

На правах рукописи



ДЕМЬЯНЕНКО ОЛЬГА ВИКТОРОВНА

Мелкозернистый бетон с многоуровневой структурой, регулируемой полифункциональной добавкой, и повышенными эксплуатационными свойствами

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный руководитель:

КОПАНИЦА Наталья Олеговна,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

УРХАНОВА Лариса Алексеевна,
доктор технических наук, профессор,
заведующая кафедрой «Строительные материалы, автомобильные дороги и деревообработка» ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления»

НИЗИНА Татьяна Анатольевна,
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Строительные конструкции» ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва»

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», г. Казань

Защита состоится «14» октября 2022 г. в 12-00 ч. на заседании Диссертационного совета 24.2.414.01 при ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», по адресу: 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, корп. 2, ауд. 303.

С текстом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного архитектурно-строительного университета, а также по адресу: 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2 и на сайте <http://https://www.tsuab.ru/departments/dissertationCouncil?tab=0>.

Автореферат разослан « » _____ 2022 года.

и.о. учёного секретаря диссертационного совета

Скрипникова Нелли Карповна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Стратегией ресурсного обеспечения строительного комплекса России до 2030 года предусматривается развитие инновационных технологий производства цементных бетонов высокого качества. Особое внимание уделяется мелкозернистым бетонам, используемым для изготовления тонкостенных, ударостойких и изгибаемых конструкций сложной конфигурации, безнапорных и низконапорных труб. Мелкозернистые бетоны обладают высокой однородностью, полифункциональностью, возможностью направленного регулирования их строительно-технических свойств при использовании местных материалов, техногенных продуктов и различных технологических приемов. Производство мелкозернистых бетонов ограничивается в связи с недостаточной системной информацией о закономерностях формирования составов, структуры, свойств, технологических процессов, сложностью обеспечения стабильности требуемых характеристик, большим расходом цемента и повышенной стоимостью. Особое значение совершенствования технологии производства мелкозернистого бетона имеет для районов, где отсутствует крупный заполнитель (северные районы России).

Для повышения качества и востребованности мелкозернистого бетона необходимы новые знания о процессах структурообразования в цементном камне с функциональными добавками на макро- и микроуровне, а также об упаковке зерен мелкого заполнителя в цементной матрице, влияющих на основные характеристики – прочность, морозостойкость, водонепроницаемость, деформативность. Для решения этих задач следует научно обосновать выбор добавок, разработать многоуровневые полифункциональные добавки, включающие нанообъекты и техногенные продукты, а также усовершенствовать методики проектирования составов мелкозернистого бетона с использованием цифровых технологий, максимально учитывающих характеристики исходных, в том числе и высокодисперсных компонентов, особенности их взаимодействия на разных уровнях формирования структуры бетона. Исследования по научному обоснованию выбора компонентов и разработке полифункциональной добавки, оптимальной упаковке зерен заполнителя в модифицированном цементном тесте, структурообразованию мелкозернистых бетонов с комплексом добавок на разных масштабных уровнях, а также по проектированию составов мелкозернистых бетонов с требуемыми свойствами являются актуальными.

Диссертационная работа выполнена при поддержке гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК» (2016–2018 гг.). Программа научных исследований ТГАСУ реализована в проекте № FEMN-2020-0004 «Развитие физических представлений и технологий получения металлических и неметаллических наноструктурированных материалов».

Степень разработанности темы диссертационного исследования. На сегодняшний день проблеме повышения эксплуатационных характеристик бетонов посвящены труды А. М. Айзенштадта, Т.К. Акчурина, М.В. Акуловой, Ю.М. Баженова, В.В. Белова, В.А. Войтовича, М.С. Гаркави, В.С. Грызлова, В.Т. Ерофеева, Ю.Г. Ивашенко, В.И. Калашникова, С.С. Каприелова, Е.В. Королева, А.Д. Корнеева, А.И. Кудякова, Л.Я. Крамер, В.М. Латыпова, Т.А. Низиной, Ю.В. Пухаренко, Р.З. Рахимова, Ш.М. Рахимбаева, Ю.С. Саркисова, В.П. Селяева, В.И. Соломатова, В.В. Строковой, Л.А. Сулеймановой, Л.А. Урхановой, С.В. Федосова, В.Г. Хозина, Е.М. Чернышова, Г.И. Яковлева, В.П. Ярцева и др. В работах ученых отмечаются преимущества мелкозернистой структуры затвердевшего бетона и возможность ее регулирования в широком ин-

тервале свойств путем использования эффективных технологических приемов, в том числе и различных по составу и свойствам модифицирующих добавок. Эффективность применения в мелкозернистых бетонах тонкодисперсных минеральных наполнителей (зола, тонкомолотые шлаки, микрокремнезем и др.) с целью улучшения их свойств не вызывает сомнений. При этом ученые расходятся во мнении в вопросах механизма взаимодействия компонентов бетонной смеси с модифицирующими добавками, закономерностей формирования плотной структуры цементного камня и мелкозернистого бетона с добавками высокой степени дисперсности, в том числе и наноразмерных компонентов. При всей значимости результатов, полученных авторами научных исследований, некоторые вопросы по обозначенным проблемам изучены не в полной мере. Существующие на сегодняшний день методы проектирования состава бетона в недостаточной мере учитывают свойства исходных материалов, включая характеристики тонкодисперсных добавок. Достигнутые научные результаты в области изучения мелкозернистых бетонов позволяют развивать исследования в направлении получения новых знаний о вопросах формирования их структуры на разных масштабных уровнях и свойств.

Цель работы разработка научно обоснованных подходов к формированию состава и свойств мелкозернистого бетона с многоуровневой структурой, регулируемой полифункциональной добавкой.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

1. Обоснование наноразмерных и микродисперсных компонентов для получения модифицирующих добавок в мелкозернистый бетон (МЗБ), обеспечивающих повышение его плотности, прочности и морозостойкости.

2. Разработка комплексов модифицирующих добавок различного назначения на основе наноразмерных и тонкодисперсных компонентов и исследование их влияния на свойства цементного камня.

3. Разработка полифункциональной многоуровневой добавки на основе наноразмерного диоксида кремния и микродисперсных компонентов различного состава с выполнением комплекса экспериментальных исследований по оценке ее влияния на физико-механические характеристики цементного вяжущего.

4. Исследование процессов гидратации и структурообразования модифицированного цементного камня с использованием комплекса физико-химических аналитических методов для обоснования влияния полифункциональной добавки на свойства вяжущего.

5. Разработка алгоритма проектирования состава мелкозернистого бетона с помощью математической модели, учитывающей структурно-технологические характеристики дисперсных материалов. Установление закономерностей получения плотной и однородной структуры бетона с высокими эксплуатационными свойствами.

6. Проектирование составов, исследование физико-механических свойств мелкозернистого бетона с полифункциональной добавкой, технологических режимов производства мелкозернистого бетона с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

7. Оценка технико-экономических показателей предложенной технологии. Проведение опытно-промышленных испытаний.

Научная новизна работы.

1. Установлен эффект повышения прочности при сжатии цементного камня до 32 % (90 МПа) с введением в цементную матрицу добавки нано-SiO₂ (размер частиц до 40 нм) в количестве 0,03 % от массы цемента, что связано с образованием дополнительного количества высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция и увели-

чением центров кристаллизации на первичной стадии гидратации цемента. Доказано, что nano-SiO_2 , с учетом структурных характеристик добавки, ее содержания, способов получения наноразмерных частиц и условий их введения в цементную матрицу, является инициатором формирования структуры и прочностных свойств в системе « nano-SiO_2 – микродисперсный компонент – цемент».

2. Установлено, что комплексные (двухкомпонентные) добавки на основе nano-SiO_2 (Ts38) и микродисперсных компонентов (микрокремнезем, микрокальцит, термомодифицированный торф), близких по вещественному составу к цементу, но имеющих разную структуру и свойства, обеспечивают повышение прочности на сжатие цементного камня от 94 до 106 МПа по сравнению с контрольными значениями. Совместное введение nano-SiO_2 (Ts38) и микрокальцита обеспечивает дополнительные центры кристаллизации и равномерное распределение продуктов гидратации по объему цементного теста; с микрокремнеземом активизируется образование дополнительного количества высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция и связывание гидроксида кальция в нерастворимые соединения; с микродисперсным термомодифицированным торфом повышается прочность цементного камня на изгиб до 29 % (5,9 МПа), а за счет его гидрофобно-гидрофильных свойств (содержание органических веществ до 8 %) снижается водопотребность.

3. Установлено, что полифункциональная добавка для мелкозернистых бетонов, включающая в установленном количестве nano-SiO_2 , микрокремнезем, МТ-600 и микрокальцит, создает условия для многоуровневого формирования структуры композиционного материала, обеспечивает повышение прочности при сжатии цементного камня на 72,2 % (117,3 МПа), на изгиб – на 53,7 % (12,5 МПа) по сравнению с контрольным, водопотребность снижается на 5 %, что связано с ускорением процессов первичной самоорганизации формирования структуры цементного камня, где инициатором физико-химического взаимодействия компонентов добавки с продуктами гидратации цемента является nano-SiO_2 , что подтверждает синергетический эффект действия выбранных микродисперсных компонентов.

