспериментальные данные, можно сделать следующие выводы:

- наибольшее влияние на повышение прочности цементно-песчаного раствора при твердении 28 суток в нормальных условиях оказывает введение диопсида в количестве 7 %, прочность при сжатии при этом увеличивается до 48 %, прочность при изгибе – на 27 %;
- при добавлении известняка в количестве от 1 до 3 % в зависимости от продолжительности твердения прочность при сжатии увеличивается на 16,5 – 43 %, наибольшее влияние на увеличение прочности известняк оказывает в начальном периоде твердения;
- при добавлении 9 % волластонита при твердении 28 суток в нормальных условиях прочность при сжатии повысилась на 23 %, прочность при изгибе – на 17,5 %;
- наименьшее влияние на увеличение прочностных характеристик цементно-песчаного раствора оказывает диабаз. Прочность при его введении в цементно-песчаный раствор увеличивается не более 10 % после 28 суток

твердения в СУ. Поэтому использование данной добавки в дальнейших исследованиях не предусмотрено;

- при введении БКМД, состоящей из диопсида и известняка наилучшие результаты по прочностным характеристикам цементно-песчаного раствора достигнуты при добавлении 7 % добавки, состоящей из одной части известняка и двух частей диопсида. Прочность при сжатии при этом увеличивается на 42 %, прочность при изгибе – на 24 %.

Приготовление бетонных смесей с модифицирующими добавками производилось в смесителе принудительного действия, а однородность получаемых бетонных смесей характеризовалась максимальным разбросом плотности бетонной смеси. Исследование влияния состава и количества БКМД на прочность бетона проводилось с применением многофакторного планирования эксперимента. При этом за факторы планирования принималось: x_1 – количество БКМД % мас. от цемента и x_2 – содержание в БКМД диопсида в % мас. от количества БКМД. В результате математической обработки получены уравнения регрессии (1-5) и поверхности (рис. 4-9), отражающие влияние исследуемых факторов на прочность бетона.

$$\hat{y}_1(x_1, x_2) = 6.401 + 0.071x_1 - 0.029x_2 - 0.028x_1^2 + 3.604 \cdot 10^{-5} \cdot x_2^2 + 4.56 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (1)$$

$$\hat{y}_3(x_1, x_2) = 11.849 + 0.372x_1 - 0.016x_2 - 0.056x_1^2 - 5.995 \cdot 10^{-5} \cdot x_2^2 + 4.815 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (2)$$

$$\hat{y}_7(x_1, x_2) = 15.594 + 0.0463x_1 + 0.014x_2 - 0.068x_1^2 - 2.28 \cdot 10^{-4} \cdot x_2^2 + 7.095 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (3)$$

$$\hat{y}_{28}(x_1, x_2) = 21.171 + 0.738x_1 + 0.03x_2 - 0.105x_1^2 - 4.286 \cdot 10^{-4} \cdot x_2^2 + 9.526 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (4)$$

$$\hat{y}_{\text{тво}}(x_1, x_2) = 16.823 + 0.452x_1 + 0.015x_2 - 0.078x_1^2 - 2.649 \cdot 10^{-4} \cdot x_2^2 + 7.964 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (5)$$

Анализ экспериментальных данных показал, что при введении 9 % диопсида прочность при сжатии тяжелого бетона, твердевшего в нормальных условиях 28 суток, увеличивается на 29 %. Введение же 7 % БКМД, состоящей из диопсида (2 части) и известняка (1 часть) позволило увеличить прочность при сжатии на 41 %.

