

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет
(Сибстрин)

На правах рукописи



Гичко Николай Олегович

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

Специальность 2.1.5 – Строительные материалы и изделия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Ильина Лилия Владимировна

НОВОСИБИРСК – 2024

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Научно-технические основы повышения эксплуатационных характеристик цементного бетона. Аналитический обзор	16
1.1. Факторы, определяющие прочность тяжелого бетона	16
1.1.1. Влияние крупного заполнителя на прочность бетона	16
1.1.2. Влияние мелкого заполнителя на прочность бетона	18
1.1.3. Роль цементной матрицы в обеспечении прочности бетона	21
1.1.4. Влияние контактной зоны между цементным камнем и заполнителем на прочность бетона	24
1.1.5. Модификация портландцемента минеральными полифункциональными добавками	27
1.1.6. Использование пластифицирующих добавок в современных бетонах	31
1.2. Способы повышения морозостойкости портландцемента и композитов на его основе	34
1.3. Использование отходов в качестве заполнителей и наполнителей в составе бетонов	38
1.4. Использование активных минеральных добавок в составах цементных материалов	42
1.5. Использование механохимической активации цементных материалов	44
1.6. Выводы по главе 1. Постановка цели и задач исследования	49
Глава 2. Характеристика сырьевых материалов. Методики исследований..	51
2.1. Характеристика сырья.....	51
2.1.1. Портландцемент.....	51
2.1.2. Минеральные добавки.....	54
2.1.3. Пластификатор.....	59
2.1.4. Мелкий заполнитель.....	59

2.1.5. Крупный заполнитель	60
2.2. Методики исследования.....	60
2.2.1. Дифференциальный термический анализ	62
2.2.2. Рентгенофазовый анализ.....	62
2.2.3. Лазерный гранулометрический анализ	62
2.2.4. Ртутная порометрия.....	63
2.3. Планирование эксперимента	64
2.4. Структурно-методологическая схема исследования	64
2.5. Выводы к главе 2	65
 Глава 3. Изучение влияния кальциевых минеральных добавок на свойства цементной матрицы.....	66
3.1. Обоснование выбора кальциевых минеральных добавок	67
3.2. Влияние кальциевых минеральных добавок на прочность цементной матрицы.....	68
3.3. Изменение фазового состава цементной матрицы при введении дисперсного известняка	74
3.4. Влияние бинарной кальциевой минеральной добавки на прочность цементной матрицы.....	79
3.5. Результаты дифференциально-термического анализа гидратированного цемента с кальциевыми добавками	86
3.6. Исследование пористости модифицированного гидратированного цемента	91
3.7. Выводы по главе 3	95
 Глава 4. Изучение влияния кальциевых добавок на характеристики цементно-песчаного раствора и бетона	97
4.1. Влияние вида и количества дисперсных минеральных добавок на прочностные показатели цементно-песчаного раствора.....	97

4.2. Влияние модификаторов на свойства бетонной смеси.....	100
4.3. Влияние дисперсных кальциевых минеральных добавок на прочность тяжелого бетона.....	100
4.4. Влияние бинарной кальциевой минеральной добавки на прочность цементно-песчаного раствора и бетона	102
4.4.1. Обработка результатов эксперимента	107
4.5. Влияние количества полифункциональной органоминеральной добавки на прочность бетона.....	112
4.6. Исследование морозостойкости бетонов с модифицирующими добавками.....	113
4.7. Исследование водопроницаемости и водопоглощения бетонов с модифицирующими добавками	120
4.8. Выводы по главе 4	122
Глава 5. Технологические особенности и экономическое обоснование применения предложенных решений.....	124
5.1. Описание технологической схемы производства бетонных смесей тяжелого бетона и изделий из нее	124
5.2. Производственная апробация результатов научной работы.....	128
5.3. Оценка технико-экономическая предложенных решений	129
5.3.1. Оценка стоимости 1 м ³ бетонной смеси различных классов по прочности.....	129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	135
Список сокращений	138
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	139
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	164

ВВЕДЕНИЕ

Модификация искусственного камня на основе цемента в современном мире является основным методом для улучшения его эксплуатационных характеристик. Влияние полифункциональных добавок на структурообразование цементных материалов позволяет получать бетоны с высокой прочностью и морозостойкостью, низкой проницаемостью и устойчивыми к коррозионному воздействию. Среди известных технологий модификации цементных композитов особое место занимают две большие группы добавок: минеральные добавки (МД) и органические добавки суперпластификаторы (СП). Органические добавки чаще применяются в материалах с высокими расходами цемента, а минеральные добавки в составах с низким содержанием цемента.

В наше время промышленность строительных материалов активно развивается в направлении производства цементных смесей с использованием минеральных модификаторов различной дисперсности. Данные модификаторы являются порошками горных пород или техногенного сырья (зола, молотый шлак, микрокремнезем и другие). Данные модификаторы имеют размерность менее 0,16 мм, что позволяет им уплотнять структуру цементных композитов, а зачастую и уменьшать расход цемента [1, 2]. Минеральные модификаторы не растворимы в воде, они вводятся в состав цементной пасты, которая в свою очередь выполняет функцию клея и заполняет межпоровое пространство заполнителя. Они увеличивают адгезию заполнителя с цементным камнем [3]. Это приводит к упрочнению материала и повышению его прочностных характеристик. Применение минеральных добавок в строительстве имеет ряд преимуществ. Во-первых, они улучшают физические и механические свойства материала на основе цемента, такие как прочность, устойчивость к износу и долговечность. Во-вторых, они способствуют снижению теплопроводности и улучшению теплоизоляционных свойств материала. В-третьих, минеральные добавки могут быть экологически более безопасной альтернативой химическим модификаторам, так как они не содержат вредных веществ и не загрязняют окружающую среду. Применение минеральных микро- и

нанодисперсных добавок в строительных материалах является актуальным и перспективным направлением развития. Они позволяют создавать более прочные, долговечные и экологически безопасные материалы, которые соответствуют современным требованиям строительной индустрии. Таким образом, использование минеральных добавок открывает новые возможности для улучшения качества и эффективности строительных работ.

Применение полифункциональных добавок позволяет достичь высоких эксплуатационных показателей цементных композитов и технологических свойств смесей для их изготовления [4, 5].

Общие сведения научного исследования

Актуальность темы научной работы.

В целях осуществления правительственных программ развития инфраструктуры Российской Федерации, реализации программы расселения аварийного жилого фонда на территории страны, а также государственной программы социально-экономического развития Арктической зоны РФ необходимы экономически эффективные и ресурсосберегающие строительные материалы. Один из таких материалов - тяжелый бетон с высокой прочностью и морозостойкостью. Благодаря своим характеристикам, он является незаменимым компонентом при возведении надежных и долговечных сооружений. Поэтому его использование не только способствует сохранению ресурсов, но и обеспечивает снижение затрат на ремонт и обслуживание объектов инфраструктуры. Такой подход также актуален для освоения Арктической зоны, где климатические условия являются особыми и требуют применения специальных строительных материалов. Внедрение экономически эффективных ресурсосберегающих строительных материалов станет важным шагом в развитии строительной отрасли и улучшении инфраструктуры страны.

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 адгезия сцепления заполнителя с цементной матрицей и низкая прочность самой цементной матрицы. В последнее время одним из перспективных путей получения высокопроч-

ных бетонов, придания бетонам ряда специальных свойств и экономии, вяжущих признано использование в составе цементных композиций тонкодисперсных минеральных наполнителей и пластификаторов.

Различия в структуре и составе цементной матрицы могут быть связаны с присутствием в ней оптимального количества кальциевых минеральных добавок, имеющих химическое сродство с клинкерными минералами и продуктами их гидратации, близкие термодинамические характеристики и высокий модуль упругости. Значительное воздействие на прочность гидратированного цемента оказывает его пористость (количество, ранговость и характер пор), а также микроструктура, которая определяется составом сырья и режимом его синтеза. Именно содержанием пор с размером до 50 нм определяется повышенная морозостойкость цементной матрицы, а, следовательно, и цементных композитов.

Адгезия цементного камня с заполнителем повышается при снижении водоцементного отношения. Увеличение адгезии заполнителя с цементной матрицей может быть достигнуто путем добавления в воду затворения поверхностно-активных веществ (добавок суперпластификаторов).

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планом научно-исследовательских работ НГАСУ (Сибстрин) на 2014г., раздел № 67.09.31 «Активирование цементных вяжущих в технологии бетонов», раздел № 67.09.33 «Использование дисперсных минеральных добавок в технологии тяжелого бетона»; 2015г., раздел № 61.61.09 «Активирование цементных вяжущих в технологии бетонов», раздел № 67.09.33 «Модифицирование тяжелых бетонов дисперсными минеральными добавками», на 2018 г., код ГРНТИ № 67.09.33 «Модифицирование мелкозернистого бетона добавками направленного действия»; на 2019г., код ГРНТИ: 67.09.33 «Влияние минеральных наполнителей на свойства тяжелого бетона»; на 2021 г., код ГРНТИ: 67.09.33 «Разработка технологии комплексной оптимизации производственных составов товарного и конструктивного бетонов с использованием различных добавок»; на 2022 г., код ГРНТИ: 67.09.33 «Повышение прочностных характеристик цементных композитов карбамидсодержащими минеральными добавками».

Модифицированные цементные композиты для жилищного и гражданского строительства являются **объектом** исследования диссертации.

Научно-технологические приемы управления процессами структурообразования цементных систем являются **предметом** диссертационного исследования.

Степень разработанности проблемы. Исследования отечественных и зарубежных ученых, таких как Ю.М. Баженов, В.Г. Батраков, О.Я. Берг, А.И. Вовк, А.В. Волженский, Г.И. Горчаков, И.М. Грушко, Ф.М. Иванов, Л.В. Ильина, В.И. Калашников, С.С. Каприелова, П.Г. Комохов, А.И. Кудяков, Т.В. Кузнецова, В.С. Лесовик, В.М. Москвин, В. В. Строкова, Г.В. Несветаев, Р.С. Федюк, И.Л. Чулкова, В.П. Носов, А.М. Радовский, Н.К. Розенталь, В.Я. Соловьева, М.М. Сычѳв, Б.Я. Трофимов, С.В. Федосов, С.В. Шестоперов, С.В. Эккель, М.Я. Якобсон и другими, а также зарубежными учеными – Р.С. Aitcin, L. Lei, M. Pigeon, J. Plank, H. Taylor, K. Yamada и другими, позволили изучить физико-химические процессы гидратационного твердения портландцемента и процесс структурного образования цементной матрицы бетонов с различными пластифицирующими и дисперсными минеральными добавками.

В результате исследования было установлено, что для повышения морозостойкости бетонов применяются два основных 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 их водопроницаемость.

Второй способ основан на создании резервных воздушных пор в цементной матрице бетона, составляющих около 4-8 % от его объема. При этом обеспечивается минимальное расстояние между прилегающими друг к другу порами равное не более 0,025 мм. Для достижения этой цели вводятся специальные воздухововлекающие добавки.

Таким образом, результаты исследования ученых позволяют повысить морозостойкость бетонов путем оптимизации физико-химических процессов

образования кристаллогидратов при твердении портландцемента и формирования микроструктуры цементной матрицы.

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 портландцемента, 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 гипотеза состоит в следующем: повышение прочности и морозостойкости тяжелого бетона при низком содержании в нем портландцемента обеспечивается введением полифункциональной органоминеральной добавки упрочняющей цементную матрицу, изменяющей ее поровую структуру вследствие закона подобия (химическое сродство, близость термодинамических характеристик и высокая упругость) кальциевых 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.

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 сро-

ках – 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 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.

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, извест-

няк) и их комбинациями, обеспечивающие повышение прочностных характеристик цементных композитов (тяжелый бетон, цементно-песчаный раствор, цементный камень) (заявка на изобретение № 2015116430/03(025597), «Вязущее»);

- 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.

Методология и методы исследования. Для проведения данного исследования были использованы результаты как фундаментальных, так и прикладных научных исследований в области материаловедения на основе портландцемента. Были учтены современные представления о структуре и свойствах искусственных композитов, а также теоретические и технологические положения для улучшения эксплуатационных свойств. Для получения надежных результатов в работе использовались современные методы оценки и анализа. При проведении исследования в качестве источников информации использовались следующие научные труды: статьи в периодических изданиях, монографии и материалы, представленные в сборниках по итогам научных конференций. Также рассматривались действующие нормативные документы, которые регулируют и требования к строительным материалам.

Физико-механические свойства сырьевых материалов и разработанных на его основе цементных композитов определялись с применением методов исследования регламентированных ГОСТ, 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.

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 (поликарбоксилатный 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.

Достоверность результатов научной работы обеспечивается примененным 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. На основании диссертационного исследования произведена разработка составов бетонной смеси тяжелого бетона и технология ее изготовления. Промышленная апробация, которых произведена при изготовлении тротуарной плитки в ООО «НМК» (г. Новосибирск). Разработаны проекты нормативных и технологических документов на модифицированную бетонную смесь и процессы при изготовлении тротуарной плитки из нее. Некоторые изученные в научной работе вопросы использованы 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 2010-2019 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, 2023 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 научные статьи в количестве 23 штуки из них: 8 статей в журналах, 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 формулировании научной гипотезы и создании для нее теоретической базы; непосредственном участии в разработке и внедрении цементных композитов; планировании и осуществлении комплекса исследований с дальнейшей обработкой экспериментальных результатов; публикации результатов.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (228 наименований), содержит 163 страницах 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.

Глава 1. Научно-технические основы повышения эксплуатационных характеристик цементного бетона. Аналитический обзор

1.1. Факторы, определяющие прочность тяжелого бетона

На прочность тяжелого бетона оказывают влияние большое количество факторов. При этом самое сильное влияние оказывают такие факторы, как:

- вид, количество и качество крупного заполнителя;
- вид, количество и качество мелкого заполнителя;
- количество и свойства цементной матрицы;
- величина водовяжущего отношения;
- свойства контактной зоны «цементная матрица – заполнитель»;
- объем, конфигурация и размер пор.

1.1.1. Влияние крупного заполнителя на прочность бетона

Заполнитель в бетоне играет огромную роль, так как составляет до 80% его объема, поэтому свойства бетона сильно зависят от характеристик заполнителя. Исследования показывают, что если прочность крупного заполнителя превышает прочность тяжелого бетона более чем в 2-3 раза, это не оказывает влияния на прочность бетона [6]. Однако, если прочность горной породы, из которой состоит заполнитель, превышает прочность бетона в 3-6 раз, это может указывать на неэффективное использование достоинств заполнителя и на то, что слабым звеном является сам цементный камень [7, 8].

Важно отметить, что свойства заполнителя, включая его степень заполнения общего объема материала порами, а также степень заполнения данных пор водой, существенно влияют на прочность бетона. Исследования М.А. Хайна показали, что при использовании известнякового щебня нулевой влажности приводит к увеличению прочности бетона на 5% при стандартном твердении и на 8% после ТВО. В то же время, гранитный щебень увеличивает прочность бетона на 27% при стандартном твердении и на 23% после пропаривания. [9]. Эти результаты гово-

рят о том, что правильный выбор заполнителя имеет большое значение для достижения требуемых прочностных характеристик бетона. Учитывая различия в свойствах разных типов заполнителей, необходимо тщательно подходить к выбору материала, чтобы обеспечить оптимальную прочность и качество бетонной конструкции. В итоге, оптимальный выбор заполнителя и его характеристик позволяет повысить прочность и надежность бетона. Дальнейшие исследования в этой области помогут разработать более эффективные цементные композиты и методы их изготовления, что приведет к повышению их долговечности.

Морозостойкость бетона является важным параметром при выборе заполнителя для его производства. Исследования показывают, что морозостойкость бетона на щебне из известняка с нулевой влажностью составляет 150-250 циклов, на гранитном щебне - 250 циклов, а на влажном известняковом щебне - всего 75-100 циклов. Это означает, что использование разных типов заполнителей может существенно влиять на прочность и морозостойкость бетона.

С.С. Гордон исследовал влияние на прочность бетонов вида исходной горной породы, из которой был получен заполнитель. Для этого им исследовано шесть карьеров [10]. Было установлено, что прочность тяжелого бетона, изготовленного из гранитного заполнителя прочностью 160 МПа и из доломитового известняка прочностью 61,2 МПа, оказались близкими между собой.

О том, что прочность крупного заполнителя не может служить критериям для оценки прочности тяжелого бетона, свидетельствуют результаты, изложенные в публикации [11, 8].

В США в институте бетона испытывали прочность бетона, изготовленного на основе заполнителя из 56 карьеров США и Англии. Испытания показали, что корреляция между прочностью при сжатии бетона и щебня отсутствует.

При увеличении содержания в бетоне крупного заполнителя, у такого искусственного камня наблюдается снижение морозостойкости из-за следственного увеличения открытых пор [12]. Максимальное упрочнение цементных композитов можно достичь при минимальной межзерновой пустотности заполнителя, которая

определяется соотношением между количеством и размером мелкого и крупного заполнителя [13, 14].

П.И. Боженков и В.И. Ковалерова [14] установили, что мрамор и известняк при использовании их в качестве заполнителя в растворах показывали наибольшее положительное влияние на прочность при твердении в стандартных условиях, в сравнении с другими исследуемыми авторами заполнителями, таких как кварц, полевой шпат и гранит.

Томас Сюй и Ф. Слейм [15] изучали прочность сцепления цементного камня с заполнителем. Установлено, что прочность сцепления цементной матрицы с известняком выше, чем с гранитом и песчаником.

Д.Л. Блом и К.О. Гейнор [11] объясняют влияние щебня на прочность бетона его водопотребностью. Ю.М. Баженов и другие авторы [16] солидарны с ними и считают, что водопотребность заполнителя, является одним из критериев, от которых зависит прочность цементной матрицы.

В настоящее время на заводах железобетонных изделий и на строительных площадках в основном используют щебень крупностью 5-20 мм. Установлено, что расход цемента зависит от максимальной крупности щебня. Повышение крупности частиц заполнителя с 20 до 60 мм снижает расход цемента на 13 % [17].

Влияние количества и крупности заполнителя на прочностные свойства тяжелого бетона относится к технологической задаче [8]. На сегодняшний день ни наука, ни практика не дают на него однозначного ответа.

1.1.2. Влияние мелкого заполнителя на прочность бетона

В настоящее время исследователи обратили внимание на важность свойств мелкого заполнителя для прочности тяжелого бетона. Как указано в источнике [18, 19], следующие свойства заполнителя, оказывающие влияние на прочность: прочность и форма зерен, шероховатость их поверхности, гранулометрический состав и количество загрязняющих примесей. Однако, Монгуш С.Ч. [20] считает, что цементный композит, изготовленный из высокопрочного сырья, зачастую

имеет значительно меньшую прочность, чем ожидается. Это противоречие объясняется слабым сцеплением заполнителей с цементным камнем [18, 19, 21, 22]. Особенно заметную роль мелкий заполнитель играет в тощих составах бетона, где зерновой состав имеет большое влияние на прочность. Мелкие пески имеют большее количество соприкосновений в единице объема по сравнению с крупными, но при этом каждая крупинка имеет меньшее число связей с другими [18]. В итоге, структура бетона в целом менее прочная. Цементные композиты, изготовленные на мелких песках, обладают меньшей прочностью по сравнению с цементным композитом на крупных заполнителях.

В вопросе гранулометрии ученые до сих пор не пришли к единому мнению. Некоторые исследователи, такие как Б. Г. Скрамтаев, И. П. Александрин, Н. А. Попов, Фуллер, Абрамс и другие, полагают, что смеси, изготовленные с применением заполнителя непрерывного гранулометрического состава наиболее целесообразны, так как у них незначительное расслоение и водоотделение. Фэре, Дж. Эли и другие считают, что цементные композиты, изготовленные с использованием фракционированных заполнителей, будут обладать большей плотностью и прочностью [23].

Большое влияние на эксплуатационные характеристики тонкозернистых бетонов оказывает вид и дисперсность заполнителей. При этом целесообразно применять фракционированный заполнитель с размерностью не более 1,0 мм [23].

Способом получения высокопрочных цементных композитов является подбор рационального гранулометрического состава, который обеспечивает минимальную межзерновую пустотность [24, 25].

Ряд ученых для получения минимальной межзерновой пустотности заполнителя при изготовлении тонкозернистого бетона использовали фракционированных песок (1,25-0,63; 0,63-0,315; 0,315-0,14; 0,14-0,063). При этом ими получена плотность песка данных фракций в рыхлом насыпном состоянии 1605-1810 кг/м³, в уплотненном состоянии 1775 до 1953 кг/м³. Они утверждают, что для получения высококачественных тонкозернистых бетонов наибольшее влияние оказывает упаковка зерен песка и их удельная поверхность, которые в свою очередь влияют

на водопотребность смеси и адгезию заполнителя с гидратированным цементом. Площадь удельной поверхности песка составляла 23,1 - 67,32 см² /г, межзерновая пустотность в уплотненном состоянии 28,0 -34,3 %. При использовании песка оптимальной гранулометрии увеличивается прочность камня при изгибе в 1,9 раз, на сжатие 1,5 раза [10, 26].

Коллектив авторов установил, что, уменьшая модуль крупности с 2,26 до 0,99, возрастает воздухововлечение (с 5,8 до 7,8 %), водопоглощение (с 3,19 до 5,87 %) и уменьшается прочность (с 32,9 до 15,0 МПа). Наименьшими эти характеристики оказались в составе с модулем крупности 2,26, при этом прочность была наибольшей, так как крупный песок обладает меньшей удельной поверхностью и это приводит к снижению водопотребности мелкозернистой бетонной смеси. В результате это позволяет сократить пористость затвердевшего бетона и тем самым способствовать увеличению прочности [27].

Исследователи [28] обнаружили, что независимо от различий в дисперсности, минеральном составе, модуле крупности и поверхностных характеристиках зерен песка, наибольший пластифицирующий эффект достигается при минимальной пористости песка. Они также установили, что использование полидисперсных песков с дефектной поверхностью частиц приводит к максимальному росту прочности материала. Для того чтобы получить максимальную прочность искусственного камня, при его производстве необходимо использовать песок с оптимальной удельной поверхностью.

На прочность бетона влияет гидрофильность песка, характеризующаяся теплотой смачивания водой [29].

В природном песке, как правило, содержатся примеси, нежелательные для бетона: пылеватые, илистые и глинистые частицы с размером менее 0,05 мм. Ильиной Л.В. и др. [30] показано, что в мелкозернистом бетоне состава 1:3 при содержании примесей в песке 8 мас. % прочность при сжатии составила 29,5 МПа, а при изгибе – 7,4 МПа. При сокращении содержания примесей до 0,3 мас. % прочность на сжатие возросла до 12 %, на изгиб – до 7 %. Группа ученых [31]

относят ограничение по содержанию вредных примесей в заполнителях к числу обязательно учитываемых, в силу их влияния на долговечность бетона.

Влияние крупного и мелкого заполнителей на прочность тяжелых бетонов и расход вяжущего подробно изучено в публикации [32]. Установлено, что расход песка в составе бетона должен быть оптимальным. Запесоченные смеси требуют перерасхода цемента, а недостаток количества песка в составе приводит к расслоению бетонной смеси. Авторы допускают небольшое увеличение (до 3 %) расхода песка, как так расход цемента на 1 м³ бетонной смеси увеличивается при этом незначительно (на 3-6 кг) [17]. В цементных композитах, изготовленных с использованием мелкого песка и щебня наибольшего диаметра 40 мм при увеличении доли песка на 1 % доля цемента, возрастает на 4,3 % [17].

Многие ученые полагают, что содержание в мелком заполнителе пыли влечёт за собой увеличение водопотребности бетонной смеси и, как следствие этого, повышение расхода цемента. По мнению Ю. М. Баженова, при уменьшении модуля крупности песка на 0,1 расход цемента увеличивается на 3 – 5 % [23].

1.1.3. Роль цементной матрицы в обеспечении прочности бетона

Взаимодействие минералов портландцементного клинкера с водой приводит к гидролизу и гидратации портландцемента. При этом образуются гидратные соединения, которые определяют свойства гидратированного цемента. Такие ученые как Ю.М. Баженов, Т.И. Розенберг, М.И. Бруссер, Ю.М. Бутт, А.Ю. Волженский, Г.И. Горчаков, Г. Добролюбов, Ф.М. Иванов, П.Г. Комохов, Т.В. Кузнецова, А.А. Пашенко, Ю.В. Пухаренко, В.Б. Ратинов, М.М. Сычёв, В.В. Тимашев, Ю.В. Чеховской, А.Е. Шейкин и др., среди зарубежных ученых широко известные С. Брунауэр, Т.К. Пауэрс, В.С. Рамачандран, Х. Тейлор, Р.Ф. Фельдман и др. внесли значительный вклад в изучение данных вопросов в материаловедении. [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53]

В процессе взаимодействия портландцемента с водой формируется структура цементной матрицы, которая может состоять в виде продуктов гидратации,

частиц не провзаимодействовавших с водой и пор разных размеров и генезиса [50, 54]. В.Н. Юнг считает, что такую структуру можно сравнить с бетоном и назвать «микробетоном» [55].

В цементных конгломератах, обладающих высокой прочностью наблюдается наибольшее влияние заполнителя на прочностные характеристики, чем в композитах традиционного состава. Это связано с меньшей величиной водоцементного отношения и большей плотностью контактного слоя [56]. Конгломерат содержит значительное количество негидратированных зерен клинкера, наблюдается, что после длительной эксплуатации (до 35 лет) в агрессивной сульфатной среде, когда прочность бетона снижается в 2 раза, количество негидратированных зерен клинкера составляет до 1/3 [57]. Это, однако, не ухудшает свойства бетона. Оптимальные его механические и антикоррозионные свойства при эксплуатации в водных растворах с $\text{pH} = 5 - 8$ (грунтовые воды и сульфатные среды) достигаются при степени гидратации цемента равной 0,5 - 0,6.

Долговечность бетона во многом зависит от качества и активности цемента [58, 59, 60, 61, 62, 63, 64]. Причиной значительного набухания бетона при циклическом увлажнении и высушивании, может быть неполное протекание реакций при обжиге клинкера.

В настоящее время при наличии эффективных модификаторов, уплотняющих структуру твердеющей цементной матрицы, для получения бетонов класса В100 можно использовать традиционные портландцементы [65].

В зарубежных источниках [66, 67] указывается, что цементы для высокопрочных бетонов должны иметь следующий химико-минералогический состав:

- суммарное содержание силикатов кальция ($\text{C}_3\text{S} + \beta\text{-C}_2\text{S}$) должно быть не менее 80 мас. % клинкера;
- суммарное содержание ($\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$) должно быть не более 20 мас. % клинкера;
- значение силикатного модуля – $(\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ должно быть не менее 3.

Аналогичные сведения для цемента типа ЦЕМ I:

- $(C_3S + \beta-C_2S)$ - 50 - 70 мас. % клинкера;
- $(C_3A + C_4AF)$ - не более 25 мас. % клинкера;
- $(SiO_2/Al_2O_3+Fe_2O_3) - 2,2 - 2,6$.

Белит ($\beta-C_2S$) обеспечивает прирост прочности цементного камня в позднем возрасте и его содержание в составе цемента желательно иметь до 30 мас. % [67, 68].

Исследования показывают, что в составе цементных конгломератов особенно прочным и стойким компонентом является низкоосновной гелевидный гидросиликат кальция, похожий на тоберморит. Этот материал обладает высокой плотностью и прочностью, как при стандартном твердении, так и при тепловлажностной обработке до 60 °С. Тоберморитоподобный гидросиликат кальция обладает уникальными свойствами, которые делают его идеальным для использования в строительстве и производстве цемента. [34, 43, 69, 70].

Пористость и микроструктура, которая в свою очередь определяется составом сырья и режимом его синтеза, оказывают значительное влияние на прочность гидратированного цемента [71, 72, 73]. Прочность гидратированного цемента и раствора коррелируется с объемом пор с размерами от 5 нм до 2 мкм. В цементной матрице также содержится большое количество пор с размерами 6 - 20 нм, так называемые гелевые поры, что определяет ее повышенную морозостойкость по сравнению с бетоном [74]. Гелевые поры – это тончайшие промежутки между гелеобразными C-S-H, которые под действием молекулярных сил ориентируют диполи воды и создают диффузный слой адсорбционной влаги [45]. Плотность такой воды составляет 1500 кг/м³. Данная влага приобретает способность сопротивляться напряжениям, возникающим при сдвиге, и это позволяет ей выступать как элемент коагуляционной структуры гидратированного цемента. При охлаждении, даже до температуры жидкого азота (минус 196 °С), эта вода не переходит в лед [75].

При использовании различных видов цемента происходят изменения в поровой структуре и составе гидратных фаз в зоне контакта между цементным камнем и заполнителем. Обычный портландцемент содержит крупные кристаллы

портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и поры размером более 50 нм в контактной зоне. В случае шлаковых цементов, на ранних стадиях гидратации гидроксид кальция взаимодействует с доменным шлаком, что приводит к образованию более плотной контактной зоны и отсутствию портландита на поверхности зерен заполнителя. Добавление кремнеземистой пыли в состав цемента способствует развитию пуццолановой реакции между кремнеземом и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Продукты гидратации такого цемента характеризуются низким отношением CaO/SiO_2 , которое составляет от 0,67 до 1,10. Кроме того, цементный камень, содержащий кремнеземистую пыль, обладает меньшей пористостью и содержит более мелкие поры, что способствует увеличению его прочности [76].

1.1.4. Влияние контактной зоны между цементным камнем и заполнителем на прочность бетона

В процессе формирования структуры раствора и бетона, особенно важной становится контактная зона - тонкий слой толщиной до 50 мкм на поверхности заполнителя. Этот слой играет значительную роль в обеспечении прочности и долговечности материала. Состав, плотность и пористость контактной зоны зависят от таких факторов, как водоцементное отношение, химический состав и гранулометрический состав заполнителя.

Она состоит из портландита, гидросульфаталюмината кальция и некоторого количества гидросиликатов кальция (C-S-H). Исследования показывают, что процесс гидратации и формирования структуры в этих материалах схож [77]. Однако содержание пор в контактной зоне бетона обычно ниже, чем в затвердевшем цементном камне. Поры в цементном камне имеют диаметр от 6 до 20 нм, в то время как поры диаметром от 100 нм до 1 мкм встречаются реже. Это свойство цементного камня обеспечивает ему более высокую морозостойкость по сравнению с раствором и бетоном.

В процессе гидратации цемента в контактной зоне с заполнителем формируется гель C-S-H. При использовании инертных заполнителей, таких как кварц, этот гель может сохраняться до двух лет [78]. Кристаллы гидроксида кальция в

этой зоне ориентированы перпендикулярно поверхности заполнителя, и с течением времени такая ориентация становится более выраженной [79].

Тип используемого цемента и вид заполнителя закономерно влияют на прочность сцепления между цементной матрицей и самим заполнителем. В работе [80] использование базальтового заполнителя приводило к наименьшей прочности сцепления между ними, обратный результат наблюдался при использовании низкоалюминатного сульфатостойкого цемента. Примечательно, что сама по себе интенсивность межфазного сцепления, скорее всего, не является определяющим фактором для свойств бетона [81]. Кроме того механизм его разрушения зависит от состава и структуры зон между фазами. Чаще всего разрушение искусственного камня происходит по границе между слоем цементной матрицы, прилегающим к поверхности заполнителя, и соседними слоями, содержащими большое количество портландита и этtringита. Однако при наличии добавки тонкодисперсного кремнезема в портландцементе разрушение может происходить по самой цементной матрице. В случае использования базальтового заполнителя разрушение распространяется по ее поверхности [80].

Прочность сцепления между гидратированным цементом и заполнителем снижается с увеличением водоцементного отношения [82]. Однако, существуют способы улучшения этой прочности путем добавления поверхностно-активных веществ в воду, таких как додецилбензолсульфонат натрия или аддукт нонилфенолэтиленоксид, которые обладают высокой смачивающей способностью [83]. Также, прочность сцепления между заполнителем и цементной матрицей можно увеличить путем покрытия поверхности заполнителя композицией, включающей в свой состав жидкое стекло. В результате реакций между жидким стеклом и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующимся при гидратации цемента, прочность сцепления между заполнителем и цементной матрицей увеличивается [84].

Исследования показывают, что прочность сцепления цементной матрицы с заполнителем зависит от состава вяжущего. Например, сцепление с заполнителем из обычного портландцемента обладает большей прочностью по сравнению с камнем из шлакопортландцемента. Также прочность сцепления с известняком

выше, чем с кварцем [77, 85]. Однако введение в цемент кремнеземистой пыли, содержащей высокое содержание 97 % SiO_2 и 1,4 % С, приводит к уменьшению прочности сцепления между цементной матрицей и заполнителем. В то же время, общая прочность цементного раствора увеличивается из-за повышения прочности самой цементной матрицы [86].

Различия в структуре и составе контактной зоны цементной матрицы могут быть связаны с наличием кремнеземистой пыли при интенсивном перемешивании компонентов бетонной смеси [87]. При введении кремнеземистой пыли в цемент, контактная зона не содержит этtringита и портландита, а непосредственно контактирует с гелем C-S-H [88]. Кроме того, введение шлака в цемент снижает пористость контактной зоны на 5-10%. Это позволяет улучшить прочность сцепления цементного камня с заполнителем [89].

Бетон – один из наиболее распространенных материалов, применяемых в строительстве. Его прочность может быть улучшена при использовании различных добавок и заполнителей. Например, добавление известняка в качестве заполнителя способствует повышению прочности бетона. Также эффективным методом является применение расширяющегося цемента или введение минеральных добавок, таких как кремнеземистая пыль. Одна из причин повышения прочности бетона при использовании данных добавок заключается в улучшении однородности контактной зоны. Это приводит к уменьшению склонности контактной зоны к трещинообразованию [90, 91]. Кроме того, в контактной зоне содержится меньшее количество портландита, а его кристаллы менее ориентированы [90].

Введение инертных дисперсных модификаторов в количестве до 10 % оказывает незначительное влияние на микроструктуру контактной зоны в бетоне. При этом в смесях с высоким водоотделением данная зависимость не прослеживается. Снизить капиллярную пористость контактной зоны возможно введением $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}$ добавок за счет их пуццоланического действия, направленного на снижение CaOH_2 . При этом абсолютная пористость не достигается. Важно отметить, что на свойства контактной зоны благоприятно воздействует увеличение количества силикатного гидратного геля, находящегося в контакте с заполнителем. Та-

ким образом повысить прочность цементного композита можно путем добавления малого количества кремнеземистой пыли [92].

1.1.5. Модификация портландцемента минеральными полифункциональными добавками

Модификация портландцемента минеральными добавками в России впервые была использована Е. Челиевым в 1825 г. В Германии в 1878 г. были запатентованы добавки доменного гранулированного шлака в цемент [16]. В России наполнители в виде песка впервые использовал Н.И. Лялин, а в виде известняка – Е. Белелюбский [32]. В ряде стран модифицированные цементы составляют значительную долю от общего объема производства: в Италии – около 50 %, в Бельгии – 100 %, в Китае и бывшем СССР – более 80 % [93].

Авторы [94] в качестве тонкомолотых минеральных добавок к портландцементу класса ЦЕМ I 42,5Н использовали известняковую муку, золы ТЭС, кварцевый порошок, вулканический пепел в количестве 30 % по массе. Наибольшая активность композиционного вяжущего получена при использовании вулканического пепла (58,1 МПа). По мнению авторов публикации, известняковая мука, состоящая из частичек CaCO_3 , микроармирует цементную матрицу, обеспечивая упрочнение.

Минеральные добавки играют важную роль в улучшении свойств строительных материалов. Исследования показывают [95], что известняковая мука обладает химическим сродством с клинкерными минералами и продуктами их гидратации, что способствует улучшению качества материалов.

Дисперсные и минеральные добавки можно разделить на два основных типа. Первый тип - активные минеральные добавки, такие как микрокремнезем и трепел, которые обладают гидравлической активностью [96, 97]. Они способствуют повышению прочности и других важных характеристик материалов. Второй тип - добавки-наполнители, которые улучшают зерновой состав и структуру цементного камня и бетона. Сюда включаются такие материалы, как тонкомолотый кварцевый песок, известняковая мука, а также тонкодисперсные отходы горнодо-

бывающих производств и другие подобные материалы [98 , 99]. Они помогают улучшить текстурные и механические свойства материалов, делая их более прочными и устойчивыми к воздействию внешних факторов.

К недостаткам микрокремнезема следует отнести его высокую стоимость, которая может превышать в несколько раз стоимость цемента [100]. Установлено, что частичная замена микрокремнезема тонкомолотой добавкой в виде цеолитсодержащего трасса способствует снижению усадки при неизменных прочностях бетона.

Авторы [100] отметили интересный факт: введение дисперсных добавок (волластонита, диабаз и диопсида) способствует восстановлению активности цемента после годового хранения во влажных условиях.

Для регионов, располагающих вулканическими пеплами, последние могут заменить дорогостоящий микрокремнезем. Так, в 28-суточном возрасте бетон с добавкой вулканического пепла имел прочность при сжатии 86 МПа, а микрокремнезема - 88 МПа, т.е. практически такую же [101].

В публикации [94] вулканический пепел рассматривался как добавка, повышающая активность портландцемента класса ЦЕМ I 42,5 Н. Наибольшая активность (58,1 МПа) получена при содержании вулканического пепла в составе вяжущего в количестве 30 мас. %.

В России разработан поликомпонентный органоминеральный модификатор бетона типа МБ. Он содержит труднорастворимые активные минеральные компоненты и органические поверхностно активные вещества (ПАВ). Модификаторы МБ используются в бетонных смесях с удобоукладываемостью П1-П5; для получения бетонов с прочностью при сжатии до 130 МПа (класса до В120); бетонов классов В40 - В60 с высокой морозостойкостью (до марки F300) и др. [102, 103].

Использование модификаторов МБ позволяет получать бетоны класса В120 на основе традиционных цементов. Это дало возможность организовать производство высокопрочных бетонов в короткие сроки [104].

Маркировка модификаторов МБ содержит информацию о соотношении компонентов: первая цифра - количество суперпластификатора, вторая - % заме-

ны микрокремнезема золой-уноса. Например, МБ10-30С: 10 % - содержание суперпластификатора, 30 - содержание золы-уноса в минеральной части модификатора (70 % - микрокремнезем, 30 % - зола-уноса).

Органоминеральный модификатор серии "МБ", названный ЭМБЭЛИТ, содержит кроме микрокремнезема и золы-уноса суперпластификатор С-3 и расширяющую сульфоалюминатную композицию, расширяющий эффект которой основан на реакции образования этtringита [105, 106]. Первая цифра после названия - это содержание суперпластификатора, вторая - содержание расширяющего компонента в минеральной части модификатора, содержание микрокремнезема - разность между 100 и количеством расширяющей добавки.

В настоящее время уже накоплен опыт производства бетонов, модифицированных добавками типа МБ: малоцементные бетоны классов В40 - В60, высокопрочные тяжелые (классов до В100), легкие конструкционные бетоны (классов до В60), бетоны низкой проницаемости (W12-W20), высокой морозостойкости (до F₂₃₀₀) и коррозионной стойкости и т.д. [100, 106].

Следует отметить, что для получения бетонов класса В100, были применены традиционные материалы: цементы, щебень и песок [100, 101].

Авторы публикации [107] утверждают, что на прочность бетона влияют не только вид и содержание органоминерального модификатора, но и режим твердения. В работе использовались цемент ПЦ 500, органоминеральный модификатор, состоящий из микрокремнезема, нафталинформальдегидного суперпластификатора и песка с модулем крупности 2,2.

Исследованы следующие условия твердения:

- стандартные: температура (20±2)°С, относительная влажность (95±5) %;
- ТВО по режиму: предварительная выдержка – 6 часов, подъем температуры – 3 часа, изотермический прогрев – 6 часов, снижение температуры - 3 часа; Максимальная температура 80 °С. После этого образцы набирали прочность в нормальных условиях в течение 27 суток.

- выдержка в нормальных условиях в течение 1 и 28 суток с последующим набором прочности в камере ТВО течении 6 часов при 200 °С.

Зарубежными авторами установлено, что тепловлажностная обработка способствует увеличению реакционной активности микрокремнезема [108]. Это вы-

зывает ускоренное выделение Ca^{++} и рост количества гидросиликатов кальция [109]. Прочность образцов бетона в возрасте 28 суток стандартного твердения составила 130,1 МПа, а при тепловлажностной обработке - 139,7 МПа.

При нагревании бетона при 200 °С процессы гидратации перемещаются в поровое пространство, насыщенное ионами кальция, и в порах кристаллизуются гидросиликаты кальция. Происходит уплотнение бетона и рост прочности до 188,2 МПа. Авторы считают, что получен своеобразный аналог сверхвысокопрочного бетона, называемый "Reactive Powder Concrete", именуемый "порошковым бетоном".

В бетонах нового поколения в качестве модификатора используют нанопродукты, например, нанодисперсный кремнезем в виде порошка или золя. Нанодисперсный кремнезем вступает в реакцию с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием гидросиликата кальция, заполняющего поры [110].

Обнаружено, что кремнезоль повышает устойчивость во времени в присутствии соединения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Эту зольсодержащую композицию назвали Narolness-M [111]. Использование ее в оптимальном количестве 0,75 % от массы цемента повышает прочность при сжатии цементных образцов, твердевших в стандартных условиях, в возрасте 3 суток на 85 %, а 28 суток – на 46 % [111]. Добавка Narolness-M обладает пластифицирующим действием, способствует повышению прочности при изгибе в 2 раза, достигая величины 13,6 МПа. При расходе цемента 600 кг/м³ усадка бетона в возрасте 90 суток сократилась с 3,8 мм/м до 0,3 мм/м, морозостойкость возросла с 300 до 700 циклов, водонепроницаемость – с 10 до 16 атм. [111]. Общая пористость активированного бетона уменьшилась более чем на 40 %.

В публикации [112] отмечается трудность равномерного распределения малых доз наночастиц. Последние имеют высокую стоимость на рынке. Поэтому важен коэффициент технико-экономической эффективности применения нанотехнологий, характеризующий стоимость достигаемого эффекта [113]:

$$K_{\text{ef}} = \frac{\sigma F}{\sigma C} \quad (1.1)$$

где σF – относительное изменение интегрального показателя качества материала,
 σC – относительное изменение его стоимости.