4. Установлено, что формирование плотной и однородной структуры мелкозернистого бетона на различных масштабных уровнях, а также повышение его эксплуатационных характеристик (прочности при сжатии до 77,1 МПа, на изгиб до 12,5 МПа, водонепроницаемости, морозостойкости) связано с применением разработанной полифункциональной добавки и проектированием состава бетона, с учетом структурно-технологических характеристик дисперсных компонентов.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о формировании однородной, плотной структуры цементного камня и мелкозернистого бетона на различных масштабных уровнях, в соответствии с принципами полидисперсного соответствия, вещественного подобия и структурно-технологических характеристик микродисперсных материалов, включая наноразмерные частицы.

Практическая значимость работы:

1. Разработана полифункциональная добавка из МК – 45,2 %; МСа – 45,1 %; МТ-600 – 9,1 %; Ts38 – 0,6 %, обеспечивающая повышение прочности цементного камня на сжатие и изгиб до 117,3 МПа и 12,5 МПа соответственно, снижение водопотребности на 5 %, ускорение сроков схватывания. Оценена эффективность ее влияния на эксплуатационные свойства мелкозернистого бетона. Разработаны технические условия на полифункциональную добавку.

2. Модернизирована математическая модель плотной упаковки бетона, позволяющая учитывать при проектировании состава бетонной смеси дисперсность используемых компонентов. Разработан алгоритм проектирования состава мелкозернистого

бетона с учетом структурно-технологических характеристик микродисперсных компонентов и толщины обмазки зерен заполнителя цементным тестом, обеспечивающий получение однородной, плотной структуры мелкозернистого бетона с высокими эксплуатационными свойствами.

3. Разработаны и рекомендованы к промышленному производству на предприятии составы мелкозернистого бетона с многоуровневой полифункциональной добавкой в количестве 5 % от массы цемента, обеспечивающей его высокие эксплуатационные свойства: класс бетона В60, прочность при изгибе – 12,5 МПа, морозостойкость до F1800, водонепроницаемость до W16. Результаты подтверждаются актами опытно-промышленных испытаний и внедрения.

4. Предложена технология производства модифицированного мелкозернистого бетона, обеспечивающая повышенные эксплуатационные характеристики материала. Определена экономическая эффективность разработанной полифункциональной добавки и мелкозернистого бетона, составляющая 19,0 % по сравнению с заводскими аналогами.

Техническая новизна научных исследований подтверждена патентом на изобретение РФ № 2576766 от 10.03.2016.

Методология исследования основана на рабочей гипотезе, заключающейся в том, что получение мелкозернистых бетонов (МЗБ), обладающих повышенными эксплуатационными свойствами, может быть достигнуто за счет многоуровневого регулирования структуры и свойств полифункциональной добавкой, взаимодействующей с продуктами гидратации цемента на нано-, мезо- и макроуровнях организации и оказывающей влияние на формирование структуры и свойств цементного камня, а также за счет применения алгоритма проектирования состава бетона с учетом рационально подобранных и сбалансированных по составу и размерам фракций дисперсных компонентов.

Основой методологии диссертационного исследования является зависимость «Состав – структура – свойства» цементных композиционных материалов, а также системный подход к изучению процессов структурообразования цементного камня в мелкозернистом бетоне, заключающийся в формулировании рабочей гипотезы, планировании эксперимента, постановке цели и задач исследований; анализе и обосновании выбора компонентов добавок; разработке модифицирующих добавок полифункционального действия; исследовании их влияния на структуру и свойства цементного камня и бетона; разработке составов и технологической схемы производства мелкозернистого бетона, проведении и анализе результатов опытно-промышленных испытаний мелкозернистых бетонных смесей и бетонов.

Методы исследования Экспериментальные исследования проведены на аттестованном и поверенном оборудовании ИЦ «Стромтест» ТГАСУ с использованием стандартных методик в соответствии с национальными стандартами РФ. Физико-механические и физико-химические исследования свойств цементного камня и бетона проводились на аттестованном оборудовании. Фазовый состав образцов исследовался на дифрактометре XRD – 6000 (Shimadzu, Япония), электронно-микроскопический анализ осуществлялся с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6000, дериватографический анализ осуществлялся с помощью прибора STA 449 F3 Jupiter.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Принципы формирования составов модифицирующих добавок для цементных композиций синергетического действия, обладающих различным составом, дисперсностью и соотношением гидрофильно-гидрофобных свойств, взаимодействующих

с продуктами гидратации цемента, и механизм их влияния на структуру и свойства цементного камня.

2. Закономерности формирования состава и свойств полифункциональной добавки для мелкозернистого бетона с учетом принципов самоорганизации формирования структуры цементного камня и бетона.

3. Методика проектирования состава мелкозернистого бетона, заключающиеся в разработке алгоритма и модернизации математической модели формирования плотной упаковки бетона, позволяющей учитывать при расчете состава бетонной смеси совокупность дисперсных материалов с размерами частиц до 5 мм, а также толщину пленки обмазки зерен дисперсных материалов цементным тестом.

4. Результаты исследований структуры и свойств мелкозернистого бетона с полифункциональной добавкой.

Достоверность научных положений и выводов обеспечена привлечением стандартизированных методов и взаимодополняющих методик исследования с применением высокоточных приборов и средств измерения, а также необходимым количеством экспериментальных данных для их корректной статистической обработки.

Реализация результатов исследований Полученные результаты исследования по формированию максимально плотной упаковки дисперсных компонентов бетонной смеси с использованием методов компьютерного моделирования при проектировании составов мелкозернистого бетона с повышенными эксплуатационными характеристиками внедрены в ООО «Кадегис», инновационный центр «Сколково». Проведены опытно-промышленные испытания мелкозернистого бетона с комплексной модифицирующей добавкой (ООО «ИСЦ «Стройпроект», ООО «ПСК «ВЕСТА»). Полученные в ходе выполнения диссертационных исследований данные используются в подготовке учебных занятий студентов направления подготовки 08.03.01 Строительство, профиля 08.03.01.05 «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», 08.04.01 Строительство, программы подготовки «Эффективные строительные материалы и технологии».

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач работы, планировании и проведении экспериментальных исследований, анализе и обобщении результатов, апробации результатов исследований, подготовке их к публикации.

Апробация Основные положения диссертационной работы и результаты исследований представлены на Первой всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием «Перспективные материалы в технике и строительстве», г. Томск, 21–25 октября 2013 г., XI–XV Международных конференциях студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск, 2014–2018 гг., Международной конференции «Инновационные разработки и новые технологии в строительном материаловедении», г. Новосибирск, 2014 г., Международной конференции «Ресурсы и ресурсосберегающие технологии в строительном материаловедении», г. Новосибирск, 2016 г., «Строительные материалы-4С: состав, структура, состояние, свойства», г. Новосибирск, 2015 г., II Международной научной конференции «Молодежь, наука, технологии: новые технологии и перспективы», г. Томск, 2015 г., IV Международной научно-практической конференции «Инвестиции, строительство, недвижимость как материальный базис модернизации и инновационного развития экономики», г. Томск, 2016 г., Международной научно-технической конференции «Эффективные рецептуры и технологии в строительном материаловедении», г. Новосибирск, 2017 г., Международной научно-практической конференции «Экология. Производство. Общество. Человек», г. Пенза, 2017 г., Международный конкурс исследовательских

работ, г. Тамбов, 2016 г., Международный конкурс студентов, магистрантов и аспирантов, г. Москва, 2017 г.

Публикации. По результатам выполненных в диссертационной работе исследований опубликовано 32 научные работы, в том числе 10 – в журналах из перечня ВАК РФ, 6 – в изданиях, индексируемых в международной базе SCOPUS и Web of Science. Получен патент на изобретение.

Структура и объем диссертации Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка и 3 приложений. Общий объем 208 страниц, из них 200 страниц текста, включающих 68 рисунков, 48 таблиц. Библиографический список включает 211 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, рабочая гипотеза работы

В первой главе рассмотрен опыт российских и зарубежных исследователей по мелкозернистым бетонам повышенного качества. Проведен анализ основных проблем при разработке составов и технологий производства мелкозернистых бетонов, связанных с возможностью получения их однородной структуры и стабильных свойств. Показаны различные приемы повышения качества бетона: оптимизация состава компонентов смесей, применение модифицирующих добавок и тонкодисперсных минеральных наполнителей, проектирование состава и др. Отмечено, что основным достоинством мелкозернистых бетонов является его многофункциональность, а также возможность применения местных материалов и техногенных отходов предприятий регионов, что позволяет производить изделия с более низкой себестоимостью. Формирование плотной и прочной структуры мелкозернистого бетона достигается путем выстраивания его компонентов по принципу «снизу-вверх», предполагающей введение в цементную композицию частиц, меньших по размеру зерен цемента и крупнее наночастиц. Таким образом, по результатам анализа литературных данных обоснована возможность применения в бетонных смесях рационально подобранных и сбалансированных по составу и размерам фракций не только мелкого, крупного заполнителя и наполнителя, но и модифицирующих добавок с учетом обеспечения твердыми компонентами бетонной смеси непрерывного гранулометрического ряда во всем диапазоне размеров частиц. Существующие на сегодняшний день методы проектирования состава мелкозернистого бетона не в полной мере учитывают структурно-технологические характеристики дисперсных компонентов и модифицирующих добавок. На основании проведенного анализа литературных данных сформулирована цель и задачи исследований.