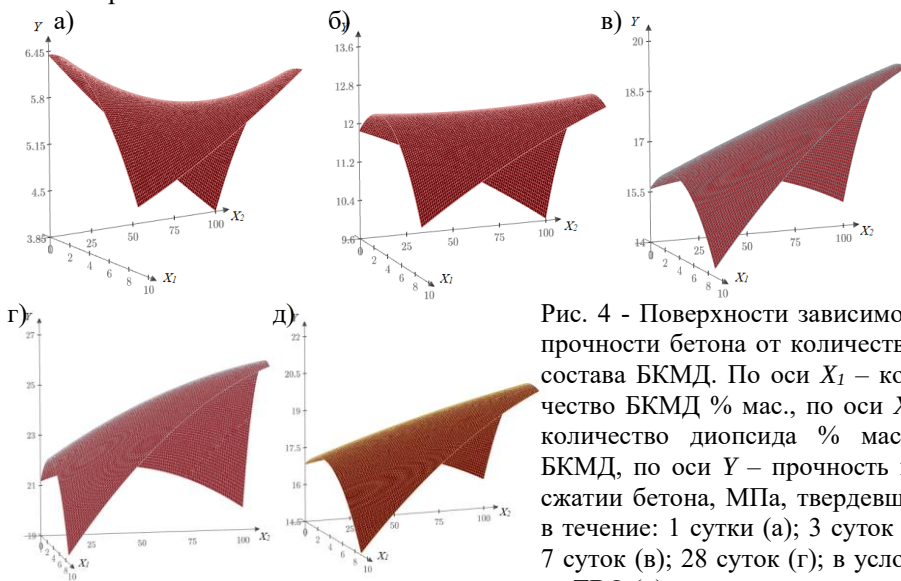


Рис. 4 - Поверхности зависимости прочности бетона от количества и состава БКМД. По оси X_1 – количество БКМД % мас., по оси X_2 – количество диопсида % мас. в БКМД, по оси Y – прочность при сжатии бетона, МПа, твердевшего в течение: 1 сутки (а); 3 суток (б); 7 суток (в); 28 суток (г); в условиях ТВО (д).

Таким образом, введение минеральных добавок даже при их незначительных количествах приводит к упрочнению цементных материалов (цементного камня, цементно-песчаного раствора и тяжелого бетона). Наилучшие результаты получены при добавлении диопсида и БКМД, состоящей из 1 части известняка и 2 частей диопсида.

Далее исследовалось влияние полифункциональной органоминеральной добавки, состоящей из БКМД (4,7 % диопсид, 2,3 % известняк) и органической составляющей (карбоксилатный пластификатор) на свойства бетонной смеси и бетона (табл. 5). Введение ПОМД позволило сократить расход воды затворения на 33 %.

Анализ экспериментальных данных показал, что при введении 8 % мас. ПОМД, состоящей из 58,5 % диопсида, 29 % известняка, 12,5 % пластификатора прочность при сжатии бетона, твердевшего в стандартных условиях 28 суток увеличивается до 76 % по сравнению с бездобавочным составом и на 25 % по сравнению с составом, содержащим БКМД.

Таблица 5 - Влияние ПОМД на прочность при сжатии бетона

Количество пластификатора в ПОМД, % от массы портландцемента	Прочность бетона, МПа, в зависимости от условий и продолжительности твердения				
	ТВО	Стандартные условия, сут			
		1	3	7	28
Без добавок	16,2	3,7	7,0	11,4	20,3
БКМД без пластификатора	23,0	5,2	10,0	16,1	28,6
0,8	23,1	5,0	10,0	20,8	32,6
1	24,7	4,9	9,8	25,0	35,7
1,2	23,8	4,8	9,5	21,8	31,1

Исследование влияния добавок на свойства бетона показало, что:

- введение 7 % БКМД обеспечивает снижение водопоглощения с 6,3 до 5,1 %; повышение водонепроницаемости с W8 до W12 и морозостойкости бетона от F₁₅₀ до F₁₃₀₀, прочность при этом увеличивается до 41 %;
- добавление 8 мас. % ПОМД, состоящей из 58,5% диопсида, 29% известняка, 12,5% пластификатора, оказывает максимальное влияние на повышение исследуемых характеристик бетона. Прочность при сжатии увеличивается на 76 %, водопоглощение снижается с 6,3 % до 4,5 %; водонепроницаемость повышается с W8 до W16 и морозостойкость повышается до F₁₄₀₀.

Увеличение исследуемых характеристик бетона обусловлено изменением структуры цементного камня при введении добавок, размеров пор и их распределением. При добавлении БКМД и ПОМД наблюдается увеличение количества пор с диаметром менее 50 нм (на 21 % и 29 % соответственно). При этом увеличивается характеристическая длина пор, однако извилистость пор существенно снижается. Большое количество пор малого диаметра (менее 50 нм), в который вода находится в пленочном состоянии, способствует повышению морозостойкости бетона.

В пятой главе приведены результаты использования предложенных рекомендаций в производственных условиях и технико-экономическая оценка предложенных решений. На основании полученного состава разработана технологическая схема производства бетонной смеси и изделий из нее.