Авторы [114] считают, что золи и нанопорошки следует применять в качестве компонента полифункциональных добавок. В данном случае кремнезоль сочетали с добавкой ускоряюще-пластифицирующего действия [115]. Испытание показало, что максимальную прочность на сжатие в марочном возрасте имеют образцы бетона с содержанием кремнезоля и ускоряюще-пластифицирующей добавки в количестве 1,3 мас. %: 70,3 МПа, что на 92 % больше, чем у бездобавочного состава.

1.1.6. Использование пластифицирующих добавок в современных бетонах

Современная технология бетона базируется на применении химических модификаторов, позволяющих регулировать его свойства. В таблице 1.1 приведены апробированные отечественные и зарубежные пластифицирующие добавки [116].

В настоящее время функционирует множество компаний, производящих пластифицирующие добавки и позволяющих использовать их широкий спектр для бетонов и растворов [117, 118].

Таблица 1.1 - Апробированные пластифицирующие добавки

№ п/п	Суперпластификаторы и гиперпластификаторы	Источник
1	Эфир поликарбоксилата (ГП)	119
2	Glenium ACE + X-CEED 100 (ускоритель твердения)	133
3	Muraplast FK-49; Fulvec 100	139
4	Metaplast PC-8	121
5	Glenium ACE + AC (ускоритель твердения)	122
6	MC-PowerFlow 1124	135
7	MC-PowerFlow 1124 + Concrelem	135
8	Sika ViscoCrete 20HE	124
9	BASF Glenium ACE30	124
10	Melflux 1641F	124
11	BASF Glenium ACE30, Melflux 1641F	126, 127
12	Melflux 5581F, VP STQ6	128
13	Melflux 1641F, Melflux 2641F	123
14	MasterPolyheed 3553	130
15	C-3	111, 121, 124, 131
16	Полипласт СП-1	94, 132

На способность сохранять подвижность бетонных смесей в течение времени, обусловленного технологическими операциями, оказывает влияние использование суперпластификаторов (СП). Подвижность и сроки схватывания зависят от вида и времени введения органических добавок. Суперпластификаторы, относящиеся к I и II группе не обеспечивают необходимый уровень подвижности бетонных смесей, быстро теряя ее [120].

Адсорбция добавки Melflux 1641F на всех минералах клинкера значительно выше, чем Melflux 2641F [123]. Это обеспечивает более высокую начальную подвижность цементного теста, которая, однако, быстро теряется. Максимальное значение адсорбции на всех мономинералах клинкера отмечено для суперпластификатора С-3, причем адсорбция на минералах C_3A и C_4AF значительно выше, чем на силикатных минералах [123]. Более высокую прочность на сжатие, как в ранние, так и в нормативные сроки твердения отмечен у цементных паст с добавкой Melflux 1641F.

Эффективность применения суперпластификаторов в бетонных смесях зависит от различных факторов, таких как структура, тип функциональных активных групп, их расположение в молекулах, длина и форма цепей, а также молекулярная масса. Однако не только длина цепей играет важную роль, но и наличие гидрофильных и гидрофобных групп, расположенных в определенной последовательности, имеет значительное значение. Органические пластификаторы повышенной эффективности, особенно те, которые имеют большую молекулярную массу и длинные разветвленные цепи, обладают сильным разжижающим эффектом. Эти пластификаторы содержат множество гидрофильных групп, которые равномерно распределены по всей молекуле. Такое расположение групп способствует улучшению свойств суперпластификатора и его способности эффективно разжижать бетонные смеси. Пластифицирующие добавки повышенной эффективности создаются путем чередования гидрофильных и гидрофобных участков в молекуле. Этот принцип позволяет достичь оптимального взаимодействия со смесью и обеспечить лучшую работоспособность смеси.

Упомянутые выше суперпластификаторы (СП) поликарбоксилатного состава достаточно дороги [125], поэтому в настоящее время рекомендуется использовать модификаторы на основе эфира поликарбоксилата. Установлено, что они снижают водопотребность бетонной смеси на 17-30 %, повышая прочность, морозостойкость, водонепроницаемость бетона [129].

Авторами [133] изучено влияние на прочность бетона комплексного модификатора. Стоит отметить, что поликарбоксилатный пластификатор (Glenium ACE 430) имеет недостаток – снижение прочности искусственного камня вследствие его большого пластифицирующего эффекта. При этом прочность на 3 и 28 суток увеличивается на 18 и 22 % соответственно. Для нейтрализации данного воздействия СП необходимо добавлять ускоритель твердения X-SEED 100. Оптимальные дозировки СП - 0,8 % от массы цемента, ускорителя твердения - 0,5 %. Установлено повышение прочности в 28-суточном возрасте в 1,5 раза (63,9 МПа), причем рекомендовано снижение расхода цемента с 400 кг/м³ до 345 кг/м³ без существенного снижения прочности бетона. Следует отметить, что комплекс рассмотренных добавок более эффективен по сравнению с добавками компании «Полипласт», однако он в несколько раз дороже [134].

В работе [135] использовались поликарбоксилатный СП MC-PowerFlow 1124 в сочетании с нидерландской добавкой-затравкой ConcreSem, содержащей щелочноземельные металлы и синтетические цеолиты, а также активатор. Добавка образует кристаллическую структуру, которая может частично закупоривать капиллярные поры. Волокнистая структура с диаметром волокна 1-5 мкм производит армирование на микроуровне. При расходе цемента ПЦ500ДО 477 кг/м³ при водоцементном отношении (В/Ц) равном 0,3 и сочетании СП с добавкой-затравкой получена прочность монолитного бетона 85 МПа в 28-суточном возрасте. Интересно отметить, что такая же прочность достигнута с добавкой микрокремнезема с СП, но при расходе цемента 530 кг/м³.

Приведённые публикации показывают, что часто используются полифункциональные модификаторы. В этом случае встает вопрос о совместимости их

компонентов [136]. На важность этого обстоятельства указывают Батраков В.Г., Умеров-Маршак А. В [137,138].

Авторы [139] установили, что введение добавки Fulves-100 в часть воды затворения, а Muraplast FK-49 в оставшуюся часть воды, улучшает удобоукладываемость бетонной смеси (подвижность изменилась от ПЗ до П5). Марка по водонепроницаемости бетона повысилась с W6 до W8 без потери прочности. Модификаторы способствуют структурированию цементной матрицы, выполняя функцию центров кристаллизации.

В работе [139] указывается, что применение СП импортного производства в сочетании с отечественными цементами требует проверку их совместимости.

1.2. Способы повышения морозостойкости портландцемента и композитов на его основе

С начала 70-х годов XX века в России велись работы по синтезу сначала индивидуальных, а позже - комплексных химических добавок для бетона. При решении вопроса повышения морозостойкости бетонов ведущая роль отводится полифункциональным модификаторам «смесового» типа, способным одновременно регулировать несколько свойств бетона [136]. При этом остро встает вопрос совместимости индивидуальных компонентов полифункциональных модификаторов (ПФМ) [137]. Использование ПФМ позволяет регулировать сохраняемость, водоотделение и расслаиваемость бетонной смеси, что дает возможность получить бетоны с заданной прочностью и морозостойкостью.

Введение полифункциональных модификаторов обеспечивает дополнительное воздухововлечение, при этом образующиеся поры малого диаметра снижают прочность бетона. В то время как у бетонов, не содержащих данную добавку, прочность снижается до 5 % при незначительном воздухововлечении. Повышение морозостойкости бетонов с ПФМ связывают с дополнительным воздухововлечением и степенью смачиваемости внутренней поверхности пор цементного камня в бетоне [136]. По данным [137] наличие в составе ПФМ гидрофобизирующих кремнийорганических соединений позволяет получить бетоны с высокой морозостой-

костью. Разработаны высокоэффективные и дешевые ПФМ на основе фунгицидных отходов химических производств: резорцина и пирокатехина [136, 141, 142]. Синтезирован ПФМ СБ-7 на основе легкой пиролизной смолы, испытания, которого проводились в сравнении с СП С-3, к недостаткам которого можно отнести большой расход и высокую стоимость [136]. Установлено, что бетоны, модифицированные СБ-7, обладают повышенной прочностью, морозостойкостью и фунгицидностью.

Задача повышения морозостойкости бетонов привлекает много внимания и была освещена во множестве публикаций. При разработке бетона с высокой морозостойкостью необходимо учитывать не только использование воздухововлекающих добавок, но и ограничения, связанные с водоцементным отношением, расходом цемента и классом прочности бетона при сжатии [143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151].

Все предлагаемые механизмы разрушения при циклическом замораживании и оттаивании цементных композитов связывают возникновение напряжений с образованием льда в его порах, который приводит к увеличению объема на 9,07 %. Поэтому большинство исследователей по морозостойкости занимаются изучением и организацией порового пространства.

Авторы [152] установили, что бетоны, полученные на гравии с содержанием 13-20 % слабых зерен, не показали снижения прочности и потерь массы даже после 400 циклов испытания на морозостойкость. Бетон, в котором крупный заполнитель содержал исключительно слабые зерна, снизил свою прочность только на 11,2 % после 300 циклов испытания.

Учеными Жичао Лию, Вил Хансэном [153] проведены исследования морозостойкости высокопрочного бетона с бетоном обычной прочности при различном воздухоудержании. ВПБ с достаточным количеством вовлеченного воздуха значительно противостоят морозному шелушению. Установлена важная роль начальной влажности бетона для обеспечения морозостойкости. Бетон проявляет склонность к морозным повреждениям в отдаленные сроки.

В публикации [154] изучено влияние ряда факторов на свойства цементов СЕМ II/B, содержащих 19,24 и 34 % молотого известняка. Важнейшими факторами явились толщина помола и цементного клинкера. Долговечность бетонов зависела от содержания молотого известняка и В/Ц. Бетон с добавкой 24 % известняка показал удовлетворительную морозостойкость.

Автор [155] исследовал мелкозернистые бетоны на основе топливных золошлаковых отходов ТЭС г. Омска. Изучались два вида бетонов: с добавкой золы-уноса и на однокомпонентном заполнителе из золошлаковой смеси (ЗШС). Установлено, что прочность при введении золы-уноса в стандартных условиях твердения меньше, чем при тепловлажностной обработке, т.к. в последнем случае активность золы повышается за счет более полного ее взаимодействия с цементом. Бетон с добавкой золы-уноса имеет лучшую удобоукладываемость, чем бездобавочный. Такой искусственный камень эффективнее бездобавочных тяжелых конгломератов, так как они имеют более низкую плотность (до 2000 кг/м^3), более высокую прочность на изгиб (возрастает до 15 %), водонепроницаемость при этом увеличивается на 2 марки. С использованием ЗШС получены цементные композиты со следующими характеристиками: В3,5 - В50, F25 - F300 и W2-W12.

В статье [156] изучены прочность в возрасте 28 и 90 суток, морозостойкость и водонепроницаемость тяжелых бетонов, содержащих до 60 % от массы вяжущего торфяной золы гидроудаления и 0,6-1 % СП С-3. Установлено, что при содержании добавки до 20 мас. % уменьшается размер пор, что приводит к существенному повышению водонепроницаемости и морозостойкости.

Учеными [157] были проведены исследования совместного воздействия такой минеральной добавки как диопсид (волластонит) и 1 % Fe_2SO_4 , вводимого в воду затворения, на некоторые эксплуатационные характеристики тяжелого бетона. Было отмечено, что введение в бетонную смесь диопсида в количестве 9 % с дисперсностью близкой к цементу увеличило прочность на сжатие до 50 %, морозостойкость увеличилась на 2 марки.

В работе [158] установлена возможность повышения активности длительно хранившегося цемента с добавкой диопсида или волластонита с различной дис-

персностью. При снижении размера зерна добавки ($S_{уд}=3000 - 12000 \text{ см}^2/\text{г}$) морозостойкость бетона, изготовленного с их использованием, на цементе длительного хранения повысилась на 3 марки (с F75 до F200).

Авторы статьи [159] изучали изменение прочности при сжатии образцов цементного камня, цементно-песчаного раствора и бетона после 28 суток твердения в стандартных условиях при введении от 1 до 9 мас. % добавок диопсида и волластонита различной дисперсности. Оптимальное содержание диопсида во всех композиционных материалах составило 7 мас. %. Отмечена прямая зависимость между дисперсностью добавки и ее вводимым количеством: чем больше дисперсность, тем меньше необходимое количество добавки. Введение микронаполнителя (диопсида или волластонита) способствует повышению прочности вследствие изменения поровой структуры. По данным ртутной порометрии значительно уменьшился средний диаметр пор, возросла их характеристическая длина и уменьшилась извилистость. Отмечена большая эффективность диопсида из-за большей его твердости [160].

В рассмотренной статье сделан прогноз о влиянии минеральных микронаполнителей на морозостойкость композитов, а публикация [161] посвящена этому вопросу.

Исследования показали, что добавка волластонита увеличила прочность гидратированного цемента при сжатии на 38%, а добавка диопсида - на 47%. Это привело к повышению проектного класса бетона с B12,5 до B20 для составов с добавками. Контрольные образцы бетона без добавок, имели марку морозостойкости F150, определенную по ускоренному методу. Однако при использовании добавки волластонита марка повысилась до F200, а с добавкой диопсида - до F300.

Диопсид имеет твердость 7 по шкале Мооса. Замена в составе добавки 1/3 диопсида на известняковую муку позволяет снизить энергоемкость получения добавки [162].

Добавление известняковой муки привело к изменению микроструктуры цементной матрицы, а именно к снижению количества макропор и увеличению

микропор. Большое количество пор диаметром менее 1 мкм способствует повышению морозостойкости, так как вода в них находится в пленочном состоянии [163].

1.3. Использование отходов в качестве заполнителей и наполнителей в составе бетонов

Авторы [164] привели химический состав и рассмотрели основные свойства отходов металлургического комбината: шлаковой пемзы, литого шлакового щебня, конвертерного шлака, «горелой земли» и аспирационной пыли. Показано, что данные отходы могут быть использованы в качестве заполнителей и наполнителей в составе бетонов, а также в качестве добавок к вяжущим.

В статье [165] рассматриваются представления по проблеме устойчивости систем твердения минеральных вяжущих веществ на основе природного и техногенного активного кислого алюмосиликатного сырья; анализируются движущие силы процессов изменения структуры и свойств системы твердения. Показано, что характерным признаком поведения вяжущих на основе кислого активного алюмосиликатного сырья является непрерывный и достаточно интенсивный процесс структурных изменений, что определяется происхождением, термодинамическим состоянием исходного сырья и параметрами формирования структуры твердеющего материала.

Авторы [166], считают, что техногенные продукты, образующиеся при переработке горючих сланцев, содержат карбонаты и органические примеси. В таком состоянии данные техногенные продукты не обладают вяжущими свойствами и для их использования при изготовлении цементных композитов необходима дополнительная термическая обработка. Однако исследования показали, что после дожигания сланцевого полукокса зола, образующаяся в результате, может быть использована как малоактивное вяжущее вещество с прочностью при сжатии до 10 МПа. Такая зола эффективно твердеет при условиях тепловлажностной обработки (ТВО). На основе смешанного зольно-цементного вяжущего (20 - 40 % цемента) могут быть получены изделия из тяжелого бетона с классами по прочности

до В15, которые твердеют в условиях ТВО и требуют расход цемента в среднем на 40 % ниже, чем нормативный для бетона соответствующих классов прочности. Одним из эффективных способов утилизации сырого сланца и его отходов является их использование в качестве топливосодержащей добавки при производстве высокопористых керамических материалов с отличными теплотехническими свойствами. Предложены составы цементно-зольных, гипсо-цементно-зольных, гипсо-известково-зольных вяжущих и изучена взаимосвязь «свойства составляющих - структура - свойства композиционных материалов строительного назначения».

В статье [167] представлены пути эффективного использования различных неметаллических полезных ископаемых Мурманской области, таких как вермикулит, слюда, облицовочный камень, глинистое и огнеупорное сырье, вспучивающиеся сланцы, а также отходы промышленных предприятий, включая вскрышные породы, шлаки, отходы обогащения и золошлаковые смеси. В статье предлагаются технологические решения для производства разнообразных строительных материалов высокого качества. Среди предлагаемых решений в статье рассматривается получение различных видов композитов, таких как вяжущие, тяжелые, мелкозернистые, легкие, ячеистые, огне- и жаростойкие, декоративные и радиационно-защитные. Также обсуждаются методы получения пигментов, теплоизоляционных материалов, стеновых и облицовочных изделий, керамических и стеклокристаллических материалов, а также огнеупорных изделий. В статье также рассматривается производство абразивных и адсорбционно-активных материалов.

В качестве сырья для получения прессованных изделий, возможно, использовать пески (горелые формовочные земли), портландцемент М400, золошлаковые отходы (ЗШО) и высококальциевые буроугольные золы ТЭЦ г. Барнаула. Введение 15 - 20 % ЗШО с модулем крупности (M_k) 0,09 в качестве наполнителя позволило получить изделия М50 при сокращении расхода цемента с 360 до 240 кг/м³ и средней плотности с 1975 до 1600 кг/м³. Исследовалась также возможность получения шлакощелочных вяжущих. Показано, что ЗШО слабо подвергаются щелочной активации, даже при использовании ЗШО с $M_k = 0,09$ прочность

материала была менее 1 МПа. Значит, увеличение прочности камня до 5-6 МПа было обеспечено при введении в смесь бурогоугольной золы [168].

В работе [169] представлены данные о влиянии химических добавок и минеральных наполнителей на экономию цемента.

Калашников В.И. определил основные способы переработки отходов горнодобывающих производств и их дополнительной обработки при изготовлении цементных композитов и геосинтетических вяжущих [170].

Авторским коллективом проведены комплексные физико-химические исследования ряда горных пород и минералов, которые могут быть использованы для получения минеральных наполнителей. Установлена общая тенденция к корреляции между содержанием кремнезема в составе наполнителей и значениями их кислотно-основных характеристик по величине электрохимического потенциала и рН. Построены функциональные ряды активности наполнителей в зависимости от величин теплоты смачивания и их кислотно-основных свойств. На основе полученных данных может быть осуществлен выбор дисперсных и волокнистых наполнителей при получении строительных композитов на основе минеральных и органических вяжущих [171].

Нагорняк И.Н. экспериментальными исследованиями установил, что путем введения заполнителя, модифицирующих добавок, активации вяжущего можно повысить морозостойкость бетонов, оптимизируя его состав по показателям долговечности [172].

В своей работе Хадисов В.Х. [173] рассмотрел и обосновал методы механической активации пыле-цементно-водной суспензии (ЦВС) при повышенных температурах. Исследователь изучил зависимость ряда эксплуатационных характеристик бетонов от временных и температурных режимов активации ЦВС и модифицированных цементно-водных суспензий (МЦВС). Помимо прочего, автором было подобрано наиболее подходящее количество используемого модификатора в составе цемента, применение которого позволяло максимально улучшить физико-механические свойства цементного конгломерата. Сохранить высокие эксплуатационные свойства цементного композита и при этом снизить количество цемента

в нем до 30 % возможно использованием термомеханически обработанных ЦВС и МЦВС. Это имеет большое значение с точки зрения экономии ресурсов и снижения негативного воздействия производства цемента на окружающую среду. Кроме того, было установлено, что замена части вяжущего отходами камнепиления и предварительная механическая высокотемпературная активация пыле-цементно-водной суспензии приводит к повышению прочности, морозостойкости и устойчивости к трещинам бетона.

В последнее время одним из перспективных путей получения высокопрочных бетонов, придания бетонам ряда специальных свойств и экономии вяжущих признано использование в составе цементных композиций тонкодисперсных минеральных наполнителей (ТМН). Эффект применения таких материалов, в отличие от традиционных минеральных добавок к цементам, может проявляться при слабой гидравлической активности ТМН, либо при полной их инертности. Качество ТМН определяется размером частиц, физико-химическими и химическими свойствами поверхности. Введение в состав бетонов ТМН в оптимальном количестве позволяет снизить общую пористость, уменьшить ранговость пор, повысить степень гидратации цемента, приводит к возникновению более низкоосновных новообразований, упрочняет контактную зону. Такое проявление ТМН в бетоне как композиционном материале теоретически обосновано полиструктурной теорией В. И. Соломатова. Наиболее экономически и экологически обоснованным является применение в качестве ТМН дисперсных отходов промышленности, например, в публикации установлена возможность использования в качестве ТМН в составе цементных композиций некоторых отходов горнодобывающей и топливно-энергетической промышленности Дальнего Востока: зола-унос Хабаровской ТЭС-3, цеолит Радденского месторождения, брусит. [174].

Авторы [175] разработали технологию и исследовали прочностные и реологические свойства пластифицированных цементных композиций, наполненных бинарной добавкой «кварц – известняк», получаемых по интенсивной раздельной технологии. Использование бинарного наполнителя и турбулентной активации

связующих позволяет в зависимости от водоцементного отношения экономить до 55 % цемента.

В статье [176] показано, что добавка в портландцемент 10-20 % отсеков пиления известняка-ракушечника с удельной поверхностью 2000-2500 м²/г позволяет уменьшить водопотребность вяжущего и сократить расход клинкера без снижения прочности вяжущего. На основе композиций, состоящих из дисперсного ракушечника с малым содержанием цемента, методом фильтрации прессования может быть получен материал с прочностью на сжатие до 50 МПа и на растяжение - до 10 МПа.

В статье [177] сообщается о разработке вяжущих на основе портландцементного клинкера и магнийсиликатных горных пород - дунитов. Проанализированы химические процессы, протекающие при твердении предлагаемых вяжущих.

О.В. Войлошниковым были проведены исследования по использованию магнийсиликатных пород, таких как верлиты, в производстве вяжущих материалов, бетонов и строительной керамики. В ходе исследования были определены оптимальные составы вяжущих, бетонов и строительной керамики на основе этих пород, а также разработаны режимы и условия их производства и твердения. Было выявлено, что механоактивация материалов оказывает влияние на их физико-механические свойства. Также были изучены физико-химические процессы гидратации и твердения вяжущих материалов, разработанных на основе магнийсиликатных пород. Были установлены зависимости между прочностью, плотностью и составом материалов, а также их дисперсностью, условиями формования и водотвердым отношением. Важным результатом исследования стало выявление влияния суперпластификатора на физико-механические показатели вяжущих материалов с добавкой верлита [178].

1.4. Использование активных минеральных добавок в составах цементных материалов

Использование в бетоне материалов, обладающих скрытыми вяжущими - пуццолановыми свойствами, общепринято вследствие того, что они вносят в со-

став бетона некоторые улучшения и способствуют повышению экономичности всего производства. В статье [179] оценивается эффективность использования молотого гранулированного доменного шлака, исходя из его влияния на 28 суточную прочность образцов при различной (10 – 80 %) дозировке. В работе использованы те же принципы, которые ранее применяли для оценки эффективности других материалов: летучей золы и тонкодисперсного кремнезема. Установлено, что с точки зрения прочности в 28 суточном возрасте общий коэффициент эффективности при изменении дозировки шлака с 10 до 80 % меняется с 1,29 до 0,70.

Авторы [180] изучили влияние АМД на высолообразование при твердении кладочных растворов. Исследован процесс термоактивации активных минеральных добавок на примере трепела, диатомита, опоки. Выявлено и теоретически доказано влияние вида клинкерных материалов, составов клинкера, портландцемента и вида цемента на высолообразование от действия от $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Разработаны составы вяжущих с термоактивированной активной минеральной добавкой, обеспечивающие отсутствие высолов или уменьшающие их интенсивность.

Вовко В.В. [181] изучил свойства опок Волгоградской области как сырья для производства строительных материалов. Исследован характер физико-химических процессов, протекающих при термообработке кремнистых опоковых пород. Разработаны составы и усовершенствована технология приготовления сухих строительных смесей с использованием кремнеземсодержащих наполнителей. Исследованы свойства гипсоцементно-пуццолановых вяжущих, полученных с использованием кремнеземсодержащих минеральных добавок. Разработаны технологические рекомендации для производства модифицированного термолита. Предложены составы легких бетонов на основе модифицированного термолита.

В авторском свидетельстве на изобретение для изготовления тампонажных растворов предложен способ приготовления, не содержащего и содержащего гипс цементного состава, предусматривающий совместное измельчение клинкера и цеолита в количестве 5 - 95 % до получения необходимой дисперсности. Измельченный материал для получения шлама смешивают с транспортирующей жидкостью. Кроме того, измельченный материал содержит одну из обладающих пуццо-

ланической активностью добавок: золу-унос, шлак, диатомовую землю, микрокремнезем, обожженный сланец, метакраин, золу рисовой шелухи и природную пуццолану или их смесь [182].

В статье [183] рассмотрены пути снижения затрат энергии на приготовление вяжущих и бетонов: сокращение расхода портландцемента в результате введения добавок-микронаполнителей и суперпластификаторов; активация микронаполнителей; использование вяжущих низкой водопотребности, шлакощелочных вяжущих, вяжущих на основе алюмосиликатных материалов при условии их щелочной или сульфатной активации; сокращение продолжительности пропаривания бетонов за счет изменения минералогического состава цемента, введения добавок и др.

Авторским коллективом предложен способ получения активной минеральной добавки к цементу путем механоактивации мелкодисперсных отходов, образующихся при добыче гранита в карьерах. Предлагаемый активированный материал обладает пуццолановой активностью по отношению к Ca(OH)_2 и состоит на 80 % из частиц размером менее 1 мкм. Активацию проводят в помольных агрегатах с высокой энергией измельчения. Полученная добавка может вводиться в цемент в количестве до 20 мас. % [184].

В статье [185] показано, что опоки Ерзовского месторождения характеризуются высоким (83 - 94 %) содержанием активного кремнезема и низким (0,7 - 1,0 %) содержанием глинистых и пылевидных примесей. Установлено, что при введении 3 - 20 мас. % опоки прочность силикатного бетона возрастает в 2 - 7 раз. Получены силикатные бетоны М200-М250 с повышенной водостойкостью и морозостойкостью. Подтверждена высокая пуццоланическая активность опок Волгоградской обл.

1.5. Использование механохимической активации цементных материалов

В статье [186] показана возможность повышения прочности портландцемента и шлакопортландцемента на 20 - 22 % путем активации в дезинтеграторе.

При введении в цементы 10 - 30 % золы-уноса активность вяжущего достигает активности исходного бездобавочного цемента. Эффект, полученный после активации цемента, с течением времени исчезает.

Способ приготовления бетонной смеси, предложенный Бикбау М.Я., направлен на повышение прочности бетонных изделий путем более эффективного использования цемента. В этом методе цемент, вода и модифицирующие добавки предварительно подвергаются механоактивации, а затем смешиваются с заполнителями в смесителе. Однако в данном случае есть нововведение: сухая механоактивация цемента и суперпластификатора происходит первоначально, после чего в активатор добавляется требуемое количество воды, и полученную цементную суспензию гидроактивируют в течение 4-7 минут [187].

В работе [188] исследовано влияние дезинтеграторной обработки на свойства лежалого цемента. Дополнительный помол «лежалого» цемента в дезинтеграторе увеличивает его удельную поверхность в 4 раза, а также ускоряет процессы схватывания и твердения. Дезинтеграторная обработка позволяет также получать тампонажные растворы, практически не имеющие водоотделения.

Авторами предложен способ помола отдельных компонентов гидравлических вяжущих материалов - клинкера, шлака, гипса и др. с разной твердостью, обеспечивающий возможность широкого варьирования их состава и свойств при пониженных затратах энергии. Способ заключается в том, что шлак, а также клинкер с гипсом измельчаются отдельно, а затем полученные порошки объединяются смешиванием в нужной пропорции, причем смешивание порошков производится непосредственно после их помола без промежуточного хранения в силосах. Приведена и описана схема установки для реализации предлагаемого способа и механизм ее функционирования [189].

Прокопец В.С. провел исследование, чтобы изучить воздействия ударного измельчителя на изменение прочности цемента. Цемент обрабатывался в измельчителе-активаторе УИС-2У. Показано, что эффективность механической активации портландцемента зависит от его исходной активности. При этом наибольший эффект проявляется при активности вяжущего 8-30 МПа. Величина относитель-

ной усадки у механоактивированных цементов на 20-30 % ниже, по сравнению с исходными. Данные исследования показали возможность замены 50 % цемента кислой золой ТЭЦ без потери прочности искусственным камнем [190].

Бердов Г.И., Машкин Н.А. показали перспективность применения кавитационных установок в технологии строительных материалов, например, в производстве керамики для повышения качества формовочной глиняной массы, активации цементного теста в производстве тяжелых и ячеистых бетонов, укреплении грунтов в фундаментах зданий, повышении качества битумных мастик и эмульсий, асфальтобетонов и полимербетонов, при переработке древесных и других отходов [191, 192].

Кузьмина В.П. проанализировала процессы, протекающие при механоактивации цемента. Сообщается о разработке особобыстротвердеющего литьевого портландцемента М700, получаемого механоактивацией портландцемента М400 Д0 в присутствии суперпластификатора С-3. Приведены строительно-технические характеристики такого цемента и рассмотрена технологическая схема его получения [193].

Авторским коллективом исследованы процессы, происходящие с частицами цементно-песчаной суспензии в турбулентном активаторе-смесителе. Установлено, что в процессе обработки происходит разрушение агломератов, приводящее к значительному увеличению в материале доли мелких фракций, и как следствие, к увеличению гидратационной активности цементной составляющей бетона [194].

Компанией FML Concretetec предложен новый метод смешения компонентов бетонной смеси. Технология включает 3 основных положения:

1. вода затворения подвергается физической обработке (без конкретизации) для получения более «тонкой» ее структуры;
2. вода и вяжущие вещества совмещаются в коллоидном смесителе, в котором, благодаря высокой скорости (до 1400 мин⁻¹) и возникающим кавитационным эффектом, возможно проявление «мокрого помола»; достигаемая плотность суспензий - до 2,10 г/см³ при В/Ц до 0,25 (зависит от суперпластификатора);

3. полученная суспензия вяжущего смешивается с заполнителями в миксере или непосредственно в автобетоносмесителе [195].

Авторский коллектив разработал вяжущее из вторичных минеральных ресурсов (высоко-кальцевой золы-унос Абаканской ТЭЦ, отработанного формовочного песка литейного производства АО «Абаканвагонмаш» и отхода Юргинского абразивного завода). Показано, что механохимическая активация смесей в планетарных мельницах-активаторах конструкции ИХТТиМ СО РАН, составленных из разнородных промышленных отходов с таким расчетом, чтобы их валовый состав был близок к составу цемента, позволяет повысить их вяжущие свойства до уровня, соответствующего цементу марок 500 и выше [196].

Результаты исследований по повышению эффективности использования зол ТЭС в бетонах путем их предварительной механохимической активации в жидкой среде совместно с модификаторами различной природы представлены в работах Плотникова В.В. Исследованы кинетика измельчения зол ТЭС в условиях высокоимпульсной гидродинамической активации и их влияние на набор прочности и образования структуры клинкерных мономинералов и цемента. Представлены научные и практические основы получения эффективных добавок-модификаторов для бетонов на основе зол ТЭС. Рассмотрены аспекты модифицирования цементно-зольных вяжущих активированными наноструктурами с целью управления структурообразованием и синтезом композиционных материалов с заданным спектром свойств [197].

Группа исследователей под руководством Г.И. Овчаренко проводила раздельную активацию цемента и высококальцевой золы. В результате выявлена целесообразность добавления неактивированной золы в активированную цементную пасту [198].

Усов Б.А. и Гудкова Н.Н. предлагают технологию и механизм процессов при турбулентной активации цемента. Излагаются результаты исследований влияния добавок активированных цементных суспензий на свойства смеси и искусственного камня. Активацию суспензий цемента проводили в роторно-пульсационном аппарате с постоянным и регулируемым зазором между ротором и

статором. Показано, что рациональное время активации суспензии составляет 3 мин.

Наилучшие результаты по прочности бетона обеспечивались при введении активированной цементной суспензии с В/Ц равным 1 в количестве 30 %. Активация всего цемента в бетоне приводит к снижению его прочности через 4 ч после ТВО на 17 - 40 % [199].

1.6. Выводы по главе 1. Постановка цели и задач исследования

Выводы, полученные при анализе литературных данных:

1. Если прочность заполнителя много больше прочности цементного композита, то:

- цементная матрица является слабым компонентом, определяющим прочность тяжелого бетона;
- прочность цементного композита определяется химическим сродством заполнителя и портландцемента.

2. В последнее время одним из перспективных путей получения высокопрочных бетонов, придания бетонам ряда специальных свойств и экономии вяжущих признано использование в составе цементных композиций тонкодисперсных минеральных наполнителей.

3. Эффект применения таких материалов, в отличие от традиционных минеральных добавок к цементам, может проявляться при слабой гидравлической активности данных наполнителей, либо при полной их инертности. Качество тонкодисперсных минеральных наполнителей определяется размером частиц, физико-химическими и химическими свойствами поверхности.

4. Введение в состав бетонов тонкодисперсных минеральных наполнителей в оптимальном количестве позволяет снизить общую пористость, уменьшить ранговость пор, повысить степень гидратации цемента, приводит к возникновению более низкоосновных новообразований, упрочняет контактную зону.

5. Наиболее экономически и экологически обоснованным является применение в качестве тонкодисперсных минеральных наполнителей дисперсных отходов промышленности.

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.

Глава 2. Характеристика сырьевых материалов. Методики исследований

2.1. Характеристика сырья

2.1.1. Портландцемент

В качестве вяжущего вещества использовался портландцемент ЦЕМ II/A-III 32,5Б АО «Искитимцемент» (г. Искитим, НСО). Основные характеристики портландцемента, определенные по ГОСТ, приведены в таблицах 2.1 – 2.3.

Таблица 2.1 - Минералогический состав

Минералогический состав, % мас.			
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
67	11	6,4	12

Таблица 2.2 - Химический состав портландцемента, % по массе

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Nnn
64,2	1,58	20,65	6,04	5,44	0,97	0,2

Результаты дифференциально-термического анализа (ДТА) приведены на рисунке 2.1 и в таблице 2.4. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунке 2.2.

Таблица 2.3 - Основные физико-механические свойства портландцемента

Наименование показателя	Единица измерения	Значение показателя
Класс по прочности на сжатие		32,5
-предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток	МПа	43,5
- предел прочности при изгибе в возрасте 28 суток	МПа	7,4
Активность при пропаривании	МПа	31,2
Группа эффективности пропаривания		1-я группа
Тонкость помола, остаток на сите №008	%	8,3
Нормальная густота	%	24,5
Сроки схватывания:		
-начало	мин	200
- конец	мин	250
Насыпная плотность	кг/м ³	1280
Истинная плотность	кг/м ³	3070

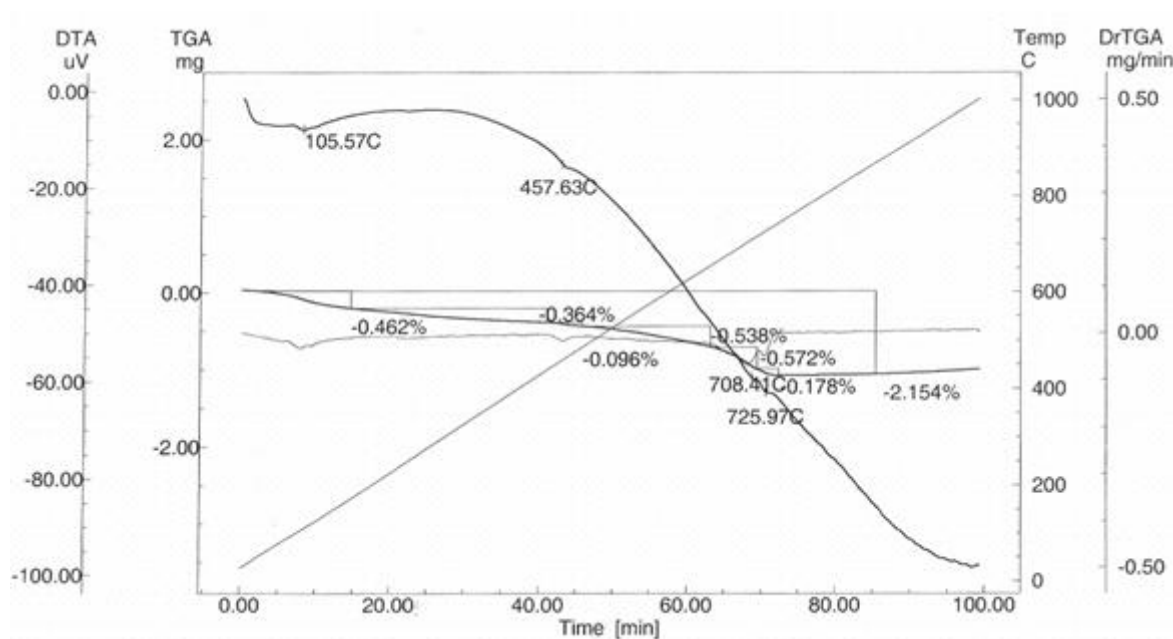


Рисунок 2.1 - Результаты ДТА

Таблица 2.4 – Данные ДТА

Номер эндоэффекта						Потеря массы в интервале 120-464 °C, %	Общая потеря массы, %
1		2		3			
T, °C	Δm, %	T, °C	Δm, %	T, °C	Δm, %		
105,6	0,46	457,6	0,36	726,0	1,38	0,83	2,15

Анализ кривых ДТА показал, что первый эндоэффект соответствует удалению влаги из гипсового камня, входящего в состав портландцемента, при этом потеря массы мала и составляет 0,46 %. Второй эндоэффект при температуре 457,6 °C соответствует разложению кристаллогидратов (гидросиликатов, гидроалюминатов) и происходит без явно выраженных экстремумов на кривых ДТА и DTG. Потеря массы при этом составляет 0,36 %, что свидетельствует о том, что гидратных новообразований в портландцементе мало, следовательно, условия и продолжительность его хранения соответствуют требованиям стандарта.

Третий эндоэффект при температуре 726 °C свидетельствует о разложении карбонатов кальция, потеря массы при этом также мала и составляет 1,38 %. Таким образом, общая потеря массы составляет 2,15 %, что о малой гидратации и карбонизации цемента и подтверждает нормативные строки и условия его хранения.

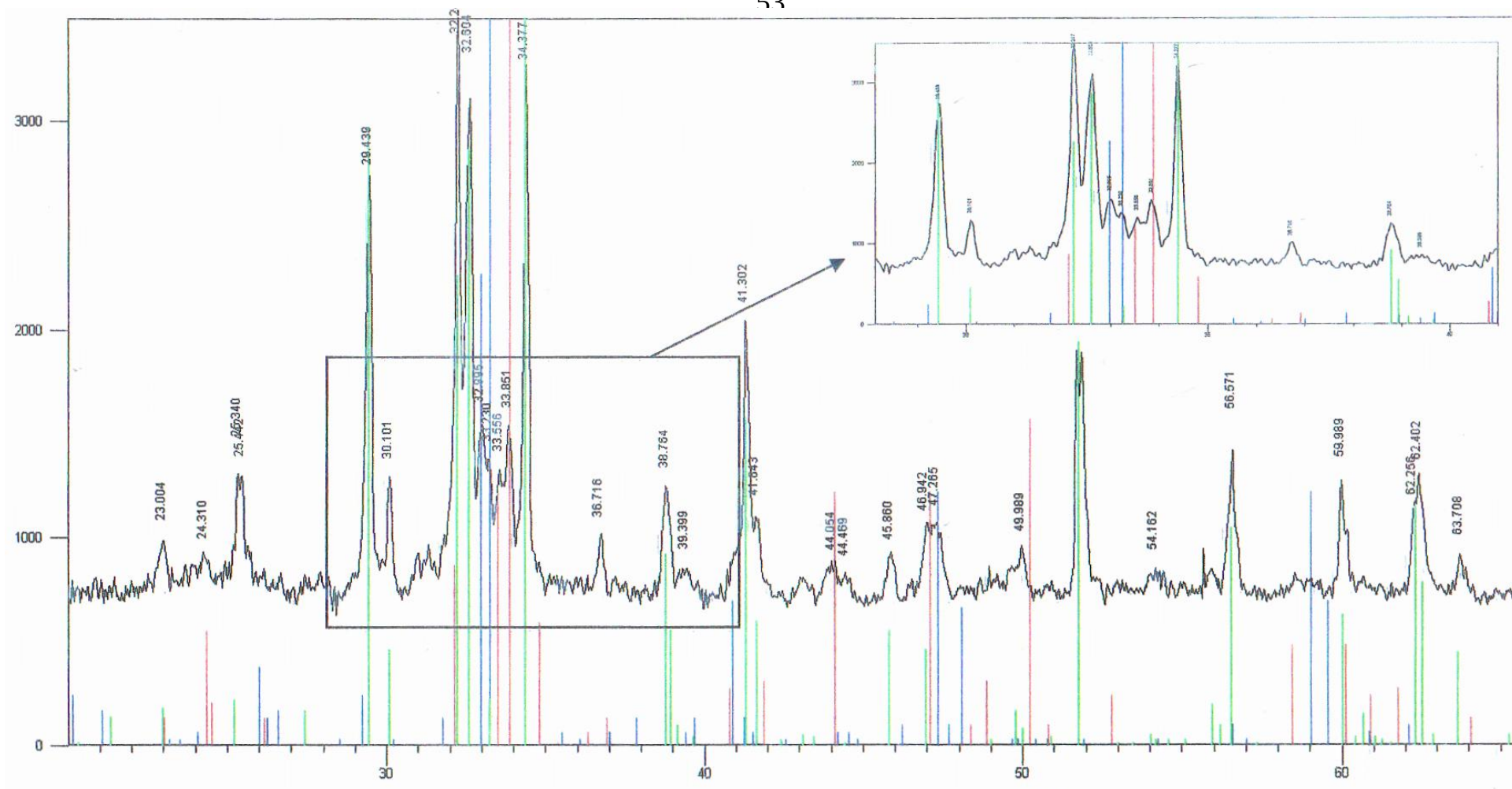


Рисунок 2.2 - Дифрактограмма портландцемента

2.1.2. Минеральные добавки

Для активации портландцемента в исследовании применялись следующие минеральные модификаторы (предварительно измельченные в планетарной мельнице, до оптимального значения среднеобъемного размера зерен [157, 158]): диопсид, волластонит, диабаз и известняк. Их химический состав приведен в таблицах 2.5, 2.6.