Во второй главе представлены характеристики сырьевых материалов, применяемых в работе. Для исследований использовался портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н (ООО «Топкинский цемент»). В качестве крупной фракции заполнителя использовалась фракция 2,5-5 мм отсева щебня из гравия Кандинского месторождения Томской области, а мелкой фракции заполнителя – природный кварцевый песок Кудровского месторождения Томской области. В качестве наномодификатора применялся нанодисперсный диоксид кремния ($Sy_d = 38 \text{ м}^2/\text{г}$), разработанный в Институте теоретической и прикладной механики СО РАН и Институте ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск). Количественное соотношение аморфных фаз в диоксиде кремния определяет его реакционную способность по отношению к компонентам цементных систем. Количественным фазовым анализом нано-SiO₂ (Ts) установлено, что его состав представляет смесь аморфных фаз α -SiO₂ и β -SiO₂ с определенным соотношением гидрофильно-гидрофобных свойств. Доминирующей фазой является α -SiO₂. С помощью рентгено-

структурного и модельного анализа определено структурное состояние аморфных фаз нано-SiO_2 , а полнопрофильное уточнение методом Ритвельда фаз $\alpha\text{-SiO}_2$ и $\beta\text{-SiO}_2$ позволило определить размеры доменов и пространственное распределение атомов внутри доменов. В качестве микродисперсных составляющих полифункциональной добавки для мелкозернистого бетона использовались: термомодифицированная органоминеральная торфяная добавка *MT-600* с $S_{уд}=0,6 \text{ м}^2/\text{г}$, микрокремнезем конденсированный МК-85 по ТУ 5743-007-99958856-2014 с $S_{уд}=20 \text{ м}^2/\text{г}$ (МК), микрокальцит (отход при дроблении мрамора МК-5 по ТУ 5743-002-671431849-2015 с $S_{уд}=0,25 \text{ м}^2/\text{г}$ (МСа)). В качестве пластификатора использовали добавку «MC-POWERFLOW 7951». Исследования цементного камня проводились на образцах – кубиках размером $20*20*20 \text{ мм}$ из цементного теста нормальной густоты с разным содержанием добавок. Для каждого состава готовилось не менее 20 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое из 5 образцов, коэффициент вариации не более 5 %. Для исследования свойств МЗБ готовились образцы из бетонной смеси с полифункциональной добавкой размерами $70*70*70$ и $100*100*100 \text{ мм}$, в зависимости от вида испытаний. Образцы твердели в нормальных условиях при температуре $20\pm 2^\circ\text{C}$ и влажности 95-98 %. В работе применялись физико-механические и физико-химические методы исследования с использованием аттестованного оборудования и стандартных методик, соответствующих требованиям нормативной документации РФ.

В третьей главе представлены результаты исследований влияния разработанных комплексных (двухкомпонентных) модифицирующих и полифункциональной добавок. Обоснован выбор компонентов добавок, близких по вещественному составу с цементом, но имеющих разную структуру и свойства: нано-SiO_2 , микрокремнезем (МК), микрокальцит (МСа), термомодифицированный торф (*MT-600*). На рисунке 1 представлена модель формирования вещественного состава полифункциональной добавки. Эффект действия полифункциональной добавки достигается за счет выстраивания структуры цементного камня на различных масштабных уровнях в соответствии с принципами полидисперсного соответствия и вещественного подобия с использованием выбранных веществ, и предположительно приобретаемыми свойствами цементного камня с каждым последующим микродисперсным компонентом добавки. Данные ранее проведенных исследований позволили предположить, что, используя в полифункциональной добавке предложенные микродисперсные компоненты совместно с нано-SiO_2 , являющегося инициатором самоорганизации структуры цементного камня, можно достичь синергетического эффекта влияния их на свойства цементного камня.

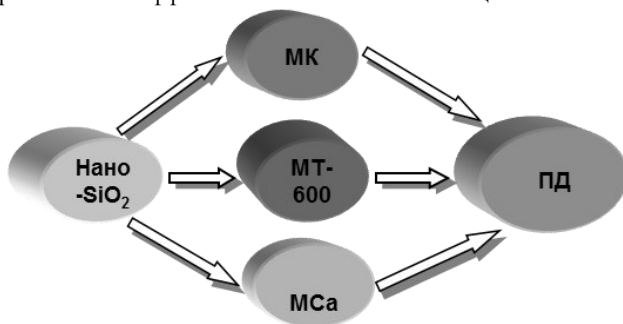


Рисунок 1 – Модель формирования вещественного состава полифункциональной добавки для МЗБ

В работе представлены результаты исследований влияния на свойства цементного камня добавки нано-SiO₂ с различной удельной поверхностью (от 10 до 200 м²/г) в зависимости от ее содержания, способов производства и введения в цементное тесто. Установлено повышение прочности при сжатии цементного камня до 32 % (90 МПа), по сравнению с контрольными образцами, при содержании в цементной матрице добавки нано-SiO₂ ($S_{уд} = 38 \text{ м}^2/\text{г}$) в количестве 0,03 % от массы цемента. Повышение прочности при сжатии объясняется образованием дополнительного количества высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция и увеличением центров кристаллизации на первичной стадии гидратации цемента.

В работе представлены результаты исследований совместного действия нано-SiO₂, с дисперсными добавками разного состава и свойств (Таблица 1).

Таблица 1- Характеристики ЦК с комплексными добавками

Содержание Ts38	Микрокомпонент	Содержание компонента, % от массы цемента	Характеристики ЦК		
			R _{сж} ²⁸ , МПа	В/Ц	Расход Ц, %
-	-	-	68,1	0,275	100
-	МК	2,5	84,4	0,28	100
		5	87,9	0,295	100
	MT-600	0,5	81	0,265	100
	МСа	2,5	71,0	0,279	97,5
		5	73,0	0,285	95
		7,5	72,0	0,290	92,5
		10	68,0	0,295	90
0,03	-	-	90	0,267	100
	МК	2,5	96	0,28	100
		5	106	0,295	100
	MT-600	0,5	94	0,265	100
	МСа	2,5	90,9	0,272	97,47
		5	100,6	0,272	94,97
		7,5	91,4	0,275	92,47
		10	87,35	0,277	89,97

Установлено, что при совместном введении добавки нано-SiO₂ (Ts38) с микрокальцитом повышается прочность на сжатие цементного камня до 100,6 МПа при снижении расхода портландцемента на 5 %; с микрокремнеземом – повышается прочность на сжатие цементного камня до 106 МПа; с микродисперсным термомодифицированным торфом – повышается прочность цементного камня на сжатие до 94 МПа и на изгиб до 29 % (5,9 МПа), а за счет его гидрофобно-гидрофильных свойств (содержание органических веществ до 8 %) снижается водопотребность цементного теста.

Согласно данным РФА, с введением предложенных в работе комплексных двухкомпонентных добавок, содержащих нано-SiO₂ в цементном камне, идентифицируются пики низкоосновных гидросиликатов кальция. В пространстве пор идентифицируется гель CSH, обеспечивающий высокие показатели прочности цементного камня, что видно по изменению пиков на рентгенограммах. Согласно данным ДТА, при введении энергетически активного нано-SiO₂, совместно с микродисперсными компонентами, обеспечивается образование дополнительного количества новообразований, преимущественно высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция; ускоряется процесс объединения и перестройки низкоосновных гидросиликатов кальция в более

стабильное состояние, что доказывается смещением пиков эндоэффектов в сторону более высоких температур и увеличением их площадей.

Анализ электронно-микроскопических снимков образцов модифицированного цементного камня показал, что при совместном введении добавки микрокремнезема и нано-SiO₂ формируется однородная плотная структура с включениями пластинчатых низкоосновных гидросиликатов кальция разной основности и степени закристаллизованности; при совместном введении добавки МТ-600 и нано-SiO₂ пространство пор цементного камня закристаллизовано разрастающимися гидросиликатами, формирующими плотную структуру, с образованием дополнительных центров кристаллизации, что позволит обеспечить повышение значений водонепроницаемости и морозостойкости в бетоне; при совместном введении добавки МСа и нано-SiO₂ на снимках наблюдается образование низкоосновных гидросиликатов кальция, стабильных высокоосновных гидроалюминатов кальция с разросшейся игольчатой структурой, затягивающей поры.

Результаты исследований показали, что добавка нано-SiO₂, с учетом ее структурных характеристик, концентрации, способов получения наноразмерных частиц и условий их введения в цементную матрицу, является инициатором формирования структуры и прочностных свойств в системе **«нано-SiO₂ – микродисперсный компонент – цемент»**.

Таким образом, полученные данные исследований позволили установить особенности формирования структуры модифицированного цементного камня с комплексными двухкомпонентными добавками, а также механизма синергетического действия предложенных компонентов, объясняющие повышение прочностных характеристик цементного камня.