Результаты исследований, выполненных на кафедре строительных материалов, стандартизации и сертификации НГАСУ (Сибстрин) по повышению прочностных характеристик и морозостойкости модифицированных исследу-

емыми добавками композитов позволили организовать в 2023 году выпуск пробной партии бетонной смеси с ПОМД и тротуарной плитки из нее (акты представлены в диссертационной работе).

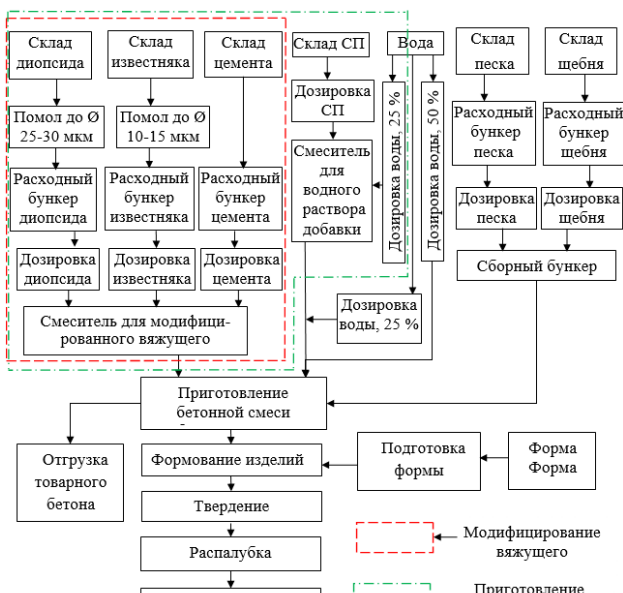


Рис. 5 - Технологическая схема производства изделий из тяжелого бетона с ПОМД

Производственная апробация подтвердила целесообразность применения ПОМД для повышения эксплуатационных характеристик композитов. Разработаны совместно с заводами-изготовителями «СТО. Технические условия» и «Технологический регламент». Экономический эффект от использования разработанных рекомендаций достигается за счет: повышения прочности бетона с В15 до В27,5 и морозостойкости с F₁₅₀ до F₄₀₀. Экономический эффект при этом достигает 15 %.

Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке обучающихся по направлениям «Строительство», «Стандартизация и метрология» и «Управление качеством».

ИТОГИ ВЫПОЛНЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Поставленные в работе задачи выполнены, цель достигнута.

1. Дополнены теоретические представления о процессах синергетического взаимодействия заполнителей, вяжущего и полифункциональной органической добавки в компонентном составе бетонных смесей, о чем свидетельствуют повышенные эксплуатационные характеристики бетона при сниженном расходе портландцемента.

2. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение тяжелого бетона с низким расходом цемента, обладающего повышенными эксплуатационными характеристиками, заключающееся в предварительном измельчении минеральных добавок с близкими удельными термодинамическими показателями с клинкерными минералами (энтальпия и энтропия образования, твердость и модуль упругости): кальций-силикатной - до 25-30 мкм, кальций-карбонатной – до 10-15 мкм, последующим их смешиванием с портландцементом, что приводит к образованию дополнительных центров кристаллизации и упрочнению цементной матрицы

(прочность при сжатии увеличивается на 65-76%, водонепроницаемость - с W8 до W16, морозостойкость - с F₁150 до F₁400).

3. Установлено, что модифицирование портландцемента 7 % бинарной кальциевой минеральной добавкой, содержащей 32-34 % известняка и 66-68 % диопсида приводит к изменению поровой структуры цементного камня, снижая количество макропор (диаметр более 73 мкм) на 25-28 % и увеличивая количество микро- и наноразмерных пор (диаметр до 50 нм) на 15 %. При этом на ранних сроках твердения наибольшее воздействие оказывает известняк, на поздних сроках – диопсид, что обусловлено их различным воздействием на процесс гидратации твердеющего цемента.

4. Установлено влияние рецептурно-технологических факторов, а именно способа приготовления бинарной минеральной добавки и содержания полифункциональной органоминеральной добавки, состоящей на 86-88 % из бинарной минеральной и 12-14 % органической (поликарбоксилатный пластификатор) составляющих, на формирование структуры цементной матрицы в процессе образования кристаллогидратов: органической составляющей – на снижение водопотребности бетонной смеси и повышение водонепроницаемости бетона; силикатной – на формирование кристаллической структуры в цементном камне.