Таблица 2.5 - Химический состав диопсида, волластонита и известняка

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

Таблица 2.6 - Химический состав диабаз

№ пробы	Химический состав, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂
1	47,22	17,04	3,00	8,82	7,87	3,99	7,68	0,35	0,19
2	47,50	16,30	3,16	9,10	7,63	3,71	7,82	0,27	0,17
Среднее значение	47,36	16,68	3,08	8,96	7,75	3,85	7,75	0,31	0,18

Рассматриваемая в данной работе волластонитовая добавка Синюхинского месторождения (республика Алтай), содержала волластонит 75,6 % и сопутствующие минералы: гранат-гроссуляр (20,3 %), кварц и кальцит (4,1%). Для определения размера зерен волластонита выполнялся лазерный гранулометрический анализ (ЛГА) и среднеобъемный размер зерен составил 28,9 мкм (рисунок 2.3 и ПРИЛОЖЕНИЕ 1, табл.1). Площадь удельной поверхности дисперсного волластонита 309 м²/кг, что означает, что она близка к удельной поверхности цемента. Это указывает на высокую активность и поверхностную активность волластонита.

Плотность волластонита составляет 2915 кг/м^3 ; твердость по шкале Мооса – 5,0-5,5; модуль упругости ($E=50\ldots 65 \text{ ГПа}$).

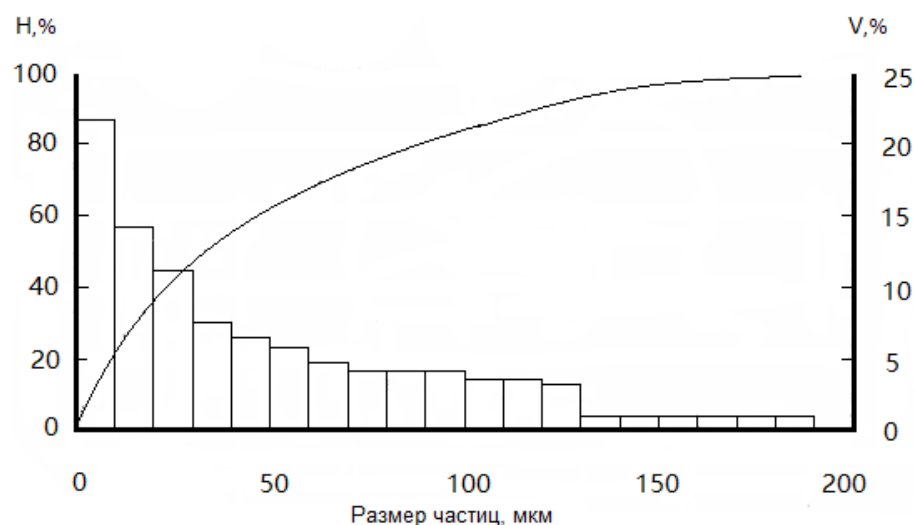


Рисунок 2.3 - Распределение размеров частиц волластонита по результатам ЛГА

Также в работе рассматривается 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 %). Порода имеет зеленый цвет и включает различные разновидности, в том числе сахаровидные и плотные, с содержанием оксида железа до 5%. При оценке взаимодействия минеральной добавки и цементной матрицы важную роль играет дисперсность добавок [200]. Гранулометрический состав добавки был определен с использованием лазерного анализатора дисперсности типа PRO-7000 от фирмы Seishin Enterprise Co., LTD, Япония. Среднеобъемный размер зерен диопсида составил 27,0 мкм (рисунок 2.4 и ПРИЛОЖЕНИЕ 1, табл. 2). Удельная поверхность порошка диопсида составляет $393 \text{ м}^2/\text{кг}$. Плотность диопсида составляет 3300 кг/м^3 ; твердость по шкале Мооса – 6,5-7,0; модуль упругости ($E=90\ldots 110 \text{ ГПа}$).

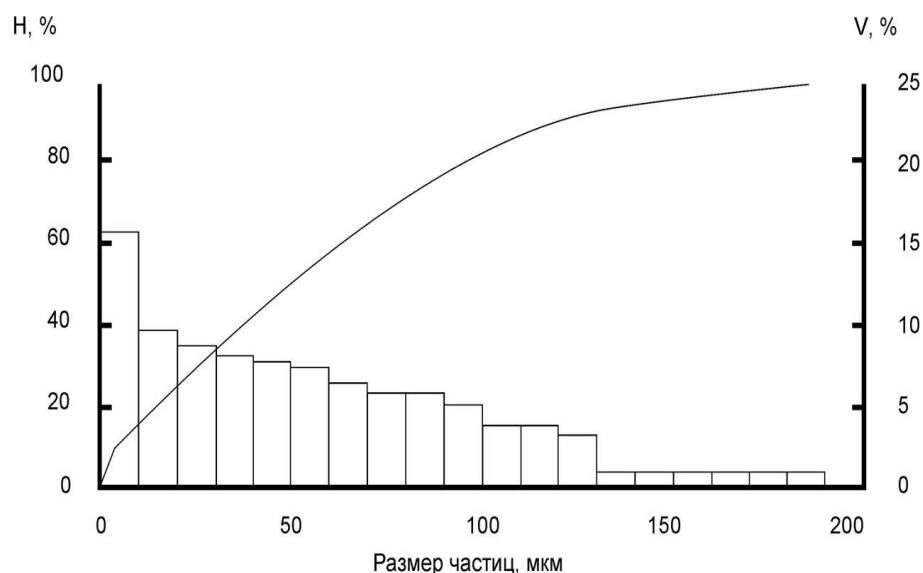


Рисунок 2.4 - Распределение размеров частиц диопсида по результатам ЛГА

Известняк – состоит в основном из кальцита и некоторого количества различных примесей: углекислого магния, глинистых веществ, кварца, солей железа. От этих примесей зависит окраска известняка. Обычно он бывает белым или разных оттенков серого и желтого цвета. В данной работе использовался известняк Искитимского месторождения (Новосибирская обл.).

Площадь удельной поверхности порошка составляла $470 \text{ м}^2/\text{кг}$, среднееобъемный размер зерен был равен $12,3 \text{ мкм}$; твердость по шкале Мооса – 3,0-3,2; модуль упругости ($E=30\ldots35 \text{ ГПа}$). Характеристика известняковой муки приведена на рисунке 2.5.

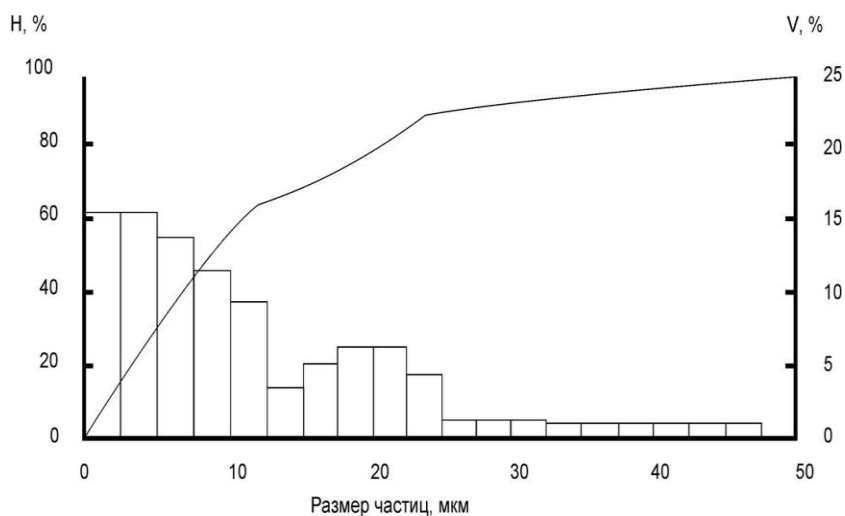


Рисунок 2.5 - Распределение размеров частиц известняка по результатам ЛГА

В работе также использовался дисперсный диабаз производства ООО «Диабазит». Вещественный состав используемого диабаз, % мас.: плагиоклаз альбитизированный – 57,3; авгит – 20,1; актинолит – 5,6; хлорит (гидрохлорит) – 6,2; эпидот – 5,3; серицит – 2,7; сфен – 1,0; магнетит – 1,0; гидроксид железа – менее 0,8.

Спектр поглощения диабазового порошка показывает наличие полос, соответствующих валентным колебаниям группы Si-O, а также деформационным колебаниям группы Al-O. Дабаз — это магматическая порода, образующаяся из глубинных базальтовых расплавов. Он имеет темно-зеленую или черную окраску и хорошо подходит для использования в строительстве и дорожном строительстве.

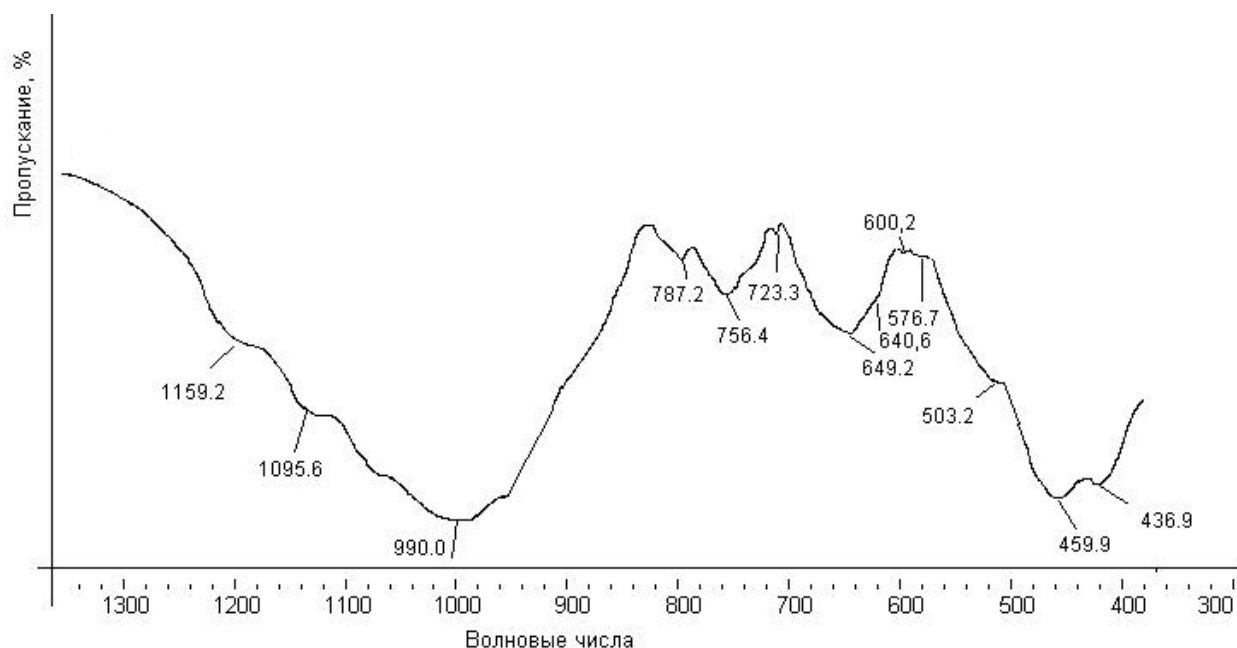


Рисунок 2.6 - ИК-спектр диабаз

В таблице 2.7 приведены основные дифракционные характеристики диабаз.

Таблица 2.7 – Дифракционные характеристики диабаз

Наименование минералов	Показатели рефлексов, d/n, нм
Плагиоклаз	0,404; 0,378; 0,366; 0,328; 0,319; 0,297, 0,256
Кварц	0,426; 0,335; 0,245, 0,228
Хлорит	0,354; 0,260; 0,238
Слюда	0,340; 0,313; 0,273; 0,271

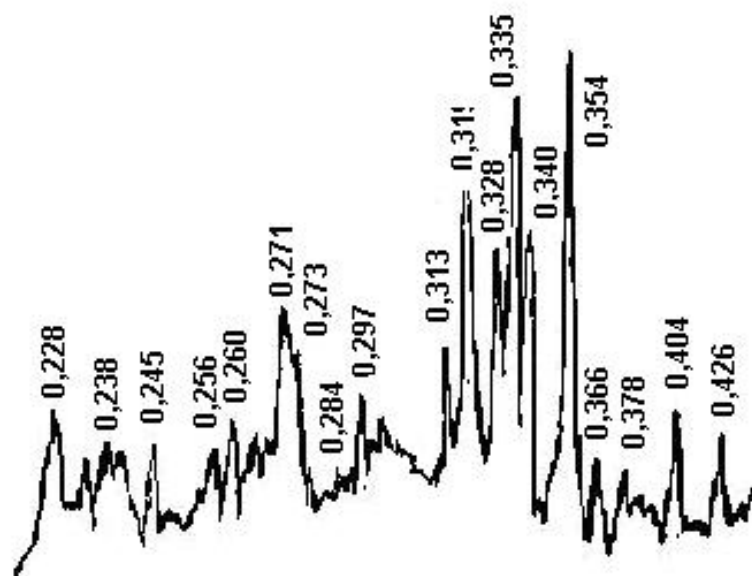


Рисунок 2.7 - Дифрактограмма диабаза

Среднеобъемный размер зерен диабаза, определенный методом ЛГА, составил 8,7 мкм (рисунок 2.8, ПРИЛОЖЕНИЕ 1, табл. 3), удельная поверхность 540 кг/м²; твердость по шкале Мооса – 6,0-6,5; модуль упругости ($E=80\ldots95$ ГПа).

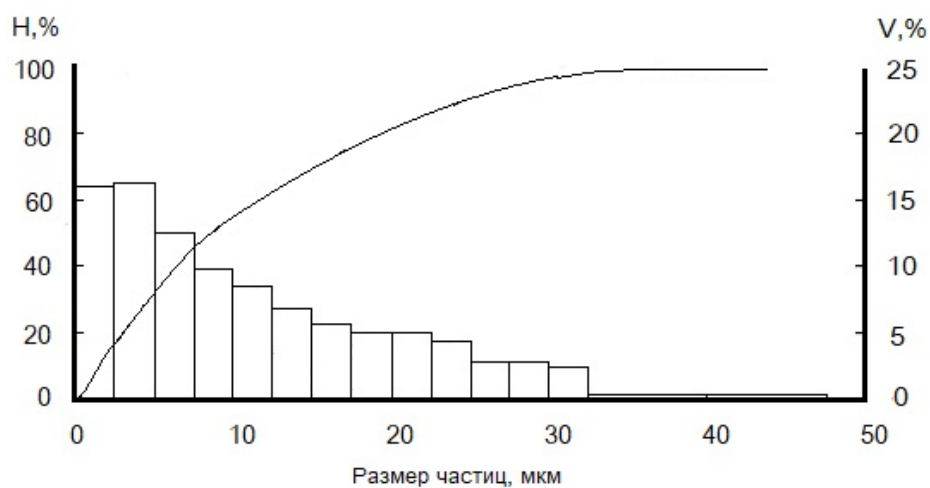


Рисунок 2.8 - Распределение размеров частиц диабаза по результатам ЛГА
Показатели дисперсности исследуемых добавок, приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 - Показатели дисперсности минеральных добавок по результатам гранулометрического анализа

Показатели	Вид минеральной добавки			
	волластонит	диопсид	диабаз	известняк
Среднеобъемный размер частиц, мкм	28,6	27,0	8,7	12,3
Площадь удельной поверхности, м ² /кг	309	393	540	470
Объемная доля частиц размерами менее 4 мкм, %	10,6	16,3	20,0	12,3
Объемная доля частиц размерами менее 16 мкм, %	27,9	31,9	61,6	49,3
Объемная доля частиц размерами менее 32 мкм, %	44,9	46,9	88,5	78,6

2.1.3. Пластификатор

В работе оценивалось влияние на прочность и морозостойкость бетона поликарбоксилатного суперпластификатора Fix-1 ООО «Бентакс» г. Новосибирск.

Производитель этой добавки, ООО «Бентакс» рекомендует её применение для товарных и конструкционных бетонов с качеством поверхности не хуже А3 по ГОСТ 13015-2012 [201]. Раствор поликарбоксилатного пластификатора вводился в бетонную смесь вместе с водой затворения, что позволяет ему равномерно распределиться в бетонной смеси. Применение данной добавки Fix-1 позволяет изменять удобоукладываемость бетонной смеси от П1 до П5. Технические характеристики пластификатора: плотность (1100 ± 5) кг/м³, сухой остаток 35 %.

Добавка Fix-1 соответствует требованиям ТУ 20.59.59.-001-16918243-2018 и ГОСТ 24211 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия»

2.1.4. Мелкий заполнитель

В работе использовался песок ОАО «Камнереченский каменный карьер», входящий в состав ЗАО «НерудЗапсиб». Это песок, который широко используется в строительных работах. Этот песок производится в соответствии с требованиями ГОСТ 8736 «Песок для строительных работ» [202]. Песок ОАО «Камнереченский каменный карьер», имеет минеральный состав, кварц составляет 80-90 %, а поле-

вой шпат - 10-20 % по массе. В соответствии с ГОСТ 26633-2015 такой песок может использоваться в качестве мелкого заполнителя для бетона [203]. Песок использовался в естественно-влажном состоянии (6-7 %), истинная плотность - 2650 кг/м³, насыпная плотность - 1420 кг/м³, содержание загрязняющих примесей - 0,5 %, глина в комках отсутствовала.

2.1.5. Крупный заполнитель

В исследовании применялся известняковый щебень, добываемый в Тогучинском районе, в поселке Горный. Щебень фракции 5 – 20 мм. Марка по дробимости – 1400, марка по морозостойкости – F300. Насыпная плотность щебня составляла 1360 кг/м³, истинная плотность – 2750 кг/м³. Щебень соответствовал требованиям ГОСТ 8267-93 по содержанию загрязняющих примесей, игольчатых и лещадных частиц. Проведенные исследования показали, что щебень полностью удовлетворяет этим требованиям. Это гарантирует его высокое качество и пригодность для использования в строительстве. Также следует отметить, что крупный заполнитель, в данном случае щебень, должен соответствовать требованиям ГОСТ 26633-2015 и ГОСТ 8267-93. Исследования показали, что в данной работе все требования к крупному заполнителю были полностью выполнены [203, 204]..

2.2. Методики исследования

Для определения характеристик и свойств цементных композитов на основе цемента, были использованы различные нормативные методы, позволяющие обеспечить требуемую точность получаемых результатов. В работе использовались современные физико-химические методы, такие как рентгенофазовый анализ, комплексный термический анализ и ИК-спектроскопия, ртутная порометрия и лазерная гранулометрия. Рентгенофазовый анализ позволяет определить состав, а также выявить наличие различных фаз и кристаллических структур. Комплексный термический анализ позволяет изучать термические свойства материалов, такие как изменение объема, поглощение и выделение тепла при нагреве или охлаждении. ИК-спектроскопия используется для идентификации химических соединений и определения их структуры. Ртутная порометрия позволяет измерять поровое пространство и определить размеры пор в материалах. Лазерная грануло-

метрия используется для определения размера частиц и их распределения по размерам. В результате проведенных исследований были получены данные о физико-химических свойствах сырьевых материалов и цементных композитов.

Методики испытания, на основании которых проводилось исследование, приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 - Используемые в работе стандартные методики

№ п/п	Свойства	Нормативны документу	Количество повторов	Внутрисерийный коэф- фициент вариации, %
1	Песок. Зерновой состав. За- грязняющие примеси	ГОСТ 8735-88 (с изм. 2000)	3	Не более 5
2	Щебень. Методы определения основных характеристик	ГОСТ 8269-97 (с изм. 2000)	3	Не более 5
3	Цемент. Методы испытаний нормальной густоты, сроков схватывания, тонкости помола, прочности	ГОСТ 310.2.3.4- 88 (с изм. 2003)	3	Не более 5
4	Бетоны. Методы определения морозостойкости	По второму ус- коренному мето- ду, ГОСТ 10060- 2012	3	Не более 8
5	Бетоны. Метод определения прочности по контрольным образцам	ГОСТ 10180- 2012	2	Не более 5
6	Бетоны. Метод определения водопоглощения	ГОСТ 12730.3-78	6	Не более 5
7	Бетоны. Методы определения водонепроницаемости	ГОСТ 12730.5-84	6	—
8	Смеси бетонные. Методы ис- пытаний	ГОСТ 10181- 2014	—	—
9	Бетоны. Методы определения истираемости	На установке ти- па «круг истира- ния» по ГОСТ 13087-2018	6	Не более 5

2.2.1. Дифференциальный термический анализ

Для проведения исследования использовался дифференциальный термический анализатор DTG60H от компании "Shimadzu" из Японии. Этот прибор объединяет функции дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ). Нагревание образцов осуществлялось со скоростью 10 °С/мин. Рабочий диапазон температур варьировался от 30 до 900 °С. Для обработки полученных данных использовалось специальное программное обеспечение NETZSCH от компании Proteus.

2.2.2. Рентгенофазовый анализ

Для определения фазового состава гидратных составляющих цементного камня был использован рентгенофазовый анализ (РФА), который выполнялся на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия), основанном на принципе дифракции рентгеновского излучения от кристаллической решетки анализируемых проб. При этом использовалось CuK_α -излучение. Расчет параметров дифрактограмм производился по формуле Вульфа-Брэгга. Расшифровка межплоскостных расстояний полученных эффектов проводилась с помощью базы данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF-4, выпуск 2011 г. и данных, приведенных в работах Х. Тейлора, В.С. Горшкова и В.В. Тимашева [38, 47]. Так как используемый в работе цемент содержит небольшое количество примесных соединений, то может наблюдаться незначительные отклонения фифракционных пиков.

2.2.3. Лазерный гранулометрический анализ

При изготовлении материалов на основе цемента применяются дисперсные порошки, которые являются вяжущими веществами и добавками. Дисперсность исходных материалов и их гранулометрический состав, являются одними из основных свойств, от которых зависит процесс твердения цементной матрицы. Для контроля гранулометрии порошков и выполнения лазерного гранулометрического

анализа (ЛГА) порошков использовался лазерный анализатор дисперсности типа PRO-7000, выпускаемый фирмой Seishin Enterprice Co., LTD, Tokyo. PRO-7000 измеряет диаметр частиц в диапазоне от 1 до 192 мкм. Он осуществляет более 320 непрерывных измерений, используя фотодетекторы в течение 30 секунд, что обеспечивает высокую точность и повторяемость результатов. После обработки данных на компьютере, анализатор выдает информацию о гранулометрическом составе порошка для каждого диапазона значений частиц. Это включает цифровые значения, кривые распределения и гистограммы, а также информацию о распределении частиц по объему, среднем значении, процентном содержании каждой фракции и удельной поверхности (измеряемой в $\text{см}^2/\text{см}^3$). При необходимости можно сравнить данные для двух различных порошков, используя цифровые и графические результаты анализа. Этот метод контроля гранулометрии порошков позволяет получить детальную информацию о составе материала, что важно для обеспечения качества цементных материалов и их соответствия требованиям производства.

2.2.4. Ртутная порометрия

Для изучения структурных характеристик образцов был использован автоматизированный ртутный поромер AutoPore IV 9520 от компании Micromeritics (США). Этот порозиметр был управляем персональным компьютером, что позволяло проводить точные измерения и анализ пористой структуры образцов. Диапазон измерения размеров пор в этом ртутном поромере составлял от 3,7 до 7500 нм. Для регистрации объема ртути, впитанной в поры образца, использовалась электроемкостная система. Специальная приставка, заполненная ртутью, позволяла проводить измерения при вакуумировании, исключая присутствие воздуха в порах перед проведением анализа. Для контроля процесса эксперимента использовалась специальная программа Milestone-100-software от компании Fisons. Значения поверхностного натяжения ртути и угла смачивания принимали следующие значения: поверхностное натяжение (σ) равнялось 480 мН/м, а угол смачивания (Θ) составлял 141,3 градуса. Этот экспериментальный подход позволил получить точные данные о пористой структуре исследуемых образцов. Ртутный поромер

AutoPore IV 9520 совместно с компьютерным управлением и программным обеспечением Milestone-100-software обеспечивали надежные и достоверные результаты исследования.

2.3. Планирование эксперимента

Математическое планирование эксперимента является важным инструментом для оптимизации различных переменных параметров в экспериментах, таких как состав-свойства материалов и другие. Первым этапом математического планирования является выбор переменных и интервалов их варьирования. Это важный шаг, поскольку правильный выбор переменных и их диапазонов позволяет получить наиболее полную информацию о зависимостях между ними и исследуемыми свойствами материалов. Затем проводятся эксперименты по плану с необходимым числом повторов, чтобы получить достаточное количество данных для анализа. Результаты экспериментов обрабатываются с помощью компьютерных программ, которые позволяют определить регрессионные зависимости и численные значения коэффициентов в этих зависимостях.

Уравнение регрессии второго порядка имеет вид:

$$\hat{y}(x_1, x_2) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1^2 + b_4x_2^2 + b_5 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (2.1)$$

Они позволяют построить изолинии свойств материалов, которые отображают изменение свойств при изменении переменных в заданном интервале. Это дает возможность визуализировать и анализировать взаимосвязи между переменными и свойствами материалов. Оценка адекватности полученных моделей осуществляется по критерию Фишера. Этот критерий позволяет определить, насколько хорошо модель описывает данные и насколько равномерно распределены повторы эксперимента.

2.4. Структурно-методологическая схема исследования

Для выполнения научной работы была составлена структурно-методологическая схема, рисунок 2.9.

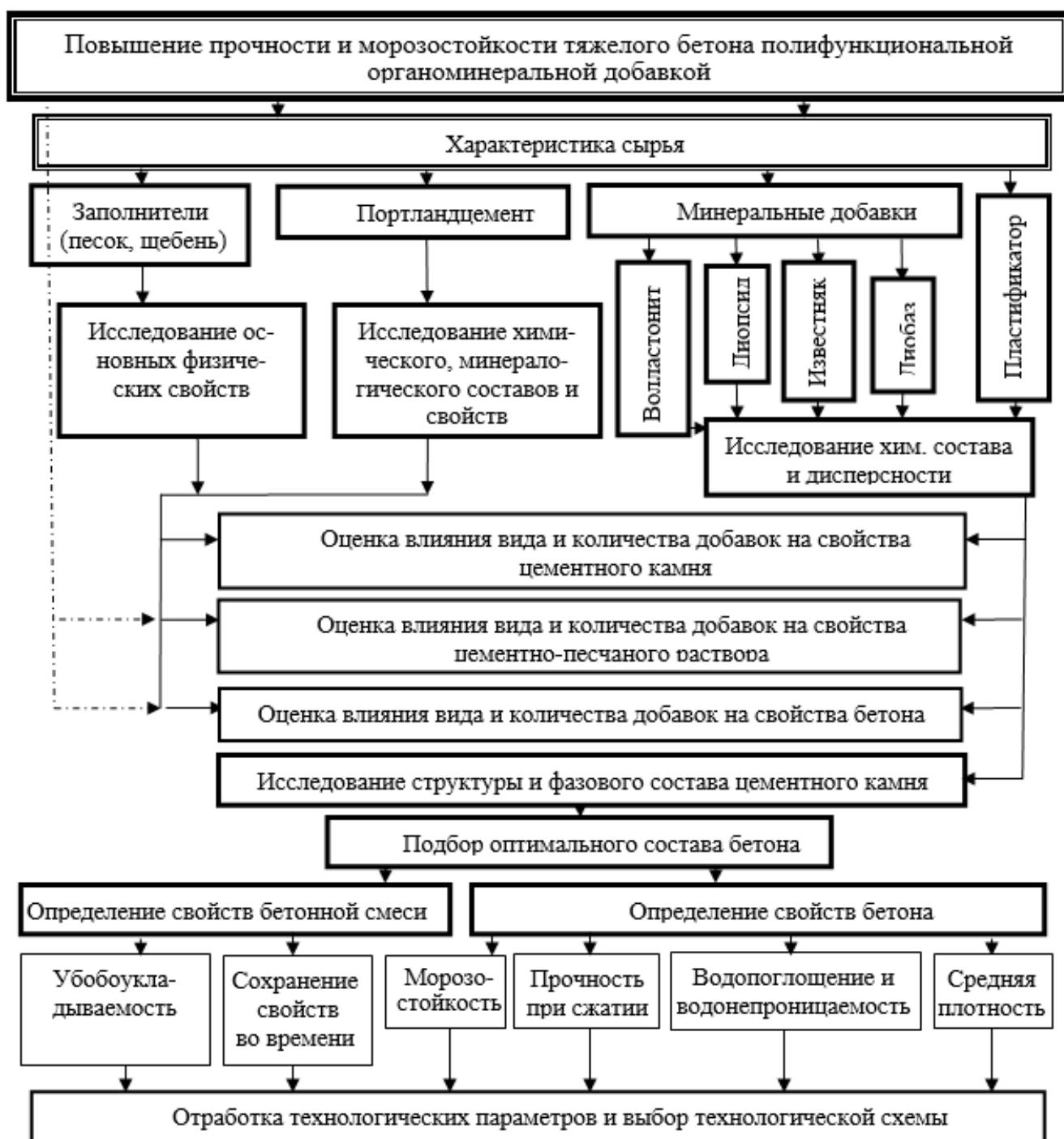


Рисунок 2.9 - Структурно-методологическая схема научной работы

2.5. Выводы к главе 2

Комплекс физико-механических и физико-химических исследований позволил оценить и описать процессы, происходящие в исследуемых композициях, а также оптимально решить поставленные в исследовании задачи.

Глава 3. Изучение влияния кальциевых минеральных добавок на свойства цементной матрицы

Эффективное использование кальциевых минеральных добавок зависит от химического состава, дисперсности и вводимого их количества. Добавки вводятся в количестве от долей процента до десятков процентов от массы цемента, при этом их ввод не везде является достаточно обоснованным.

Влияние минеральных добавок обусловлено тем, что они:

1. Воздействуют на процесс гидратационного твердения портландцемента;
2. Препятствуют распространению в нем микротрещин при действии внешних напряжений;
3. Вызывают перераспределение механических напряжений между частицами добавки и цементным камнем; при этом, существенно чтобы модуль упругости материала добавки был выше, чем у искусственного камня;
4. Микроармируют структуру цементного камня;
5. Могут быть подложками для кристаллизации образующихся гидратных фаз.

Воздействие по пункту 2 оказывают все вводимые добавки независимо от их химического состава и дисперсности.

При учете воздействия по пункту 3 следует рассматривать твердость материалов, которая коррелирует с модулем упругости. Целесообразно чтобы модуль упругости (т.е. и твердость) добавки был больше чем у цементного камня. Воздействие по пункту 4 проявляют добавки с волокнистой структурой, что встречается достаточно редко.

Воздействие по пунктам 1 и 5 проявляется интенсивнее, если по типу химических связей, составу, строению кристаллической решетки, удельной энергии образования материал (минеральных) добавки близок к соответствующим характеристикам минералов цемента.

3.1. Обоснование выбора кальциевых минеральных добавок

Для обоснования выбора минеральных добавок в цементе необходимо опираться на закон подобия [205], сравнивая их термодинамические характеристики, такие как энтальпия образования и энтропия, с характеристиками минералов, составляющих портландцементный клинкер [206, 207, 208, 209]. В контакте с водой на поверхности минеральных добавок возникает заряд, развивается двойной электрический потенциал (дзета-потенциал): у цемента в целом отрицательный (у силикатных минералов - отрицательный, алюминатных – положительный), у силикатных материалов (диопсид, волластонит) отрицательный, у карбоната кальция (известняк) положительный электрокинетический потенциал. Это объясняет влияние известняка на процесс гидратации вяжущего, так как основные силикатные минералы портландцемента, которые имеют отрицательный электрокинетический потенциал будут взаимодействовать с известняком, обладающим положительным потенциалом [210, 211, 212, 213]. В таблице 3.1 приведены молярные энтальпии образования и энтропии основных соединений клинкера, однако для сравнения их удельных значений необходимо перевести их величины к 1 грамму соединения, так как молярные массы различаются.

Таблица 3.1 - Свойства минералов клинкера силикатов и алюминатов кальция

Свойства	Минералы клинкера		
	β -2CaO•SiO ₂	3CaO•SiO ₂	3CaO•Al ₂ O ₃
Молярная масса, г/моль	172,24	228,32	270,2
Плотность, г/см ³	3,28	3,25	3,04
Молярная энтальпия образования (ΔH_{298}°), кДж/моль	-2307,8	-2930	-3589,97
Молярная энтропия, Дж/(моль•К)	127,7	169	205,57
Удельная энтальпия образования, кДж/г	-13.4	-12.83	-13,29
Удельная энтропия, Дж/(г•К)	0,74	0,74	0,76

Сравнивая данные показатели клинкерных минералов и кальциевых минеральных добавок, которые могут улучшить прочностные свойства цемента, можно сделать выводы. Из таблицы 3.2 видно, что удельные термодинамические показатели клинкерных минералов (3CaOSiO_2 , -2CaOSiO_2 , $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$) близки друг к другу.

Таблица 3.2 - Удельные термодинамические показатели соединений

Соединения	Энтальпия образования (ΔH_{298}^0), кДж/г	Энтропия образования (S_{298}^0), Дж/(г•К)
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-12,83	0,74
$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-13,40	0,74
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-13,29	0,76
$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (диопсид)	-14,80	0,66
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (волластонит)	-14,1	0,71
CaCO_3 (известняк)	-12,06	0,88
SiO_2	-15,18	0,70
Al_2O_3	-16,42	0,50
CaO	-11,35	0,71

Анализ таблицы 3.2 показал, что наиболее близкими термодинамическими показателями с клинкерными минералами обладают известняк диопсид и волластонит. Следовательно, данные добавки могут значительно улучшить эксплуатационные характеристики цементных композитов. Дальнейшие исследования позволят определить оптимальные пропорции добавок для достижения наилучших результатов в улучшении активности и прочности гидратированного цемента.

3.2. Влияние кальциевых минеральных добавок на прочность цементной матрицы

На данном этапе исследования изучалось влияния различных видов и количества добавок на прочность гидратированного цемента. В качестве добавок использовались четыре горные породы: волластонит, диопсид, известняк и диабаз.

Добавки были введены в дисперсном состоянии, их размеры и физические характеристики были подробно описаны во второй главе исследования. Кальциевые минеральные модификаторы добавлялись в количестве до 11 % от расхода цемента. Перемешивание вяжущего с минеральными модификаторами осуществлялось в сухом виде. Из полученной сухой смеси приготавливалось цементное тесто нормальной густоты, из которого затем формовались образцы цементного камня кубической формы с размером ребра 20мм. Данные образцы твердели как в условиях тепловлажностной обработки (ТВО), так и в стандартных условиях. ТВО осуществлялось по режиму: предварительную выдержку – 4 часа, подъем температуры до 90 °С в течение 3 часов, а затем изотермическую выдержку при данной температуре в течение 8 часов и снижение температуры в течение 3 часов.

Исследования показывают, что добавление минеральных веществ к цементу может значительно повысить прочность гидратированного цемента (таблица 3.3, рисунки 3.1-3.3). Результаты показали, что уже при добавлении 2 % кальциевых минеральных добавок наблюдается рост прочности. Дальнейшее увеличение количества волластонита и диопсида до оптимальных значений (волластонит – 9 %, диопсид – 7 %) приводит к дальнейшему повышению прочности образцов. Увеличение концентрации добавок сверх оптимального количества снижает прочность цементного камня. Увеличить прочность гидратированного цемента до 27 % позволяет добавление 9 % волластонита, увеличение прочности до 48 % достигается введением 7 % диопсида. Добавлением 2 % известняка можно повысить прочность цементной матрицы до 20 %. Диабаз в меньшей степени увеличивает прочность цементного камня (до 10 %). Упругие свойства добавок также необходимо учитывать при оценке их влияния на прочность цементного камня. Так как материал с большим модулем упругости воспринимает большие напряжения при приложении внешних нагрузок, то обеспечивается упрочнение цементного камня за счет перераспределения внутренних напряжений в нем на границе раздела фаз.

Таблица 3.3 - Влияние кальциевых минеральных добавок на прочность гидратированного цемента при твердении в различных условиях

Условия и сроки набора прочности	Прочность гидратированного цемента, МПа, в зависимости от количества добавки, % от массы портландцемента					
	0	2	5	7	9	11
волластонит						
ТВО	49,1	56,2	59,5	60,5	62,6	58,0
СУ, 1 сутки	15,3	17,3	18,1	18,9	19,6	16,3
СУ, 3 суток	31,4	34,5	35,4	36,8	38,8	35,7
СУ, 7 суток	46,6	52,5	55,0	55,9	59,4	54,6
СУ, 28 суток	62,3	70,9	74,3	76,0	79,4	73,4
диопсид						
ТВО	49,1	59,0	66,5	71,5	65,7	57,9
СУ, 1 сутки	15,3	17,1	19,0	20,7	19,3	15,7
СУ, 3 суток	31,4	36,1	41,4	44,4	41,2	37,5
СУ, 7 суток	46,6	53,4	62,0	68,0	63,7	56,0
СУ, 28 суток	62,3	73,9	84,2	92,3	85,6	74,6
диабаз						
ТВО	49,1	54,5	53,5	49,4	47,2	44,7
СУ, 1 сутки	15,3	16,5	15,7	15,2	14,4	12,8
СУ, 3 суток	31,4	33,4	31,8	30,5	29,2	28,1
СУ, 7 суток	46,6	50,9	49,4	46,1	44,7	41,9
СУ, 28 суток	62,3	68,7	66,8	62,1	59,8	56,6
известняк						
ТВО	49,1	59,1	54,9	49,9	47,5	43,9
СУ, 1 сутки	15,3	22,1	19,5	16,7	14,4	13,2
СУ, 3 суток	31,4	41,8	39,3	36,6	33,1	29,9
СУ, 7 суток	46,6	54,7	51,7	49,6	46,9	44,0
СУ, 28 суток	62,3	74,7	70,9	67,6	63,5	59,2

Из рассматриваемых в работе добавок диопсид имеет наибольшую твердость (6...7 по шкале Мооса) и модуль упругости (90...110 ГПа) и наиболее эффективен при упрочнении гидратированного цемента. Эффективность волластонита ниже в сравнении с диопсидом, так как его вышеперечисленные показатели ниже [214].

Твердость известняка значительно ниже (3,0...3,2 по шкале Мооса). Поэтому его воздействие на прочность гидратированного цемента обусловлена другими факторами.

Цементная матрица состоит из минеральных наполнителей, цементного связующего и контактной зоны между ними. Прочность волластонита и диопсида высокая, поэтому вероятнее всего, что слабым элементом структуры будет контактная зона или гидратированный цемент. При этом известняк преимущественно воздействует на контактную зону системы. Максимальный упрочняющий эффект достигнут при введении 2 % дисперсного известняка. Упрочнение камня достигнуто влиянием известняка на контактную зону системы и процессы образования кристаллогидратов.

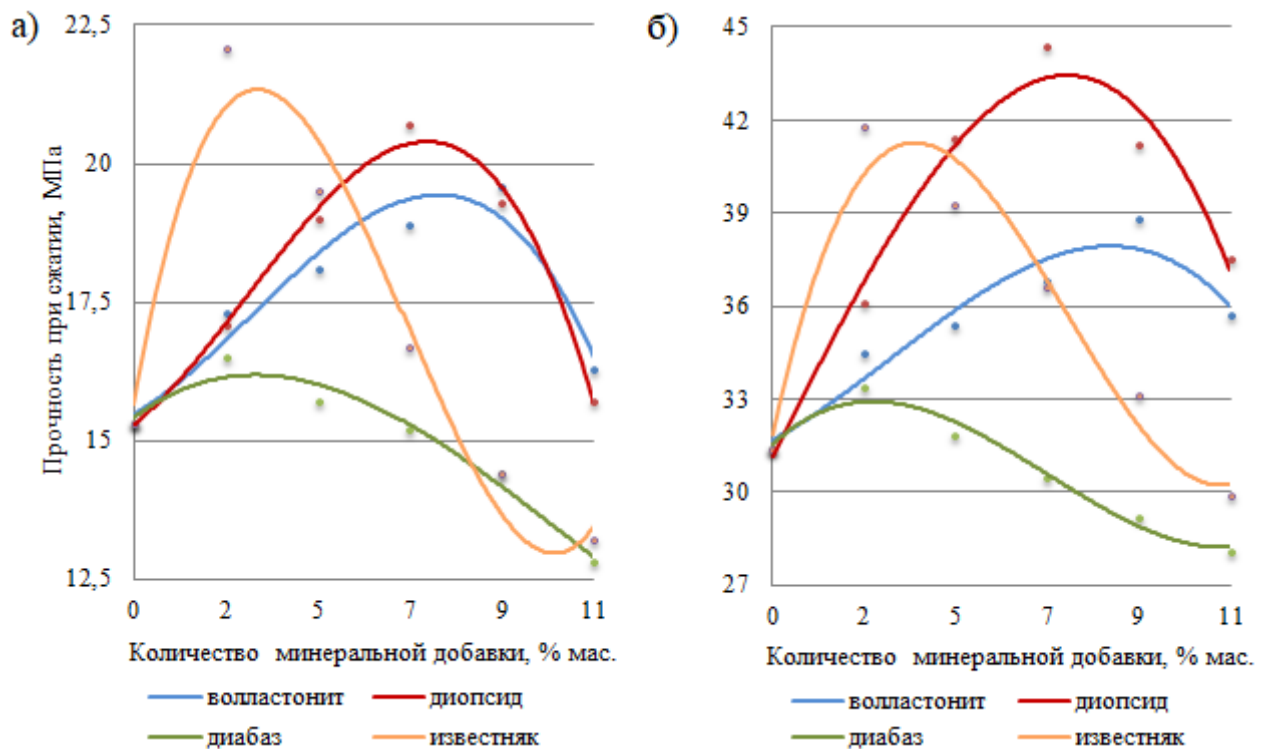


Рисунок 3.1 - Воздействие кальциевых минеральных добавок на прочность гидратированного цемента после твердения в стандартных условиях в течение:

а) 1 суток; б) 3 суток.