В соответствии с принятой рабочей гипотезой в работе научно обосновано и экспериментально подтверждено получение многоуровневой полифункциональной добавки при совместном действии нано-SiO₂ и микродисперсных компонентов, выполнены экспериментальные исследования по оценке влияния добавки на физико-механические характеристики цементного вяжущего и мелкозернистого бетона (МЗБ). Состав полифункциональной добавки определялся исходя из критерия обеспечения максимальной прочности ЦК, водонепроницаемости, морозостойкости и минимальной пористости бетона. Составы полифункциональной добавки (ПД) рассчитывались двумя способами: стехиометрически и экспериментально.

Состав 1 – рассчитан стехиометрически, с учетом условий усреднения молекулярных масс применяемых компонентов: МК – 14,4 %; МСа – 80 %; МТ-600 – 5 %; Ts38 – 0,6 %.

В стехиометрических соединениях химические элементы в уравнении находятся в установленных соотношениях, с учетом получения низкоосновных гидросиликатов кальция.

Состав 2 – принят с учетом результатов предварительно проведенных экспериментальных исследований: МК – 45,2 %; МСа – 45,1 %; МТ-600 – 9,1 %; Ts38 – 0,6 %.

Полифункциональная добавка (ПД) готовилась путем смешивания компонентов в смесителе интенсивного действия (частота вращения 55 об/мин) с последовательной загрузкой компонентов, начиная с частиц большей крупности: микрокальцит, МТ-600, микрокремнезем, и Ts38. Общее время перемешивания составляло 20 мин. Удельная поверхность разработанной добавки $S_{уд} = 25,28 \text{ м}^2/\text{г}$.

С целью планирования эксперимента были проведены исследования по методике «Цемент-прогноз», позволяющей по величине контракции цементного теста

(уменьшения абсолютного объема системы «цемент – вода» в процессе гидратации) ускоренно определить проектную прочность цементных образцов.

Процентное соотношение добавки принималось 2,5; 5 и 10 % для составов 1 и 2. По данным методики цемент-прогноза, предполагаемая прочность контрольного образца цементного камня составила – 29,7 МПа. Цементный камень с полифункциональной добавкой – состав 2 (5 % от массы цемента) показал прогнозируемую прочность – 59,6 МПа. Величина контракции составляла 3,66 мл/г, у контрольного – 2,08 мл/г. Установлено, что в соответствии с полученными данными оптимальным составом полифункциональной добавки является: **МК – 45,2 %; МСа – 45,1 %; МТ-600 – 9,1 %; Ts38 – 0,6 %** в количестве 5 % от массы цемента.

На Рисунке 2 представлены результаты определения прочности при сжатии цементного камня с исследуемыми добавками в разные сроки твердения.

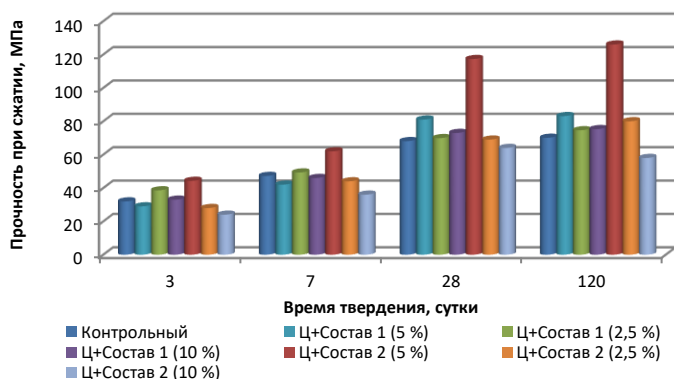


Рисунок 2 – Кинетика набора прочности при сжатии ЦК с исследуемыми добавками

Анализ данных, представленных на Рисунке 2, подтвердил, что наиболее эффективным является состав 2, вводимый в цементное тесто в количестве 5 % от массы цемента, что согласуется с результатами «Цемент-прогноз».

Введение полифункциональной добавки (ПД) повышает прочность цементного камня на 38,6 % (3 суток твердения), в 7 суток до 31,3 %, в 28 суток на 72,2 %, в 120 суток на 79,7 % по сравнению с контрольными образцами.

Фазовые изменения в контрольном и модифицированном цементном камне представлены на дериватограммах (Рисунок 3-4). На дериватограмме (Рисунок 4) цементного камня с полифункциональной добавкой, к 28 сут твердения зафиксированы эндоэффекты при 90–110°C, что соответствует потере слабосвязанной воды, эндоэффект при 440–487°C относится к разложению гидроксида кальция и образованию низкоосновных гидросиликатов кальция типа C-S-H(I). Увеличение площади пика, по сравнению с контрольным образцом (Рисунок 3), до 80,83 Дж/г подтверждает образование большего количества продуктов гидратации за счет избыточной энергии наночастиц. Эндоэффект при 581-698°C, соответствует дегидратации высокоосновных гидросиликатов кальция. Введение полифункциональной добавки приводит к изменению фазового состава цементного камня с формированием структур в основном из низкоосновных гидросиликатов кальция (эндоэффект при 455 °C) и САН₁₀, которые не подвергаются процессам перекристаллизации и способствуют повышению прочности цементного камня.

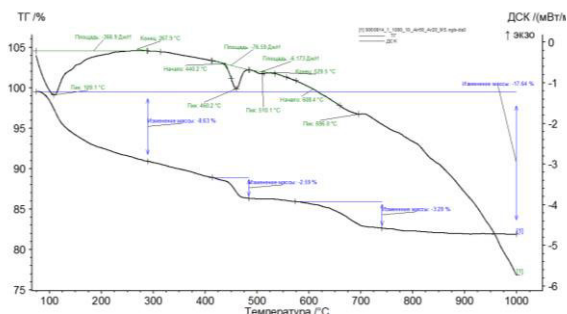


Рисунок 3 – Дериватограмма контрольного образца цементного камня

механические характеристики цементного камня. Данное соотношение «добавка-цемент» способствует аморфизации структуры цементного камня, что подтверждается на рентгенограммах

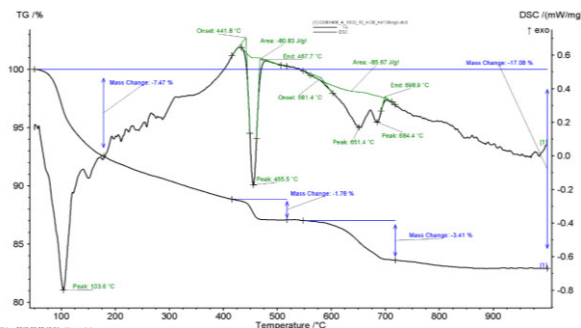


Рисунок 4 –Дериватограмма образца цементного камня, модифицированного полифункциональной добавкой.

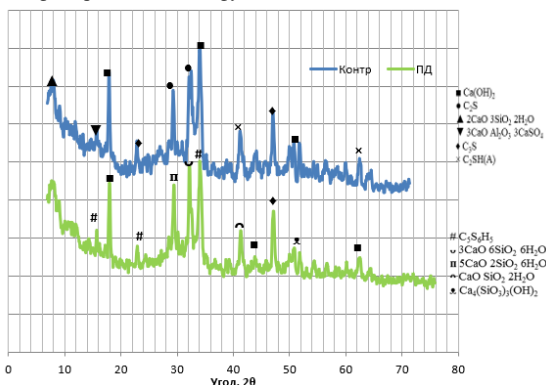


Рисунок 5 – Рентгенофазовый анализ цементного камня, модифицированного полифункциональной добавкой

Данные рентгенофазового анализа контрольных и модифицированных образцов цементного камня представлены на рисунке 5. Показано, что введение полифункциональной добавки способствует формированию в цементном камне низкоосновных гидросиликатов кальция и тоберморитоподобных соединений, значительно улучшающих физико-механические характеристики цементного камня. Данное соотношение «добавка-цемент» способствует аморфизации структуры цементного камня, что подтверждается на рентгенограммах повышенным фоном в области малых углов и снижением интенсивности пиков кристаллических фаз. При введении полифункциональной добавки в портландцементе снижается интенсивность пиков $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Методом растровой электронной микроскопии установлено, что структура цементного камня с ПД (Рисунки 7-8) отличается от контрольного (Рисунок 6) наличием в трещинах и порах дополнительного количества новообразований в виде плотных скоплений волокнистых кристаллов, морфология которых идентична гидросиликатам кальция типа $\text{CSH}(\text{B})$. Контрольный образец ЦК характеризуется достаточно неоднородной и дефектной структурой, что обусловлено неравномерным распределением и ростом продуктов гидратации в объеме цементной матрицы.