5. Установлены закономерности влияния рецептурно-технологических факторов, а именно способ приготовления минеральной составляющей и содержание полифункциональной органоминеральной добавки, состоящей из 86-88 % бинарной минеральной и 12-14 % органической (поликарбоксилатный пластификатор) составляющих на формирование структуры цементной матрицы, позволяющие рационализировать технологию производства смеси для тяжелого бетона и изделий из нее в соответствии с требуемыми характеристиками.

6. Теоретически обоснована целесообразность и необходимость использования кальций-силикатных и кальций-карбонатных минеральных добавок с близкими термодинамическими характеристиками и обладающих химическим сродством с клинкерными минералами и продуктами их гидратации для повышения прочностных характеристик цементной матрицы в цементных композитах. Обоснована целесообразность применения поликарбоксилатного пластификатора, снижающего водоцементное отношение и влияющего на поровую структуру цементной матрицы в бетоне.

7. Предложены оптимальные рецептурные и технологические (дисперсность, количество компонентов в вяжущей композиции и их равномерность распределения в смеси) параметры модифицирования вяжущего отдельными минеральными добавками (волластонит, диопсид, известняк) и их комбинациями, обеспечивающие повышение прочностных характеристик цементных композитов (тяжелый бетон, цементно-песчаный раствор, цементный камень) (заявка на изобретение № 2015116430/03(025597), «Вяжущее»)

8. Определены параметры модифицирования портландцемента для получения цементных композитов с повышенными прочностными характеристиками и морозостойкостью (заявка на изобретение № 2023109096), «Портланд-цемент, модифицированный бинарной минеральной добавкой»). Получены многофакторные математические модели для разработки составов полифункциональных минеральных добавок, позволяющие проводить оптимизацию производства смеси и тяжелого бетона с требуемыми характеристиками.

9. Предложена рецептура и технология изготовления полифункциональной органоминеральной добавки, увеличивающей прочностные характеристики и морозостойкость цементных композитов (Патент № 2807457 «Полифункциональная органоминеральная добавка»).

10. Разработаны компонентные составы бетонных смесей, содержащие базовое (для класса В15) количество портландцемента, класса В20 -В27,5 марки по морозостойкости F₁₅₀-F₄₀₀ и марки по водонепроницаемости W8-W16.

11. Разработаны проекты нормативных и технологических документов на тротуарную плитку, изготовленную из бетонной смеси, модифицированной полифункциональной органоминеральной добавкой и осуществлена производственная апробация предложенных решений.

Перспективы дальнейших исследований направлены на исследование влияния кальциевых минеральных добавок при использовании различных видов цемента, расширение сырьевой базы, номенклатуры цементных материалов различного целевого назначения, изготовленных из модифицированного композиционного вяжущего с применением местного природного и техногенного сырья Сибири.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ОТРАЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

Статьи в журналах, входящих в базы SCOPUS и Web of Science:

1. Il'ina, L.V. Influence of the composition and dispersion of mineral supplements on the strength of cement paste / L.V. Il'ina, **N.O. Gichko** // Indian Journal of Science and Technology. - Vol. 8. - No. 29. - С. IPL0626, (2015).

2. Il'ina, L.V. Increase in the strength characteristics of portland cement due to introduction of the compound mineral supplements / L.V. Il'ina, **N.O. Gichko**, I.N. Mukhina // AIP Conference Proceedings. Proceedings of the II All-Russian Scientific Conference of Young Scientists "Advanced Materials in Technology and Construction", 070003 (2016).

3. Il'ina, L.V. The structure of hardened cement paste changing due to mineral admixtures / L.V. Il'ina, A.K. Tulyaganov, **N.O. Gichko**, A.N. Teplov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 012043. (2018).

В журналах, рекомендованных ВАК:

1. Ильина, Л.В. Повышение прочностных характеристик цементных конгломератов добавками направленного действия / Л.В. Ильина, В.В. Молодин, **Н.О. Гичко**, А.К. Туляганов // Строительные материалы. - 2023. - № 7. - С. 36–42.

2. Ильина, Л.В. Повышение прочности тяжелого бетона при использовании дисперсных минеральных добавок / Л.В. Ильина, Г. И. Бердов, **Н.О. Гичко** // Вестник ВСГУТУ. - 2023. - № 1 (88). - С. 66-72.