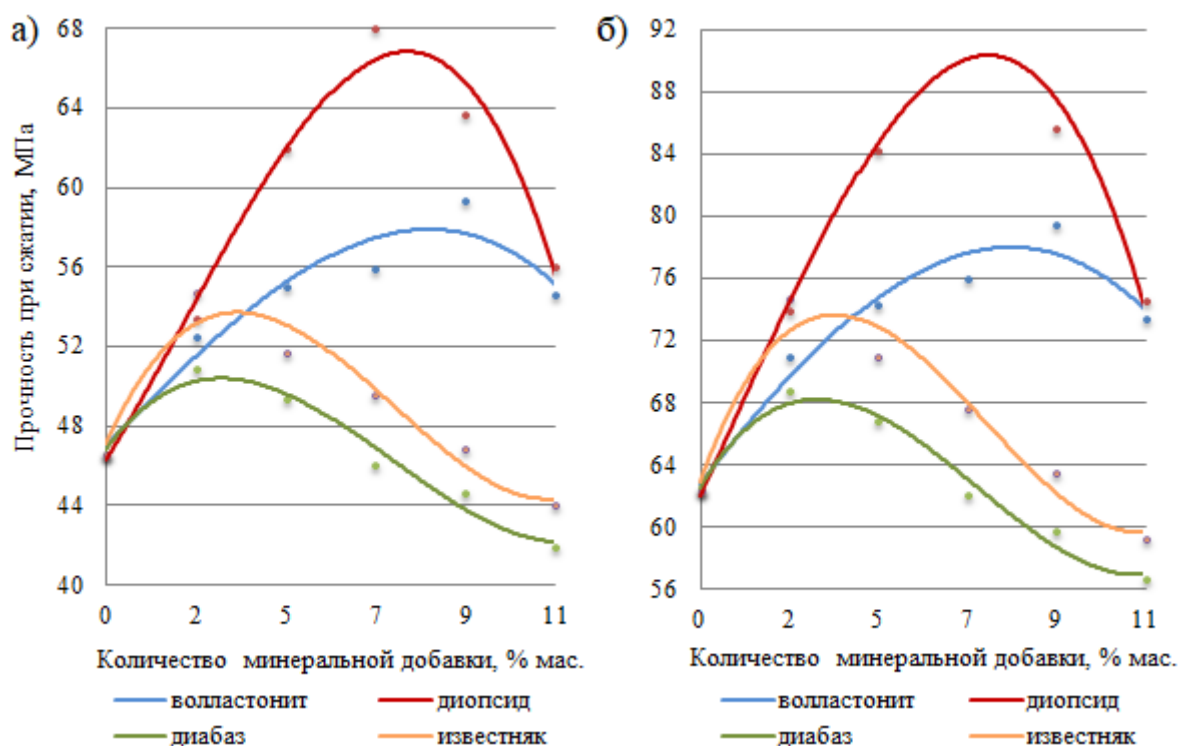


Рисунок 3.2 - Воздействие кальциевых минеральных добавок на прочность гидратированного цемента после твердения в стандартных условиях в течение:

а) 7 суток; б) 28 суток.

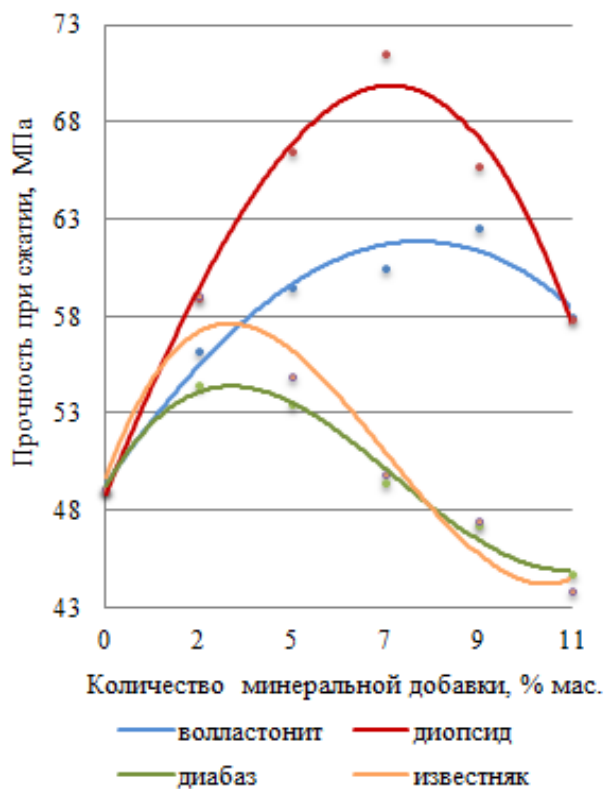


Рисунок 3.3 - Воздействие кальциевых минеральных добавок на прочность гидратированного цемента твердевшего в условиях ТВО.

По результатам исследования осуществлена аппроксимация и получены полиномиальные линии тренда 3-ей степени. Уравнения и достоверность аппроксимации приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Уравнения и достоверность аппроксимации

Название добавки	Уравнение аппроксимации	Достоверность аппроксимации
Рисунок 3.1, а		
волластонит	$y = -0,1x^3 - 0,2536x^2 + 8,3179x + 54,8$	$R^2 = 0,9504$
диопсид	$y = -0,4889x^3 + 1,9012x^2 + 10,119x + 50,5$	$R^2 = 0,9835$
диабаз	$y = 0,487x^3 - 5,9996x^2 + 19,928x + 48,167$	$R^2 = 0,9694$
известняк	$y = 0,7046x^3 - 8,9111x^2 + 31,427x + 39,733$	$R^2 = 0,9354$
Рисунок 3.1, б		
волластонит	$y = -0,0398x^3 - 0,7123x^2 + 8,4989x + 41,633$	$R^2 = 0,9662$
диопсид	$y = -0,212x^3 - 0,304x^2 + 12,965x + 36,433$	$R^2 = 0,983$
диабаз	$y = 0,4213x^3 - 5,2147x^2 + 17,521x + 36,533$	$R^2 = 0,9266$
известняк	$y = 0,6963x^3 - 8,3968x^2 + 27,793x + 29,633$	$R^2 = 0,9283$
Рисунок 3.2, а		
волластонит	$y = -0,1324x^3 + 0,9099x^2 - 0,472x + 15,167$	$R^2 = 0,9267$
диопсид	$y = -0,187x^3 + 1,246x^2 - 0,6098x + 14,833$	$R^2 = 0,9908$
диабаз	$y = 0,0389x^3 - 0,6583x^2 + 2,4313x + 13,6$	$R^2 = 0,9609$
известняк	$y = 0,5056x^3 - 6,0012x^2 + 19,836x + 1,3$	$R^2 = 0,9481$
Рисунок 3.2, б		
волластонит	$y = -0,1315x^3 + 0,9056x^2 + 0,1799x + 30,733$	$R^2 = 0,9158$
диопсид	$y = -0,1593x^3 + 0,3151x^2 + 5,8458x + 25,133$	$R^2 = 0,9713$
диабаз	$y = 0,1676x^3 - 2,0151x^2 + 6,2316x + 27,167$	$R^2 = 0,968$
известняк	$y = 0,5944x^3 - 7,5274x^2 + 26,807x + 12$	$R^2 = 0,9478$
Рисунок 3.3		
волластонит	$y = -0,1102x^3 + 0,273x^2 + 4,4546x + 42,367$	$R^2 = 0,9235$
диопсид	$y = -0,4546x^3 + 2,5575x^2 + 3,4979x + 40,667$	$R^2 = 0,9808$
диабаз	$y = 0,3065x^3 - 3,8448x^2 + 12,806x + 37,567$	$R^2 = 0,9236$
известняк	$y = 0,463x^3 - 5,8218x^2 + 20,301x + 32,133$	$R^2 = 0,9207$

В результате можно сделать вывод, что более эффективно на повышение прочности цементного камня подействовали такие добавки как диопсид и известняк.

3.3. Изменение фазового состава цементной матрицы при введении дисперсного известняка

Наибольшие показатели прочности у цементных материалов, особенно на ранних этапах набора прочности, могут быть определены использованием дисперсного известняка. Фазовые изменения цементного камня при введении известняка подтверждаются дифрактограммами.

Наглядные изменения межплоскостных расстояний гидратных фаз цементной матрицы, по данным рентгенофазового анализа, представлены в таблице 1.

Анализ дифрактограмм цементного камня с добавкой и без добавки известняка показал, что при его добавлении снижается интенсивность рефлексов портландита ($d = 4,93; 2,62; 1,92; 1,79; 1,69; 1,48$) (рис. 3.4-3.6, табл. 3.5), повышается интенсивность рефлексов гидросиликатов кальция и появляются рефлекссы гидрокарбоалюмината кальция.

Таблица 3.5 - Дифракционные характеристики продуктов гидратации

№ п/п	Гидратная фаза	Межплоскостные расстояния, d/n , Å
1	Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$	4,93; 2,62; 1,92; 1,79; 1,68; 1,48
2	Гидросиликаты кальция	3,10; 3,02; 2,88; 2,77; 2,60
3	Гидроалюминаты кальция C-A-H	2,31; 2,18; 2,04; 1,92; 1,62
4	Гидрокарбоалюминат кальция C-A-CaCO ₃ -H	3,02; 2,88; 2,77; 2,27
5	Гидрокарбосиликат кальция C-S-CaCO ₃ -H	3,49; 3,11; 2,88; 2,62; 2,28
6	Гидроалюмосиликат кальция C ₂ ASH ₈	7,28; 4,26; 3,18; 2,67; 2,88; 2,48
7	Трехкальциевый силикат (непрореаг) C ₃ S	3,02; 2,77; 2,60; 2,31
8	Двухкальциевый силикат (непрореаг) β - C ₂ S	4,67; 2,77; 2,60; 2,18; 2,05; 1,97

Карбонатные породы могут играть важную роль во взаимодействии с гидроксидом кальция в твердеющем цементе. Исследования показывают, что карбонатные добавки способны связывать значительную часть гидроксида кальция, который выделяется при гидролизе минералов-силикатов. Это важно, так как гидроксид кальция может вызывать нежелательные эффекты.

Образующийся гидрокарбонат кальция может взаимодействовать с гидросиликатами кальция, образуя гидрокарбосиликаты кальция. Это взаимодействие способствует укреплению структуры цемента и повышению его механических свойств.

Кроме того, гидрокарбонат кальция может вступать в реакцию с гидроалюминатами кальция, образуя гидрокарбоалюминат кальция. Это также способствует улучшению свойств цемента.

Таким образом, использование карбонатных добавок в цементе может значительно снизить количество портландита и тем самым уплотнить структуру гидратированного цемента и повысить его прочность.

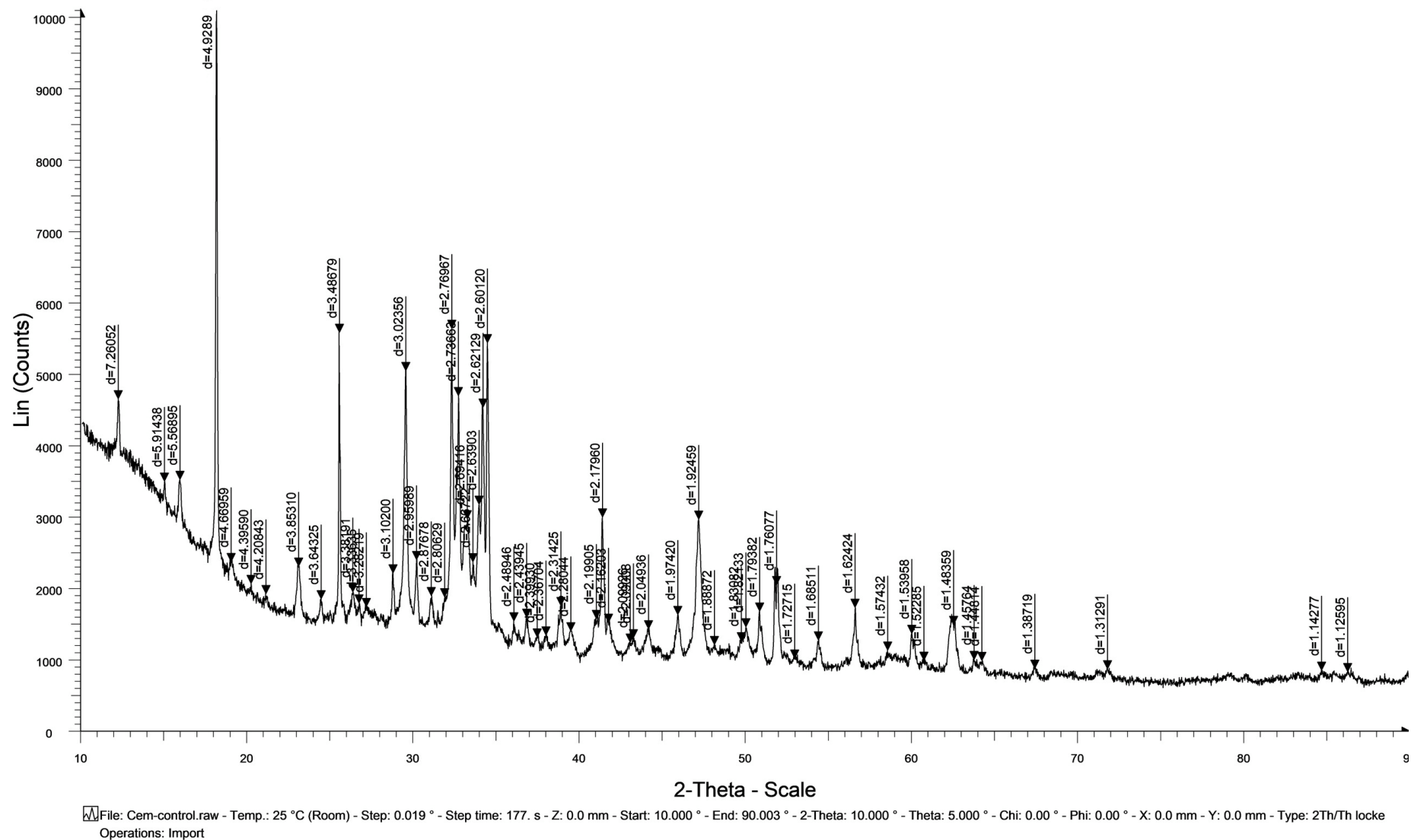


Рисунок 3.4 - Дифрактограмма цементного камня контрольного (бездобавочного) состава

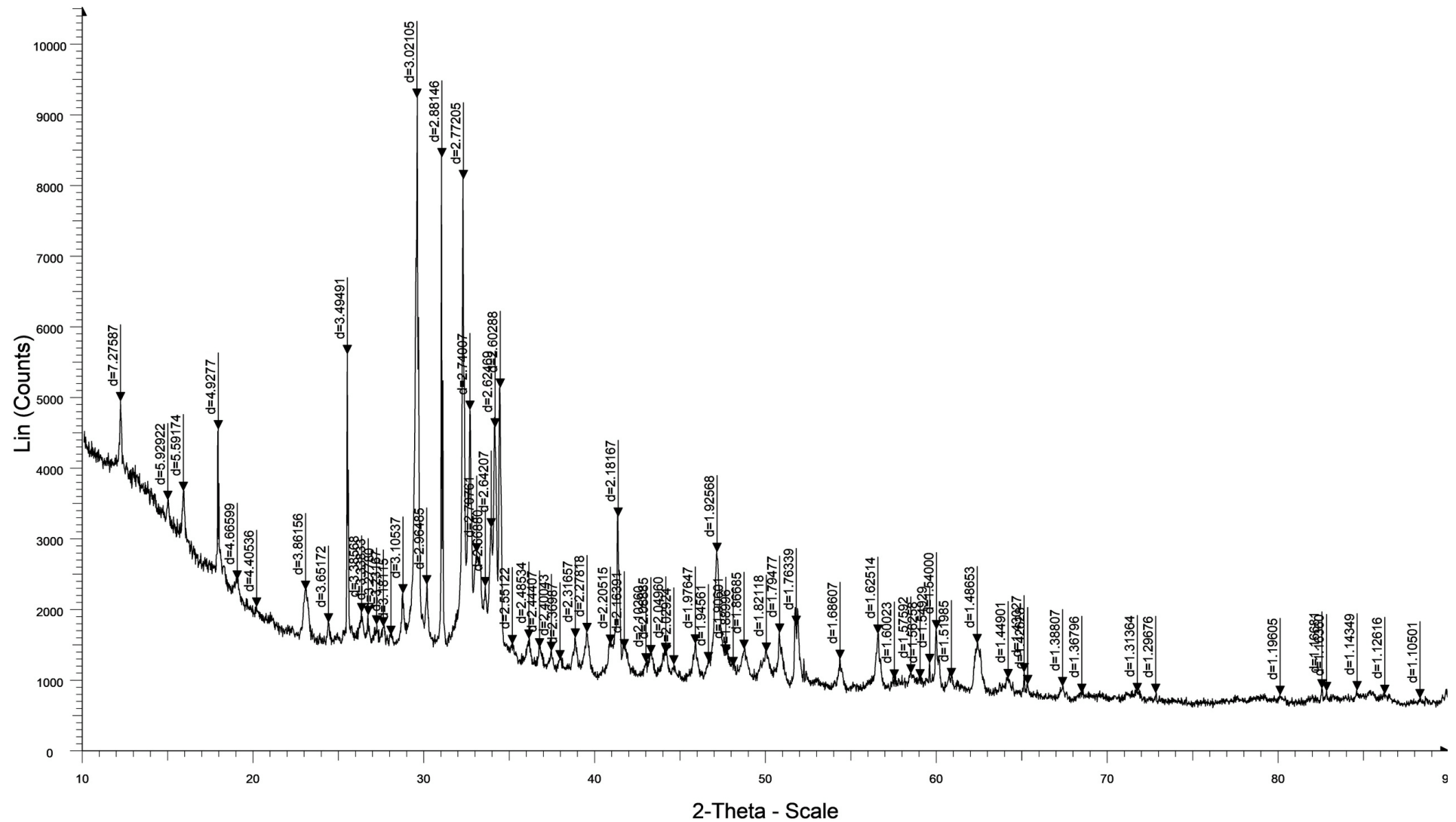
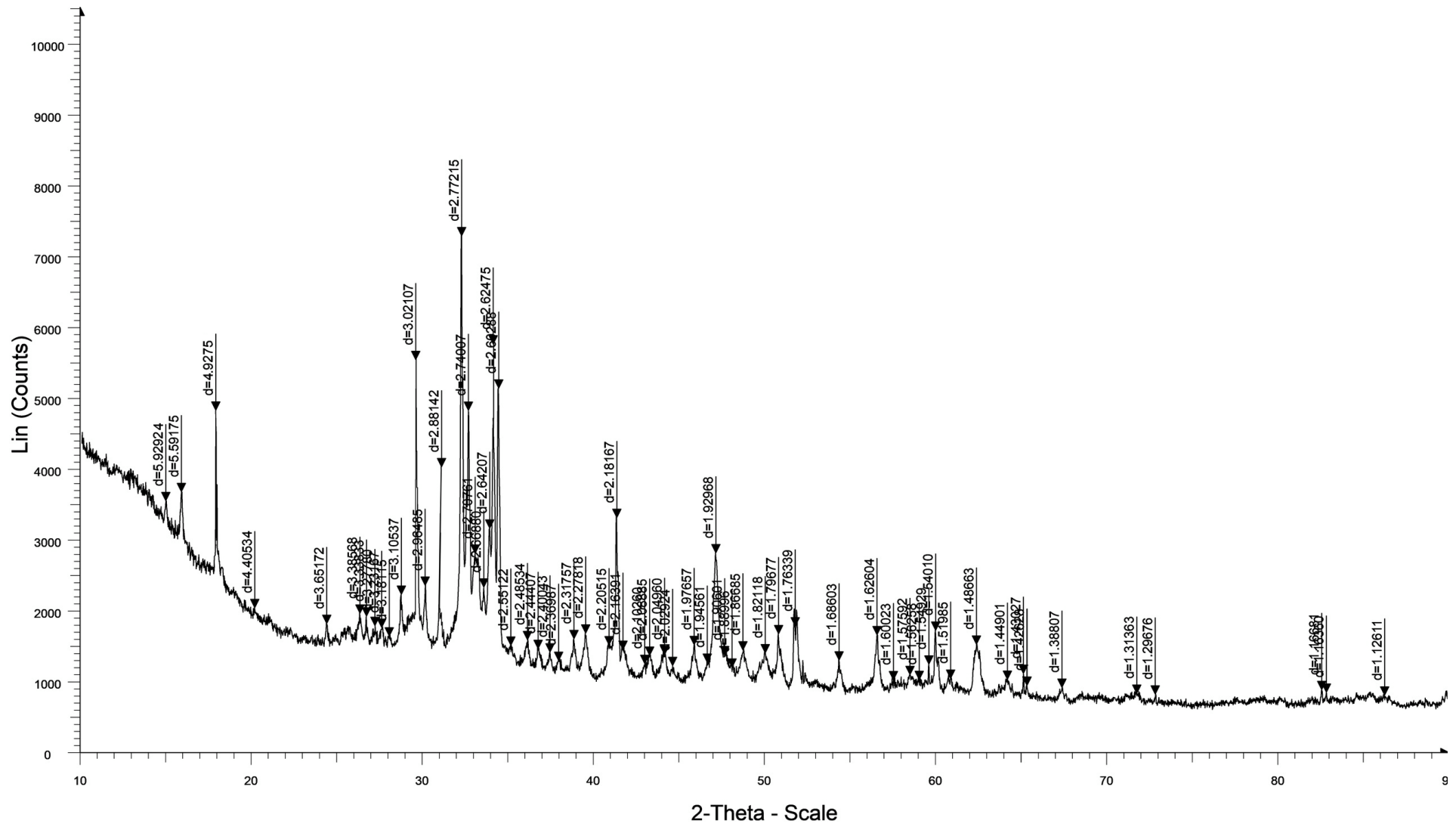


Рисунок 3.5 - Дифрактограмма цементного камня с добавкой известняка



File: Cem+Izv.raw - Temp.: 25 °C (Room) - Step: 0.019 ° - Step time: 177. s - Z: 0.0 mm - Start: 10.000 ° - End: 90.003 ° - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: 0.0 mm - Type: 2Th/Th locked - Operations: Import

Рисунок 3.6 - Дифрактограмма цементного камня с добавлением пластификатора

3.4. Влияние бинарной кальциевой минеральной добавки на прочность цементной матрицы.

При разработке новых составов цементных материалов важно учитывать взаимодействие различных компонентов, так как они могут влиять друг на друга, как усиливая, так и ослабляя их действие. Одним из перспективных аспектов исследований в данной области является введение в состав цемента бинарных кальциевых минеральных добавок (БКМД), состоящих из двух компонентов (известняка, диопсид). Важно оценить их совместную работу и возможность повышения прочности цементного камня.

В ранее проведенных исследованиях было установлено, что диопсид и известняк оказывают наибольшее положительное влияние на эксплуатационные характеристики гидратированного цемента при добавлении их к составу вяжущего. Поэтому при дальнейшем решении поставленных задач в работе было решено использовать их в качестве компонентов для БКМД.

Исследования показали, что введение оптимальных количеств диопсида и известняка в состав цемента приводит к повышению его прочности. Это свидетельствует о возможности эффективной совместной работы этих двух добавок.

В процессе дальнейшего исследования использовались следующие добавки: диопсид, известняк и БКМД. Концентрация добавок варьировалась от 1 до 11 % от массы цемента. Сначала готовилась сухая смесь модифицированного вяжущего путем смешивания цемента и указанных добавок, затем из полученной сухой смеси приготавливалось тесто нормальной густоты, из которого формовались образцы-кубики с ребром 20мм. Полученные образцы набирали прочность в стандартных условиях и условиях ТВО (приведены выше в п.3.2.). Исследование показало изменение прочности цементного камня в зависимости от количества добавки и ее состава. Результаты приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Влияние состава и количества БКМД на прочность при сжатии цементного камня

Условия и сроки набора прочности	Прочность цементного камня, МПа						
	Количество комплексной добавки, % от массы портландцемента						
	0	1	3	5	7	9	11
диопсид (100 %)							
ТВО	49,1	57,1	57,0	66,5	71,5	65,7	57,9
СУ, 1 сутки	15,3	16,5	17,3	19,0	20,7	19,3	15,7
СУ, 3 суток	31,4	36,1	36,8	41,4	44,4	41,2	37,5
СУ, 7 суток	46,6	53,4	54,7	62,0	68,0	63,7	56,0
СУ, 28 суток	62,3	71,6	75,0	84,2	92,3	85,6	74,6
известняк (100 %)							
ТВО	49,1	58,9	57,1	54,9	49,9	47,5	43,9
СУ, 1 сутки	15,3	21,7	21,3	19,5	16,7	14,4	13,2
СУ, 3 суток	31,4	41,7	41,2	39,3	36,6	33,1	29,9
СУ, 7 суток	46,6	54,5	54,1	51,7	49,6	46,9	44,0
СУ, 28 суток	62,3	74,5	73,3	70,9	67,6	63,5	59,2
диопсид – 1 часть (33 % мас.), известняк – 2 части (67 % мас.)							
ТВО	49,1	56,3	58,4	56,1	55,6	53,2	46,6
СУ, 1 сутки	15,3	18,5	19,9	18,8	19,1	17,2	13,5
СУ, 3 суток	31,4	37,6	39,3	38,5	38,0	37,8	31,7
СУ, 7 суток	46,6	52,5	55,3	52,7	52,8	51,1	45,2
СУ, 28 суток	62,3	71,1	75,6	73,7	71,9	69,3	61,4
диопсид – 1 часть (50 % мас.), известняк – 1 часть (50 % мас.)							
ТВО	49,1	54,7	58,3	63,6	60,9	57,4	51,4
СУ, 1 сутки	15,3	17,7	18,2	19,0	18,6	18,6	15,3
СУ, 3 суток	31,4	35,3	38,5	39,8	39,5	37,7	32,9
СУ, 7 суток	46,6	51,3	55,4	57,9	58,2	54,8	48,1
СУ, 28 суток	62,3	70,6	76,9	80,6	79,3	75,8	63,9
диопсид – 2 части (67 % мас.), известняк – 1 часть (33% мас.)							
ТВО	49,1	56,2	55,2	63,0	69,6	61,7	55,1
СУ, 1 сутки	15,3	16,5	17,5	19,1	22,3	19,9	14,3
СУ, 3 суток	31,4	34,5	35,4	40,9	45,5	39,6	36,2
СУ, 7 суток	46,6	52,5	52,9	62,0	65,9	61,7	53,0
СУ, 28 суток	62,3	70,8	73,7	82,8	89,3	84,2	72,8

Влияние соотношения компонентов в составе БКМД (известняк/диопсид) на прочность при сжатии цементного камня после 28 суток твердения в стандартных условиях представлено на рисунках 3.7 – 3.10.

В результате анализа экспериментальных данных можно констатировать, что:

1. Гидратированный цемент, твердеющий 1 сутки в стандартных условиях.

Введение бинарной кальциевой минеральной добавки в количестве 1 – 3 % мас. в большей степени оказывает ощутимое положительное воздействие на прочность гидратированного цемента при высоком содержании в составе БКМД известняка более 50%. При дальнейшем увеличении количества добавки с таким содержанием известняка приводит к снижению эффекта (рисунок 3.7). При введении БКМД в количестве 7 – 9 % с высоким содержанием 67 % диопсида также наблюдается увеличение прочности искусственного камня. При использовании добавки в количестве 5 % мас. наблюдается равнозначный эффект от БКМД при различном сочетании компонентов в ней.

Малоэффективным оказалось использование добавки в количестве 11 % мас., которое привело к отрицательному эффекту при некоторых сочетаниях компонентов в составе бинарной кальциевой минеральной добавке.

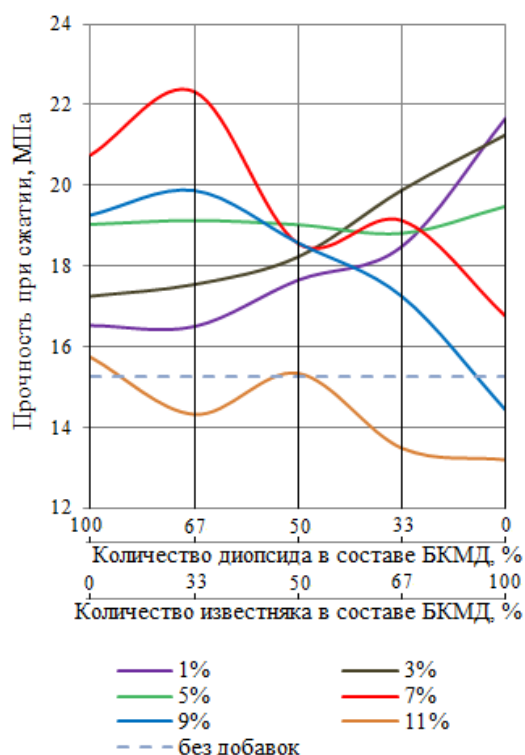
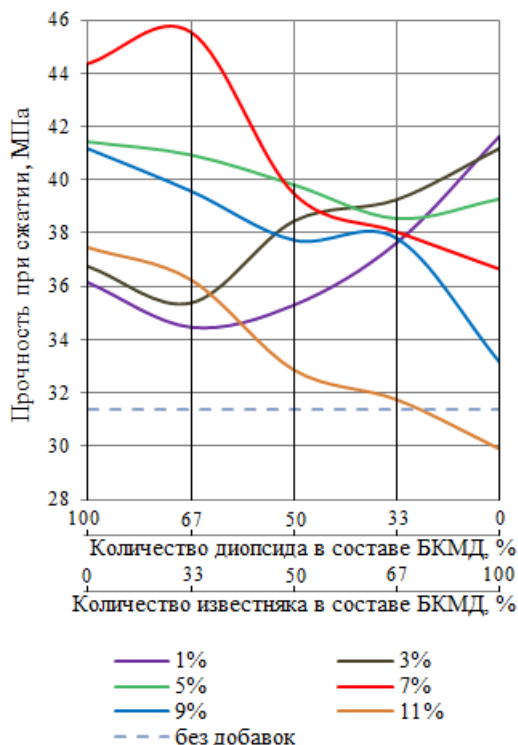


Рисунок 3.7 - Воздействие БКМД на прочность гидратированного цемента при введении добавки в количестве 1 – 11 % мас. после твердения 1 суток в стандартных условиях.

2. Гидратированный цемент, твердеющий 3 суток в стандартных условиях.

При введении добавок в количестве 1 – 3 % преобладает действие известняка, т.е. с увеличением его количества в составе БКМД прочность гидратированного цемента увеличивается (рисунок 3.8).



При введении добавки 5 % и выше происходит повышение прочности цементной матрицы при увеличении количества диопсида в составе БКМД. Таким образом, при малом, т.е. недостаточном количестве добавки с точки зрения плотнейшей упаковки частиц, диопсид влияния не оказывает.

Рисунок 3.8 - Воздействие БКМД на прочность гидратированного цемента при введении добавки в количестве 1 – 11 % мас. после твердения 3 суток в стандартных условиях.

При достижении оптимального количества бинарной кальциевой минеральной добавки (7 %) увеличение количества добавки диопсида приводит к повышению прочности цементного камня.

3. Гидратированный цемент, твердеющий 7 суток в стандартных условиях.

При введении добавок в малом количестве (1 – 3 %) однозначного влияния диопсида установить трудно, т.к. его количества недостаточно для обеспечения плотнейшей упаковки частиц (рисунок 3.9, а). К этому сроку твердения начинает прослеживаться эффект от диопсида в составе БКМД в количестве 5-9 %. Наибольшего увеличения прочности удастся достичь при введении 7 % БКМД.

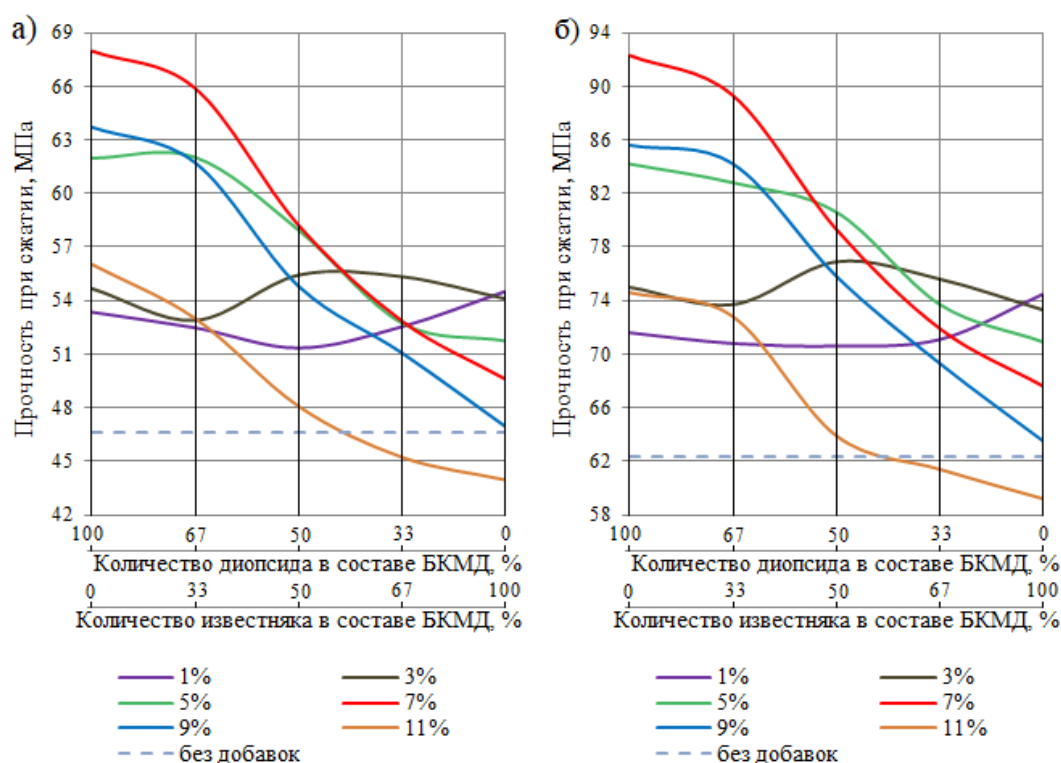


Рисунок 3.9 - Воздействие БКМД на прочность гидратированного цемента при введении добавки в количестве 1 – 11 % мас. при твердении в стандартных условиях в течение: а) 7 суток; б) 28 суток.

4. Гидратированный цемент, твердеющий 28 суток в стандартных условиях. При малых концентрациях добавки (1 – 3 %) однозначного влияния диопсида, установить трудно (рис. 3.9, б). Когда же количество добавки велико, т.е. достаточно для обеспечения плотнейшей упаковки частиц, то оптимальное количество добавки, обеспечивающее максимальное увеличение прочности цементного камня, составляет 7 %. При этом диопсид уже начинает оказывать влияние, если в составе бинарной кальциевой минеральной добавки его содержится свыше 33 %. При введении добавки в количестве 5 % мас. с равных соотношением компонентов добавки на данном сроке прослеживается эффективное комплексное влияние диопсида и известняка в составе БКМД.

5. Гидратированный цемент, твердеющий в условиях ТВО.

Влияние диопсида и известняка при малых концентрациях добавок (1 – 3 %) примерно равное (рисунок 3.10). При увеличении количества добавки (5 – 9 %) ощутимое влияние начинает оказывать диопсид в ее составе. Наибольший эффект

получен при введении БКМД в количестве 7 %. При этом диопсид уже начинает оказывать существенное влияние, если в составе бинарной кальциевой минеральной добавки его содержится свыше 50 %. Увеличение количества диопсида в составе добавки свыше 67 % увеличивает прочность гидратированного цемента незначительно.

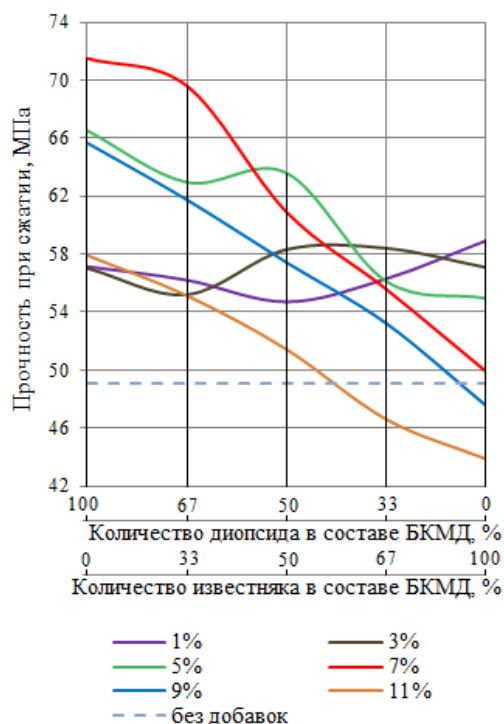


Рисунок 3.10 - Воздействие БКМД на прочность гидратированного цемента при введении добавки в количестве 1 – 11 % мас., подвергнутого ТВО.

Таким образом, добавление дисперсных минеральных модификаторов оказывает существенное влияние на прочность цементного камня во всех изученных сроках и условиях твердения.

Результаты указывают на то, что известняк в количестве до 5 % увеличивает прочность цементного камня. Однако дальнейшее увеличение количества добавки приводит к снижению прочности цементного камня. Диапазон оптимального количества известняка составляет 1-3 % масс. от цемента. При этом прочность камня в начальные сроки твердения увеличивается до 45 %.

Диопсид в количестве до 11 % приводит к увеличению прочности цементного камня во всех изученных сроках и условиях твердения. Оптимальное количество добавки диопсида составляет 7% от массы цемента, приводящее к увеличению прочности камня до 48 % в возрасте 28 суток.

Добавление БКМД, состоящих из известняка и диопсида (соотношение компонентов 2/1, 1/1, 1/2) дополнительно увеличивает прочность гидратированного цемента по сравнению с бездобавочным составом или составом с известня-

ком в количестве сшиве 3 %. При использовании таких добавок важно учитывать соотношение компонентов, чтобы достичь оптимальных результатов.

На ранних сроках твердения при введении бинарной кальциевых минеральной добавки наибольшее воздействие на повышение прочности цементного камня оказывает известняк. На поздних сроках твердения наибольшее влияние на упрочнение цементного камня оказывает диопсид.

Значительное действие диопсида в составе бинарной кальциевой минеральной добавки (БКМД) прослеживается на поздних стадиях твердения. Для достижения этого эффекта необходимо, чтобы содержание диопсида в БКМД составляло не менее $1/3$ общего состава, а количество добавки составляло не менее 5 %. При низком содержании добавки (1-3 %) диопсид оказывает небольшое влияния на прочность цементной матрицы. Если БКМД вводится в небольшом количестве (1 %) то тогда наибольшее влияние оказывает известняк. Диопсид является одним из важных компонентов, которые могут использоваться в БКМД. Известняк, в свою очередь, также может быть добавлен для достижения повышенной прочности гидратированного цемента. Различные сочетания и пропорции данных кальциевых минералов могут привести к различным результатам по прочности и других эксплуатационных характеристик цементных композитов.

Наивысшие показатели прочности гидратированного цемента как после твердения в стандартных условиях в течение 28 суток, так и после ТВО достигаются при введении 7 % дисперсного диопсида. Вместе с тем эффект упрочнения сохраняется при замене $1/3$ части диопсида в составе добавки дисперсным известняком. Это имеет важное значение, так как вследствие высокой твердости диопсида его измельчение является энергозатратным процессом. Увеличение содержания известняка в составе бинарной кальциевой минеральной добавки нецелесообразно.

Введение бинарных кальциевой минеральных добавок, состоящих из известняка и диопсида, позволило увеличить прочность цементного камня до 43,3 %.

Во всех случаях четко проявляется оптимальное количество добавки, обеспечивающее максимальное значение прочности цементного камня. При введении бинарной кальциевой минеральной добавки это оптимальное значение смещается в сторону меньшего ее содержания, по сравнению с добавкой диопсида.

Введение оптимального количества (7 %) дисперсного диопсида или бинарной кальциевой минеральной добавки, содержащей в 67 % диопсида и 33 % известняка, обеспечивает повышение прочности цементного камня на 48-43 % как при твердении в течение 28 суток в стандартных условиях, так и после тепло влажностной обработки. Замена в составе минеральной добавки трудно измельчаемого и менее распространенного диопсида на 30-35 % известняковой мукой обеспечивает снижение энергоемкости получения добавки. Это может быть важным фактором, учитывая потребность в энергосберегающих и экологически устойчивых методах производства строительных материалов.

3.5. Результаты дифференциально-термического анализа гидратированного цемента с кальциевыми добавками

Увеличение прочности и морозостойкости гидратированного цемента, модифицированного кальциевыми минеральными добавками, может определяться упрочнением структуры цементного камня, что подтверждается результатами дифференциально-термического анализа (ДТА) (таблица 3.7 и рисунки 3.11 – 3.16).

Дифференциально-термические и термогравиметрические исследования выполнялись на дериватографе DTG60H фирмы «Shimadzu» Япония при скорости нагрева образцов 10 °С/мин. Исследования проводились на образцах, показавших наибольшее повышение прочности цементного камня [215]. Исследовались образцы, твердевшие в течение 28 суток в СУ.