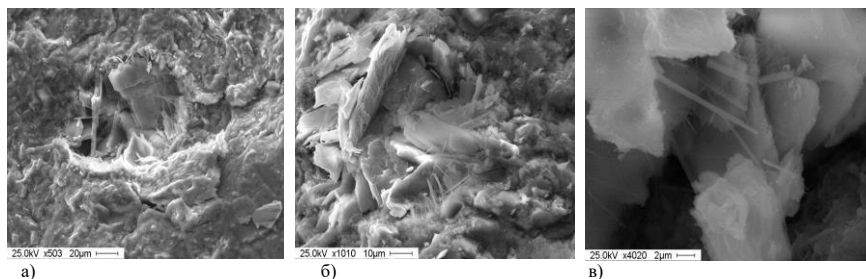


Рисунок 6 – Электронно-микроскопический анализ бездобавочного цементного камня: а) x1000; б) x2000; в) x4000

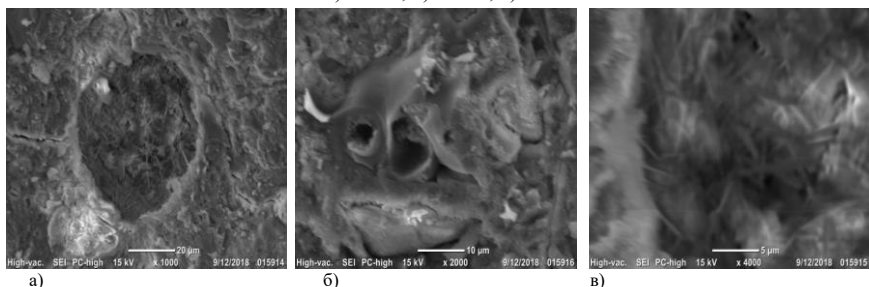


Рисунок 7 – Электронно-микроскопический анализ модифицированного цементного камня добавкой ПД порового пространства: а) x1000; б) x2000; в) x4000

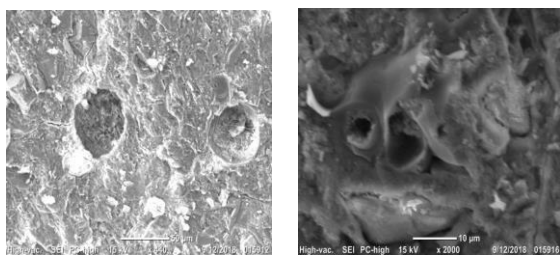


Рисунок 8 – Электронно-микроскопический анализ модифицированного цементного камня добавкой ПД на поверхности скола: x400; x2000

Проведенные исследования позволили сделать вывод об эффективности разработанной полифункциональной добавки. Механизм действия многоуровневой полифункциональной добавки объясняется сбалансированным соотношением ее компонентов, как по химическому составу, так и по дисперсности. Синергизм действия добавки при структурообразовании обеспечивает повышенные характеристики цементного камня и возможностью снижения стоимости изготовленного бетона за счет использования местных ресурсов и вторичных продуктов.

В четвертой главе обоснован и предложен алгоритм проектирования состава мелкозернистого бетона с высокими эксплуатационными свойствами, учитывающий структурно-технологические характеристики дисперсных материалов. С этой целью в работе использована модернизированная модель плотности упаковки компонентов

бетона Compressible Packing Model (CPM), учитывающая индекс компактности сыпучих материалов K ; кривую распределения частиц по размерам, коэффициенты их взаимодействия (функции α , функция β), критический диаметр раздвижки зерен заполнителя x_0 (Рисунок 9) и толщину обмазки их цементным тестом. Состав бетонной смеси проектировался исходя из заданной прочности бетона.

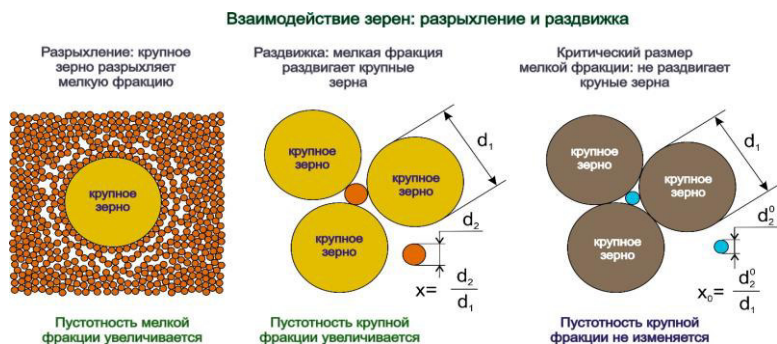


Рисунок 9 – Эффекты взаимодействия зерен на примере бинарной смеси: раздвижка, описываемая с помощью функции α ; разрыхление – функция β ; критический диаметр раздвижки зерен мелкой фракции, начиная с которого раздвижка отсутствует, зависящий от формы зерен x_0 .

Для разработки методов оптимизации состава бетона с использованием модели CPM был предложен алгоритм проектирования с калибровкой ее параметров, применимый для любого сыпучего материала, на основе экспериментальных данных по насыпной и истинной плотностям. Алгоритм позволяет определить все параметры модели, исключая ситуацию вольной интерпретации полученных расчетных результатов. Основная цель предложенного алгоритма состоит в определении взаимно однозначного отображения любого многокомпонентного материала, как набора модельных бидисперсных материалов с определенными коэффициентами взаимодействия и единой виртуальной плотностью упаковки, что позволит обеспечить сходимость расчетных процедур для параметров модели CPM. Схема предложенного алгоритма модели представлена на Рисунке 10.

В рецептурах состава бетонных смесей сравнивались два вида цементного теста: 1 – контрольный и 2 – модифицированный (цемент + полифункциональная добавка в количестве 5 % от массы цемента). Структура бетонной смеси может быть представлена, как однородная смесь зерен заполнителей различных фракций и цементного теста, расходуемого на заполнение пустот между зернами заполнителя и их обмазку

Значение толщины обмазки зерен заполнителя цементным тестом определялось по разнице объемов цементного теста $V_{цт}$ и межзерновых пустот $V_{пуст}$, отнесенной к площади поверхности зерен заполнителя, S (1):

$$h = \frac{V_{цт} - V_{пуст}}{S} \quad (1)$$

В качестве начального значения толщины обмазки зерен цементным тестом условно принято 10 мкм (для контрольного состава). С учетом (1), основываясь на положениях метода абсолютных объемов расчета состава бетонной смеси, получена система уравнений, для определения расхода материалов на 1 м³ бетонной смеси (2-7):

Схема расчета (алгоритм) параметров модели CPM

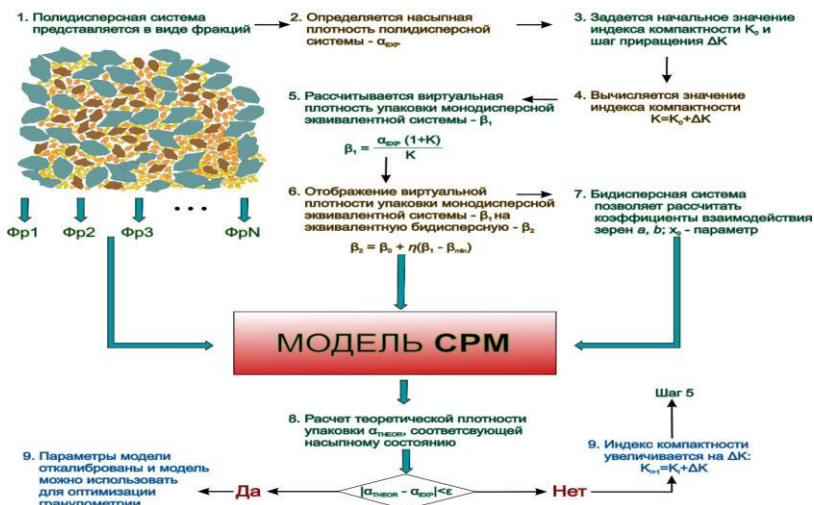


Рисунок 10 – Алгоритм расчета параметров модели CPM для калибровки многокомпонентных систем

$$1 = V_3^{TB} + V_{\text{цт}}^{\text{пуст}} + V_{\text{цт}}^{\text{пл}}; \quad (2)$$

$$V_3^{TB} = \frac{m_1}{\rho_1^{\text{и}}} + \frac{m_2}{\rho_2^{\text{и}}} + \dots + \frac{m_n}{\rho_n^{\text{и}}}; \quad (3)$$

$$V_{\text{цт}}^{\text{пуст}} = \frac{\bar{\varepsilon}}{1-\bar{\varepsilon}} V_3^{TB}, \quad \bar{\varepsilon} = \frac{V_{\text{пуст}}}{V_{\text{полн}}}; \quad (4)$$

$$V_{\text{цт}}^{\text{пл}} = h S_{\text{уд}} M, \quad M = m_1 + m_2 + m_n; \quad (5)$$

$$V_{\text{цт}} = V_{\text{цт}}^{\text{пуст}} + V_{\text{цт}}^{\text{пл}} = \text{Ц} \left(\text{в/ц} + \frac{1}{\rho_{\text{ц}}^{\text{и}}} \right); \quad (6)$$

$$r_1 = \frac{m_1}{M}, \quad r_2 = \frac{m_2}{M}, \quad \dots, \quad r_n = \frac{m_n}{M}, \quad (7)$$

где V_3^{TB} – объем зерен заполнителей, м^3 ;

$V_{\text{цт}}^{\text{пуст}}$ – объем цементного теста, заполняющего пустоты заполнителя, м^3 ;

$V_{\text{цт}}^{\text{пл}}$ – объем цементного теста, обволакивающего зерна заполнителя, м^3 ;

m_i – расход i -го заполнителя на 1 м^3 бетонной смеси, кг;

$\rho_i^{\text{и}}$ – истинная плотность зерен i – го заполнителя, кг/м^3 ;

$V_{\text{пуст}}$ – объем пустот, м^3 ;

$V_{\text{полн}}$ – полный объем, занимаемый смесью заполнителей, м^3 ;

h – эффективная толщина пленки цементного теста, обволакивающей зерна заполнителей, мкм;

$S_{\text{уд}}$ – величина удельной площади поверхности смеси заполнителей, кг/м^2 ;

$\rho_{\text{ц}}^{\text{и}}$ – истинная плотность цемента, кг/м^3 ;

r_i – массовая доля i – го заполнителя;

в/ц – водоцементное отношение.