3. Ильина, Л.В. Упрочнение цемента путем ввода тонкодисперсных минеральных добавок / Л.В. Ильина, **Н.О. Гичко**, А.К. Туляганов // Цемент и его применение. - 2022. - № 3. - С. 52-55.

4. Ильина, Л.В. Изменение структуры и пористости цементов камня при введении дисперсного известняка / Л.В. Ильина, **Н.О. Гичко**, А.Н. Теплов, А.К. Туляганов // Известия вузов. Строительство. - 2017. - № 9. - С. 41-49.

5. Ильина, Л.В. Влияние комплексных дисперсных минеральных добавок на прочность цементного камня / Л.В. Ильина, Г. И. Бердов, **Н.О. Гичко** // Известия вузов. Строительство. - 2017. - № 1. - С. 38-44.

6. Ильина, Л.В. Повышение морозостойкости бетона введением дисперсных минеральных добавок / Ильина Л.В., Бердов Г.И., Раков М.А., **Гичко Н.О.** // Известия высших учебных заведений. Строительство. - 2016. - № 6 - С. 32-39.

7. Ильина, Л.В. Изменение механической прочности и структуры портландцементного камня при введении комплексных дисперсных минеральных наполнителей / Л.В. Ильина, Г.И. Бердов, **Н.О. Гичко**, А.Н. Теплов // Известия вузов. Строительство. - 2014. - № 4 (664). - С. 38-44.

8. Ильина, Л.В. Повышение прочности цементного камня при введении дисперсных минеральных добавок / Л.В. Ильина, Г.И. Бердов, **Н.О. Гичко**, А.Н. Теплов // Известия вузов. Строительство. - 2014. - № 3. С. 34-40.

В рецензируемых российских изданиях, включенных в базу РИНЦ:

1. **Гичко, Н.О.** Модификация портландцемента // **Н.О. Гичко**, Л.В. Ильина // Материалы международной научно-практической конференции «Качество жизни: архитектура, строительство, транспорт, образование», Иваново. – 2023. – С. 136–139.

2. **Гичко, Н.О.** Использование техногенных материалов в цементной промышленности // **Н.О. Гичко**, Л.В. Ильина // Материалы VI Всероссийской национальной научной конференции молодых учёных «Молодёжь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований», Комсомольск-на-Амуре. – 2023. – С. 33 – 36.

3. Ильина, Л.В. Тяжелый бетон, модифицированный дисперсными минеральными добавками // Л.В. Ильина, **Н.О. Гичко** // Материалы VI МНПК «Качество. Технологии. Инновации», Новосибирск. – 2023. - С. 85-89.

4. Ильина, Л.В. Изменение структуры цементного камня при введении минеральной добавки / Л.В. Ильина, А.К. Туляганов, **Н.О. Гичко**, А.Н. Теплов, // Актуальные проблемы компьютерного моделирования конструкций и сооружений (APCSCE 2018). Программа и тезисы докладов. – 2018. – С. 200.

5. Ильина, Л.В. Влияние комплексных дисперсных минеральных добавок на прочность цементного камня // Л.В. Ильина, **Н.О. Гичко** // Материалы II Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием. ПМТС-2015. - С. 439-441.

6. Ильина, Л.В. Влияние высокодисперсных минеральных наполнителей на формирование структуры и свойств портландцементных строительных материалов // Л.В. Ильина, Г.И. Бердов, **Н.О. Гичко**, А.Н. Теплов // Материалы VII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства». – 2014. -С.193-199.

Полученные объекты интеллектуальной собственности:

1. Патент № 2807457 С1 Российская Федерация, МПК С04В 14/18, С04В 18/04, С04В 24/24, С04В 103/60. Полифункциональная органоминеральная добавка: № 2023109095: заявл. 10.04.2023: опубл. 15.11.2023 / Н.О. Гичко, Л.В. Ильина.

Гичко Николай Олегович

**ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ И МОРОЗОСТОЙКОСТИ
ТЯЖЁЛОГО БЕТОНА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ
ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ**

Автореферат
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Новосибирский государственный архитектурно-строительный
университет (Сибстрин)

630008, г. Новосибирск, ул. Ленинградская, 113

Отпечатано мастерской оперативной полиграфии
НГАСУ (Сибстрин)

Тираж 100. Заказ ____