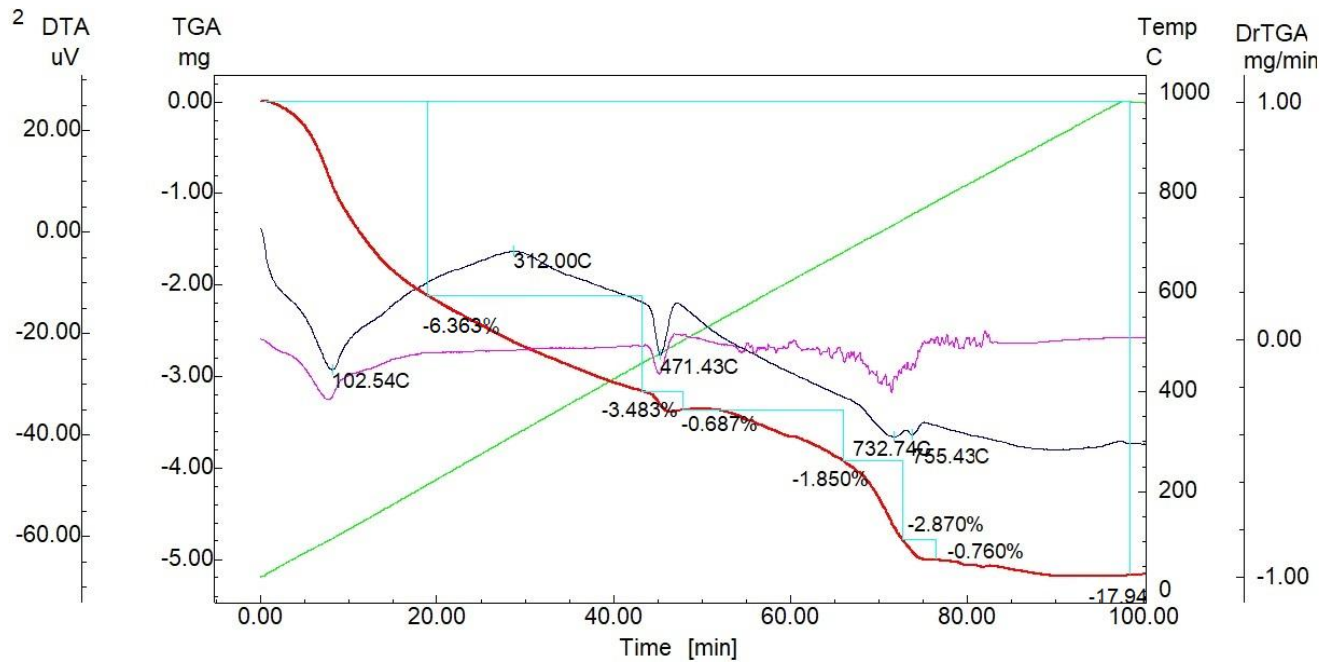


Рисунок 3.11 - Результаты ДТА цементного камня без добавок

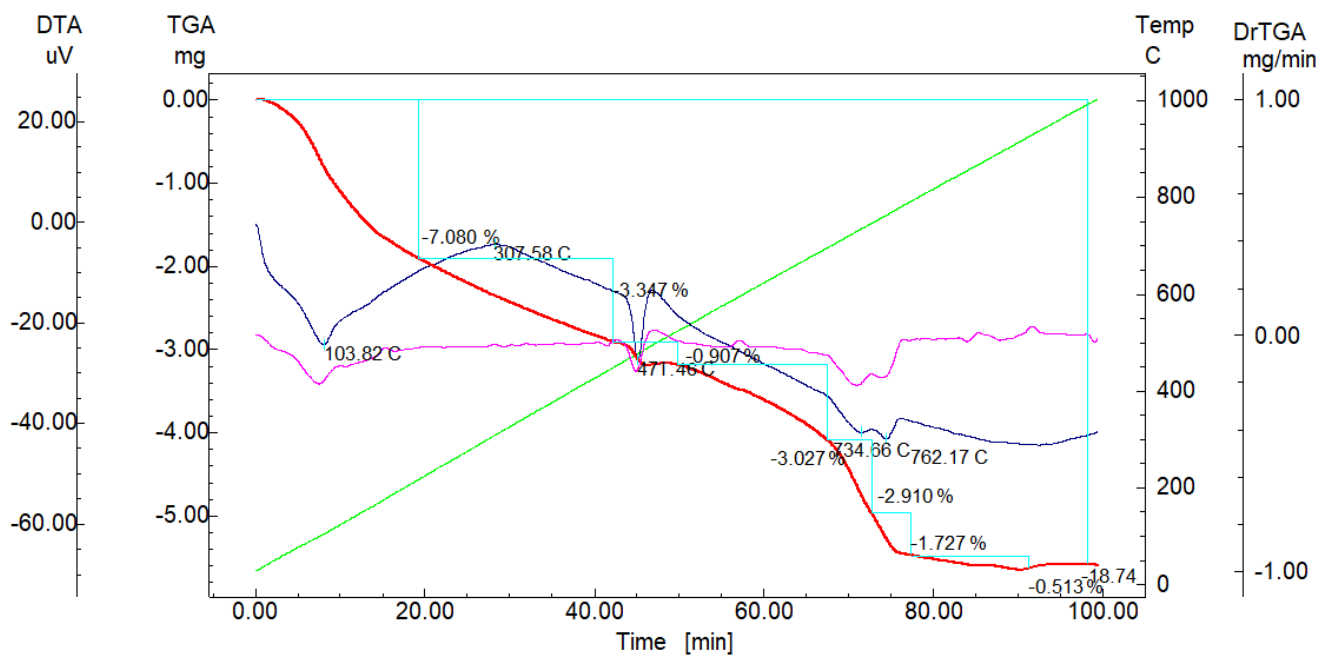


Рисунок 3.12 - Результаты ДТА цементного камня с добавкой
известняка 1 % мас.

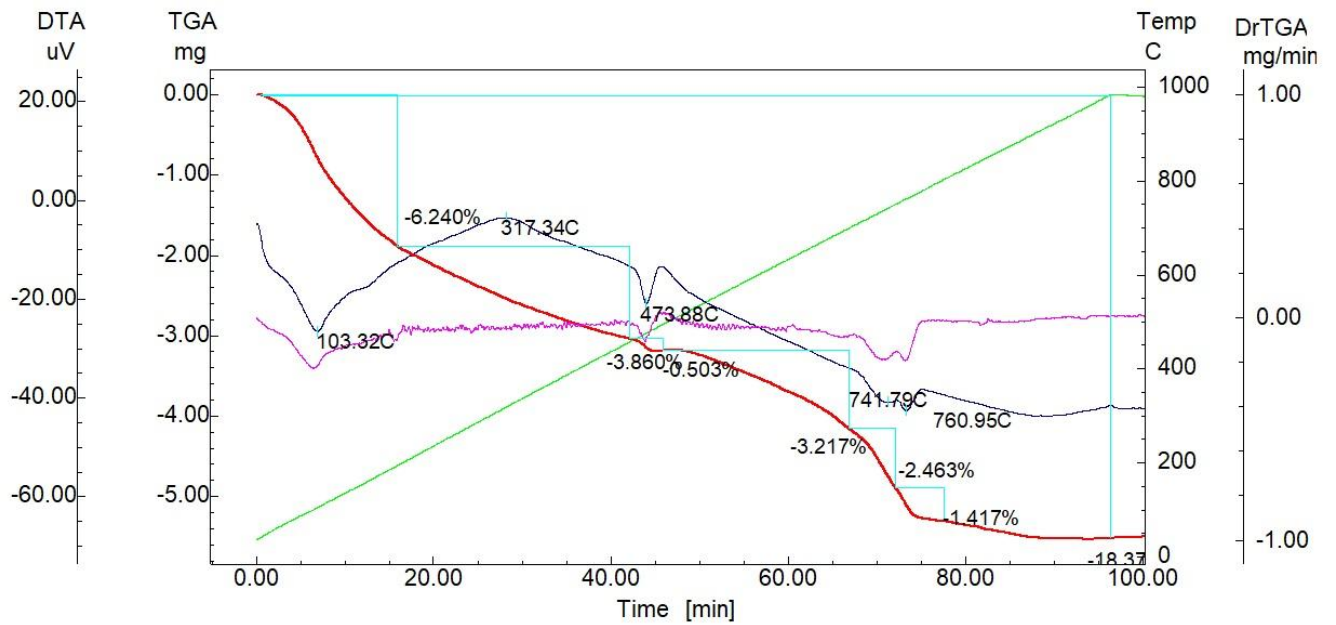


Рисунок 3.13 - Результаты ДТА цементного камня с 3 % мас. БКМД, состоящей из диопсида – 1 часть и известняка – 2 части.

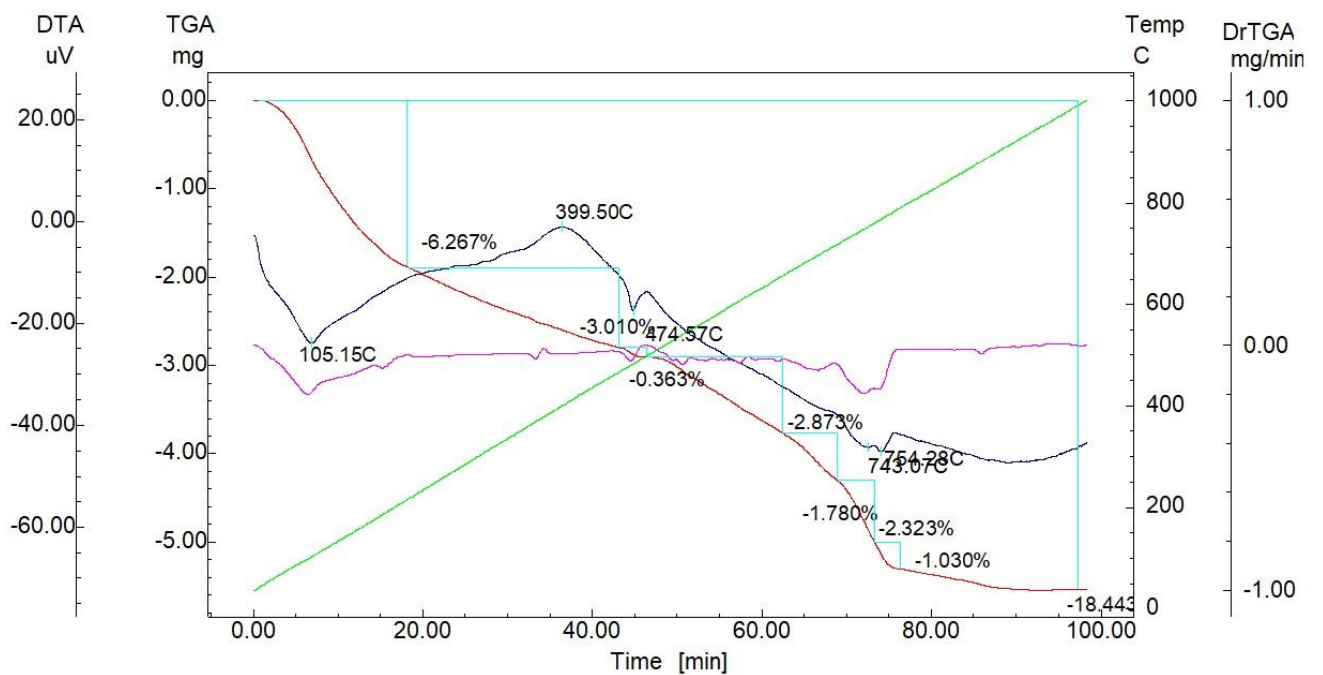


Рисунок 3.14 - Результаты ДТА цементного камня с 3 % мас. БКМД, состоящей из диопсида – 1 часть и известняка – 1 часть.

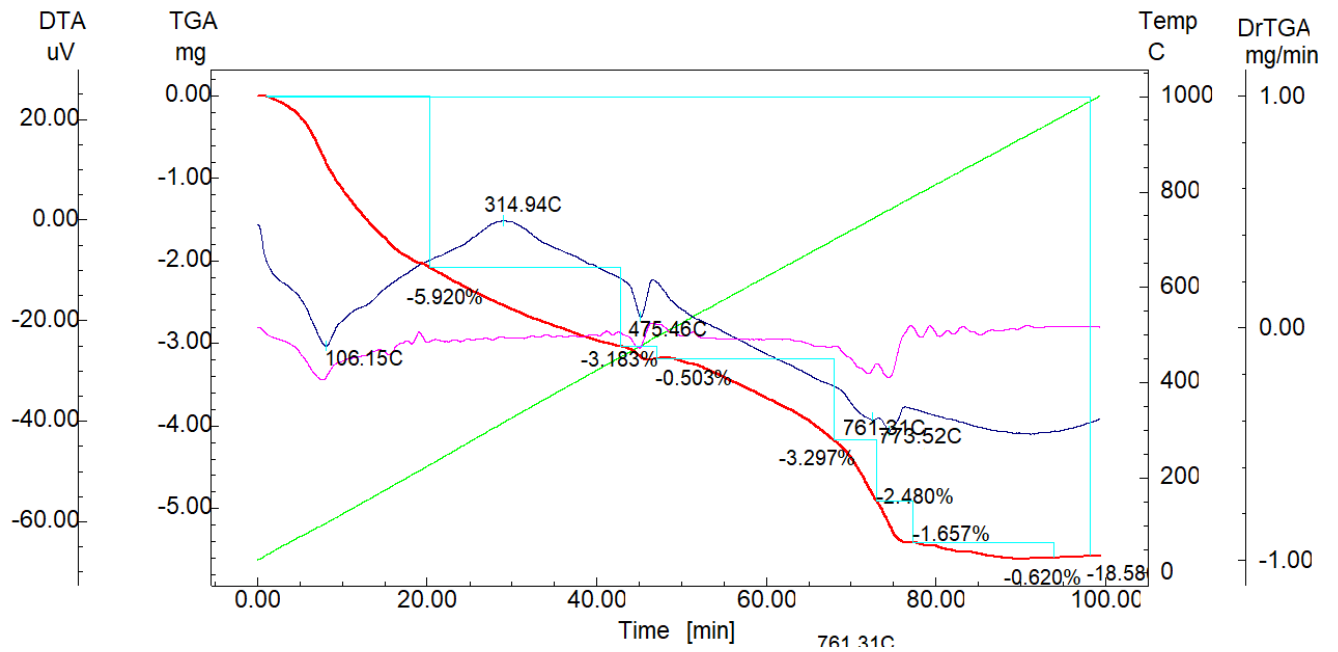


Рисунок 3.15 - Результаты ДТА цементного камня с 7 % мас. БКМД, состоящей из диопсида – 2 части и известняка – 1 часть.

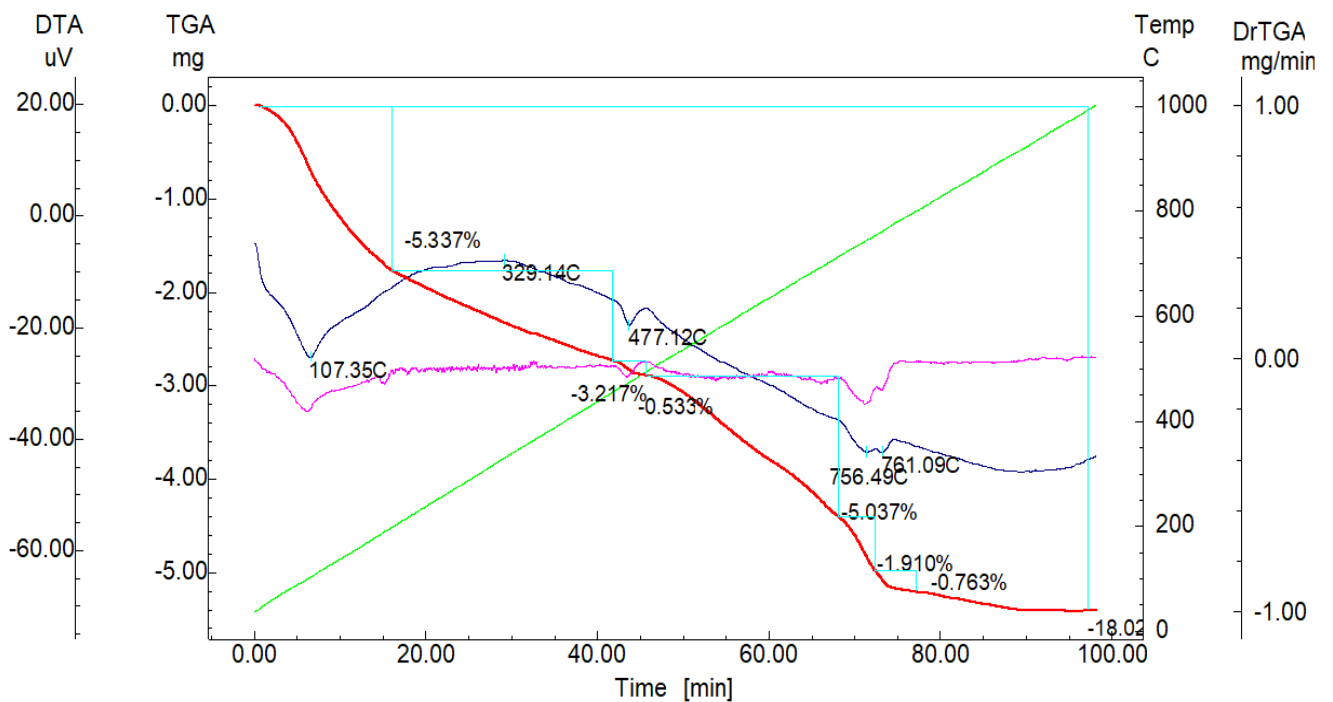


Рисунок 3.16 - Результаты ДТА цементного камня с добавкой 7 % мас. диопсида

Таблица 3.7 - Результаты ДТА цементного камня, содержащего минеральные добавки

Количество минеральной добавки, % мас.	Содержание компонентов в минеральной добавке, % мас.		1-й эндоэффект		2-й эндоэффект		3-й эндоэффект		Общая потеря массы, %
	известняк	диопсид	T, °C	потеря массы	T, °C	потеря массы	T, °C	потеря массы	
0	0	0	102,54	6,363	471,43	3,483	732,74	1,850	17,95
1	1	0	103,82	7,080	471,46	3,347	734,66	3,027	18,74
3	2	1	103,32	6,240	473,88	3,860	741,79	3,217	18,37
3	1,5	1,5	105,15	6,267	474,57	3,010	743,07	2,873	18,44
7	2,3	4,7	106,15	5,920	475,46	3,183	761,31	3,297	18,58
7	0	7,0	107,35	5,337	477,12	3,217	756,49	1,910	18,02

Процессы, связанные с разложением гидратных новообразований, портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и карбоната кальция CaCO_3 , при различных температурах, являются важными для понимания структуры и свойств гидратированного цемента. Исследования показывают, что при температуре:

- 102-107 °C – удаление свободной воды;
- 470-482 °C – разложение гидроксида кальция;
- 730-770 °C – происходит разложение карбоната кальция, который может образовываться при взаимодействии CaO , выделяющегося из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, с CO_2 во время проведения ДТА [216, 217].

Полученные результаты показывают, что наибольшее упрочнение структуры проявляется при введении диопсида. Более глубокая гидратация цемента проявляется при введении известняковой муки. Этому соответствует наибольшая потеря массы в области первого эндоэффекта, соответствующая разложению гидратных новообразований.

В области второго эндоэффекта, связанного с температурой и потерей массы, наблюдается сходство во всех случаях. Наибольший третий эндоэффект достигается при введении БКМД с содержанием 7% по массе. При этом можно констатировать, что с увеличением содержания диопсида в БКМД на дериватограммах наблюдается смещение температур эндоэффектов в область более высоких значений. Такое смещение соответствует повышению прочности цементного камня. Кроме того, при использовании добавки известняка наблюдается более глубокая гидратация цемента. Это можно оценить по потере массы в области первого эндоэффекта и общим потерям при нагреве. Добавка известняка способствует более интенсивному взаимодействию цемента с водой, что увеличивает потери массы.

3.6. Исследование пористости модифицированного гидратированного цемента

В ходе исследования пористой структуры гидратированного цемента, твердевшего в стандартных условиях 28 суток, применялась методика, соответствующая международным стандартам ASTM D4284-03 и ASTM D4404-84 (2004). Данная методика позволяет измерить поры диаметром до 1,8 нм, давление ртути при этом изменялось от 0,03 до 414 МПа. Отклонение результатов $\pm 2 \%$.

Образцы камня для исследования его пористой структуры изготавливались с различными добавками: без добавок, с добавками 7 % диопсида, 1 % известняка, а также с совместным введением 7 % мас. бинарной кальциевой минеральной добавки, состоящей из известняка (33 % мас.) и диопсида (67 % мас.). Кроме того, использовалась полифункциональная органоминеральная добавка (ПОМД) в количестве 8% мас., состоящая из 4,7 % диопсида, 2,3 % известняка и 1 % органического компонента. Исследование позволило получить данные о структурных особенностях цементного камня с различными добавками. Результаты показали, что добавки влияют на размеры пор и их распределение в матрице цементного камня. Бинарная кальциевая минеральная добавка способствует уменьшению размеров

пор, тогда как ПОМД обеспечивает формирование более равномерного и плотного порового пространства.

В таблицах 3.8 – 3.9 приводятся результаты исследования поровой структуры гидратированного цемента.

Введение известняка способствует снижению объема пор с 0,3128 до 0,3051 мл/г и увеличению площади пор с 27,517 до 27,006 м²/г по сравнению с цементным камнем без добавок.

Диопсид в количестве 7 % уменьшает общий объем пор до 0,3026 мл/г и увеличивает суммарную поверхность до 30,824 м²/г (таблица 3.8), при этом увеличивается доля объема пор с размером 0,003 до 1,2 мкм.

Введение 7 % мас. бинарной кальциевой минеральной добавки, состоящей из 1 части известняка и двух частей диопсида приводит к снижению общего объема пор с 0,3128 до 0,2968 мл/г и увеличению суммарной поверхности с 27,517 до 30,722 м²/г (таблица 3.8) по сравнению с контрольным составом, при этом также увеличивается доля объема пор с размером 0,003 до 1,2 мкм.

Введение полифункциональной органоминеральной добавки способствует снижению общего объема пор до 0,2953 мл/г и увеличению суммарной поверхности до 30,936 м²/г (таблица 3.8). Кроме того, добавление ПОМД приводит к увеличению количества пор с размером 0,003- 0,15 мкм до 0,149 мл/г и пор с размером 0,15 – 1,2 мкм – до 0,055.

Таблица 3.8 - Характеристики пористости цементного камня по результатам ртутной порометрии

Средний диаметр пор, мкм	Состав вяжущего вещества									
	портландцемент		портландцемент и 7 % мас. БКМД		портландцемент и 7 % мас. диопсид		портландцемент и 1 % мас. известняка		портландцемент, 8 % мас. ПОМД	
	объем пор, мл/г	площадь пор, м ² /г	объем пор, мл/г	площадь пор, м ² /г	объем пор, мл/г	площадь пор, м ² /г	объем пор, мл/г	площадь пор, м ² /г	объем пор, мл/г	площадь пор, м ² /г
повышение давления										
73,1 – 361,0	0,1275	0,003	0,0919	0,002	0,0903	0,002	0,1108	0,003	0,0719	0,002
15,4 – 73,1	0,0146	0,003	0,0115	0,002	0,0131	0,002	0,0162	0,003	0,0045	0,001
1,2 – 15,4	0,0164	0,033	0,016	0,029	0,0138	0,026	0,0165	0,031	0,0146	0,072
0,15 – 1,2	0,036	0,741	0,041	0,944	0,043	0,958	0,039	0,872	0,055	1,038
0,05-0,15	0,031	4,281	0,035	4,806	0,037	4,824	0,033	4,232	0,042	4,852
0,003-0,05	0,088	22,456	0,101	24,939	0,105	25,012	0,090	21,865	0,107	24,971
Итого	0,3128	27,517	0,2968	30,722	0,3026	30,824	0,3051	27,006	0,2953	30,936
понижение давления										
420 – 10,1	0,005 – 0,13	0,0277	0,007-0,13	0,0299	0,007 – 0,13	0,0405	0,007-0,13	0,0372	0,007-0,13	0,0258
6,7 – 1,3	0,19 – 0,98	0,0368	0,19-0,98	0,0428	0,19-0,98	0,0482	0,19-1,00	0,0498	0,19-0,98	0,0449
0,9	1,5	0,0018	1,5	0,0017	1,5	0,0014	1,5	0,0015	1,5	0,0016
0,6-0,2	2,2 – 6,7	0,0056	2,2-7,0	0,0063	2,2-7,2	0,0065	2,2-6,7	0,0055	2,2-7,3	0,0072
0,13	9,6	0,0009	10,0	0,0010	10,2	0,0010	9,6	0,0009	10,1	0,0010
Итого		0,0728		0,0817		0,0976		0,0949		0,0805

Таблица 3.9 - Характеристики пористости цементного камня по результатам ртутной порометрии

Характеристики	Состав вяжущего вещества				
	Портланд цемент	Портланд цемент, с 7 % мас. БКМД	Портланд цемент и 7 % мас. Диоксида	Портланд цемент и 1 % мас. Известняка	Портланд цемент, 8 % мас. ПОМД
Общий объем пор, мл/г	0,3128	0,2968	0,3026	0,3051	0,2953
Объем пор диаметром менее 0,15-1,2 мкм, %	11,5	13,9	14,2	12,8	18,7
Объем пор диаметром менее 0,05-0,15 мкм, %	9,9	11,9	12,2	10,7	14,4
Объем пор диаметром менее 3-50 нм, %	28,0	33,9	34,8	29,4	36,1
Средний диаметр пор, мкм	0,0570	0,0406	0,0451	0,0484	0,0389
Характеристическая длина пор, мкм	1,680	7,635	7,672	6,690	7,739
Извилистость пор, отн. ед.	183,27	28,498	28,279	39,620	28,316

При исследовании изменений пористости материала можно заключить следующее.

При добавлении 7% массы диоксида, бинарной кальциевой минеральной добавки и полифункциональной органоминеральной добавки наблюдается увеличение количества пор с диаметром менее 50 нм. При этом увеличивается характеристическая длина пор, однако извилистость пор существенно снижается. Это может создавать более благоприятные условия для перемещения воды в соседние воздушные включения. Большое количество пор малого диаметра (менее 50 нм), в который вода находится в пленочном состоянии, может способствовать повышению морозостойкости бетона.

3.7. Выводы по главе 3

1. Из рассмотренных кальциевых минеральных добавок наибольшее влияние на повышение прочности гидратированного цемента оказывают диопсид и известняк.

2. Введение известняка в количестве 1 – 5 % от массы цемента обеспечивает увеличение прочности цементного камня после ТВО. После твердения в стандартных условиях увеличение прочности происходит при введении известняка в количестве 1 – 9 %. Дальнейшее увеличение содержания вводимой добавки приводит к снижению прочности гидратированного цемента. При этом четко прослеживается оптимальное количество добавки известняка 1 % мас.

3. Наибольшее влияние на упрочнение гидратированного цемента в ранние сроки твердения оказывает известняк. Добавление 1-3 % известняка к портландцементу приводит к росту прочности при сжатии цементной матрицы, твердевшей 1-3 суток в стандартных условиях до 50 %. Упрочнение камня достигнуто влиянием известняка процессы образования кристаллогидратов.

4. Наибольшее влияние на упрочнение цементной матрицы в поздние сроки твердения оказывает диопсид. При введении 7 % диопсида прочность при сжатии гидратированного цемента, твердевшего 28 суток в стандартных условиях, увеличивается на 48,1%. Эффективность действия диопсида обусловлена большей его твердостью и большим модулем упругости, чем гидратированный цемент, а следовательно он воспринимает большие напряжения при приложении внешних нагрузок и обеспечивает упрочнение цементного камня за счет перераспределения внутренних напряжений в нем на границе раздела фаз.

5. Введение бинарной кальциевой минеральной добавки, содержащей известняк/диопсид 33/67; 50/50 или 67/33 % приводит к повышению прочности гидратированного цемента по сравнению с бездобавочным состоянием или содержащем только добавки известняка. 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 вводимой БКМД (1 – 3 %)

большее влияние на прочность цементного камня оказывает известняк по сравнению с диопсидом. Добавление БКМД, состоящей из известняка и диопсида, позволило увеличить прочность цементного камня до 43 %. Замена в составе минеральной добавки трудно измельчаемого и менее распространенного диопсида на 30-35 % известняковой мукой обеспечивает снижение энергоемкости получения добавки.

6. При введении бинарной кальциевой минеральной добавки на дериватограммах с увеличением содержания в них диопсида фиксируется смещение температур эндоэффектов в область более высоких температур. Это соответствует повышению прочности цементного камня. Более глубокая гидратация цемента, оценивается по потерям массы в области первого эндоэффекта и общим потерям при нагревании, наблюдается при введении добавки известняка.

7. При введении 7 % мас. диопсида, БКМД и ПОМД содержание пор малого диаметра (менее 50 нм), характеристическая длина пор заметно возрастает. В то же время существенно снижается извилистость пор. Наличие большого количества пор малого диаметра (менее 50 нм) может способствовать повышению морозостойкости цементных композитов, так как вода в них в основном будет находиться в пленочном состоянии.

Глава 4. Изучение влияния кальциевых добавок на характеристики цементно-песчаного раствора и бетона

Для дальнейшего изучения влияния дисперсных минеральных добавок на прочность цементных материалов (цементно-песчаный раствор и тяжелый бетон) данные добавки вводились в состав растворной и бетонной смеси.

Исследования проводились на стандартных образцах цементно-песчаного раствора (ЦПР) и бетона (100x100x100 мм), результаты по прочности тяжелого бетона понижались с учетом коэффициента на стандартный размер. Образцы твердели в стандартных условиях при температуре 20 ± 2 °С и при ТВО по режиму (приведенному выше п. 3.2). При этом минеральная добавка смешивалась сначала с портландцементом, затем добавлялся песок и при необходимости щебень. После тщательного перемешивания сухой смеси приливалось необходимое количество воды.

Контрольный состав растворной смеси содержал, кг/м³: цемент – 500, песок – 1500, вода – 210.

4.1. Влияние вида и количества дисперсных минеральных добавок на прочностные показатели цементно-песчаного раствора

Результаты испытаний приведены в таблицах 4.1 – 4.4.

Таблица 4.1 – Зависимость прочности ЦПР от концентрации волластонита

Условия и сроки набора прочности	Прочность ЦПР, МПа											
	количество волластонита, % от массы цемента											
	0		2		5		7		9		11	
	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}
ТВО	5,8	33,5	5,9	35,7	6,2	37,8	6,5	39,7	6,4	38,6	6,1	35,4
СУ, 1 сутки	1,8	10,3	1,7	10,3	1,8	11,1	1,9	11,5	2,0	12,1	1,9	10,3
СУ, 3 суток	3,7	21,5	3,9	23,6	4,1	24,6	4,0	24,3	4,1	24,9	4,0	23,3
СУ, 7 суток	5,5	31,8	5,7	34,2	6,1	37,2	6,1	37,4	6,4	38,8	5,8	34,0
СУ, 28 суток	7,4	42,8	7,9	47,7	8,2	49,7	8,3	50,7	8,7	52,6	8,0	46,7

Таблица 4.2 - Влияние количества дибаза на ЦПР

Условия и сроки набора прочности	Прочность ЦПР, МПа											
	количество дибаза, % от массы портландцемента											
	0		2		5		7		9		10	
	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}
ТВО	5,8	33,5	6,1	35,3	5,9	34,3	5,9	34,2	5,6	31,8	5,7	32,5
СУ, 1 сутки	1,8	10,3	1,9	10,8	1,8	10,6	1,8	10,2	1,8	10,1	1,7	9,4
СУ, 3 суток	3,7	21,5	4,0	23,3	3,8	22,3	3,7	20,9	3,7	20,5	3,6	21,4
СУ, 7 суток	5,5	31,8	5,8	33,8	5,8	33,8	5,5	32,2	5,7	31,9	5,5	31,2
СУ, 28 суток	7,4	42,8	8,1	47,1	7,7	45,1	7,5	43,7	7,7	43,3	7,5	42,9

Анализируя экспериментальные данные можно заключить следующее:

- наибольшее влияние на повышение прочности цементно-песчаного раствора при твердении 28 суток в стандартных условиях оказывает введение диопсида в количестве 7 %, прочность при сжатии при этом увеличивается на 47,7 %, прочность при изгибе – на 27 %;
- при добавлении известняка в количестве 1- 3 % в зависимости от продолжительности твердения прочность на сжатие увеличивается на 15,2 – 42,7 %, наибольшее влияние на увеличении прочности известняк оказывает в начальном периоде твердения;
- при добавлении 9 % волластонита при твердении 28 суток в стандартных условиях прочность при сжатии увеличилась до 23 %, прочность при изгибе – на 17,5 %;

Таблица 4.3 - Влияние количества диоксида на прочность ЦПР

Условия и сроки набора прочности	Прочность ЦПР, МПа, при введении диоксида, % от мас.															
	0		1		2		3		5		7		9		11	
	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}
ТВО	5,8	33,5	6,3	42,0	6,1	41,6	6,2	42,4	6,8	47,8	7,5	49,7	6,8	47,3	6,6	43,9
СУ, 1 сутки	1,8	10,3	1,9	12,1	1,9	12,0	2,0	12,4	2,0	13,5	2,1	14,6	2,2	14,1	1,8	12,7
СУ, 3 суток	3,7	21,5	4,0	26,6	3,9	26,7	3,9	27,2	4,2	29,5	4,5	30,4	4,3	30,2	4,3	27,7
СУ, 7 суток	5,5	31,8	5,9	39,2	5,7	39,1	5,8	39,9	6,3	44,2	6,9	46,6	6,6	45,9	6,4	42,5
СУ, 28 суток	7,4	42,8	7,9	52,6	8,0	54,7	8,1	55,8	8,6	60,0	9,4	63,2	8,9	61,6	8,6	56,6

Таблица 4.4 - Влияние количества известняка на прочность ЦПР

Условия и сроки набора прочности	Прочность ЦПР, МПа, при введении известняка, % от мас.															
	0		1		2		3		5		7		9		11	
	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}
ТВО	5,8	33,5	6,2	39,0	6,2	39,2	6,3	38,9	6,3	36,8	5,7	33,1	5,7	32,2	5,6	30,0
СУ, 1 сутки	1,8	10,3	2,0	14,5	2,0	14,7	2,0	14,6	2,0	11,8	1,9	10,8	1,7	9,5	1,7	9,1
СУ, 3 суток	3,7	21,5	4,4	26,0	4,5	26,5	4,6	26,2	4,5	24,7	4,2	22,8	4,0	21,6	3,8	19,7
СУ, 7 суток	5,5	31,8	5,8	36,1	5,9	37,5	6,0	37,1	5,9	34,4	5,6	32,7	5,6	31,8	5,6	30,0
СУ, 28 суток	7,4	42,8	7,9	49,3	7,9	50,4	8,1	49,9	8,1	47,2	7,7	44,8	7,6	43,0	7,5	40,4

- наименьший положительный эффект получен при введении в цементно-песчаный раствор добавки диабазы. Прочность при этом увеличивается не более 10 % после 28 суток твердения в СУ. Поэтому использование данной добавки в дальнейших исследованиях не предусмотрено.

4.2. Влияние модификаторов на свойства бетонной смеси

В данном пункте приведено исследование по влиянию добавок на удобоукладываемость бетонной смеси и ее сохраняемость во времени (см. таблицу 4.5). Из анализа экспериментальных данных можно констатировать, что при добавлении минеральных добавок сохраняемость удобоукладываемости бетонной смеси незначительно ухудшается, но остается на приемлемом уровне, необходимом для производства цементных материалов (таблица 4.5).

Таблица 4.5 - Влияние добавок на удобоукладываемость бетонной смеси

Вид и количество добавок в вяжущее, на котором изготовлена смесь	Удобоукладываемость, осадка конуса, см	Сохраняемость удобоукладываемости во времени	
		промежуток времени с момента затворения смеси водой до испытания, мин	удобоукладываемость
без добавок	9	110	7
1 % известняка	8	95	7
7 % диоксида	7	100	6
9 % волластонита	7	100	6
7 % БКМД	7	95	6
1 % пластификатор	8	120	7
ПОМД	7	110	6

4.3. Влияние дисперсных кальциевых минеральных добавок на прочность тяжелого бетона

Результаты испытаний с учетом понижающего коэффициента на стандартный размер приведены в таблицах 4.6 – 4.8.

Таблица 4.6 - Влияние количества волластонита на прочность бетона

Условия и сроки набора прочности	Прочность при сжатии бетона, МПа, при введении волластонита в количестве, % мас.					
	0	2	5	7	9	11
ТВО	15,9	17,4	18,7	18,7	18,8	17,5
СУ, 1 сутки	4,6	4,8	5,1	5,3	5,5	4,8
СУ, 3 суток	10,2	10,6	11,2	11,4	11,6	11,0
СУ, 7 суток	15,1	16,2	17,5	18,0	18,8	16,5
СУ, 28 суток	20,3	21,9	23,3	23,5	23,8	22,2

Таблица 4.7 - Влияние количества диопсида на прочность бетона

Условия и сроки набора прочности	Прочность при сжатии бетона, МПа, при введении диопсида в количестве, % мас.							
	0	1	2	3	5	7	9	11
ТВО	15,9	16,6	18,2	18,4	19,9	20,6	20,1	18,4
СУ, 1 сутки	4,6	4,8	5,2	5,3	5,6	5,8	6,4	5,0
СУ, 3 суток	10,2	10,5	11,6	11,8	12,3	12,4	12,6	11,9
СУ, 7 суток	15,1	15,5	16,9	17,3	18,4	19,0	19,5	17,8
СУ, 28 суток	20,3	20,8	23,5	24,2	25,0	25,8	26,2	23,7

Таблица 4.8 - Влияние количества известняка на прочность бетона

Условия и сроки набора прочности	Прочность при сжатии бетона, МПа, при введении известняка в количестве, % мас.							
	0	1	2	3	5	7	9	11
ТВО	15,9	17,4	17,9	17,6	17,3	15,8	15,5	15,0
СУ, 1 сутки	4,6	6,4	6,9	6,7	6,1	5,3	4,7	4,5
СУ, 3 суток	10,2	12,3	13,0	12,7	12,3	11,6	10,8	10,2
СУ, 7 суток	15,1	16,1	17,2	16,8	16,2	15,7	15,3	15,0
СУ, 28 суток	20,3	22,0	23,4	22,6	22,2	21,4	20,7	20,2

Анализ результатов показал:

- наибольшее влияние на повышение прочности тяжелого бетона оказывает добавление 9 % диопсида, увеличение прочности на сжатие бетона, твердевшего в СУ 28 суток, составляет до 29 %;

- добавление 1-3 % известняка приводит к росту прочности бетона на сжатие бетона (твердевшего в стандартных условиях 28 суток) до 15 %. В ранние сроки твердения увеличение прочности составляет 20,5-50 %;
- при добавлении волластонита прочность при сжатии повысилась до 17 %;
- наибольшее упрочнение цементных композитов во все изученные сроки и условия набора прочности оказывает комбинация: диопсид и известняк. Следовательно, изучение их совместного влияния на прочностные характеристики цементных композитов является целесообразным.

4.4. Влияние бинарной кальциевой минеральной добавки на прочность цементно-песчаного раствора и бетона

В ходе исследования были проведены эксперименты, в которых добавки были введены в цемент в диапазоне от 1 до 11% от его массы. В качестве добавок использовались как отдельно диопсид и известняк, так и бинарные кальциевые минеральные добавки, состоящие из комбинации диопсида и известняка. Также изучено влияние полифункциональной органоминеральной добавки (ПОМД), состоящей из БКМД и пластификатора. Для получения ЦПР с ПОМД, пластификатор вводился в воду затворения и затем добавлялся к сухой смеси. Изменение прочности раствора в зависимости от количества добавки и ее состава представлено в таблице 4.9.

Проведенный анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что использование бинарной кальциевой минеральной добавки, оказывает положительное влияние на прочностные характеристики цементно-песчаного раствора. Оптимальные результаты достигаются при добавлении 7 % такой бинарной минеральной добавки, где соотношение диопсида и известняка составляет 2:1. При таком составе добавки, прочность раствора на сжатие возрастает до 42 %, а прочность на изгиб – до 24 %.

Таблица 4.9 - Влияние БКМД на прочность ЦПР

Условия и сроки набора прочности	Прочность ЦПР, МПа, в зависимости от количества комплексной добавки													
	0		1		3		5		7		9		11	
	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}
диопсид (100 %)														
ТВО	5,8	33,5	6,3	42,2	6,2	42,4	6,8	47,8	7,5	50,5	6,8	47,3	6,6	43,9
СУ, 1 сутки	1,8	10,3	1,8	12,2	1,8	12,2	1,9	13,4	2,1	14,2	2,2	15,1	1,8	11,9
СУ, 3 суток	3,7	21,5	4,0	26,7	3,9	27,2	4,2	29,5	4,5	30,4	4,3	30,2	4,3	28,4
СУ, 7 суток	5,5	31,8	5,9	39,4	5,8	39,9	6,3	44,2	6,9	46,6	6,6	45,9	6,4	42,5
СУ, 28 суток	7,4	42,8	7,9	52,9	8,1	55,8	8,6	60,0	9,4	63,2	8,9	61,6	8,6	56,6
известняк (100 %)														
ТВО	5,8	33,5	6,2	39,2	6,3	38,9	6,3	38,3	5,7	35,6	5,7	35,7	5,6	33,3
СУ, 1 сутки	1,8	10,3	2,2	14,4	2,3	14,5	2,2	13,5	1,9	11,9	1,7	10,8	1,7	10,0
СУ, 3 суток	3,7	21,5	4,4	27,7	4,6	28,0	4,5	27,2	4,2	26,1	4,0	24,9	3,8	22,6
СУ, 7 суток	5,5	31,8	5,8	36,3	6,0	37,1	5,9	35,8	5,6	35,4	5,6	35,3	5,6	33,3
СУ, 28 суток	7,4	42,8	7,9	49,6	8,1	49,9	8,1	49,1	7,7	48,2	7,6	47,7	7,5	44,8
диопсид – 1 часть (33 % мас.), известняк – 2 части (67 % мас.)														
ТВО	5,8	33,5	6,1	41,7	6,4	40,7	6,3	39,8	6,2	40,3	6,0	40,9	5,8	37,4
СУ, 1 сутки	1,8	10,3	2,0	13,7	2,1	13,7	2,1	13,3	2,1	13,8	2,0	13,5	1,7	10,4
СУ, 3 суток	3,7	21,5	4,1	27,9	4,3	27,9	4,2	27,4	4,2	27,0	4,2	26,5	3,7	24,6
СУ, 7 суток	5,5	31,8	5,5	37,7	5,8	37,5	6,0	37,4	5,7	36,9	5,7	38,2	5,5	35,1
СУ, 28 суток	7,4	42,8	7,7	52,7	8,2	52,7	8,3	52,3	7,9	51,1	7,6	51,8	7,4	47,6
диопсид – 1 часть (50 % мас.), известняк – 1 часть (50 % мас.)														
ТВО	5,8	33,5	6,0	41,5	6,2	41,9	6,2	42,9	6,4	43,2	6,0	41,0	6,0	37,3
СУ, 1 сутки	1,8	10,3	1,7	11,8	1,9	13,1	1,9	13,4	1,9	12,9	1,8	12,2	1,7	10,4
СУ, 3 суток	3,7	21,5	3,8	26,0	4,1	27,4	4,0	28,1	4,0	27,3	3,9	27,0	3,8	23,8
СУ, 7 суток	5,5	31,8	5,6	39,0	5,9	39,9	5,8	40,2	5,9	40,0	5,7	39,2	5,6	34,8
СУ, 28 суток	7,4	42,8	7,7	53,6	8,2	55,3	8,1	55,9	8,1	54,8	7,9	54,2	7,4	46,3
диопсид – 2 части (67 % мас.), известняк – 1 часть (33 % мас.)														
ТВО	5,8	33,5	6,1	41,8	6,2	41,3	6,6	42,7	7,2	47,5	6,6	43,1	6,5	41,4
СУ, 1 сутки	1,8	10,3	1,6	11,6	1,8	11,9	1,9	12,4	2,2	14,7	2,1	13,5	1,7	10,8
СУ, 3 суток	3,7	21,5	3,7	25,6	4,1	27,2	4,3	27,8	4,4	29,9	4,3	27,9	4,3	27,2
СУ, 7 суток	5,5	31,8	5,7	39,0	6,0	39,5	6,5	42,1	6,8	44,8	6,6	43,3	6,3	39,8
СУ, 28 суток	7,4	42,8	7,7	52,6	8,3	55,1	8,7	56,2	9,2	60,7	9,0	58,8	8,6	54,7

Для подбора рецептуры бетонных смесей с модифицирующими добавками применялся метод абсолютных объемов, основанный на учете расхода материалов на 1 м³ бетонной смеси в абсолютно плотном состоянии [218, 219, 220, 221]. Это позволяет получить суммарный расход материалов, отражающий плотность бетонной смеси после уплотнения. Коэффициент уплотнения составляет не менее 0,98, что гарантирует низкую пористости бетонных образцов и повышение их стойкости в суровых климатических условиях.