В зависимости от поставленной задачи систему уравнений можно решать для определения различных параметров бетонной смеси. Задаваясь показателями бетонной смеси и бетона (подвижностью и прочностью), используя математический инструмент, позволяющий учитывать характеристики толщины обмазки зерен заполнителей це-

ментным тестом, можно получить более точное и достоверное прогнозируемое значение прочности бетона.

На первом этапе рассчитывалась плотность упаковки (или межзерновая пустотность) и соотношение смеси песка и щебня при массовой доле песка $r = 0,41$. Расчет выполнен с использованием алгоритма, представленного на рисунке 10 и реализованного в программном комплексе *T-sim* (при разработке программного комплекса *T-sim* использованы экспериментальные данные, полученные автором) при заданных индексе компактности $K = 1,12$ и критическом диаметре раздвижки зерен $x_0 = 0,02$. Результаты расчета определяют прочность затвердевшего бетона в 7 и 28 суточном возрасте и расход материалов на 1 м³ бетонной смеси для двух составов жестких смесей (таблица 2), учитывая величину толщины обмазки зерен $h = 10$ мкм и водоцементное отношение $В/Ц = 0,36$ и $0,35$, соответственно.

Для расширения области применения мелкозернистого бетона (например, для густоармированных тонкостенных конструкций) были запроектированы составы с пластифицирующей добавкой для обеспечения высокой подвижности бетонной смеси (П4) на контрольном и модифицированном цементе. В качестве пластификатора выбрана добавка «МС-POWERFLOW 7951». Составы смесей рассчитаны с применением программного комплекса *T-sim*. На рисунках 11 – 12 представлены расчетные составы бетонных смесей в программном комплексе *T-sim*. В таблице 2 приведен расход материалов на 1 м³ бетонной смеси.



Рисунок 11 – Проектирование контрольного состава бетонной смеси

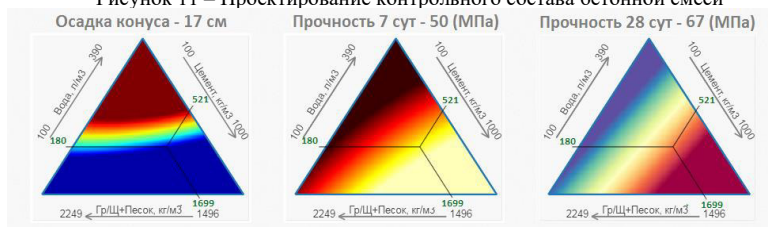


Рисунок 12 – Проектирование состава модифицированной бетонной смеси

Таблица 2 – Расчетные составы и свойства бетонных смесей, м³

Номер состава	Отсев щебня, кг	Песок, кг	Цемент, кг	В/Ц	ПД добавка, кг	Пластификатор, л	ОК, см	Расчетная прочность бетона, 28 суток, МПа
1	947	671	546	0,36	-	-	4	46
2	1106,6	551,5	557,6	0,35	-	2,23	16	49
3	963	680	537	0,35	26,85	-	4	65
4	1141	588	521	0,34	26,05	1,56	17	67

Для проверки сходимости расчетных и экспериментальных данных по составам мелкозернистого бетона на лабораторных образцах был проведен комплекс исследова-

ний физико-механических свойств бетона на образцах 10х10х10 см. Для каждого состава готовились не менее 20 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов на каждый срок твердения, коэффициент вариации не более 5 %.

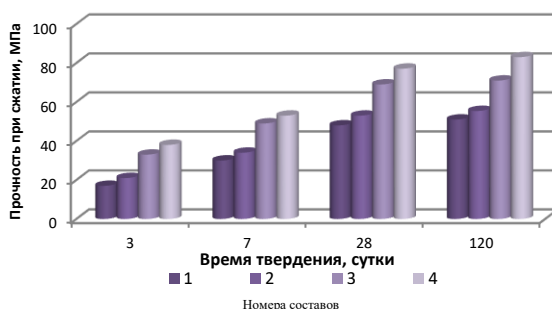


Рисунок 13 – Кинетика набора прочности мелкозернистого бетона

При производстве бетона с полифункциональной добавкой важны не только определенные пропорции компонентов добавки, но и порядок их введения в смесь. ПД в цемент необходимо вводить до мелкого и крупного заполнителя. Это позволяет добавке равномерно распределиться по всему объему цементной смеси и бетона. Прочностные характеристики образцов бетона определялись в 3, 7, 28 и 120 суток твердения. На рисунке 13 показаны сравнительные результаты набора прочности по времени твердения исследуемых составов. Анализ экспериментальных данных на рисунке 13 показывает, что введение полифункциональной добавки и определение оптимального соотношения дисперсных компонентов в бетонной смеси (состав 3) обеспечивает увеличение прочности при сжатии мелкозернистого бетона в разные сроки твердения по сравнению с контрольным образцом (состав 1). Введение добавки пластификатора, совместно с ПД (состав 4), способствует увеличению прочностных показателей: в 3 сут – на 80 %, в 7 сут – на 55 %, в 28 сут – на 45 %, в 120 сут – на 49 % по сравнению с составом 2. По показателям прочности и подвижности были выбрали составы 2 и 4, на которых и проводились дальнейшие исследования. В таблице 3 представлены основные сравнительные характеристики мелкозернистого контрольного и модифицированного бетона.

Таблица 3 – Основные характеристики мелкозернистого бетона

Характеристики	Контрольный	Модифицированный
ОК, см	16	17
Расчетная прочность бетона, 28 суток, МПа	49	67
Фактическая прочность бетона, 28 суток, МПа, (класс бетона)	53 (В40)	77,1 (В60)
Прочность при изгибе, МПа	8,13	12,5
Величина погрешности, ε	3,51	5,25
Водонепроницаемость, МПа, марка	(0,8) W8	(1,6) W16
Морозостойкость, марка	F ₁ 200	F ₁ 800
Усадка, мм/м	1,9	0,8
Плотность, кг/м ³	2413	2454

В работе исследовано влияние разработанных составов бетонов с использованием полифункциональных добавок на его деформативные свойства. Исследования проводились с использованием цифровой оптической системы VIC-3D, позволяющей получить стереоскопические изображения деформированной поверхности во всем диапазоне прочности исследуемого образца от стадии упругого деформирования до разрушения. Исследованы 2 серии образцов бетона: модифицированных и контрольных (рисунки 14-15).

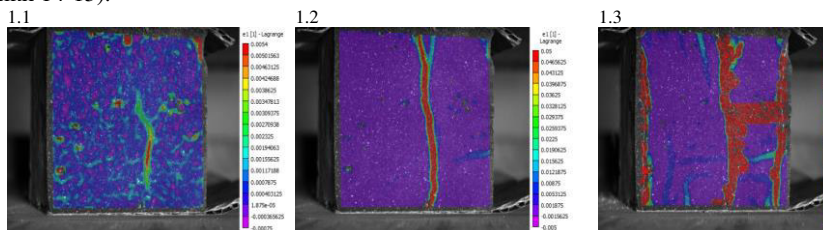


Рисунок 14 – Изображения деформированной поверхности контрольных образцов бетона: 1.1 - снимок выполнен при нагрузках, равных 1/2 от разрушающего значения; 1.2 - снимок выполнен при разрушающих нагрузках; 1.3 - снимок характеризует стадию разрушения образцов

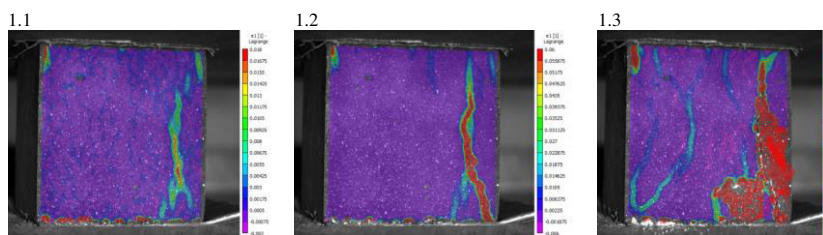


Рисунок 15 – Изображения деформированной поверхности модифицированного ПД образцов бетона: 1.1- снимок выполнен при нагрузках, равных 1/2 от разрушающего значения; 1.2 - снимок выполнен при разрушающих нагрузках; 1.3 - снимок характеризует стадию разрушения образцов.