В таблице 4.10 приведены составы модифицированного бетона, обеспечивающие постоянную удобоукладываемость. Плотность бетона, которая указывает на его уплотненное состояние, представлена в ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

Таблица 4.10 - Откорректированная рецептура бетонных смесей с модификаторами

Модифицирующая добавка	Количество компонентов, кг, на 1 м ³ бетонной смеси						
	Цемент	БКМД	Пластификатор	Вода	Песок	Щебень	В/Ц
Без добавок	275	–	–	175	750	1250	0,64
БКМД	275	19,3	-	175	740	1240	0,64
СП	275	–	2,75	117	810	1350	0,43
ПОМД	275	19,3	2,75	117	800	1340	0,43

Приготовление бетонных смесей с модифицирующими добавками производилось в смесителе принудительного действия, а однородность получаемых бетонных смесей характеризовалась максимальным разбросом плотности бетонной смеси. Длительность перемешивания бетонной смеси равна пяти минутам. Свойства готовых смесей определялись не позднее чем через пять минут в помещении с температурой (22±2) °С и относительной влажностью воздуха 50–60 %. При этом объем вовлеченного воздуха в бетонных смесях не превышает 2 %, а объем contractionной пористости, которая увеличивает морозостойкость бетона, зависит от степени гидратации и расхода цемента и может составлять порядка 2–3 % [223]. Изменение прочности бетона в зависимости от количества вводимой добавки и от состава добавки приведено в таблице 4.11 и рисунках 4.1-4.2.

Таблица 4.11 - Влияние БКМД на прочность при сжатии бетона

Условия и сроки набора прочности	Прочность бетона, МПа						
	Количество БКМД, % от массы портландцемента						
	0	1	3	5	7	9	11
диопсид (100 %)							
ТВО	15,9	16,6	18,4	19,9	20,6	20,1	18,4
СУ, 1 сутки	4,6	4,8	5,3	5,6	5,8	6,4	5,0
СУ, 3 суток	10,2	10,5	11,8	12,3	12,4	12,6	11,9
СУ, 7 суток	15,1	15,5	17,3	18,4	19,0	19,5	17,8
СУ, 28 суток	20,3	20,8	24,2	25,0	25,8	26,2	23,7
известняк (100 %)							
ТВО	15,9	17,4	17,6	17,3	15,8	15,5	15,0
СУ, 1 сутки	4,6	6,4	6,7	6,1	5,3	4,7	4,5
СУ, 3 суток	10,2	12,3	12,7	12,3	11,6	10,8	10,2
СУ, 7 суток	15,1	16,1	16,8	16,2	15,7	15,3	15,0
СУ, 28 суток	20,3	22,0	22,6	22,2	21,4	20,7	20,2
диопсид – 1 часть (33 % мас.), известняк – 2 части (67 % мас.)							
ТВО	15,9	17,5	18,0	18,2	17,6	16,5	16,1
СУ, 1 сутки	4,6	5,6	5,9	6,1	5,6	5,2	4,5
СУ, 3 суток	10,2	11,7	12,1	12,5	11,8	11,4	10,6
СУ, 7 суток	15,1	15,8	16,6	17,1	16,1	15,4	15,1
СУ, 28 суток	20,3	22,1	23,3	23,9	22,3	20,9	20,5
диопсид – 1 часть (50 % мас.), известняк – 1 часть (50 % мас.)							
ТВО	15,9	17,9	18,2	19,1	18,7	17,5	16,9
СУ, 1 сутки	4,6	5,1	5,7	5,9	5,6	5,2	4,7
СУ, 3 суток	10,2	11,2	11,9	12,3	11,8	11,5	10,8
СУ, 7 суток	15,1	16,8	17,3	17,9	17,3	16,7	15,8
СУ, 28 суток	20,3	23,1	24,0	24,9	23,7	23,1	21,0
диопсид – 2 части (67 % мас.), известняк – 1 часть (33 % мас.)							
ТВО	15,9	18,1	19,1	20,3	22,4	19,8	18,1
СУ, 1 сутки	4,6	4,8	5,5	5,7	6,5	6,2	4,7
СУ, 3 суток	10,2	11,1	12,6	13,2	13,7	12,8	11,9
СУ, 7 суток	15,1	16,9	18,3	20,0	21,1	19,9	17,4
СУ, 28 суток	20,3	22,8	25,5	26,7	28,6	27,0	23,9

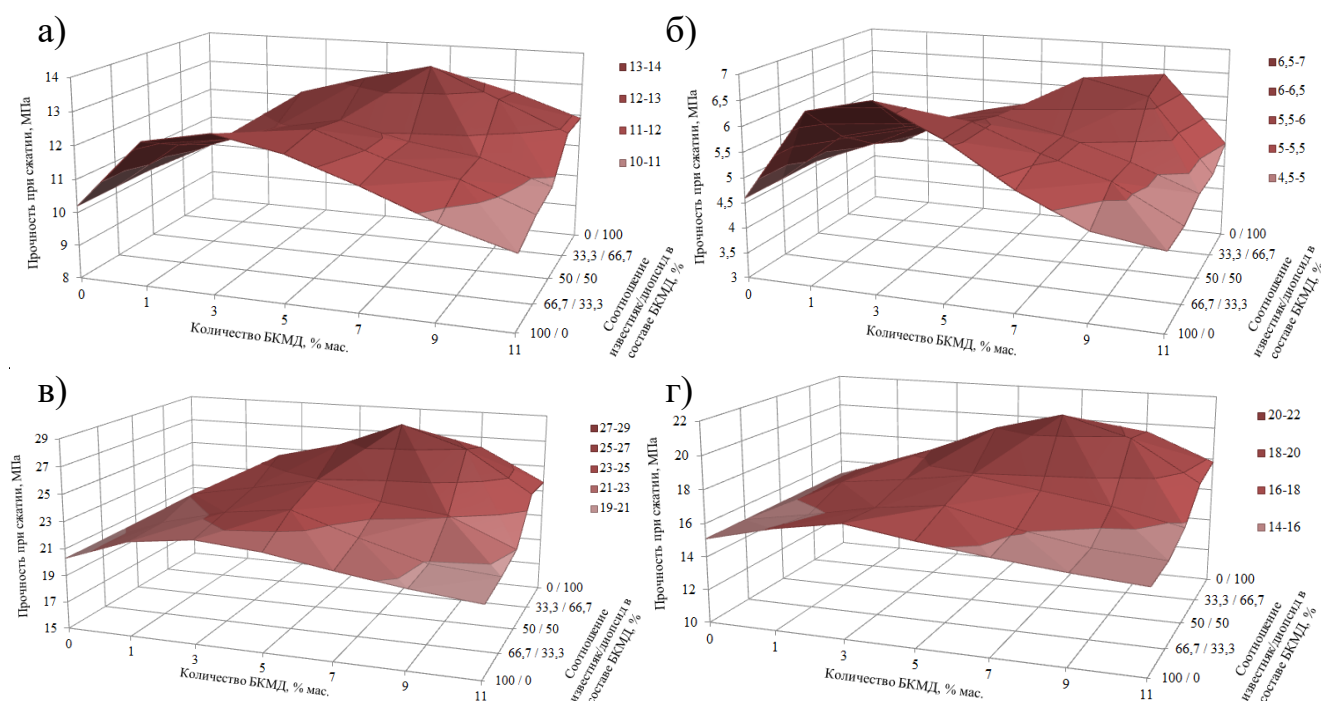


Рисунок 4.1 - Влияние количества и состава БКМД на прочность бетона при твердении в стандартных условиях в течение: а) 1 сутки; б) 3 суток; в) 7 суток; г) 28 суток.

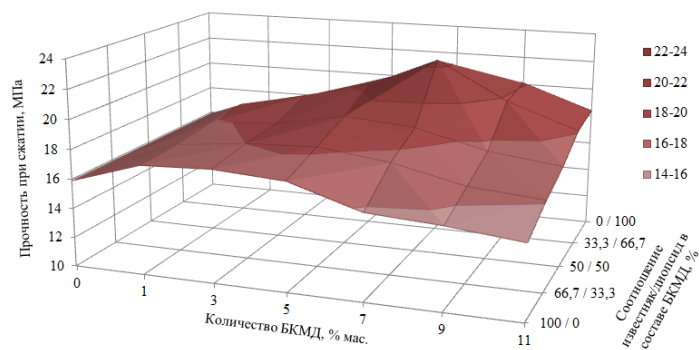


Рисунок 4.2 - Влияние количества и состава БКМД на прочность бетона при твердении при ТВО.

Анализируя экспериментальные данные можно констатировать, что при введении 9 % диопсида прочность при сжатии тяжелого бетона, твердевшего в стандартных условиях 28 суток, увеличивается на 29 %. Введение же 7 % бинарной минеральной добавки, состоящей из диопсида (2 части) и известняка (1 часть) позволило увеличить прочность при сжатии на 41 %.

Таким образом, использование дисперсных кальциевых минеральных добавок даже при их малых количествах приводит к упрочнению цементных композиций. Наилучшие результаты получены при добавлении диопсида и БКМД, состоящей из 1 части известняка и 2 частей диопсида.

Эффект от действия бинарной минеральной добавки на ранних сроках твердения (до 7 суток) в стандартных условиях можно объяснить влиянием известняка на процесс гидратации цементного камня, формирование контактной зоны, вследствие его химического сродства с клинкерными минералами и продуктами их гидратации.

Эффект от действия бинарной минеральной добавки на поздних сроках твердения (28 суток) в стандартных условиях можно объяснить перераспределением напряжений в цементном камне, вследствие большего его модуля упругости диопсида по сравнению с цементным камнем. При этом в бинарной минеральной добавке содержится две части диопсида и одна часть известняка. Так как известняк имеет меньшую твердость по шкале Мооса, чем диопсид, то процесс приготовления бинарной минеральной добавки экономически эффективен по сравнению с диопсидом.

4.4.1. Обработка результатов эксперимента

При проведении исследования использован метод многофакторного планирования эксперимента, с помощью которого можно установить зависимость между общим количеством БКДМ и содержащимся в ней диопсидом, и конечными свойствами бетона. Все модели уравнений – регрессионные квазилинейные модели второго порядка.

При применении этого метода математическое описание представляется в виде полинома второй степени, где y – функция отклика, а x_1, x_2 – факторы исследуемого эксперимента.

В качестве факторов исследуемого эксперимента, влияющих на свойства бетона, приняты:

x_1 – количество БКМД, мас. % от портландцемента,

x_2 – количество добавки диоксида, мас. % от БКМД.

Эксперимент был проведен по плану, приведенному в табл. 4.12. По каждому фактору принято нулевое значение

Таблица 4.12 - Значения факторов варьирования

Наименование фактора	Усл. обоз.	Уровень варьирования факторов				
		-1	-0,5	0	+0,5	+1
Количество БКМД, % мас. от портландцемента	X_1	1	3	5	7	9
Количество диоксида, % мас. от БКМД	X_2	0	33,3	50,0	66,6	100

За отклики процесса приняты следующие показатели: прочность при сжатии бетона в возрасте 1, 3, 7 и 28 суток набора прочности в стандартных условиях и бетона после твердения в условиях тепловлажностной обработки (ТВО).

Уравнение регрессии для двух факторов на пяти уровнях имеет вид:

$$\hat{y}(x_1, x_2) = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_1^2 + b_4 x_2^2 + b_5 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (4.1)$$

где: x_1, x_2 – значения факторов;

b_0 – свободный член, равный выходу при $x_0 = 1$;

b_1, b_2 – коэффициенты регрессии соответствующих факторов, указывающие на влияние того или иного фактора на изучаемый процесс;

b_3, b_4 – коэффициенты регрессии соответствующих факторов, указывающие на влияние того или иного фактора на изучаемый процесс;

b_5 – коэффициенты при произведениях факторов, свидетельствующие о наличии двойного взаимодействия между факторами;

Для определения вида функции (2) были рассчитаны коэффициенты регрессии и получены семейство пяти уравнений (уравнения регрессии), каждое из которых соответствовало определенным условиям твердения – в стандартных усло-

виях в течение 1, 3, 7 и 28 суток и в условиях тепло-влажностной обработки (соответственно, уравнения (4.2)-(4.6)):

$$\hat{y}1(x_1, x_2) = 6.401 + 0.071x_1 - 0.029x_2 - 0.028x_1^2 + 3.604 \cdot 10^{-5} \cdot x_2^2 + 4.56 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_2. \quad (4.2)$$

$$\hat{y}3(x_1, x_2) = 11.849 + 0.372x_1 - 0.016x_2 - 0.056x_1^2 - 5.995 \cdot 10^{-5} \cdot x_2^2 + 4.815 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (4.3)$$

$$\hat{y}7(x_1, x_2) = 15.594 + 0.0463x_1 + 0.014x_2 - 0.068x_1^2 - 2.28 \cdot 10^{-4} \cdot x_2^2 + 7.095 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (4.4)$$

$$\hat{y}28(x_1, x_2) = 21.171 + 0.738x_1 + 0.03x_2 - 0.105x_1^2 - 4.286 \cdot 10^{-4} \cdot x_2^2 + 9.526 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (4.5)$$

$$\hat{y}tvo(x_1, x_2) = 16.823 + 0.452x_1 + 0.015x_2 - 0.078x_1^2 - 2.649 \cdot 10^{-4} \cdot x_2^2 + 7.964 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (4.6)$$

На рисунке 4.3 - 4.4 показаны графики поверхностей и изолинии свойств добавок, построенные по уравнениям нелинейной множественной регрессии (4.2) - (4.6). Красным цветом выделена область наибольшей прочности. Графики наглядно демонстрируют способ упрочнения бетона путем введения БКМД и зависимость прочности от количества диоксида в добавке.

Проверка значимости уравнений (4.2) - (4.6) проводилась по критерию Фишера. Была рассчитана следующая величина F по формуле (4.7):

$$F = \frac{Q_E}{Q_r} \cdot \frac{n-m}{m-1} \quad (4.7)$$

где Q_E – остаточная сумма квадратов;

Q_r – регрессионная сумма квадратов;

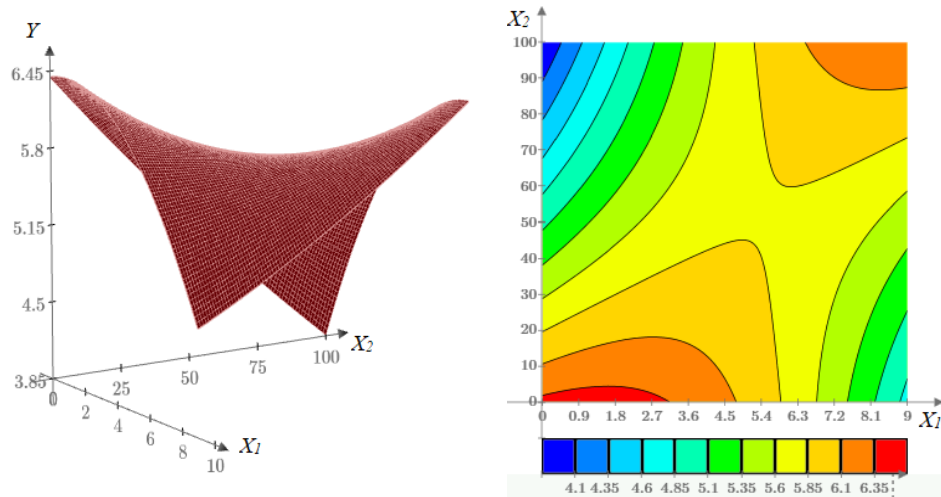
Получены следующие величины F : 15,683 – для (4.2); 9,867 – для (4.3); 8,453 – для (4.4); 10,585 – для (4.5); 17, 251 – для (4.6);

Рассчитанные значения F сравнивались с критическим значением $qF(t(1 - \alpha, m-1, n-m=2,74$

Проверка значимости уравнений (4.2) - (4.6) по критерию Фишера показала, что на уровне значимости $\alpha = 0.05$ уравнения нелинейной множественной регрессии (4.2) - (4.6) статистически значимы.

Полученные величины говорят о большой точности нелинейного уравнения.

а)



б)

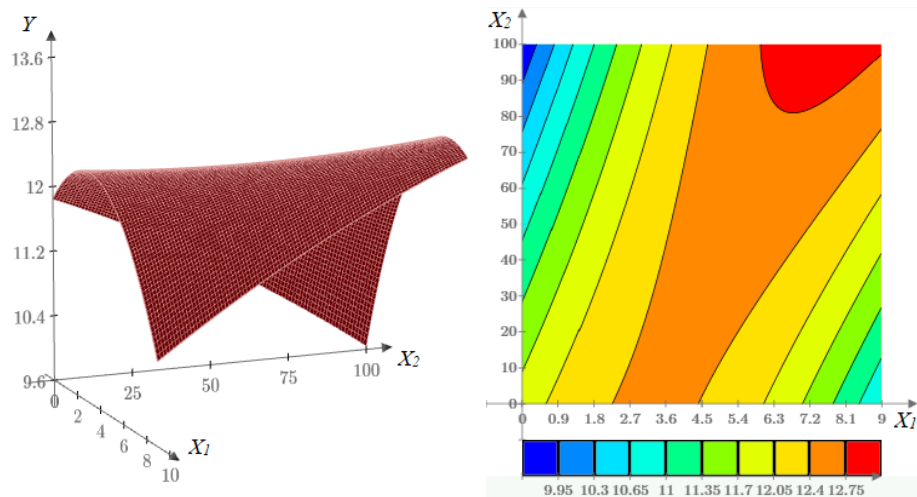


Рисунок 4.3 - Поверхности и контурные графики зависимости прочности бетона от количества и состава БКМД. По оси X_1 – количество БКМД % мас. от портландцемента, по оси X_2 – количество диопсида % мас. от БКМД, по оси Y – прочность бетона, МПа, твердевшего в течение: 1 суток (а); 3 суток (б)

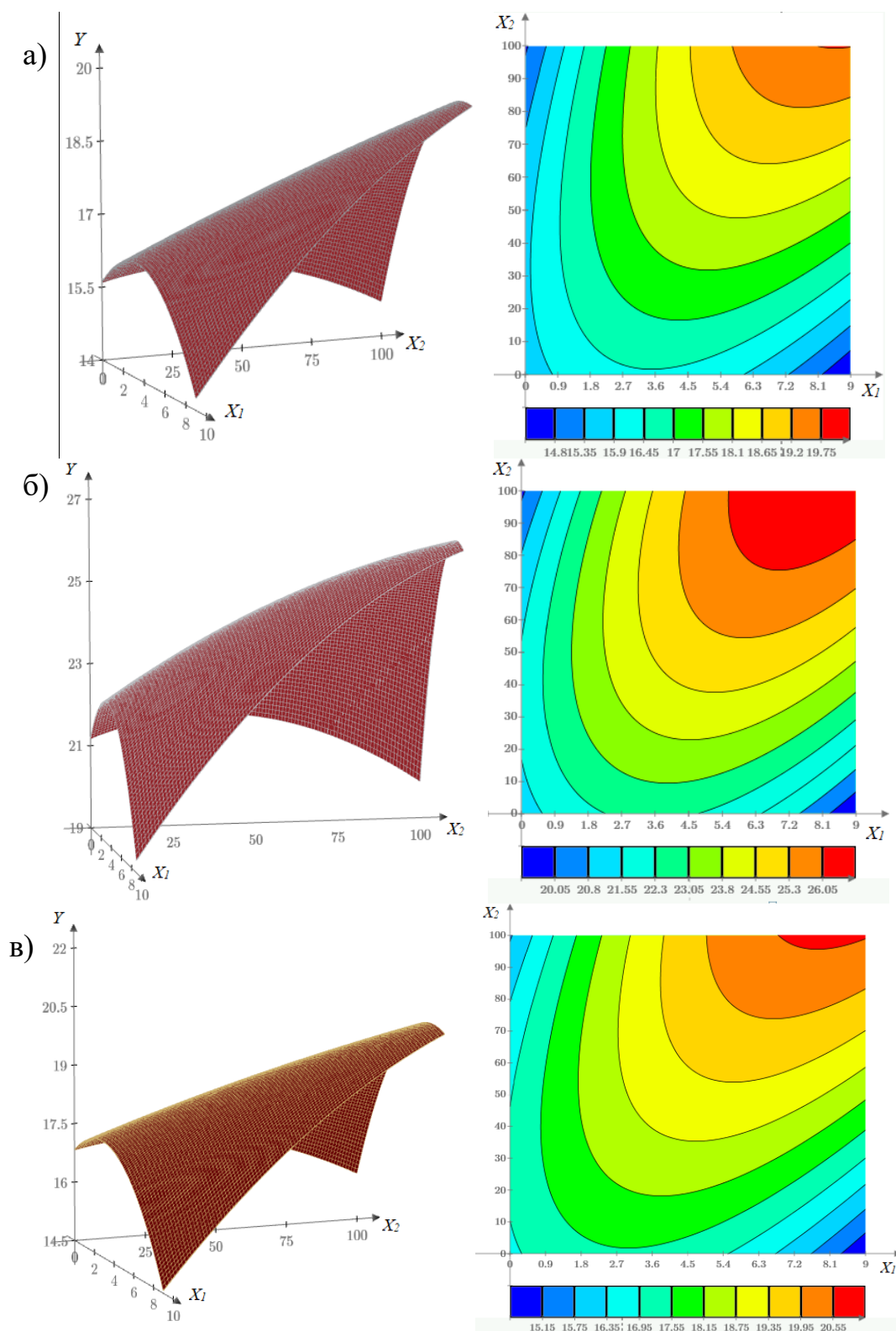


Рисунок 4.4 - Поверхности и контурные графики зависимости прочности бетона от количества и состава БКМД. По оси X_1 – количество БКМД % мас. от портландцемента, по оси X_2 – количество диопсида % мас. от БКМД, по оси Y – прочность бетона, МПа, твердевшего в течение: 7 суток (а); 28 суток (б); в условиях ТВО (в).

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод. Значительное положительное влияние на прочность бетона независимо от срока и способа твердения оказывает количество бинарной кальциевой минеральной добавки. При этом наименьший положительный эффект от количества БКМД наблюдается после 1 суток.

На начальных сроках твердения (1 и 3 суток) количество диопсида в составе БКМД не оказывает положительного влияния на прочность бетона, это обусловлено влиянием известняка в этот период. Стоит отметить, что совместное влияние количества бинарной кальциевой минеральной добавки и содержание в ней диопсида всегда оказывает положительное влияние.

Наиболее эффективное влияние на прочность бетона оказывает количество БКМД, содержание в ней диопсида, а также совместное влияние этих двух факторов наблюдается при 28 сутках твердения в стандартных условиях

4.5. Влияние количества полифункциональной органоминеральной добавки на прочность бетона

В работе исследовалось влияние полифункциональной органоминеральной добавки, состоящей из БКМД (4,7 % диопсид, 2,3 % известняк) и органосодержащей составляющей (поликарбоксилатный пластификатор Fix-1) на свойства бетонной смеси и бетона, а также определялось оптимальное количество пластификатора в составе ПОМД (табл. 4.13). Введение ПОМД позволило сократить расход воды затворения на 33 %.

Анализ экспериментальных данных показал, что при добавлении 8 % мас. ПОМД состоящей из 4,7 % диопсид, 2,3 % известняк, 1 % Fix-1 прочность при сжатии бетона, твердевшего в стандартных условиях 28 суток, увеличивается до 76 % по сравнению с бездобавочным составом и на 24,8 % по сравнению с составом, содержащим БКМД. На более ранних сроках твердения наибольшее положительное влияние оказывала полифункциональная органоминеральная добавка в

количестве 7,8 % мас. состоящая из 4,7 % диопсид, 2,3 % известняк, 0,8 % пластификатора.

Таблица 4.13 – Изменение прочности при сжатии бетона от количества ПОМД

Количество пластификатора в ПОМД, % от массы портландцемента	Прочность бетона в зависимости от условий и продолжительности твердения, МПа				
	ТВО	стандартные условия, сутки			
		1	3	7	28
Без добавок	15,9	4,6	10,2	15,1	20,3
0	22,4	6,5	13,7	21,1	28,6
0,8	25,2	6,3	13,7	24,7	32,6
1	27,3	6,2	13,5	26,5	35,7
1 (без БКМД)	20,2	4,2	9,5	14,8	26,6
1,2	23,9	6,1	13,2	24,2	31,1

4.6. Исследование морозостойкости бетонов с модифицирующими добавками

Исследовано влияние БКМД (известняк – 1 часть, диопсид – 2 части) и пластификатора поликарбоксилатного Fix-1 как отдельно, так и совместно на механическую прочность и морозостойкость тяжелого бетона.

Бинарная кальциевая минеральная добавка вводилась в экспериментально подобранном оптимальном количестве 7 % от массы цемента. Данное количество БКМД оказывает максимальный положительный эффект с точки зрения упрочнения цементных композитов и совершенствования внутреннего строения цементной матрицы.

Раствор органического компонента ПОМД вводился в бетонную смесь совместно с водой затворения, это позволило обеспечить его равномерное распределение в ней.

Испытания стойкости бетонов к морозной агрессии проводились по ГОСТ 10060-2012 (второй ускоренный метод) в испытательном центре «ИЦ

СМКИ» (Аттестат аккредитации № RA.RU/21HE03 от 21.02.2018 г.) (ПРИЛОЖЕНИЕ 3).

Изготовленные образцы кубы 100×100×100 мм через 28 суток стандартного твердения насыщались 5 % раствором NaCl и в воздушной среде циклически замораживались при минус 18 °С и оттаивали в 5 % водном растворе NaCl при 20 °С [224]. Нормами не установлено жестких регламентов общей продолжительности одного цикла, но она должна составлять не менее 300 минут. В данном эксперименте длительность цикла замораживания и оттаивания была равна 6 часов, что обеспечивало два цикла в сутки. Образцы искусственного камня с исследуемыми добавками изготавливались в необходимом количестве, так чтобы была возможность осуществить контроль после разного числа циклов, соответствующих маркам F₁₅₀, F₁₃₀₀ и F₁₄₀₀. Образцы с каждым модификатором делилась на две серии, одна испытывалась на марки по морозостойкости (основные образцы), а вторая выдерживалась в 5 % растворе NaCl при (20±2) °С (контрольные образцы) и испытывалась одновременно с первой серией. Предварительный этап для насыщения образцов 5 % раствором поваренной соли длился в течение 4 суток (п. 4.12 ГОСТ 10060-2012) [224,225].

Подвижность бетонной смеси, используемой при изготовлении бетонных образцов приведена выше в таблице 4.5. При изготовлении образцов бетона (контрольные, основные) для испытаний на морозостойкость использовалась бетонная смесь с маркой по удобоукладываемости П2.

Значения прочности при сжатии бетона после различного количества циклов при испытании на морозостойкость приведены в таблице 4.14–4.17. Коэффициент вариации при определении прочности при сжатии бетона составлял не более 3 %, массы образцов – 3,2 %.

Таблица 4.14 - Результаты испытаний на морозостойкость бетона без добавок

Измеряемый показатель	Значение показателя	Примечания		Марка
Предел прочности на сжатие (контрольные образцы)	21,4	R _{ср} , МПа	20,3	F ₁₅₀
	20,3	X _{min} ^I , МПа (при t _β =2,57)	18,947	
	20,2	σ _n , МПа	0,52	
	19,9	α	2,500	
	20	W _м , МПа	1,3	
	20,1	V _м , %	2,564	
Предел прочности на сжатие (основные образцы, после 30 циклов)	18,9	R _{ср} , МПа	18,9	
	18	X _{min} ^{II} , МПа (при t _β =2,57)	17,411	
	18,7	σ _n , МПа	0,56	
	19,4	α	2,500	
	19,1	W _м , МПа	1,4	
	19	V _м , %	2,971	
Морозостойкость	X _{min} ^{II} ≥0,9 X _{min} ^I	17,411≥ 17,052		
	Уменьшение массы, %	0,8		
	Трещины, сколы, шелушения ребер	отсутствуют		
Предел прочности на сжатие (основные образцы, после 45 циклов)	17,2	R _{ср} , МПа	16,6	
	16,4	X _{min} ^{II} , МПа (при t _β =2,57)	15,469	
	17	σ _n , МПа	0,440	
	16,1	α	2,500	
	16,7	W _м , МПа	1,100	
	16,2	V _м , %	2,651	
Морозостойкость	X _{min} ^{II} ≥0,9 X _{min} ^I	15,469 < 17,052		
	Уменьшение массы, %	1,5		
	Трещины, сколы, шелушения ребер	имеются		

Таблица 4.15 - Результаты испытаний на морозостойкость бетона с БКМД

Измеряемый показатель	Значение показателя	Примечания		Марка
Предел прочности на сжатие (контрольные образцы)	27,9	R _{ср} , МПа	28,5	F ₁₃₀₀
	27,7	X _{min} ^I , МПа (при t _β =2,57)	26,769	
	28,2	σ _н , МПа	0,68	
	28,8	α	2,5	
	29,4	W _м , МПа	1,7	
	29,1	V _м , %	2,385	
Предел прочности на сжатие (основные образцы, после 75 циклов)	25,6	R _{ср} , МПа	26,2	
	25,9	X _{min} ^{II} , МПа (при t _β =2,57)	24,3	
	26,4	σ _н , МПа	0,76	
	25,2	α	2,5	
	27,1	W _м , МПа	1,9	
	27	V _м , %	2,901	
Морозостойкость	X _{min} ^{II} ≥0,9 X _{min} ^I	24,247≥ 24,092		
	Уменьшение массы, %	1,4		
	Трещины, сколы, шелушения ребер	отсутствуют		
Предел прочности на сжатие (основные образцы, после 110 циклов)	23,7	R _{ср} , МПа	23,6	
	24	X _{min} ^{II} , МПа (при t _β =2,57)	21,697	
	23,5	σ _н , МПа	0,76	
	22,4	α	2,5	
	24,3	W _м , МПа	1,9	
	24	V _м , %	3,214	
Морозостойкость	X _{min} ^{II} ≥0,9 X _{min} ^I	21,697< 24,092		
	Уменьшение массы, %	1,7		
	Трещины, сколы, шелушения ребер	имеются		

Таблица 4.16 - Результаты испытаний на морозостойкость бетона с пластификатором

Измеряемый показатель	Значение показателя	Примечания		Марка
Предел прочности на сжатие (контрольные образцы)	26,4	R _{ср} , МПа	26,6	F ₁₂₀₀
	27,5	X _{min} ^I , МПа (при t _β =2,57)	24,922	
	26,2	σ _п , МПа	0,64	
	25,9	α	2,5	
	27,3	W _м , МПа	1,6	
	26,1	V _м , %	2,409	
Предел прочности на сжатие (основные образцы, после 45 циклов)	25,3	R _{ср} , МПа	24,9	
	25,8	X _{min} ^{II} , МПа (при t _β =2,57)	22,947	
	24,5	σ _п , МПа	0,76	
	23,9	α	2,5	
	25,7	W _м , МПа	1,9	
	24,2	V _м , %	3,052	
Морозостойкость	X _{min} ^{II} ≥0,9 X _{min} ^I	22,947≥ 22,43		
	Уменьшение массы, %	0,9		
	Трещины, сколы, шелушения ребер	отсутствуют		
Предел прочности на сжатие (основные образцы, после 75 циклов)	22,7	R _{ср} , МПа	22,2	
	23,2	X _{min} ^{II} , МПа (при t _β =2,57)	19,355	
	20,4	σ _п , МПа	1,12	
	21,6	α	2,5	
	23	W _м , МПа	2,8	
	22,5	V _м , %	5,037	
Морозостойкость	X _{min} ^{II} ≥0,9 X _{min} ^I	19,355 < 22,43		
	Уменьшение массы, %	1,6		
	Трещины, сколы, шелушения ребер	имеются		

Таблица 4.17 - Результаты испытаний на морозостойкость бетона с ПОМД

Измеряемый показатель	Значение показателя	Примечания		Марка
Предел прочности на сжатие (контрольные образцы)	36	R _{ср} , МПа	35,7	F ₁₄₀₀
	35,3	X _{min} ^I , МПа (при t _β =2,57)	33,866	
	36,4	σ _н , МПа	0,72	
	35	α	2,500	
	34,9	W _м , МПа	1,8	
	36,7	V _м , %	2,016	
Предел прочности на сжатие (основные образцы, после 110 циклов)	35,7	R _{ср} , МПа	34,5	
	33,9	X _{min} ^{II} , МПа (при t _β =2,57)	32,169	
	33,7	σ _н , МПа	0,92	
	35,5	α	2,500	
	33,4	W _м , МПа	2,3	
	35	V _м , %	2,664	
Морозостойкость	X _{min} ^{II} ≥0,9 X _{min} ^I	32,169≥ 30,48		
	Уменьшение массы, %	0,8		
	Трещины, сколы, шелушения ребер	отсутствуют		
Предел прочности на сжатие (основные образцы, после 150 циклов)	30,4	R _{ср} , МПа	32,0	
	31,8	X _{min} ^{II} , МПа (при t _β =2,57)	29,344	
	33	σ _н , МПа	1,04	
	31,6	α	2,500	
	32,4	W _м , МПа	2,6	
	32,9	V _м , %	3,248	
Морозостойкость	X _{min} ^{II} ≥0,9 X _{min} ^I	29,344 < 30,48		
	Уменьшение массы, %	2,1		
	Трещины, сколы, шелушения ребер	имеются		

При добавлении 7 % мас. БКМД упрочнение составляет 40,6 %; пластификатора - 31 %; при ПОМД (совместное введение БКМД и пластификатора) - 76 % относительно бездобавочного состава.

Контрольный состав бетона показал наименьшую марку по морозостойкости F_{150} . Он показал потерю прочности на 7,5 % после 30 циклов испытания; потеря массы 0,8 %. После 45 циклов испытаний потеря прочности составила 22 %, потеря массы 1,5 %.

При введении 7 % мас. БКМД прочность после 75 циклов снизилась на 8,8 %, при этом потеря массы образцов равна 1,4 %. После 110 циклов испытаний потеря прочности - 20,7 %, снижение массы образцов на 1,7 %. Марка бетона по морозостойкости при введении БКМД увеличивается до F_{300} . Класс бетона увеличился от В15 у контрольного состава до В20.

При использовании пластификатора наблюдается уменьшение прочности бетона при сжатии после 45 и 75 циклов испытаний на 6,8 % и 19,8 % соответственно, при этом снижение массы испытуемых образцов равно 0,9 % после 45 циклов и 1,6 % после 75 циклов испытаний вторым ускоренным методом пункт 6.1 [224]. Марка бетона по морозостойкости F_{200} .

Таким образом для повышения прочности и морозостойкости целесообразно введение ПОМД состоящей из БКМД и пластификатора. Образцы внешне отвечали всем нормируемым показателям после 110 циклов испытания на морозостойкость, при этом снижение прочности бетона было равно 3,5 %, а потеря массы составляла 0,8 %, что соответствует марке бетона по морозостойкости F_{400} . Для образцов бетона с ПОМД, после 150 циклов появилось шелушение поверхности, потеря массы составляла 2,1 %, снижение прочности при сжатии бетона 11,6 %.

Повышение морозостойкости может быть во многом обусловлено изменением поровой структуры цементной матрицы при введении добавок, размеров пор и их распределением.

Механизм действия ПОМД заключается в следующем: диопсид в составе БКМД отвечает за перераспределение напряжений в цементном камне. Известняк

в составе БКМД влияет на образование кристаллогидратов. Следовательно, при введении БКМД образуются более плотная и прочная структура твердеющей системы. Добавление поликарбоксилатного пластификатора приводит к снижению В/Ц, что также приводит к изменению количества и ранговости пор в гидратированном цементе.

Необходимо учесть, что значительная часть воды в порах цементного камня находится в адсорбционных слоях на поверхности пор. Вода, адсорбированная на поверхности твердого тела, значительно отличается по своим свойствам от объемной воды [226, 227]. Структурные изменения поверхностных слоев воды обусловлены эпитаксиальным влиянием твердого тела (подложки).

Расстояния, на которые действуют поверхностные силы твердого тела, изменяющие строение и свойства воды, уменьшаются при снижении гидрофильности подложки и повышении температуры.

Толщина адсорбционных пленок может составлять от десятых долей микрометра до 2 мкм. В тонких пленках воды, находящихся в энергетическом поле твердого тела, происходит увеличение степени упорядоченности распределения молекул и изменение структурных тетраэдров, что приводит, соответственно, к изменению плотности воды и комплекса других ее свойств.

Адсорбированная на поверхности частиц цемента вода имеет ориентированную структуру и измененные свойства. Это так называемая «пленочная вода». Температура ее замерзания составляет менее минус 20 °С. Толщина слоя пленочной воды, по литературным данным, составляет до 0,6 мкм. То есть, в порах диаметром менее 50 нм вода замерзать не будет. Тем самым, добавление ПОМД увеличивает морозостойкость, от марки F₁₅₀ до F₄₀₀ и прочность бетона до 75 %.

4.7. Исследование водопроницаемости и водопоглощения бетонов с модифицирующими добавками

Тяжелый бетон с высокой степенью водонепроницаемости является одним из важных материалов в строительной индустрии. Данные по водонепроницаемости модифицированного бетона приведены в таблице 4.18.

Таблица 4.18 – Водонепроницаемость модифицированных бетонов

Модифицирующая добавка	Измеряемый показатель				
	Средняя прочность при сжатии, МПа	Время выдерживания на каждой ступени, давление воды, ч	Количество ступеней	Водонепроницаемость серии образцов, МПа	Марка
Без добавок	20,3	4	8	0,8	W 8
БКМД	28,5	4	12	1,2	W 12
Пластификатор	26,6	4	14	1,4	W 14
ПОМД	35,7	4	16	1,6	W 16

Исследования показали, что добавление модифицирующих веществ в состав тяжелого бетона значительно повышает его водонепроницаемость. БКМД позволяет увеличить марку бетона по водонепроницаемости на 2 ступени (с 8 до 12); пластификатор с W8 до W14. Особенно высокую эффективность продемонстрировали образцы бетона, в которых было использовано 8 % массы полифункциональной органоминеральной добавки (ПОМД) под давлением 1,6 МПа. Такие образцы имели марку водонепроницаемости W16. В сравнении с контрольным образцом, который имел марку W8, это означает значительное улучшение водонепроницаемости.

Данные закономерности объясняются снижением размера и общего объема пористости материала.

Определение водопоглощения модифицированных бетонов проводилось по ГОСТ. Результаты испытаний серий образцов приведены в таблице 4.19

Таблица 4.19 – Водопоглощение бетона

Модифицирующая добавка	Измеряемый показатель	
	прочность при сжатии, МПа	W _m , %
Без добавок	20,2	6,29
Бинарная кальциевая минеральная добавки	28,6	5,11
Поликарбоксилатный пластификатор	26,5	5,49
Полифункциональная органоминеральная добавка	35,6	4,46

Анализируя данные таблицы 4.19 можно констатировать следующее: водопоглощение бетона с модификатором БКМД снизилось на 23 %; при введении пластификатора – до 15 %. Более значительное воздействие на изменение водопоглощения цементного композита оказала ПОМД – до 40 %. Что также объясняется изменением поровой структуры цементного композита.

4.8. Выводы по главе 4

1. При введении БКМД и ПОМД сохраняемость и удобоукладываемость бетонной смеси изменяется незначительно и соответствует подвижности П2.

2. Наибольшее влияние на повышение прочности цементно-песчаного раствора при твердении 28 суток в стандартных условиях оказывает введение диопсида в количестве 7 -9 %, прочность на сжатие при этом возрастает до 48 %, прочность на изгиб – до 27 %. Прочность бетона при добавлении диопсида увеличивается на 29 %;

3. При добавлении известняка в цементно-песчаный раствор в количестве 1-3 % в зависимости от продолжительности твердения прочность при сжатии увеличивается на 15,2 % – 43 %, наибольшее влияние на увеличении прочности известняк оказывает в начальном периоде твердения;

4. При добавлении 9 % волластонита при твердении 28 суток в стандартных условиях прочность раствора на сжатие увеличилась до 23 %, на изгиб – до 18 %. Введение волластонита приводит к упрочнению бетона до 17 %;

5. Введение диабазы приводит к незначительному увеличению прочности раствора не более 10 %. Поэтому использование данной добавки в дальнейших исследованиях не предусмотрено.

6. Введение БКМД, состоящей из диопсида и известняка позволило улучшить результаты по прочностным характеристикам цементно-песчаного раствора. Наилучшие результаты достигнуты при добавлении 7 % бинарной кальциевой минеральной добавки, состоящей из одной части известняка и двух частей диопсида. Прочность раствора на сжатие при этом возрастает до 42 %, на изгиб – до 24 %; прочность увеличилась бетона до 41 %.

7. Эффект от действия БКМД на прочность бетона (увеличение прочности на 34,3 – 41,3 %) на ранних сроках твердения (до 7 суток) в стандартных условиях можно объяснить влиянием известняка на процесс гидратации цементного камня, формирование контактной зоны, вследствие его химического сродства с клинкерными минералами и продуктами их гидратации.

8. Эффект от действия бинарной кальциевой минеральной добавки (увеличение прочности до 41 %) на поздних сроках твердения (28 суток) в стандартных условиях можно объяснить перераспределением напряжений в цементном камне, вследствие большего его модуля упругости диопсида по сравнению с цементным камнем. При этом в бинарной кальциевой минеральной добавке содержится две части диопсида и одна часть известняка. Так как известняк имеет меньшую твердость по шкале Мооса, чем диопсид, то процесс приготовления бинарной минеральной добавки экономически эффективен по сравнению с диопсидом.

9. Введение 8 мас. % ПОМД, состоящей из 4,7 % диопсид, 2,3 % известняк, 1 % 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. Это обусловлено изменением структуры цементного камня при введении добавок, размеров пор и их распределением.

10. Повышение морозостойкости обусловлено изменением структуры цементного камня при введении добавок, размеров пор и их распределения. Введение 7 % БКМД обеспечивает снижение водопоглощения с 6,3 % до 5,1 %; существенное повышение водонепроницаемости с W8 до W12 и морозостойкости бетона с F₁₅₀ до F₃₀₀. Класс бетона при этом изменяется от B15 у контрольного состава до B20 при введении 7 % БКМД.

Глава 5. Технологические особенности и экономическое обоснование применения предложенных решений

В современном мире наблюдается широкое применение минеральных добавок и техногенных отходов в цементных композитах различного назначения. Однако стоимость многих добавок является значительной, что приводит к удорожанию уже дорогостоящих материалов и конструкций, основанных на портланд-цементе.

В рамках данного исследования были получены положительные результаты в использовании недорогостоящих добавок, таких как отходы производства, а также доказана технико-экономическая целесообразность их применения при производстве цементных композитов, включая цементный камень, растворы и тяжелые бетоны. Также была разработана соответствующая технологическая и нормативно-техническая документация.

Результаты научной работы расширяют и более детально определяют направления использования исследуемых модификаторов и способы производства цементных композитов с этими модификаторами с максимальной эффективностью. Некоторые положения, вытекающие из данного исследования, были внедрены в учебный процесс при подготовке студентов по направлению "Строительство" на кафедре СМСС ФГБОУ ВО "НГАСУ (Сибстрин)".

Ниже приведены примеры результатов промышленной апробации научной работы. Эти примеры демонстрируют практическую ценность и применимость полученных результатов и позволяют улучшить процессы производства и качество цементных композитов.

5.1. Описание технологической схемы производства бетонных смесей тяжелого бетона и изделий из нее

Технология изготовления бетонных смесей включает несколько этапов, каждый из которых играет важную роль в обеспечении качества и эффективности производства.

Первым этапом является доставка сырьевых материалов. Заполнители, такие как щебень и песок, доставляются на производственную площадку с помощью автомобильного транспорта. После доставки заполнители хранятся на частично закрытом штабельном складе. Здесь они должны быть защищены от внешних воздействий и сохранены в оптимальном состоянии. Для штабелирования заполнителей используется бульдозер, который упорядочивает материалы и облегчает их последующую подачу.

Цемент, который также является важным компонентом бетонной смеси, доставляется автомобильным транспортом и хранится в силосном складе. Для подачи цемента в силосы используется пневмотранспортер. Если цемент должен храниться в течение длительного времени, может потребоваться его домол. Это позволяет сохранить качество цемента и гарантировать его эффективное использование в процессе производства бетонных смесей.

Модификаторы доставляются автомобильным транспортом и хранятся на складе добавок, далее они измельчаются до необходимой дисперсности.

Бункеры в бетонных заводах играют важную роль в обеспечении эффективности и непрерывности работы бетоносмесителей. Они обладают рядом особенностей, которые позволяют контролировать уровень материалов, обеспечивать точное дозирование и оптимальные условия для смешивания бетонной смеси. Все отсеки бункеров снабжены указателями уровня материалов. Это позволяет операторам легко контролировать запасы компонентов и предотвращать возможные проблемы, связанные с нехваткой материалов в процессе работы. Для обеспечения непрерывности работы бетоносмесителя предусматривается запас компонентов в расходных бункерах на 2 часа. Это гарантирует, что процесс смешивания не будет прерываться из-за нехватки материалов, что особенно важно при выполнении больших объемов работ.

Далее следует этап дозировки компонентов (циклический автоматический процесс). Для подачи заполнителей используется шнековой транспортёр, который обеспечивает точную дозировку и равномерное распределение материалов. Цемент и заполнители дозируются по массе, цемент: с точностью 1 %, заполнитель: ± 2 %, а вода - по объему с точностью 1 %. Такая система дозирования гарантирует стабильность и точность состава бетонной смеси, что является важным фактором для достижения качественного результата.

БКМД подаются непосредственно в сборный бункер, где сначала происходит ее смешивание с портландцементом, а затем приготовленное модифицированное вяжущее соединяют с заполнителями в двухвальном циклическом бетоносмесителе, после чего в смеситель подается 50 % необходимого количества воды и смесь перемешивается. Отдельно приготавливается водный раствор с органической составляющей ПОМД, состоящий из 25 % воды и требуемого количества поликарбонатного пластификатора. Приготовленный раствор добавки подается в смеситель и смесь также перемешивается. На последнем этапе вводятся оставшиеся 25 % воды. Задача смешивания – получение однородной бетонной смеси. Продолжительность перемешивания составляет 45 секунд, и она определяется опытным путем для каждого конкретного состава. В зимнее время целесообразно увеличить продолжительность перемешивания на 20-25%, чтобы обеспечить оптимальную температуру бетонной смеси. Важно отметить, что в холодный период предусмотрены дополнительные меры для поддержания оптимальной температуры смеси. Мелкий и крупный заполнитель может подогреваться с помощью водных и паровых регистров, чтобы предотвратить замерзание и обеспечить нормальную работу процесса.

Готовая модифицированная бетонная смесь может быть использована как в сборном, так и в монолитном строительстве. Она может быть доставлена на строительную площадку с помощью специальных транспортных средств.

Процесс формования бетонных изделий - это сложный, но важный этап в строительной индустрии. От качества форм и правильной обработки бетонной смеси зависит долговечность и эстетичный вид готового изделия.

Перед началом процесса формования необходимо подготовить формы. Формы очищаются ручным способом с помощью скребков и металлических щеток, этот шаг очень важен, чтобы избежать остатков бетона на поверхности формы, которые могут повлиять на качество будущего изделия.

При работе с бетоном в процессе формования изделий, важной составляющей является использование смазки форм. Этот процесс минимизирует прилипание бетона к металлическим поверхностям форм, что облегчает процесс извлечения изделий и повышает качество конечного продукта. Однако выбор и правильное применение смазки форм являются ключевыми аспектами для достижения желаемых результатов. Существуют определенные требования, которым должна соответствовать смазка форм. Во-первых, она должна иметь консистенцию, которая позволяет нано-

сить её на поверхности форм с помощью распылителя или кисти. Это позволяет создать равномерный и достаточно тонкий слой смазки (обычно в пределах 0,1-0,3 мм), который обеспечивает оптимальное снижение прилипания бетона. Во-вторых, смазка должна обладать достаточной адгезией к материалу форм, она не должна стекать с поверхностей форм во время бетонирования и не должна смешиваться с бетонной смесью. Также важно, чтобы смазка не оказывала отрицательного воздействия на твердеющий искусственный камень, не оставляла жировых пятен на поверхности изделий и не вызывала коррозии металлических поверхностей форм. Наконец, безопасность является важным аспектом при выборе смазки форм. Она должна быть безопасной с точки зрения пожарной безопасности, чтобы минимизировать риск возгорания во время работы. Для нанесения смазки на поверхность формы рекомендуется использовать распылитель. Это позволяет равномерно распределить смазку и обеспечить максимальный контакт с поверхностью формы.

Бетонная смесь из смесителя поступает в бункер-копильник, а затем на транспорт. При транспортировке максимально допустимая высота падения бетонной смеси составляет 2 метра. Затем бетонная смесь поступает в бетоноукладчик, где происходит укладка и уплотнение смеси в формах. Для достижения оптимального уплотнения используется виброплощадка. Продолжительность виброобработки определяется экспериментально для каждой бетонной смеси.

Процесс набора прочности происходит по установленному режиму при ТВО.

Распалубка и очистка форм: После твердения бетона и окончания процесса формирования наступает время для распалубки и очистки форм. Удаление готового изделия из формы производится аккуратно, чтобы не повредить продукцию. Далее повторяется процесс очистки формы.

Технологическая схема производства бетонных изделий представлена на рисунке 5.1

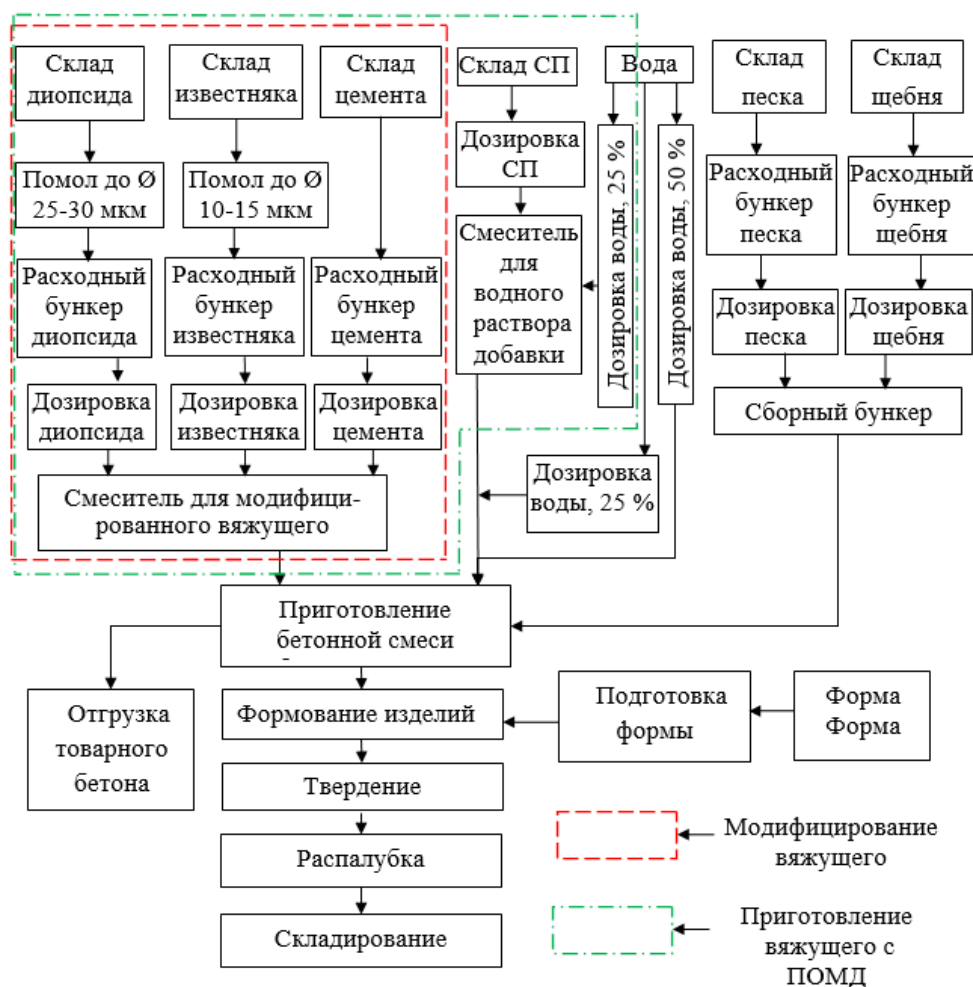


Рисунок 5.1 - Технологическая схема производства изделий из тяжелого бетона с дисперсными минеральными добавками

5.2. Производственная апробация результатов научной работы

Исследования, выполненные на кафедре СМСС НГАСУ (Сибстрин), а также в ООО «НМК» по повышению прочностных характеристик, морозостойкости и водонепроницаемости цементных композитов на основе МЦВ, позволили организовать в 2023 году выпуск пробной партии бетонной смеси с ПОМД и тротуарной плитки из нее (ПРИЛОЖЕНИЕ 4).

При изготовлении бетонных образцов использовалась бетонная смесь следующего состава: цемент – 275, песок - 800, щебень (размером до 8 мм) – 1340, вода – 117. Применялся следующий состав ПОМД, % мас: известняк – 2- 2,5; диопсид – 4,5-5; пластификатор - 1. Результаты испытаний приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Изменение прочностных характеристик бетона при ведении полифункциональной органоминеральной добавки

Количество пластификатора в ПОМД, % от массы портландцемента	Прочность бетона в зависимости от условий и продолжительности твердения, МПа				
	ТВО	стандартные условия, сутки			
		1	3	7	28
Без добавок	15,9	4,6	10,0	15,2	20,4
0 (БКМД)	22,3	6,4	13,6	20,9	28,5
1	27,0	6,2	13,3	26,3	35,6

Анализируя экспериментальные данные можно отметить, при введении 8 % полифункциональной органоминеральной добавки прочность на сжатие при твердении образцов в стандартных условиях в течение 28 суток увеличивается до 75 %; при твердении образцов в условиях ТВО - на 70 %, при использовании БКМД до 38 % и 40 % соответственно. Таким образом, промышленная апробация, проведенная в 2023 году, показала целесообразность использования ПОМД для упрочнения цементных композитов. Разработаны совместно с заводом-изготовителем «СТО. Технические условия» (ПРИЛОЖЕНИЕ 5) и «Технологический регламент» (ПРИЛОЖЕНИЕ 6) на изготовления модифицированной бетонной смеси. Результаты работы могут быть использованы в учебном процессе при подготовке обучающихся по направлению «Строительство» (ПРИЛОЖЕНИЕ 7).

5.3. Оценка технико-экономическая предложенных решений

Оценка технико-экономической эффективности результатов работы была произведена применительно к предприятиям г. Новосибирска, выпускающим бетонные смеси.

5.3.1. Оценка стоимости 1 м³ бетонной смеси различных классов по прочности

Калькуляция себестоимости и отпускной цены бетонных смесей тяжелого бетона составлялась на основе фактической калькуляции себестоимости и цены 1 м³ бетона классов В20 и В27,5 г. Новосибирск.

Сравним технико-экономические показатели бетонной смеси без добавок и бетонной смеси с введением БКМД и ПОМД. При использовании добавок возможно снижение расхода цемента, самого дорогого компонента бетонной смеси или повышение класса бетона при том же расходе вяжущего. Основной экономический эффект использования данных добавок осуществляется за счет увеличения прочности при сжатии бетона на 41-76 % или получения бетона равной прочности, но при сокращении количества портландцемента.

В расчете оценки стоимости 1 м³ бетонной смеси, учтены затраты на помол минеральных добавок, для этого выполнен расчет энергетических затрат на измельчения минеральных добавок (диопсид и известняк) в трубной шаровой мельнице Ø3,2х15,0 м., работающей в открытом цикле помола, при ее действующем внутримельничном устройстве и загрузке мелющими телами. Стандартные и одинаковые параметры в расчете не учитывались, а принимались согласно методике расчета энергоэффективности помола [228].

Расчет энергетических затрат на измельчения диопсида и известняка:

1. Коэффициент размолоспособности:

$$k_p^{\text{дио}} = 0,7 ; \text{ известняк } k_p^{\text{изв}} = 1,2$$

2. Коэффициент учитывающий размер поступающего на помол материала:

$$k_d = 75d_{\text{ис}}^2 - 18d_{\text{ис}} + 1,5 \quad (5.1)$$

где $d_{\text{ис}}$ – размер фракции загружаемого в мельницу материала (м), равен 0,025

$$k_d = 75 \cdot 0,025^2 - 18 \cdot 0,025 + 1,5 = 1,0969 \quad (5.2)$$

3. Коэффициент, который учитывает тонкость помола, рассчитывается по формуле:

$$k_s = (k - k \cdot 10^{-3} \cdot S) \cdot k_b \quad (5.3)$$

где k – эмпирический коэффициент для данного типа мельниц равный 1,3;

S – удельная поверхность готового продукта помола, м²/кг;

k_b – эмпирический коэффициент времени помола материала равный для диопсида – 1,1, для известняка – 0,9.

– для диопсида:

$$k_s = (1,3 - 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 393) \cdot 1,1 = 0,8680$$

– для известняка:

$$k_s = (1,3 - 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 470) \cdot 0,9 = 0,6201$$

4. Производительность трубной шаровой мельницы определяется по формуле:

$$G_{\text{ш}} = 2 \cdot 10^{-2} \cdot k_d \cdot k_s \cdot k_p \cdot D_{\text{ш}} \cdot L_{\text{ш}} \cdot M_{\text{мт}}^{0.8} \quad (5.4)$$

где $D_{\text{ш}}$ – усредненный рабочий диаметр мельницы, м, который рассчитывается по формуле (5.5)

$L_{\text{ш}}$ – рабочая длина мельницы, м (5.6).

$$D_{\text{ш}} = D_M \cdot \frac{k_1 + k_2}{2}, \quad (5.5)$$

где k_1, k_2 – коэффициенты, учитывающие бронефутеровку в I и II камере соответственно. Данные коэффициенты с учетом бронефутеровки принимаются $k_1 = 0,935$ и $k_2 = 0,957$.

D_M – длина трубной шаровой, м.

$$D_{\text{ш}} = 3,2 \cdot \frac{0,935 + 0,957}{2} = 3,0272 \text{ м}$$

$$L_{\text{ш}} = L_1 + L_2 \quad (5.6)$$

где L_1 – длина рабочей части I камеры, м; и II

L_2 – длина рабочей части II камеры, м;

Для мельницы открытого цикла работы $L_1 = 7,0$ м, $L_2 = 7,3$ м.

$M_{\text{мт}}^{0.8}$ – общая масса мелющих тел составляет 134 т.

$$L_{\text{ш}} = 7,0 + 7,3 = 14,3 \text{ м}$$

- для диопсида:

$$G_{\text{ш}} = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0969 \cdot 0,8680 \cdot 0,7 \cdot 3,0272 \cdot 14,3 \cdot 134^{0.8} = 29,03 \text{ т/ч}$$

- для известняка:

$$G_{\text{ш}} = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0969 \cdot 0,6201 \cdot 1,2 \cdot 3,0272 \cdot 14,3 \cdot 134^{0.8} = 35,55 \text{ т/ч}$$

5. Мощность двигателя привода трубной шаровой мельницы (N) равна 1628,25 кВт.

6. Удельный расход электроэнергии на помол определяется по формуле (5.7), кВт·ч/т:

$$\mathcal{E}_{\text{шм}} = \frac{N}{G_{\text{ш}}} \quad (5.7)$$

- для диопсида:

$$\mathcal{E}_{\text{шм}} = \frac{1628,25}{29,03} = 56,09 \text{ кВт·ч/т}$$

- для известняка:

$$\mathcal{E}_{\text{шм}} = \frac{1628,25}{35,55} = 45,80 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{т}$$

Стоимость электроэнергии за 1 кВт/ч равна 4,13 рублей.

Стоимость электроэнергии для получения 1 т диопсида: $56,09 \cdot 4,13 = 231,65$ руб/т., для получения 1 т известняка: $45,80 \cdot 4,13 = 189,15$ руб/т.

На 1 м³ бетонной смеси требовалось 10,274 кг диопсида и 5,126 известняка

Стоимость измельчения 10,274 кг диопсида равна 2,38 рубля, стоимость измельчения 5,126 кг известняка равна 0,97 рублей.

В таблицах 5.2- 5.3 указана эффективность, достижения действия бинарной кальциевой минеральной добавки, а таблицах 5.4- 5.5 эффективность полифункциональной органоминеральной добавки вследствие повышения класса бетона.

Таблица 5.2 - Стоимость сырья и материалов для бетона класса В20

№	Наименование	Ед. изм.	Расход на 1 м ³ бетона, класса		Цена ед. в рублях (без НДС)	Стоимость 1 м ³ бетона	
			Производственный состав	Предлагаемый вариант		Фактически	Предлагаемый вариант
Бетонная смесь тяжелого бетона класса В20							
1	Цемент	т					
	ЦЕМ I 42,5Н		0,29	-	6129	1778	-
	ЦЕМ II/A-III 32,5Б		-	0,275	5808	-	1597
2	Добавка	кг					
	• диопсид		-	10,274	3,8	-	39,05
	• известняк		-	5,126	0,6	-	3,08
3	Крупный заполнитель	т	1,21	1,24	1011	1224	1254
4	Мелкий заполнитель	т	0,79	0,74	690	545	510
5	Химические добавки (СП)	кг	1,45	-	98	142	-
	Итого:					3689	3403

Данная бетонная смесь, произведенная с использованием бинарной кальциевой минеральной добавки, имеет большую прочность (увеличение на 40,9 %) и может

быть отнесена к классу В20, чья рыночная стоимость на 10 – 15 % выше модифицированного аналога.

Таблица 5.3 - Калькуляция себестоимости и отпускной цены для бетона класса В20

№	Наименование	Цена 1 м ³ бетонной смеси, руб.		Пояснения к расчету
		Фактически	Предлагаемый вариант	
Бетонная смесь тяжелого бетона класса В20				
1	Сырье и материалы	3689	3403	По табл. 7.23
2	Электроэнергия	39,19	42,35	По нормам расхода
3	Заработная плата (в.т.ч. НДС, РК) и СВ	124	124	По нормам расхода
4	Косвенные затраты	1155	1070	30 % от п.(1+2+3)
5	Себестоимость	5007	4639	Сумма п.1-4
6	НДС	1001	928	20 % от п.5
7	Рентабельность	600	556	12 % от п.5
8	Отпускная цена	6608	6123	Сумма п. 5-7

Таблица 5.4 - Стоимость сырья и материалов для бетона класса В27,5

№	Наименование	Ед. из м.	Расход на 1 м ³ бетона, класса		Цена ед. в рублях (без НДС)	Стоимость 1 м ³ бетона	
			Производст- венный состав	Предлагаемый вариант		Фактически	Предлагае- мый вариант
Бетонная смесь тяжелого бетона класса В27,5							
1	Цемент ЦЕМ I 42,5Н ЦЕМ II/A-Ш 32,5Б	т	0,375 -	- 0,275	6129 5808	2298 -	- 1597
2	Добавка • диоксид • известняк	кг	- -	10,274 5,126	3,8 0,6	- -	39,05 3,08
3	Крупный заполнитель	т	1,25	1,34	1011	1263	1354
4	Мелкий заполнитель	т	0,79	0,8	690	545	552
5	Химические добавки (СП)	кг	3	2,75	98	294	269
	Итого:					4400	3814

Таблица 5.5 - Калькуляция себестоимости и отпускной цены для бетона класса В27,5

№	Наименование	Цена 1 м ³ бетонной смеси, руб.		Пояснения к расчету
		Производственный состав	Предлагаемый вариант	
Бетонная смесь тяжелого бетона класса В27,5				
1	Сырье и материалы	4400	3814	По табл. 7.23
2	Электроэнергия	39,19	42,35	По нормам расхода
3	Заработная плата (в.т.ч. НДС/Л, РК) и СВ	124	124	По нормам расхода
4	Косвенные затраты	1368	1194	30 % от п.(1+2+3)
5	Себестоимость	5931	5174	Сумма п.1-4
6	НДС	1186	1034	20 % от п.5
7	Рентабельность	711	620	12 % от п.5
8	Отпускная цена	7828	6829	Сумма п.8-10

Данная бетонная смесь, произведенная с использованием полифункциональной органоминеральной добавки, имеет большую прочность (увеличение до 76 %) и может быть отнесена к классу В27,5 , чья рыночная стоимость до 15 % выше модифицированного аналога.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поставленные в работе задачи выполнены, цель достигнута.

1. Дополнены теоретические представления о процессах синергетического взаимодействия заполнителей, вяжущего и полифункциональной органоминеральной 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 F₁₅₀ до F₄₀₀).

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), «Портландцемент, 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, расширение номенклатуры цементных материалов различного целевого назначения, изготовленных из модифицированного композиционного вяжущего с применением местного природного и техногенного сырья Сибири.

Список сокращений

- БКМД – бинарная кальциевая минеральная добавка;
- В/Ц – отношение массы воды к массе цемента;
- ДТА – дифференциально-термический анализ;
- ЗШО - золошлаковые отходы;
- ЗШС - золошлаковая смесь;
- Контрольные образцы – образцы бетона, не подвергавшиеся циклическим воздействиям;
- ЛГА – лазерный гранулометрический анализ;
- МД - минеральная добавка;
- МБ – модификатор бетона;
- МЦВ - модифицированные цементные вяжущие;
- МЦВС - модифицированные цементно-водные суспензии;
- Основные образцы – образцы бетона, подвергавшиеся циклическим воздействиям;
- ПАВ – поверхностно активные вещества;
- ПФМ - полифункциональные модификаторы;
- ПОМД – полифункциональная органоминеральная добавка;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- СП – суперпластификатор;
- СУ – стандартные условия;
- ТВО – тепловлажностная обработка;
- ТГ – термогравиметрия;
- ТМН - тонкодисперсные минеральные наполнители;
- ЦВС - цементно-водные суспензии;
- ЦПР – цементно-песчаный раствор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Академия Конъюнктуры Промышленных Рынков. Минеральные добавки для бетонов. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rusarticles.com/marketing-statya/mineralnye-dobavki-dlya-betonov-562365.html> (дата обращения: 10.07.2014).
2. Василик, П.Г., Особенности применения поликар-боксилатных гиперпластификаторов Melflux®. [Электронный ресурс] / П.Г. Василик, И.В. Голубев. – Режим доступа: http://www.spsss.ru/confer/confer_archive/reports/doclad03/Vasilik.php (дата обращения 10.07.2014).
3. Высоцкий, С.А. Минеральные добавки для бетонов / С.А. Высоцкий // Бетон и железобетон. – 1994. – № 2. – С.7-10.
4. Добшиц, Л.М. Кинетика набора прочности цементного камня с модифицирующими добавками / Л.М. Добшиц, О.В. Кононова, С.Н. Анисимов // Цемент и его применение. – 2011. – № 4. – С. 104-107.
5. Добшиц, Л.М. Влияние поликарбоксилатных суперпластификаторов на структурообразование цементных паст/ Л.М. Добшиц, О.В. Кононова, С.Н. Анисимов, А.Ю. Лешканов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 5 (часть 5). – С. 945-948.
6. Грушко, И.М. Структура и прочность дорожного цементного бетона / И.М. Грушко, Н.Ф. Глущенко, А.Г. Ильин. – Харьков: Выща шк., 1965. –135 с.
7. Гладышев, Б.М. Механическое взаимодействие элементов структуры и прочность бетонов / Б.М. Гладышев. – Харьков: Выща шк., 1987. – 168 с.
8. Бердов, Г.И. Экспрессный контроль и управление качеством цементных материалов / Г.И. Бердов, Б.Л. Аронов. – Новосибирск: Изд-во Новосибирского университета, 1992г. – 252 с.
9. Хайн, М.А. Свойства бетонов на основе известнякового щебня/ М.А. Хайн // Тр.Таллин. политех. ин-та. – 1989. – № 703. – С. 76-82.

10. Гордон, С.С. Структура и свойства тяжелых бетонов на различных заполнителях / С.С. Гордон. – М.: Стройиздат, 1969. – 151 с.
11. Bloem, D. L. Effects of aggregates properties on strength of Concrete/ D. L. Bloem, R. D. Gaynor // ACI Journal, Proceedings, 1963. – Vol. 60. – No. 10. – pp. 1429-1456. DOI:10.14359/7900
12. Гольденберг, Л.Б. Влияние содержания крупного заполнителя на структуру, прочность и морозостойкость бетонов / Л.Б. Гольденберг, С.Л. Оганесян, В.С. Макаров // Разраб. нов. и усоверш. существующ. технол. процессов, оборуд. и оснастки для отраслей гор. х-ва г. Москвы. – Москва, 1989. – С. 65 - 70.
13. Mak, S.L. Mix proportion for very high strength concretes / S.L. Mak, G. Sanjayan // Prepr. Pap. 2nd Nat. Struct., Adelaide, 3-5 Oct., 1990 // Nat.Conf. Publ. / Inst. Eng, Austral. – 1990. – No. 10. – pp. 127-130.
14. Боженов, П.И. Влияние природы заполнителей на прочность раствора / П.И. Боженов, В.И. Ковалерова // Бетон и железобетон. – 1961. – №3. – С. 20-22.
15. Hsu, Thomas T. C. Tensile Bond Strength between Coarse Aggregate and Cement Paste or Mortar / T. C. Hsu Thomas, F.O. Slate // Journal of the American Concrete Institute, 1963. – Vol. 60. – No. 4. – pp. 456-486. DOI:10.14359/7863
16. Баженов, Ю.М. Структурные характеристики бетона / Ю.М. Баженов [и др.] // Бетон и железобетон. – 1972. – № 9. – С. 19-21.
17. Сизов, В. П. О влиянии заполнителей на расход цемента и прочность бетона / В. П. Сизов // Вологодская областная универсальная научная библиотека. – www.booksite.ru. – С.5-6.
18. Волков, В. Г. Обогащение и фракционирование природных песков для бетона гидравлическим способом / В.Г. Волков, И. М. Елшин, А.И. Харин, М. Н. Хрусталёв. – М.: Стройиздат, 1964. – 163 с.
19. Гордон, С. С. Пески для бетонов / С. С. Гордон. – М.: Госстройиздат, 1957.

20. Монгуш, С.Ч. Влияние свойств мелких заполнителей на качество бетона / С.Ч. Монгуш // Вестник увинского государственного университета. – 2011. – № 3. – С. 4-8 - ISSN: 2077-6896
21. Бегларян, В. С. Производство заполнителей бетона из песчано-гравийных смесей / В. С. Бегларян. – М.: Стройиздат, 1973. – 175 с.
22. Сизиков, С. А. Динамика перемещения сыпучих сред вибротранспортирующими органами строительных машин. Автореферат дисс. канд. техн. наук. ЛИСИ. – Л., 1985
23. Баженов, Ю.М. Высококачественный тонкозернистый бетон / Ю.М. Баженов // Строительные материалы. – 2000. – № 2. – С.24-25.
24. Хольшемахер, Клаус. Технология и исследования производства ультравысокопрочного бетона UNFB / Клаус Хольшемахер, Франк Ден. // Международное бетонное производство. – 2004. – № 3. – С. 28-34.
25. Морозов, Н.М. Дорожные песчаные бетоны, уплотняемые методом зонного нагнетания. // Автореферат Дис. Канд. Техн. Наук. – Казань, 2007. – 18 с
26. Боровских, И.В. Оптимизация гранулометрического состава песка для получения высокопрочного тонкозернистого бетона / И.В. Боровских, Н.М. Морозов, В.Г. Хозин // Известия КазГАСУ. – 2008. – № 2 (10). – С 121-124.
27. Морозов, Н.М. Влияние компонентов песчаного бетона на воздухоовлечение при его приготовлении / Н.М. Морозов [и др.] // Известия КГАСУ. – 2011. – № 3 (17). – С 129-133.
28. Ахмедов, Р.К. Роль природы заполнителя в эффекте действия пластифицирующих добавок в бетон / Р.К. Ахмедов, М.Р. Камилова, Р.З. Копп, Ф.Л. Геккель // Узб. хим. ж. – 1989. – № 6. – С. 18-20.
29. Аль-Фрихат, Ахмад. Взаимосвязь гидрофильности заполнителя и прочности бетона / Ахмад Аль-Фрихат, Э.А. Зарипов // Узб. хим. ж. – 1990. – № 5. – С. 6-7.
30. Ильина, Л.В. Влияние дисперсных минеральных добавок на прочность мелкозернистого бетона / Л.В. Ильина, С.А. Хакимуллина, Д.А. Кадоркин // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 4. – С.34-38

31. Бруссер, М.И. Заполнители для бетона / М.И. Бруссер, Ю.В. Сорокин, В.Р. Фаликман // Строительные материалы. – 2004. – № 10. – С. 62-63.
32. Горчаков, Г.И. Строительные материалы / Г.И. Горчаков, Ю.М. Баженов. – М.: Стройиздат. 1986. – 688с.
33. Баженов, Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников. – М.: АСВ, 2006. – 368 с.
34. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
35. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства). Учебник для вузов. / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – 3-е изд. переработ. и доп. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
36. Горчаков, Г.И. Строительные материалы: Учеб. Для вузов / Г.И. Горчаков, Ю.М. Баженов. – М.: Стройиздат, 1986. – 688 с.
37. Горчаков, Г.И. О комплексной характеристике структуры бетона / Г.И. Горчаков, И.А. Иванов // Бетон и железобетон. – 1980. – № 6. – С. 22.
38. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учеб. Пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высш. Школа, 1981. – 335 с.
39. Добролюбов, Г. Прогнозирование долговечности бетона с добавками / Г. Добролюбов, В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1983. – 213 с.
40. Комохов, П.Г. Оценка параметров макроструктуры бетона повышенной трещино- и морозостойкости / Комохов П.Г. // Повышение эффективности применения цементных и асфальтовых бетонов в Сибири. – Новосибирск, 1978. – С.40–46.
41. Комохов, П.Г. Механика разрушения в формировании свойств цементного камня и бетона / П.Г. Комохов // Совершенствование технологии производства бетонов повышенной прочности и долговечности. – Уфа, 1985. – С.4–8.
42. Кузнецова, Т.В. Цементы алюминатного и сульфоалюминатного твердения / Т.В. Кузнецова // XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М.: Наука, 1981. – № 5. – 203 с.

43. Кузнецова, Т.В. Микроскопия материалов цементного производства / Т.В. Кузнецова, С.В. Самченко. – М.: МИКХиС, 2007. – 304 с.
44. Пащенко, А.А. Теория цемента / А.А. Пащенко. – К.: Будівельник, 1991. – 168 с.
45. Рамачандран, В. Наука о бетоне: Физико-химическое бетоноведение / В. Рамачандран, Р. Фельдман, Дж. Бодуэн – Пер. с англ. – М.: Стройиздат, 1986. 278 с.
46. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 187 с.
47. Тейлор, Х. Химия цемента / Тейлор Х. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
48. Сычѳв, М.М. Химия отвердевания и формирования прочностных свойств цементного камня / М.М. Сычѳв // Цемент. – 1978. – № 9. – С.4–9.
49. Чеховской, Ю.В. Понижение проницаемости бетона / Ю.В. Чеховской. – М.: Энергия, 1968. – 192 с.
50. Шейкин, А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е. Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. – М.: Стройиздат, 1979. – 344 с.
51. Powers, T.C. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste / T.C. Powers, T.L. Brownyard // JACI. – 1980. – Vol. 77. – No. 4. – pp. 264–268.
52. Pucharenko, Ju.V. Structural Model and Strength Predicting of Fiber-Reinforced Concrete / Ju.V. Pucharenko, V.I. Morozov // World Applied Sciences Journal, Problems of Architecture and Construction. – 2013. – No.23. – pp. 111–116.
53. Ramachandran, V.S. Concrete Admixtures Handbook / V.S. Ramachandran // Building Materials Science Series. – Canada, 1997. – 1183 p.
54. Воробѳев, В.А. Строительные материалы / В.А. Воробѳев, А.Г. Комар. – М.: Стройиздат, 1971. – 496 с.
55. Юнг, В.Н. Основы технологии вяжущих веществ / В.Н. Юнг. – М.: Промстройиздат, 1951. – 548 с.

56. Kohut, J. Real influence of the increased strength of a cement with a larger specific surface onto the technology and strength of concrete / J. Kohut, J. Filous // Proc. Beijing Int. Symp.
57. Rose, K. Ip A.K.C. Statistical analysis of strength and durability of concrete made with different cements / K. Rose, B.B. Hope, // Cem. and Concr. Res. – 1989. – No. 3. – pp. 476-486.
58. Редкозубов, А.А. Структурная активация бетонных смесей / А.А. Редкозубов, Я.Н. Яценко, С.Н. Толмачев // Харьков: Харьк. гос. автомоб.-дор. техн. ун-т. – 1994. – С.9 - 11.
59. Редкозубов, А.А. Активация некондиционных заполнителей в цементных бетонах / А.А. Редкозубов // Харьков: Харьк. гос. автомоб.-дор. техн. ун-т. – 1994. – С. 8 - 10.
60. Дворкин, Л.И. Низкоэнергоемкие технологии вяжущих и бетонов на основе техногенного сырья / Л.И. Дворкин // Будівел. матер. і конструкції. – 1995. – № 1. – С. 28.
61. Соболев, Х.С. Пути активации процессов гидратации и твердения многокомпонентных портландцементов / Х.С. Соболев [и др.] // Всерос. совещ. "Наука и технол. силикат. матер. в соврем. условиях рыноч. экон.", Москва, 6-9 июня, 1995: Тез. докл. – М.: 1995. – С. 66.
62. Blanco, F. The effect of mechanically and chemically activated fly ashes on mortan properties / F. Blanco [и др.] // Fuel. 2006. – Vol. 85. – No. 14-15. – pp. 2018-2026.
63. Куртаев, А.С. Влияние технологических параметров на прочность мелкозернистого бетона / А.С. Куртаев, З.А. Естемесов // Строительные материалы. – 1998. – № 12. – С. 21.
64. Величко, Е.Г. К вопросу гидромеханохимической активации цемента при производстве бетона / Е.Г. Величко, Д.Ф. Толорая // Строительные материалы. – 1996. – № 8. – С. 24 - 27.
65. Низина, Т.А. Дисперстно-армированные мелкозернистые бетоны с полифункциональными модифицирующими добавками / Т.А. Низина, А.С. Балы-

ков, В.В. Володин, Д.И. Коровкин // Инженерно-строительный журнал. – 2017. – № 4 (72). – С 73-93.

66. Sarkar, V.L. The influence of the type of cement on the properties and microstructure of high performance concrete / V.L. Sarkar, M. Baalbaki // Proceedings of 9-th ICCI. New Delhi. – 1993. – Vol. 5. – pp. 89-94.

67. Odler, I. Special inorganic cements. Modern concrete technology series / I. Odler. – E&FN Spon. 2000. – 395 p.

68. Каприелов, С. С. Цементы и добавки для производства высокопрочных бетонов / С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд, В. Г. Дондуков. // Строительные материалы. – 2017. – № 11. – С. 4-10.

69. Вовк, А.И. Гидратация C_3S и структура C–S–H-фазы: новые подходы, гипотезы и данные / А.И. Вовк // Цемент и его применение. – 2012. – № 3. – С.89–92.

70. Каприелов, С.С. Высокопрочные бетоны повышенной морозостойкости с органоминеральным модификатором / С.С. Каприелов [и др.] // Транспортное строительство. – 2000. – № 11. – С.24–27.

71. Zhao, Fushui. Microstructure and strength of low density autoclaved calcium silicates / Zhao Fushui., Lundberg Robert, Karlsson Sven, Carlsson Roger. // Proc. Beijing Int. Symp., Cem. and Concr., Beijing, May 14-17, 1985. – Vol. 3. – No.1. – pp. 375-383.

72. Granju, J.L. Relation between the hydration state and the compressive strength of Portland cement pastes / J.L. Granju, J. Grandet // Cem. and Concr. Res. – 1989. – No. 4. – pp. 579-585.

73. Uchikawa, Hiroshi. Effect of hardened structure of blended cement mortar and concrete on their strength / Uchikawa Hiroshi, Hanehara Shunsuke, Sawaki Daisuke // J. Res. Onoda Cem. Co. – 1990. – No. 123. – pp. 16-23.

74. Uchikawa, Hiroshi. Similarities and discrepancies of hardened cement paste, mortar and concrete from the standpoints and structure / Hiroshi Uchikawa // J. Res. Onoda Cem. Co. – 1988. – No. 119. pp. – 87 - 121.

75. Helmuth, R.A. Dimensional Changes of Hardened Portland Cement Pastes Caused by Temperature Changes / R.A. Helmuth // Pros. Highway Research Board. – 1961. – Vol.40. – pp. 315–336.
76. Kokkila, Anna. Interaction of aggregate and cement in strength concrete / Anna Kokkila // RILEM 43 rd Gen. Coune. Meet.: Finn. Contrib., Esspoo, 27-31 Aug., 1989, UTT Symp. – 1989. – No. 105. – pp. 9-26.
77. Zhang, X. The microstructure of cement aggregate interfaces / X. Zhang, G. W. Groves, S.A. Rodger // Bond. Cementitious Compos.: Symp. Boston, Mass., Dec. 2-4, 1987. – Pittsburgh (Pa). 1988. – pp. 89-95.
78. Detwiler, R.J. Texture of calcium hydroxide near the cement paste-aggregate interface / R.J. Detwiler, Paulo J.M. Monteiro, Hans-Rudolf Wenk, Zhong Zengqiu // Cem. and Concr. – 1988. – No. 5. – pp. 823-829.
79. Oder, I. Structure and bond strength of cement aggregate interface / I. Oder, I. A. Zurz // Bond. Cementitious Compos.: Symp. Boston, Mass., Dec. 2-4, 1987. – Pittsburgh (Pa), 1988. – pp. 21-27
80. Mindess, Sidney. Bonding in composites: how important is it / Sidney Mindess // Bond. Cementitious Compos.: Symp. Boston, Mass., Dec. 2-4, 1987. – Pittsburgh (Pa), 1988. – pp. 3-10.
81. Chen, Zhi Yuan. Effect of bond strength between aggregate and cement paste on the mechanical behaviour of concrete / Zhi Yuan Chen, Jian Guo Wang // Bond. Cementitious Compos.: Symp. Boston, Mass., Dec. 2-4, 1987. – Pittsburgh (Pa), 1988. – pp. 41-46.
82. Увеличение прочности сцепления заполнителя с цементным камнем: Патент 255254 Япония, МКИ С 04 В 28/02 / Аояма Микки, Хаяси Йосимаса, Огава Харука, Наканэ Ацуси, Кубота Сего, Итинос Коньити, Миура Норихико. Оpubл. 23.02.90.
83. Способ увеличения прочности сцепления заполнителя с цементным камнем: Патент 255251 Япония, МКИ С 04 В 20/10/ Аояма Микки, Хаяси Йосимаса, Огава Харука, Наканэ Ацуси, Кубота Сего, Итиносэ Кэнити, Миура Норихико. Оpubл. 23.02.90.

84. Darwin, David. Silica fume, bond strength the compressive strength oh mortar / David Darwin, Shen Zhenjia, Shraddhakar Harsh. // Bond. Cementitious Compos.: Symp. Boston, Mass., Dec.2-4, 1987. – Pittsburgh (Pa), 1988. – pp.105-110.

85. Ильина, Л.В. Цементные растворы с тонкодисперсными минеральными добавками / Л.В. Ильина, А.И. Кудяков, А.К. Туляганов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2019. – № 12 (732). – С. 32-43.

86. Sarkar, Shondeep L. Microstruktural studi of aggregate-hydrated paste interface in very high strength river gravel concretes / Sarkar Shondeep L., Diatta Yaya, Aitein Pierre-Claude // Bond.Cementitious Compos.: Symp. Boston, Mass., Dec. 2-4, 1987. – Pittsburgh (Pa), 1988. – pp. 111-116.

87. Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах / Под ред. Е.Д. Щукина. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 279 с.