На рисунке 14 (1.1) фиксируется начало трещинообразования контрольных образцов; на рисунке 14 (1.2) – процесс развития трещин; на рисунке 14 (1.3) – процесс разрушения образца. Максимальное раскрытие трещин деформаций соответствует значению 0,54. С появлением трещин происходит откол боковых сторон образца ориентировочно на 80 % от разрушения. Анализ снимков (рисунок 15) деформированной поверхности модифицированных образцов бетона показывает отличия в трещинообразовании, по сравнению с контрольным образцом. На рисунках отсутствуют магистральные трещины, нет откольных частей. На снимках видны трещины, которые по ГОСТ 29167–91 относятся к нормальному разрушению образцов. Начало трещинообразования показано на рисунке 15 (1.1) – процесс образования трещин идет из правого нижнего угла; на рисунке 15 (1.2) показано развитие трещин, которые перемещаются в центр и стремятся в правый верхний угол; процесс разрушения образцов бетона показан на рисунке 15 (1.3). Развитие упругих деформаций у модифицированных бетонных образцов характеризуется формированием зоны уплотнения в средней части куба и постепенным разуплотнением среды в окрестности свободных граней кубов. Разрушение исследуемых кубов начинается с появления микротрещин на периферийных участках. Откол боковых граней не наблюдается. Полученные результаты подтвердили получе-

ние повышенных эксплуатационных свойств мелкозернистых бетонов в результате формирования однородной, плотной структуры цементного камня и мелкозернистого бетона на различных масштабных уровнях за счет рационального подбора состава компонентов бетонной смеси от заполнителей до микрочастиц модифицированного вяжущего и использования предложенного алгоритма проектирования состава мелкозернистого бетона с учетом структурно-технологических характеристик микродисперсных компонентов.

В пятой главе представлена технологическая схема производства полифункциональной добавки и модифицированной бетонной смеси с использованием типового бетоносмесительного оборудования. Для производства бетонной смеси принята базовая технологическая схема ее приготовления с организацией дополнительного поста для приготовления полифункциональной добавки. Полифункциональную добавку готовят путем последовательного перемешивания компонентов в смесительной камере с вращающимся валом начиная с частиц большей крупности: микрокальцит, МТ-600, микрокремнезем, нанодиоксид кремния. При разработке технологии приготовления бетонной смеси были учтены научные результаты, представленные в главе 3 и 4, и практические рекомендации, полученные при выполнении диссертационной работы. Рассчитана экономическая эффективность мелкозернистого бетона, которая составляет 849 руб/м³.

Полученные результаты исследований были использованы при разработке программного продукта для оптимизации состава бетонной смеси T-sim и внедрены в разрабатываемое программное обеспечение на предприятии ООО «Кадегис» инновационного центра Сколково. На базе предприятия ООО «ИСЦ «Стройпроект»» выпущена партия мелкозернистого бетона с полифункциональной добавкой и проведены опытно-промышленные испытания. Результаты исследований используются в образовательном процессе. Разработанный мелкозернистый бетон с полифункциональной добавкой имеет повышенные показатели качества и рекомендован к производству.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Добавка нано-SiO₂ (размер частиц до 40 нм) в количестве 0,03 % от массы цемента повышает прочность при сжатии цементного камня до 32 % (90 МПа) по сравнению с контрольными образцами, что связано с образованием дополнительного количества высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция и увеличением центров кристаллизации на первичной стадии гидратации цемента, а также является инициатором формирования структуры и прочностных свойств в системе «нано-SiO₂ – микродисперсный компонент – цемент».

2. Научно обоснованные компоненты нано-SiO₂ (Ts38), микрокремнезем, микрокальцит и термомодифицированный торф (МТ-600) для получения комплексных (двухкомпонентных) модифицирующих добавок в мелкозернистые бетоны с учетом принципа полидисперсного соответствия, а также близости их химического состава к цементу обеспечивают повышение его плотности, прочности и морозостойкости.

3. Комплексная добавка, состоящая из 5 % МК и 0,03 % нано-SiO₂ (Ts38) повышает прочность цементного камня до 55,6 % (106 МПа) по сравнению с контрольными образцами. В гидратированном цементе идентифицируются пики низкоосновных гидросиликатов кальция, CSH(B), C₃S₂H₃, тоберморитоподобных соединений C₅S₆H₅, обеспечивающих повышенные показатели прочности цементного камня.

4. Комплексная добавка, состоящая из 5 % микрокальцита и 0,03 % нано-SiO₂ (Ts38) позволяет сократить количество цемента на 5 % и увеличить прочность при сжатии цементного камня на 47,7 % (100,6 МПа).

5. Комплексная добавка, состоящая из 0,5 % МТ-600 и 0,03 % нано-SiO₂ (Ts38), повышает прочность цементного камня на сжатие до 46,6 % (94 МПа), на изгиб – до 29 % (5,9 МПа), а ее гидрофобно-гидрофильные свойства обеспечивают пластифицирующий эффект.

6. Предложенный состав многоуровневой полифункциональной добавки для мелкозернистого бетона при совместном действии компонентов (МК – 45,2 %; МСа – 45,1 %; МТ-600 – 9,1 %; Ts38 – 0,6 %) в количестве 5 % от массы цемента обеспечил повышение прочности на сжатие цементного камня до 117,3 МПа, на изгиб – до 12,5 МПа, снижение водопотребности на 5 %, ускорение сроков схватывания (начало – на 20 минут, конец – на 5 минут).

7. Модернизированная математическая модель плотной упаковки бетона учитывает при проектировании состава бетонной смеси дисперсность используемых компонентов. Разработан алгоритм проектирования состава мелкозернистого бетона с учетом структурно-технологических характеристик микродисперсных компонентов и толщины обматки зерен заполнителя цементным тестом, обеспечивающий получение однородной, плотной структуры мелкозернистого бетона с высокими эксплуатационными свойствами. Результаты расчета состава бетонной смеси, полученные с помощью программного комплекса T-sim, показали хорошую сходимость с экспериментальными данными. Величина погрешности для контрольного состава составила 3,51%, для модифицированного – 5,25 %.

8. Разработанные составы мелкозернистого бетона с многоуровневой полифункциональной добавкой в количестве 5 % от массы цемента обеспечивают его высокие эксплуатационные свойства: класс бетона В60, прочность при изгибе – 12,5 МПа, морозостойкость до F₁₈₀₀, водонепроницаемость до W₁₆.

9. Модифицированный полифункциональной добавкой мелкозернистый бетон работает упруго в более широком диапазоне нагрузок, что позволяет обеспечить высокую трещиностойкость и деформативность бетонных смесей на основе модифицированного цемента.

10. В технологических процессах приготовления бетонной смеси учтены результаты проведенных исследований, а также практические рекомендации. Экономическая эффективность разработанного мелкозернистого бетона составляет 19 %. Результаты, полученные в диссертационной работе, прошли опытно-промышленную апробацию и были внедрены на предприятиях ООО «Когадес» инновационного центра «Сколково», ООО «ИСЦ «Стройпроект»» и ООО «ПСК «ВЕСТА», а также в образовательный процесс при подготовке учебных занятий студентов направления подготовки 08.03.01 «Строительство», профиля 08.03.01.05 «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» и 08.04.01 «Строительство» программы подготовки «Эффективные строительные материалы и технологии».

Дальнейшие исследования целесообразно продолжить в направлении изучения влияния ПД в тяжелых и ячеистых бетонах и создания плотной упаковки компонентов бетонных смесей с помощью программного комплекса T-Sim.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность д.т.н., профессору **Юрию Сергеевичу Саркисову** и к.т.н., доценту **Роману Олеговичу Резаеву** за участие в обсуждении результатов работы.

Основные публикации по теме диссертации

Издания из перечня ВАК России

1. Абзаев, Ю.А. Моделирование структурного состояния аморфного Таркосила / Ю.А. Абзаев, **О.В. Демьяненко**, Н.О. Копаница, В.А. Клименов, Ю.С. Саркисов, Н.П. Гор-

ленко // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 3 (50). – С.121-133.

2. **Демьяненко, О.В.** Применение нанодисперсного кремнезема в производстве строительных смесей / О.В. Демьяненко, Н.О. Копаница, Ю.С. Саркисов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 5. – С.140-150.

3. **Демьяненко, О.В.** Цементные композиции, модифицированные комбинированными нанодисперсными добавками / О.В. Демьяненко, А.В. Горшкова, Ю.С. Саркисов, Н.О. Копаница // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – №4. – С.101-106.

4. Космачев, П.В. Композиционные материалы на основе цемента с нанодисперсным диоксидом кремния / П.В. Космачев, **О.В. Демьяненко**, В.А. Власов, Н.О. Копаница, Н.К. Скрипникова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – №4. – С.139-146.

5. **Демьяненко, О.В.** Влияние добавки термомодифицированного торфа на технологические свойства строительных смесей для 3d-печати / Н.О. Копаница, Е.А. Сорокина, О.В. Демьяненко // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2018. – №4. – С.122-134.

6. Rezaev, R. O. Метод расчета межзерновой пустотности смеси заполнителей на основе гранулометрического анализа / R.O. Rezaev, E.I. Smirnova, N.O. Kopanitsa, S.A. Lukyanchikov, **O.V. Demyanenko** // «ALITinform» International Analytical Review. – 2018. – №2(51). – С.56-62.