88. Onabolu, O.A. The effect of blast furnace slag on the microstructure of the cement paste-stell interface / O.A. Onabolu, P.L. Pratt // Bond. Cementitious Compos.: Symp. Boston, Mass., Dec.2-4, 1987. – Pittsburgh (Pa), 1988. – pp. 255-261

89. Mehta, P.R. Effect of aggregate, cement and mineral admixtures on the microstructure of the transition zone / P.R. Mehta, P.J.M. Monteiro // Bond. Cementitious Compos.: Symp. Boston, Mass., Dec. 2-4, 1987. – Pittsburgh (Pa), 1988. – pp. 65-75.

90. Struble, L. Microstructure and fracture at the cement paste-aggregate interface / L. Struble // Bond. Cementitious Compos.: Symp. Boston, Mass., Dec. 2-4, 1987. – Pittsburgh (Pa), 1988. – pp. 11-20.

91. Zhang, Min-Hong. Microstructure of the interfacial zone between lightweight aggregate and cement paste / Min-Hong Zhang, Giorv E. I. Odd // Cem. and Concr. Rec. – 1990. – No. 4. – pp. 610-618.

92. Bentz, Dale P. Simulation studies of the effects of mineral admixtures on the cement paste-aggregate interfacial zone / Dale P. Bentz, Edward J. Garboczi // ACI Mater. J. –1991. – No. 5. – pp. 518-529.

93. Величко, Е.Г. Повышение эффективности использования минеральных модификаторов в бетоне путем оптимизации дисперсного состава многокомпонентного вяжущего: автореф. дисс. докт. техн. наук: 05.23.05. – М., 1999. – 39.с.

94. Муртазаев, С.-А.Ю. Высококачественные бетоны с использованием реакционноактивного минерального компонента / С.-А.Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова, Р.Г. Бисултанов, Т.С. А. Муртазаева // Строительные материалы. – 2016. – № 8. – С. 74-79.

95. Ильина, Л.В. Цементные растворы с тонкодисперсными минеральными добавками / Л.В. Ильина, А.И. Кудяков, Туляганов А.К. // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2019. – № 12 (732). – С. 32-43.

96. 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.

97. 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 // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – Novosibirsk, 2018. – С. 012043.

98. Ilina, L.V. Hardening cement conglomerates by mining industries waste / L.V. Ilina, I.N. Mukhina, M.M. Semenova // Solid State Phenomena. – 2021. – Vol. 316. pp. – 1061-1066.

99. Саламонова, М.Ш. Формирование структуры и свойств эффективных бетонов / М.Ш. Саламонова, З.Х. Исмаилов // Материалы международной заочной научно-практической конференции. – Тамбов, 2014. – С. 141-145.

100. Бердов, Г.И. Влияние вида и количества минеральных добавок на прочность цементного камня / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2010. – № 9. – С. 87-91.

101. Гувалов, А.А. Улучшение структуры высокопрочного бетона с применением модификаторов / А.А. Гувалов, С.И. Аббасова, Т.В. Кузнецова // Строительные материалы. – 2015. – № 12. – С. 78-80.
102. Каприелов, С.С. Новые модифицированные бетоны / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян. – М.:Типография "Парадиз", 2010. – 258с.
103. Каприелов, С.С. О подборе составов высококачественных бетонов с органоминеральными модификаторами / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян // Строительные материалы. – 2017. – № 12. – С. 58-63.
104. Каприелов, С.С. Цементы и добавки для производства высокопрочных бетонов / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, В.Г. Дондуков // Строительные материалы. – 2017. – № 11. – С. 4-10.
105. Кардумян, Г.С. Новый органоминеральный модификатор серии "МБ" - Эмбалит для производства высококачественных бетонов / Г.С. Кардумян, С.С. Каприелов // Строительные материалы. – 2005. – № 8. – С. 12 -15.
106. Каприелов, С.С., Шейнфельд А.В., Кардумян Г.С., Дондуков В.Г. Структура и свойства высокопрочных бетонов, содержащих комплексный органоминеральный модификатор "Эмболит" / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян, В.Г. Дондуков // II Всероссийская Международная конференция по бетону и железобетону "Бетон и железобетон - пути развития. 5-9 сентября 2005. – М. Т.3. – С. 657-671.
107. Шейнфельд, А.В. Влияние температуры на парасетры структуры и свойства цементных систем органоминеральными модификаторами / А.В. Шейнфельд, С.С. Каприелов, И.А. Чилин // Градостроительство и архитектура. – 2017. – № 1(26). – Т.7. – С. 58-63.
108. Kurbus, B.R. Reactivity of SiO_2 fume from ferrosilicon production with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ under hidrothermalcondithions / B.R. Kurbus, F. Bakula, R. Gabrovsek // Cement and concrete research. – USA, 1987. – Vol.15. – pp. 134-140.
109. Durekovic, A. The influence of silics fume on the mono / di silicat anion zatio during the hidrathin of CSF - containing cement paste / A. Durekovic, K. Popovic // Cement and concrete research. – USA, 1987. – Vol.15. – pp. 108-114.

110. Хрусталеv, Б.М. Наномодифицированный бетон / Б.М. Хрусталеv [и др.] // Наука и техника. – 2015. – № 6. – С. 3-8.

111. Степанова, И.В. Разработка и применение новых зольсодержащих добавок для повышения качества бетона разной плотности: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.23.05 Петерб. гос. ун-т путей сообщ. – Санкт-Петербург, 2004. – 24 с.

112. Хозин, В.Г. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов / В.Г. Хозин, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов // Строительные материалы. – 2015. – № 2. – С. 25-33.

113. Королев, Е.В. Оценка концентрации первичных наноматериалов для модифицирования строительных композитов / Е.В. Королев // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – № 6. – С. 31-34.

114. Красникова, Н.М. Влияние кремнезольа на фазовый состав гидратированного цемента с полифункциональной добавкой / Н.М. Красникова, Н.М. Морозов, Р.Р. Кашапов // Известия КГАСУ Строительные материалы и изделия. – 2016. – № 1(35). – С. 172-178.

115. Кашапов, Р.Р. Влияние комплексной добавки на твердение цементного камня / Р.Р. Кашапов [и др.] // Строительные материалы. – 2015. – № 5. – С. 27 - 30.

116. Ганиев, А.Г. Использование суперпластификатора ЖК-02 для улучшения прочностных характеристик бетона угля / А.Г. Ганиев, Б.А. Турсунов, З.Х. Курбонов // Материалы IV Международной научно-практической конференции "Качество. Технологии. Инновации." Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин). – 2021. – С. 127-132.

117. Коваль, И.В. Перспективы использования поликарбоксилатных добавок "Полипласт Северо-Запад" в технологии бетонов / И.В. Коваль, А.Г. Григорьев // Технология бетонов. – 2016. – № 11-12. – С. 10-13.

118. Добавки для бетонов и строительных растворов. Рекомендации по применению. – Вып.12. – 2020. – 131с.

119. Карпова, Е.А. Модификация цементного бетона комплексными добавками на основе эфиров поликарбоксилата, углеродных нанотрубок и микрокремнезема/ Е.А. Карпова [и др.] //Строительные материалы. – 2015. – № 2. – С. 40-48.

120. Kong, H.J. V.C.L I. Effects of a strong polyelectrolyte on the rheological properties of concentrated cementitious suspensions / H.J. Kong, S.G. Bike // Cem. Concr. Res. – 2006. – Vol. 36. – No. 5. – pp. 851-857.

121. Положнов, А.В. Подходы к формированию самоуплотняющейся бетонной композиции с использованием комплексных метакаолиновых и кремнеземистых добавок / А.В. Положнов, Е.А. Дьякова // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2018. – № 53 (72). – С. 53-58.

122. Величко, Е.Г. К проблеме формирования дисперсного состава и свойств высокопрочного бетона / Е.Г. Величко, Ю.С. Шумилина // Вестник МГСУ. – 2020. – Т. 15. – № 2. – С. 235-243.

123. Зайченко, Н.М. Влияние адсорбции поликарбоксилатных суперпластификаторов на подвижность цементных паст и раннюю прочность цементного камня / Н.М. Зайченко, Е.В. Сахошко // Вісник. - Сучасні будівельні матеріали. – 2010. – № 1(81). – С. 151-157.

124. Чернышов, Е.М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. часть 3. эффективное наномодифицирование систем твердения цемента и структуры цементного камня (критерии и условия) / Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева // Строительные материалы. – 2015. – № 10. – С. 54-63.

125. Низина, Т.А. Влияние наномодифицированных поликарбоксилатных пластификаторов на прочностные и реологические характеристики цементных композитов / Т.А. Низина, С.Н. Хочетков, А.Н. Пономарёв, А.А. Козеев // Сборник тезисов V ежегодной конференции нанотехнологического общества России. – М.: 2013. – С. 145-148.

126. Дыкин, И.В., Величко Е.Г., Еремин А.В. Многоуровнево-модифицированные цементные системы / И.В. Дыкин, Е.Г. Величко, А.В. Еремин // Вестник гражданских инженеров. – 2016. – № 4 (57). – С. 111-114.

127. Дыкин, И.В. Многоуровневая оптимизация дисперсного состава цементных систем / И.В. Дыкин, Е.Г. Величко // В сборнике: Бетон и железобетон - взгляд в будущее. Научные труды III Всероссийской (II Международной) конференции по бетону и железобетону: в 7 томах. – 2014. – С. 272-279.

128. Пустовгар, А.П. Особенности применения гиперпластификаторов в сухих строительных смесях / А.П. Пустовгар, А.Ф. Бурьянов, П.Г. Василик // Строительные материалы. – 2010. – № 12. – С. 62-65.

129. Синайко, Н.П. Новые бетоны самоуплотняющегося типа. Добавки Relaporm и средства испытаний / Н.П. Синайко // Будівельні матеріали, вироби та санітарнотехніка. – 2011. – № 39. – С. 95.

130. Воронина, К.Е. Высококачественный бетон на основе высококальциевой золы тэц и гиперпластификатора / К.Е. Воронина, А.Е. Макуха, Г.И. Овчаренко // Ползуновский альманах. – 2021. – № 1. – С. 44-46.

131. Плотников, В.В. Повышение долговечности железобетонных конструкций путем модифицирования цементного бетона активированными кристаллогидратами на основе нефелинового шлама / В.В. Плотников // Строительство и реконструкция. – 2014. – № 3 (53). – С. 46-53.

132. Муртазаев, С.-А.Ю. Высококачественные модифицированные бетоны с использованием вяжущего на основе реакционноактивного минерального компонента / С.-А.Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова, Р.Г. Бисултанов, Т.С.- А. Муртазаева // Строительные материалы. – 2016. – № 8. – С. 74-79.

133. Анисимов, С.Н. Исследование влияние комплекса модификаторов на кинетику твердения бетонов / С.Н. Анисимов, О.В. Конова, А.Ю.Лешканов, А.О. Смирнов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 4. – С.187-192.

134. Корниенко, П.В. Влияние модификаторов и качества исходных компонентов при оптимизации мелкозернистых бетонов / П.В. Корниенко, Л.В.

Горшкова, Г.В. Гаштетер, А.С. Жумардинова // Технология бетонов. – 2014. – № 5(94). – С. 44-50.

135. Василовская, Н.Г. Структурные факторы управления прочностью высокопрочного монолитного бетона / Н.Г. Василовская [и др.] // Современные факторы управления прочностью высокопрочного монолитного бетона. – 2012. – № 4. – С.151-157.

136. Косухин, М.М. Теоретические и методологические основы создания полифункциональных модификаторов монолитных бетонов для проведения реконструкционных работ / М.М. Косухин, А.М. Косухин // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 1. – С.23-31.

137. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны / В.Г. Батраков. – М.: Стройиздат. 1990. – 400с. (ред.)

138. Умеров-Маршак, А. В. Химические и минеральные добавки в бетон / А. В. Умеров-Маршак. – Харьков. Колорит, 2005. – 280 с.

139. Новикова, В.А. Влияние комплексного модификатора Fulves 100 и Muraplast FK - 49 на физико-технические свойства тяжелого цементного бетона / В.А. Новикова, А.Ф. Гордина, Г.И. Яковлев, И.А. Пудов // Современные технологии в строительстве. Теория и практика. – 2017. – Т. 1. – С. 485-491.

140. Несветаев, Г.В. Оценка эффективности суперпластификаторов применительно к отечественным цементам / Г.В. Несветаев, А.В. Налимова // Бетон и железобетон в третьем тысячелетии. – Ростов н/Д: и 39-60 Рост. ГСУ. – 2002. – С.269-274.

141. Косухин, М.М. Суперпластификаторов для бетонов на основе легкой пиролизной смолы / М.М. Косухин, Н.А. Шаповалов, А.М. Косухин, А.А. Бабин // Строительные материалы. – 2008. – № 7. – С.44.

142. Косухин, М.М. Композиционное вяжущее для высокоморозостойких дорожных бетонов / М.М. Косухин, Н.А. Шаповалов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2010. – № 1. – С.51-53.

143. Штарк, И. Долговечность бетона / И. Штарк, Б. Вихт. – Киев: Оранта, 2004. – 301 с.
144. Шулдяков, К.В. Высокоморозостойкий бетон без воздухововлечения / К.В. Шулдяков, Б.Я. Трофимов, Л.Я. Крамар // Строительные материалы. – 2020. – №6. – С.18–26.
145. Fagerlund, G. Frost Destruction of Concrete – A Study of the Validity of Different Mechanisms / G. Fagerlund // Nordic Concrete Research. – 2018. – Vol. 58. – issue 1. – pp. 35-54.
146. Zhang, J.X. Study on Freezing-and-Thawing Durability of Cement Concrete Based on Experimental Investigation of Air-Void Parameters / J.X. Zhang, X.J. Kong // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 857. – pp. 212–221.
147. ГОСТ 26633-2015. Библиографическая ссылка. Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2017. – 15 с.
148. ГОСТ 33174-2014. Библиографическая ссылка. Дороги автомобильные общего пользования. Цемент. Технические требования. – М.: Стандартинформ, 2015. – 11 с.
149. Методические рекомендации по обеспечению воздухововлечения в бетонную смесь при строительстве цементобетонных покрытий автомобильных дорог и аэродромов / Министерство транспортного строительства. – М.: СоюздорНИИ, 1983 г. – 13 с.
150. ОДМ 218.3.012-2011. Цементы для бетона покрытий и оснований автомобильных дорог / Росавтодор. – М.: ФГУП «Информавтодор», 2011. – 11 с.
151. ОДМ 218.3.037-2014. Рекомендации по контролю прочности цементобетона покрытий и оснований автомобильных дорог по образцам / Росавтодор. – М.: ФГУП «Информавтодор», 2014. – 40 с.
152. Магомедэминов, И.И. Морозостойкость бетонов, содержащих зерна слабых пород / И.И. Магомедэминов, И.А. Журавлев // 13 Вавиловские чтения "Глобализация. Глобалистика. Потенциалы и перспективы России в глобальном мире". – Йошкар-ола: Мар.гос.технич. ун-т. – 2010. – Ч. 2. – С. 2012-2013.

153. Liu, Zhichao. Freeze-thaw durability of high strength concrete under deicer salt exposure / Zhichao Liu, Will Hansen. // *Constr. and Build. Mater.* – 2016. – Vol.102. – pp. 478-485.

154. Bolte, Gerd. Limestone requirements for high - limestone cements / Gerd Bolte, Zajac Maciej. // *Zement - Kalk - Gips Int.* – 2016. – Vol.69. – No.4. pp.54-60

155. Люндышев, Д.В. Мелкозернистые бетоны на основе минеральных топливных золошлаковых отходов тепловых электростанций г. Омска / Д.В. Люндышев // Развитие дорожно-транспортного комплекса и строительной инфраструктуры на основе рационального природопользования. – Омск: СибАДИ, 2008. – Кн.2. – С.150-155.

156. Цыбакин, С.В. Влияние торфяной золы гидроудаления на эксплуатационные свойства тяжелых бетонов / С.В. Цыбакин, Ю.Ю. Дубровина // Актуальные проблемы науки в агропромышленном комплексе. – Кострома: КГСХА. Архитектура и строительство. Механизация сельского хозяйства. Электрификация и автоматизация сельского хозяйства. – 2010. – Т. 2. – С. 52-54.

157. Бердов, Г.И. Повышение морозостойкости и механической прочности бетона введением минеральных добавок и электролитов / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина Л.В., А.В. Мельников // *Строительные материалы.* – 2011. – № 7. – С.64-65.

158. Мельников, А.В. Повышение прочности и морозостойкости строительных материалов на основе цемента длительного хранения введением механоактивированных минеральных добавок: автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук: 05.23.05. Новосиб. гос. архит. - строит. ун-т (Сибстрин). Новосибирск. 2012. – 18с.

159. Ильина, Л.В. Цементные материалы с минеральными микронаполнителями / Л.В. Ильина, Н.О. Гичко // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* – 2013. – № 8. – С.122-124.

160. Ilina, L. Aerated dry mix concrete for remote northern territories / L. Ilina, A. Kudyakov, M. Rakov // *Magazine of Civil Engineering.* – 2022. – № 5 (113). – С. 11310.

161. Ильина, Л.В. Повышение морозостойкости бетона введением дисперсных минеральных добавок / Л.В. Ильина, Г.И. Бердов, М.А. Раков, Н.О. Гичко // Известия вузов. Строительство. – 2016. – № 6. – С.32-37.

162. 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.

163. 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.

164. Гончарова, М.А. Перспективы использования отходов ОАО "НЛМК" в составах композиционных строительных материалов / М.А. Гончарова, Н.Ф. Сапронов, А.Д. Корнеев // Композиционные строительные материалы. Теория и практика. – Пенза: Изд-во Приволж. дома знаний, 2000. – Ч.1. – С.63-64

165. Чернышов, Е.М. Устойчивость структур твердения вяжущих на основе природного и техногенного алюмосиликатного сырья: Развитие обобщающих представлений / Е.М. Чернышов, В.В. Власов // Современные проблемы строительного материаловедения. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. архит. - строит. акад, 1999. – С.551-555

166. Иващенко, Ю.Г. Некоторые направления использования местного сырья и техногенных отходов Поволжья для создания строительных композиционных материалов / Ю.Г. Иващенко, Д.В. Мещеряков, Э.А. Гуревич, П.К. Желтов // Международная научно-практическая конференция "Рациональные энергосберегающие конструкции, здания и сооружения в строительстве и коммунальном хозяйстве". – Белгород: Изд-во БелГ-ТАСМ, 2002. – Ч. 2. – С. 85-89, 257

167. Строительные и технические материалы из минерального сырья Кольского полуострова / под ред. В.Т. Калининкову. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2003. – Ч. 1. – 234 С.

168. Францен, В.Б. Прессованные композиционные материалы из золошлаков / В.Б. Францен, Т.И. Овчаренко, О.В. Ворогушина // Междунар. науч.-техн. конф. Композиты - в нар. х-во России' (Композит-97), Барнаул, 10-12 сент., 1997, Тез. докл. Барнаул, 1997. – С. 62-63
169. Адамия, А.М. Активация цемента с минеральным наполнителем / А.М. Адамия // Московский государственный университет леса. Науч. тр. – 2000. – № 310. – С. 57-62
170. Калашников, В.И. Промышленность нерудных строительных материалов и будущее бетонов / В.И. Калашников // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 20-22
171. Иващенко, Ю.Г. Физико-химические основы рационального выбора минеральных наполнителей строительных композитов / Ю.Г. Иващенко, П.К. Желтов, Н.В. Симоненко, Н.В. Зобкова // Соврем. пробл. строит. материаловед. – Пенза: Изд-во ПГАСА, 1998. – ч. 1. – С.151-152
172. Нагорняк, И.Н. Влияние гидромеханической активации цементных вяжущих на долговечность бетонов: Дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Сиб. гос. ун-т путей со-общ., Новосибирск. 2006. – 220 с.
173. Хадисов, В.Х. Модифицированные бетоны с термомеханической активизацией цементно-водной суспензии: Дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Сев.-Кавк. гос. техн. ун-т, Ставрополь. 2005. – 157 с.
174. Харитонов, А.М. Исследование дисперсных отходов промышленности Дальнего Востока для экономии цемента в бетонах / А.М. Харитонов, П.С. Красовский // Научно-технические и экономические проблемы транспорта. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2000. – Т.2. – С. 123-126
175. Соломатов, В.И. Цементные композиции с бинарным наполнителем / В.И. Соломатов, Б.В. Буркасов, М.М. Дегтярева // Изв. вузов. Стр-во. – 1995. – № 9. – С. 32-37
176. Бабков, В.В. Известняк-ракушечник как сырьевой компонент в составах смешанных вяжущих и композиционных материалов на их основе / В.В. Бабков, С.К. Джакупов, И.В. Недосеко, А.Н. Чикота // Соврем. пробл. строит.

материаловед.: 2 Акад. чтения Рос. акад. архит. и строит. наук: Матер. Междунар. науч.-техн. конф. Казань, 1996. – Ч. 5. – С. 32-33

177. Худякова, Л.И. Физико-химические основы получения новых вяжущих материалов / Л.И. Худякова, Б.Л. Нархинова, О.В. Войлошников // Принципы и процессы создания неорганических материалов. – Хабаровск: Тихоокеан. гос. ун-т, 2006. – С. 90-91

178. Войлошников, О.В. Эффективные вяжущие, бетоны и строительная керамика с использованием магнийсиликатных пород: Дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Вост.-Сиб. гос. технол. ун-т, Улан-Удэ, 2007. – 24 с.

179. Ganesh, Babu K. Efficiency of GGBS in concrete [Эффективность использования молотых доменных гранулированных шлаков в бетоне] / Babu K. Ganesh, Kumar V. Sree Rama // Cem. and Concr. Res. – 2000. – Vol. 30. – No. 7. – pp. 1031-1036

180. Чумаченко, Н.Г. Термоактивные природные кремнистые активные минеральные добавки в составах кладочных растворов / Н.Г. Чумаченко, Е.В. Мироненко // Современные проблемы строительного материаловедения. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. архит.-строит. акад., 1999. – С. 588-595

181. Вовко, В.В. Строительные смеси, заполнители и бетоны на основе термомодифицированных кремнистых пород: Автореф. дис. на соиск. уч. степ.: Дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Волгогр. гос. архит.-строит. акад., Волгоград. 2003. – 17 с.

182. Cementitious compositions containing interground cement clinker and zeolite [Вяжущие композиции, включающие продукт совместного помола цементного клинкера и цеолита]; Пат. док. 7326291. - Halliburton Energy Services. - Inc.. - Fyten Glen C., Luke Karen, Rispler Keith A. No. 11/594326, заявл. 08.11.06., опубл. 05.02.08.

183. Дворкин, Л.Й. Низькоенерго (-'мні технології в'яжучих та бетонів з техногенної сировини [Низкоэнергетические технологии вяжущих и бетонов на основе техногенного сырья] / Л.Й. Дворкин // Будівел. матер. і конструкції. – 1995. – No. 1. – pp. 28.

184. Mechanical activation of granitic powders [Механическая активация гранитных порошков]; Пат. док. 6630022. Granite Rock Co. Lessard Paul C. Havens-Cook Michael. No. 09/310471, заявл. 12.05.99., опубли. 07.10.03.

185. Медведько, С.В., Акчурин Т.К., Хромов А.В. Об использовании опок Волгоградских месторождениях в производстве строительных материалов и изделий / С.В. Медведько, Т.К. Акчурин, А.В. Хромов // Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций. – Волгоград: Изд-во ВолГАСА, 1998. – Ч. 1. – С. 65-66.

186. Филатов, С.Ф. Активация цементов в дезинтеграторе / С.Ф.Филатов // Тезисы докладов II Международной научно-технической конференции "Автомобильные дороги Сибири", Омск, 20-24 апр., 1998. – Омск: Изд-во СибАДИ, 1998. – С. 162-163.

187. Способ приготовления бетонной смеси: Пат. док. 2165398. ОАО Моск. ин-т материалов. и эффектив. технол. № 99119931/03, Бикбау М.Я. заявл. 17.09.99., опубли. 20.04.01.

188. Мнацаканян, О.С. Дезинтеграторная активация лежалого цемента / О.С. Мнацаканян, Ф.А. Агзамов, Х.В. Газизов // Материалы 2-го Международного симпозиума "Наука и технология углеводородных дисперсных систем", Уфа, 2-5 окт., 2000. – Уфа, 2000. – Т. 1. – С.85-87.

189. Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen eines hydraulischen Bindemittels [Способ и установка для изготовления гидравлических вяжущих материалов] / Trenkwalder Johann; Пат. док. 0995762. - E. Schwenk Zementwerke KG – No. 98119815.3, заявл. 19.10.98., опубли. 26.04.00.

190. Прокопец, В.С. Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ / В.С. Прокопец // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 28-29.

191. Машкин, Н.А. Перспективы применения в технологии строительных материалов кавитаторов-диспергаторов: Докл. [Международный конгресс "Современные технологии в промышленности строительных материалов и

стройиндустрии""], Белгород, 2003] / Н.А. Машкин // Вестн. БГТУ. – 2003. – № 5. – С. 178-179

192. Бердов, Г.И. Высокопрочные бетоны на активированных цементных вяжущих / Г.И. Бердов, А.Н. Машкин // 13 Международный семинар АТАМ "Строительные и отделочные материалы. Стандарты 21 века", Новосибирск, 19-21 сент., 2006. – Новосибирск: НГАСУ, 2006. – Т. 2. – С. 227-229.

193. Кузьмина, В.П. Механоактивация цемента / В.П. Кузьмина // Строительные материалы. – 2006. – № 5. – С. 7-9.

194. Кузнецова, Т.В. Механохимическая активация растворной составляющей при приготовлении бетонной смеси / Т.В. Кузнецова [и др.] // Моек- хим. технол. ин-т. Мех. в хим. технол. – М., 1991. – С.8-23.

195. Anschrift, A. Saving potential and product improvement innovative technology for the manufacturing of concrete / A. Anschrift // Betonwerk + Fertigteil-Techn. – 2008. – Vol. 74. – No. 4. – pp. 52-55.

196. Павленко, С.И. Механохимический синтез композиционных вяжущих из отходов промышленности / С.И. Павленко, В.В. Ткаченко, Ю.М. Баженов, Е.Г. Аввакумов // Современные проблемы строительного материаловедения. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2001. – Ч.1. – С. 424-429

197. Плотников, В.В. Повышение эффективности использования зол ТЭС в бетонах / В.В. Плотников. – Брянск: БГИТА, 2009. – 130 с

198. Овчаренко, Г.И. Влияние активации цементно-зольных композиций на прочность камня / Г.И. Овчаренко, Е.Ю. Хижинкова, К.С. Горн // Изв. вузов. Стр-во. – 2010. – № 6. – С. 9-13

199. Усов, Б.А. Турбулентная активация цемента / Б.А. Усов, Н.Н. Гудкова // Вестник МГОУ. – 2009. – № 1. – С. 71-75

200. Бердов, Г.И. Влияние минеральных микронаполнителей на свойства композиционных строительных материалов // Новосиб. гос. ар-хитектур. -строит. Ун-т (Сибстрин) / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, В.Н. Зырянова. – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2013. – 175с.

201. ГОСТ 13015-2012. Библиографическая ссылка. Изделия бетонные и железобетонные для строительства. Общие технические требования. Правила приемки, маркировки, транспортирования и хранения (Переиздание). – М.: Стандартинформ, 2019. – 36 с.
202. ГОСТ 8736-2014. Библиографическая ссылка. Песок для строительных работ. Технические условия (с Поправкой). – М.: Стандартинформ, 2015. – 12 с.
203. ГОСТ 26633-2015. Библиографическая ссылка. Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2017. – 15 с.
204. ГОСТ 8267-93. Библиографическая ссылка. Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия (с Изменениями № 1-4). – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 17 с.
205. Лесовик, В.С. Новая парадигма проектирования строительных композитов для защиты среды обитания человека / В.С. Лесовик, Е.В. Фомина // Вестник МГСУ. – 2019. – Т. 14. – Вып. 10. – С. 1241–1257. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.10.1241-125
206. Химическая энциклопедия. Т.2. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – 588 с.
207. Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
208. Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, К.В. Кудринов, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
209. Киреев, В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. – 536 с.
210. Старосельский, А. А. Электрокинетические свойства цементного камня (с. 192-195) / А.А. Старосельский, А.Г. Ольгинский, Ю.А. Спирин // Шестой международный конгресс по химии цемента. Труды. В 3-х т. Под общ. ред. А. С. Болдырева, Т. 2. Гидратация и твердение цемента. Кн. 2. – М., Стройиздат, 1976. – 224 с.

211. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии. Учеб. для вузов. 2-е изд., перераб. и доп./ Д. А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, – 1984. 368 с.
212. Бердов, Г. И. Основы строительной химии: учебное пособие под ред. Г. И. Бердова [и др.]. – Якутск: Издательский дом СВФУ, 2014. – 168 с. ISBN 978-5-7513-1941-0
213. Бердов, Г. И. Химия: учеб. пособие под ред. Г. И. Бердова / Г. И. Бердова [и др.]. – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2011. – 184 с. ISBN 978-5-7795-0523-9
214. Ильина, Л.В. Влияние продолжительности и условий хранения портландцемента на его свойства / Л.В. Ильина, Г.И. Бердов, Н.О. Гичко, А.Н. Теплов // Известия вузов. Строительство. – 2014. – № 3. – С. 34-41.
215. Ильина, Л.В. Influence of the Composition and Dispersion of Mineral Supplements on the Strength of Cement Paste (Влияние состава и дисперсности минеральных добавок на прочность цементного камня) / Л.В. Ильина, Н.О. Гичко // Indian Journal of Science and Technology, November 2015. – Vol 8(29), DOI: 10.17485/ijst/2015/v8i29/86075
216. Пиккеринг, У.Ф. Современная аналитическая химия / У.Ф. Пиккеринг. – М.: Химия, 1977. – 560с.
217. Зубехин, А.П. Физико-химические методы определения тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / А.П. Зубехин, В.И. Страхов, В.Г. Чеховский. – СПб.: Синтез, 1995. – 190с.
218. ГОСТ 27006-2019.Библиографическая ссылка. Бетоны. Правила подбора состава. – М.: Стандартинформ, 2019. – 15 с.
219. Методические рекомендации по обеспечению воздухововлечения в бетонную смесь при строительстве цементобетонных покрытий автомобильных дорог и аэродромов / Министерство транспортного строительства. – М.: СоюздорНИИ, 1983 г. – 13 с.
220. Методическое пособие. Рекомендации по подбору составов бетонных смесей для тяжелых и мелкозернистых бетонов / Федеральное автономное

учреждение «Федеральный центр нормирования, стандартизации и оценки соответствия в строительстве». – М.: АО НИЦ «Строительство», 2016. – 100 с.

221. Рекомендации по подбору составов тяжелых и мелкозернистых бетонов (к ГОСТ 27006-86). – М.: ЦИТП, 1990. – 72 с.

222. СНиП 82-02-95. Федеральные (типовые) элементные нормы расхода цемента при изготовлении бетонных и железобетонных конструкций. – М.: ГП ЦПП, 1996. – 20 с.

223. Горчаков, Г.И. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений / Г.И. Горчаков, М.М. Капкин, Б.Г. Скрамтаев. – М.: Стройиздат, 1965. – 196 с.

224. ГОСТ 10060-2012. Библиографическая ссылка. Бетоны. Методы определения морозостойкости (с Поправкой). – М.: Стандартиформ, 2014. – 24 с.

225. ГОСТ 10180-2012. Библиографическая ссылка. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – М.: Стандартиформ, 2018. – 36 с.

226. Дерягин, Б.В. Свойство тонких слоев воды вблизи твердых поверхностей / Б.В. Дерягин [и др.] // Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 5. – М.: Издательство МГУ, 1980. – С.4-13.

227. Мецик, М.С. Свойства пленочной воды между пластинками слюды / М.С. Мецик // Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. – М.: Наука, 1972. – С. 189-194.

228. Приказ № 421/пр от 4 августа 2020 г. «Об утверждении Методики определения сметной стоимости строительства, реконструкции, капитального ремонта, сноса объектов капитального строительства, работ по сохранению объектов культурного наследия (памятников истории и культуры) народов Российской Федерации на территории Российской Федерации».

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Анализ лазерной гранулометрии порошков минеральных добавок

Таблица 1

Результаты лазерного гранулометрического анализа порошка волластонита

Верхняя граница интервала, мкм	Объемная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, V, %	Объемная доля частиц данной фракции, Н, %	Площадь поверхности для частиц с размерами менее верхней границы интервала, S, %	Линейная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, Р, %
1,0	3,0	3,0	43,2	82,6
1,5	4,3	1,3	50,7	88,7
2,0	6,2	1,9	58,6	92,5
3,0	9,6	3,4	63,4	96,3
4,0	12,1	2,5	73,5	97,7
6,0	15,3	3,2	78,1	98,6
8,0	18,6	3,3	81,5	99,0
12,0	24,7	6,1	85,9	99,5
16,0	31,2	6,5	89,3	99,7
24,0	40,0	8,8	92,4	99,8
32,0	48,7	8,7	94,7	99,9
48,0	59,5	10,8	96,6	100,0
64,0	68,4	8,9	97,8	100,0
96,0	81,9	13,5	99,0	100,0
128,0	93,1	11,2	99,7	100,0
192,0	100,0	6,9	100,0	100,0
Среднее значение, мкм	28,9		1,5	0,6

Таблица 2

Результаты лазерного гранулометрического анализа порошка диоксида

Верхняя граница интервала, мкм	Объемная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, V, %	Объемная доля частиц данной фракции, H, %	Площадь поверхности для частиц с размерами менее верхней границы интервала, S, %	Линейная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, P, %
1,0	5,3	5,3	50,2	83,7
1,5	7,9	2,6	60,0	90,3
2,0	11,0	3,1	68,4	94,3
3,0	16,3	5,3	78,5	97,7
4,0	19,5	3,2	82,8	98,7
6,0	22,8	3,3	85,9	99,2
8,0	25,6	2,8	87,8	99,4
12,0	31,9	6,3	90,8	99,7
16,0	37,9	6,0	92,8	99,8
24,0	46,9	9,0	95,0	99,9
32,0	55,2	8,3	96,4	99,9
48,0	68,8	13,6	98,0	100,0
64,0	78,8	10,0	98,8	100,0
96,0	95,2	16,4	99,8	100,0
128,0	99,6	4,4	100,0	100,0
192,0	100,0	0,4	100,0	100,0
Среднее значение, мкм	27,0		1,0	0,6

Таблица 3

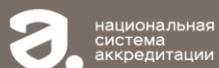
Результаты лазерного гранулометрического анализа порошка диабаз

Верхняя граница интервала, мкм	Объемная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, V, %	Объемная доля частиц данной фракции, Н, %	Площадь поверхности для частиц с размерами менее верхней границы интервала, S, %	Линейная доля частиц с размерами менее верхней границы интервала, Р, %
1,0	5,1	5,1	3,70	77,7
1,5	7,8	2,7	46,0	84,3
2,0	12,1	4,3	55,1	89,6
3,0	20,0	7,9	66,9	94,5
4,0	27,3	7,3	74,6	96,7
6,0	37,4	10,1	82,1	98,3
8,0	47,5	10,1	87,5	99,1
12,0	61,6	14,1	92,7	99,6
16,0	72,0	10,4	95,5	99,8
24,0	88,5	16,5	98,6	99,9
32,0	97,8	9,3	99,8	100,0
48,0	100,0	2,2	100,0	100,0
64,0	100,0	0,0	100,0	100,0
96,0	100,0	0,0	100,0	100,0
128,0	100,0	0,0	100,0	100,0
192,0	100,0	0,0	100,0	100,0
Среднее значение, мкм	8,7		1,7	0,6

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Плотность бетона

Бетон	№ п/п	Значение, кг/ м ³	№ п/п	Значение, кг/ м ³	№ п/п	Значение, кг/ м ³	Среднее плотность, кг/ м ³	разброс зна- чений плот- ности бетона, кг/ м ³
Бетон без доба- вок	1	2310	7	2314	13	2322	2309,9	22,000
	2	2317	8	2307	14	2302		
	3	2300	9	2306	15	2313		
	4	2303	10	2305	16	2311		
	5	2316	11	2317	17	2319		
	6	2309	12	2306	18	2302		
Бетон с БКМД	1	2308	7	2318	13	2323	2315	26,000
	2	2316	8	2317	14	2318		
	3	2319	9	2306	15	2300		
	4	2304	10	2305	16	2326		
	5	2322	11	2304	17	2326		
	6	2320	12	2314	18	2324		
Бетон с СП	1	2450	7	2445	13	2448	2456,8	24,000
	2	2459	8	2466	14	2462		
	3	2451	9	2464	15	2467		
	4	2455	10	2460	16	2468		
	5	2463	11	2448	17	2447		
	6	2444	12	2465	18	2461		
Бетон с ПОМД	1	2474	7	2484	13	2479	2478,1	25,000
	2	2469	8	2486	14	2483		
	3	2479	9	2483	15	2482		
	4	2477	10	2481	16	2462		
	5	2480	11	2473	17	2473		
	6	2475	12	2478	18	2487		

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Аттестат аккредитации ИЦ «СМКИ»



национальная
система
аккредитации



росаккредитация
федеральная служба
по аккредитации

Аккредитация осуществлена российским национальным органом по аккредитации - Федеральной службой по аккредитации (Росаккредитация), являющейся федеральным органом исполнительной власти, и действующей в соответствии с Федеральным законом от 28 декабря 2013 года № 412-ФЗ "Об аккредитации в национальной системе аккредитации". Аккредитация является официальным свидетельством компетентности лица осуществлять деятельность в определенной области аккредитации. Лицо не вправе ссылаться на наличие у него аккредитации в национальной системе для проведения работ по оценке соответствия за пределами утвержденной области аккредитации. Настоящий аттестат является выпиской из реестра аккредитованных лиц, сформирован в автоматическом режиме и удостоверяет аккредитацию на дату ее формирования. Актуальные сведения об области аккредитации и статусе аккредитованного лица размещены в реестре аккредитованных лиц на официальном сайте Росаккредитации по адресу <http://fsa.gov.ru/>



АТТЕСТАТ АККРЕДИТАЦИИ

RA.RU.21NEO3

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)", ИНН 5405115866 630008, РОССИЯ, Новосибирская область, Новосибирск, ул. Ленинградская, д. 113

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР "СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, КОНСТРУКЦИИ И ИЗДЕЛИЯ"

соответствует требованиям

ГОСТ ISO/IEC 17025-2019

Дата внесения в реестр сведений
об аккредитованном лице 21 февраля 2018 г.

Дата
формирования
выписки
10 апреля 2023 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.**УТВЕРЖДАЮ**

Генеральный директор

ООО «НМК»

А.В. Горст

«16» февраля 2023г.**Акт
опытно-промышленных испытаний**

Мы, нижеподписавшиеся, генеральный директор ООО «НМК» Горст Александр Викторович, директор института цифровых и инженерных технологий Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (Сибстрин) Ильина Лилия Владимировна и старший преподаватель кафедры «Технологии и организации строительства» Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (Сибстрин) Гичко Николай Олегович настоящим Актом удостоверяем, что в феврале 2023 г. на базе ООО «НМК» были проведены промышленные испытания состава и способа изготовления бетона с добавлением полифункциональной органоминеральной добавки, разработанной на кафедре строительных материалов, стандартизации и сертификации НГАСУ (Сибстрин) авторский коллективом: Ильиной Л.В., Гичко Н.О.

Предложенная бетонная смесь с добавлением полифункциональной органоминеральной добавки 8 мас. %, состоящей из 4,7 % диопсид, 2,3 % известняк, 1 % пластификатора, оказывает максимальное влияние на повышение прочности и морозостойкости бетона.

В результате промышленных испытаний выявлено, что предполагаемый способ изготовления сырьевой смеси из тяжелого бетона, модифицированного полифункциональной органоминеральной добавкой, позволяет повысить исследуемые характеристики бетона путем введения 8 мас. % ПОМД, состоящей из 4,7 % диопсид, 2,3 % известняк, 1 % пластификатора. 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.

Характеристика сырья, исследуемые составы и прочностные характеристики тяжелого бетона, модифицированного полифункциональной органоминеральной добавкой представлены в Приложениях к настоящему акту и являются неотъемлемой частью.

Генеральный директор ООО «НМК»

Директор ИЦИТ НГАСУ (Сибстрин)

Старший преподаватель кафедры ТОС



А.В. Горст

Л.В. Ильина

Н.О. Гичко

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«НМК»

СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО «НМК»

 А.В. Горст
«10» октября 2023г.

ТРОТУАРНАЯ ПЛИТКА

Технические условия
СТО- 2567-74280-2023

Вводятся впервые

Введены с «10» октября 2023г.

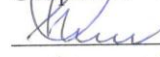
Без ограничения срока действия

РАЗРАБОТАНО:

Директор ИЦИТ, д.т.н., профессор

 Л.В. Ильина

Старший преподаватель каф. ТОС

 Н.О. Гичко

«10» октября 2023г.

Новосибирск – 2023 г.

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«НМК»

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «НМК»

А.В. Горст

«10» октября 2023 г.



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
на производство смеси бетонной

РАЗРАБОТАНО:

Директор ИЦИТ, д.т.н., профессор

Л.В. Ильина

Старший преподаватель каф. ТОС

Н.О. Гичко

«10» октября 2023г.

Новосибирск – 2023 г.



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ (СИБСТРИН)**

ОКПО 02068976 ОГРН 1025401905484
ИНН/КПП 5405115866/540501001
Ленинградская ул., д. 113, Новосибирск 630008
Тел. (383) 266-41-25, факс (383) 266-40-83
E-mail: rector@sibstrin.ru

№ _____
На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по УВРиМП

НГАСУ (Сибстрин),

канд. техн. наук, доцент



М.Н. Шумкова

«21» апреля 2023 г.

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы

Гичко Николая Олеговича

Материалы кандидатской диссертации Н.О. Гичко «Повышение прочности и морозостойкости тяжелого бетона полифункциональными органоминеральными добавками» используются в учебном процессе при чтении лекционных курсов по дисциплинам «Современные материалы и технологии», «Строительные материалы», «Технология отделочных материалов», «Технология бетона и железобетона» при подготовке бакалавров, специалистов и магистрантов по направлениям 08.03.01, 08.04.01 и 08.05.01 «Строительство», 27.03.01 «Стандартизация и сертификация», а также аспирантов по направлению 08.06.01 «Техника и технология строительства» в ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)».

Директор ИЦИТ
доктор техн. наук, профессор

Л.В.Ильина