7. Резаев, Р. О. Определение максимальной плотности упаковки поликомпонентных заполнителей для бетона / Р.О. Резаев, О.В. Демьяненко, Е.И. Смирнова, Н.О. Копаница, С.А. Лукьянчиков // «ALITinform» Международное аналитическое обозрение. – 2019. – №1 (54). – С.28-39.

8. **Демьяненко, О.В.** Физико - технические свойства фибробетонов с использованием вторичного минераловатного сырья / О.В. Демьяненко, Н.О. Копаница, Е.А. Сорокина, А.Н. Ничинский // Строительные материалы. – 2019. – №7. – С.16-20.

9. Демьяненко, О.В. Исследование свойств цементного камня с комплексной добавкой / О.В. Демьяненко, Н.О. Копаница, Ю.С. Саркисов, Н. П. Горленко // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2020. – №22 (4). – С.147-156.

10. **Демьяненко, О.В.** Оценка влияния комплексной полифункциональной добавки на эксплуатационные характеристики цементного камня и бетона / О.В. Демьяненко, Н.О. Копаница, А.А. Куликова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2020. – №22 (5). – С.139-152.

В изданиях, индексированных в международной базе цитирования SCOPUS и Web of Science

11. **Демьяненко, О.В.** Peculiarities of silica additives application in building mix-es production / О.В. Демьяненко, Н.О. Копаница, Ю.С. Саркисов // American Institute of Physics. – 1800. – pp.020010.

12. **Демьяненко, О.В.** Quantitative phase analysis of modified hardened cement paste / Н.О. Копаница, Ю.С. Саркисов, Ю.А. Абзаев // IOP Conf. Series : Earth and Environmental Science. – 87 (2017). – pp.092008.

13. **Demyanenko, O.V.** The different fractal structure of oxide nanopowders depending on the method of production / V. Syzrantsev, L. Vikulina, O.V. Demyanenko, A.V. Nomoev, N.O. Kopanitsa, Y.A. Abzaev, G.D. Kopanitsa, S. Bardakhanov // SOLID STATE PHE-

NOMENA. Издательство : Trans Tech Publications Ltdeissn. – 1662-9779, Том: 271 SSP. – 2018. – pp.124-132.

14. **Demyanenko, O.V.** Additives for Cement Compositions Based on Modi-fied Peat / N. Kopanitsa, O.V. Demyanenko, Y. Sarkisov, A. Gorshkova // AIP Conference Proceedings 1698, 070015 (2016). – с.070015-0-070015-5.

15. **Demyanenko, O.V.** Strength and deformation characteristics of fiber con-crete modified with a peat additive / O.V. Demyanenko, N.P. Gorlenko, Y.S. Sarkisov, N.O. Kopanitsa, G.L. Gorynin, K.V. Ikonnikova // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 3, Applied and Funda-mental Research Dedicated to the 75th Anniversary of Professor Abdul-Hamid Mahmoudovich Bislijev. Cep. "3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences, ISEES 2020". – 2020. – С.012013.

16. Kopanitsa, N.O. Effective polyfunctional additive for composite materials based on cement / N.O. Kopanitsa, **O.V. Demyanenko**, A.A. Kulikova // В сборнике: Digital Technologies in Construction Engineering. Selected Papers. Cep. "Lecture Notes in Civil Engineering". – 2022. – С.125-131.

Международные и всероссийские конференции, периодические печатные издания

17. **Демьяненко, О.В.** Полифункциональные модификаторы на основе торфа для сухих строительных смесей / А.В. Касаткина, Ю.С. Саркисов, Н.О. Копаница, О.В. Демьяненко // Международный сборник научных трудов «Инновационные разработки и новые технологии в строительном материаловедении».– Новосибирск : Изд-во НГАУ. – 2014 г. – С.36-39.

18. Касаткина, А.В. Активная добавка для строительных смесей на основе органоминерального сырья / **О.В. Демьяненко**, А.С. Лукьянчикова // Материалы Первой Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием. – Томск : Изд-во ТГАСУ. – 2013. – С.371-373.

19. **Демьяненко, О.В.** Влияние наночастиц диоксида кремния на эксплуатационные свойства цементных систем / О.В. Демьяненко, Н.О. Копаница // Материалы II Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием. Томский государственный архитектурно-строительный университет. – 2015. – С.408-411.

20. **Демьяненко, О.В.** Способы получения добавок на основе торфа для цементных смесей/ О.В. Демьяненко, А.В. Касаткина // Сборник научных трудов XI Международной конференции студентов и молодых ученых. под редакцией Е.А. Вайтулевич : Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Томск. – 2014. – С.769-771.

21. **Демьяненко, О.В.** Исследование свойств наноразмерного диоксида кремния и его влияние на свойства цементного камня / О.В. Демьяненко, Ю.С. Саркисов, Н.О. Копаница // Международный сборник научных трудов «Ресурсы и ресурсосберегающие технологии в строительном материаловедении». – Новосибирск : Изд-во НГАУ. – 2016 г. – С.121-124.

22. **Демьяненко, О.В.** Влияние наноразмерного диоксида кремния на свойства цементного камня / О.В. Демьяненко, Ю.С. Саркисов, Н.О. Копаница // Материалы II Международной научной конференции «Молодежь, наука, технологии : новые технологии и перспективы» Томский государственный архитектурно-строительный университет. – 2015. – С.37-40.

23. **Демьяненко, О.В.** Влияние нанодиоксида кремния на свойства цементного камня / О.В. Демьяненко // Материалы IV Международной научно-практической конференции Инвестиции, строительство, недвижимость как материальный базис модернизации и инновационного развития экономики. 1-3 матра. – 2016 г. – С.394-398.

24. **Демьяненко, О.В.** Исследование влияния высокодисперсных микрокремнеземистых добавок на свойства цементного камня / О.В. Демьяненко, Ю.С. Саркисов, Н.О. Копаница // Сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск. – 26-29 апреля 2016. – С.151-153.
25. **Демьяненко, О.В.** Закономерности повышения прочности цементного камня при введении нанодиоксида кремния с разной степенью дисперсности // «Перспективы развития фундаментальных наук» сборник научных трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2017. – С.80-82.
26. **Демьяненко, О.В.** Активация воды затворения для наномодифицированного цемента / О.В. Демьяненко, Н.О. Копаница, В.Н. Сафронов, А.А. Шпилюкова // «Эффективные рецептуры и технологии в строительном материаловедении» сборник Международной научно-технической конференции. – Новосибирский государственный аграрный университет. – 2017. – С.122-127.
27. **Демьяненко, О.В.** Исследование сухих строительных смесей с комплексной модифицирующей добавкой / О.В. Демьяненко, Н.О. Копаница, А.А. Куликова // «Повышение качества и эффективности строительных и специальных материалов» Сборник Национальной научно-технической конференции с международным участием. – 2019. – С.126-131.
28. **Демьяненко, О.В.** Изучение влияния модифицирующих добавок на свойства строительных смесей / О.В. Демьяненко, А.А. Куликова // «Перспективы развития фундаментальных наук» Сборник научных трудов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 7 т. Томск. – 2020. – С.48-50.
29. Куликова, А.А. Нанотехнологии в производстве строительных материалов / О.В. Демьяненко, А.А. Куликова // Лучшая студенческая статья 2019: сборник статей XXVI Международного научно-исследовательского конкурса. В 2 ч. Ч. 1. – Пенза : МЦНС «Наука и Просвещение». – 2019. – 248 с.
30. **Демьяненко, О.В.** Перспективы применения наномодификаторов в производстве строительных материалов / О.В. Демьяненко, А.А. Куликова // Эффективные материалы и технологии для транспортного и сельскохозяйственного строительства: Сборник научных трудов по материалам национальной Научно-технической конференции с международным участием. – Новосибирск : ИЦ НГАУ «Золотой колос». – 2020. – 338 с.
31. **Демьяненко, О.В.** Разработка эффективной полифункциональной добавки / О.В. Демьяненко, А.А. Куликова, Н.О. Копаница // Эффективные методологии и технологии управления качеством строительных материалов: сборник научных трудов по материалам национальной научно-технической конференции с международным участием : НГАУ. – 2021. – 238 с.

Патенты на изобретения и полезные модели

32. Копаница, Н.О. Способ получения модифицирующей добавки для цементной композиции и цементная композиция / Н.О. Копаница, Ю.С. Саркисов, **О.В. Демьяненко**, А.В. Касаткина, Н.П. Горленко // Патент на изобретение RU 2576766 C1, 10.03.2016. Заявка № 2015101778/03 от 21.01.2015.

Подписано в печать. 2022. Формат 60×84.
Бумага офсет. Гарнитура Таймс. Уч. изд. л.
Тираж 100 экз. Заказ № .

Изд-во ФГБОУ ВО «ТГАСУ», 643003, г. Томск, пл. Соляная, 2.
Отпечатано с оригинал-макета автора в ООП ФГБОУ ВО «ТГАСУ».
643003, г. Томск, ул. Партизанская, 15.