

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Томский государственный архитектурно-строительный университет»

На правах рукописи



КУЛИКОВА АНЖЕЛИКА АНДРЕЕВНА

**Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны со стабильными
эксплуатационными характеристиками**

Специальность: 2.1.5. Строительные материалы и изделия

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Копаница Н.О.

ТОМСК 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. Анализ современного состояния вопросов получения высокоэффективных композиционных строительных материалов	14
1.1. Особенности получения современных бетонов: состав, структура, свойства, технология	14
1.2 Процессы гидратации и структурообразования модифицированного цементного камня и бетона	22
1.2.1 Модифицирующие добавки и наполнители для высокофункциональных бетонов	25
1.3 Особенности проектирования состава самоуплотняющегося бетона ...	40
Глава 2. Материалы и методы исследования	46
2.1 Характеристика применяемых материалов	46
2.2 Методы исследования цементного камня и бетона	58
2.2.1 Физико-механические методы испытаний образцов цементного камня и бетона.....	58
2.2.2 Физико-химические методы исследований состава и структуры цементного камня и бетона	59
2.3 Подготовка образцов	61
2.4 Методология проведения исследований	62
Глава 3. Особенности влияния модифицирующих добавок на свойства цементного камня	66
3.1 Влияние нанодисперсных добавок на свойства цементного вяжущего	68
3.2 Влияние микродисперсных добавок на свойства цементного вяжущего	80
3.3 Влияние комплексных добавок на свойства цементного вяжущего	92
Глава 4. Состав и свойства самоуплотняющихся бетонов	113

4.1 Проектирование состава бетонной смеси	114
4.2 Построение модели расчета оптимального соотношения компонентов полифракционной бетонной смеси	124
4.3 Исследование эксплуатационных характеристик самоуплотняющегося бетона	138
Глава 5. Технология и технико-экономическое обоснование производства комплексной добавки и бетонов с ее применением	145
5.1 Технология производства комплексной добавки	145
5.2 Технология производства самоуплотняющегося мелкозернистого бетона и опытно-промышленные испытания рекомендуемых составов	147
5.2.1 Внедрение результатов исследований по подбору составов самоуплотняющегося бетона	151
5.2.2 Промышленные испытания самоуплотняющегося бетона	154
5.3 Экономическая эффективность производства разработанных составов самоуплотняющихся бетонов	156
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	158
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	160
ПРИЛОЖЕНИЕ	193

СОКРАЩЕНИЯ

СУБ – самоуплотняющийся бетон

КД – комплексная добавка

Нано-SiO₂, nSiO₂ – наноразмерный диоксид кремния

МСа – микрокальцит

КМ – кварцевая мука

ЦК – цементный камень

НГ – нормальная густота

РФА – рентгенофазовый анализ

SGM – золь-гель метод синтеза нанопорошков

VHEE – метод синтеза нанопорошков высокоэнергетическим пучком электронов

ТРМ – метод синтеза нанопорошков дуговым плазменным испарением

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие в России, как и во всем мире, ежегодно растет объем железобетонных конструкций, изготовленных из самоуплотняющихся бетонов (СУБ). Несмотря на то, что стоимость таких бетонов выше, их применение позволяет существенно сократить трудозатраты и время строительства за счет возможности более быстрого набора прочности, что связано со значительным количеством различных по функциональности модифицирующих добавок, а также с отсутствием необходимости в виброуплотнении.

Одной из важных проблем в технологии самоуплотняющихся бетонов является высокий расход цемента и использование дорогостоящих импортных модифицирующих добавок и наполнителей. Также в настоящий момент проблемой является нестабильность показателей качества самоуплотняющихся бетонов. Исходя из этого, актуальны исследования по выбору сырьевых компонентов для самоуплотняющихся бетонов с возможностью максимального использования местного сырья, отходов различных производств, а также побочных и вторичных продуктов. Также актуальны исследования по проектированию составов СУБ, которые будут обеспечивать стабильность эксплуатационных характеристик и при этом не приводить к удорожанию изделий и конструкций.

Совершенствование технологии производства самоуплотняющегося бетона особенно важно для районов, где отсутствует крупный заполнитель высокого качества (арктические и северные районы России). В концепции устойчивого развития стран и регионов разработка природоохранных, ресурсосберегающих технологий и материалов, возможность замены природного сырья при производстве бетонов вторичными продуктами производства позволит существенно снизить нагрузку на сырьевую базу.

Одним из приоритетных направлений развития РФ на данный момент является переход к передовым технологиям проектирования и создания

высокотехнологичной продукции, основанный на применении интеллектуальных производственных решений и новых материалов. Исследования по разработке составов самоуплотняющихся бетонов с рациональным использованием вторичных продуктов с применением методов компьютерного моделирования являются актуальными. Диссертационная работа выполнена при поддержке грантов «Проведение фундаментальных и прикладных научных исследований (НИР/НИОКР) научными коллективами организаций – членов Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» (МГСУ, 2022, 2023, 2025 гг.). Реализация программы научных исследований в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2022-0001 (Молодежная научная лаборатория в рамках национального проекта «Наука и университеты» и программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030»).

Степень разработанности темы диссертационного исследования

Изучению закономерностей формирования структуры и свойств модифицированных бетонов, в том числе самоуплотняющихся, содержащих в своем составе пластифицирующие и минеральные добавки, посвящены работы многих отечественных и зарубежных ученых и исследователей, в том числе: И.Н. Ахвердова, Ю.М. Баженова, В.Г. Батракова, Б.В. Гусева, Л.М. Добшица, В.Т. Ерофеева, Ю.Г. Иващенко, В.И. Калашникова, С.С. Каприелова, Н.О. Копаницы, Л.Я. Крамар, А.И. Кудякова, С.М. Мchedлова-Петросяна, Т.А. Низиной, Г.В. Несветаева, Г.С. Рояка, В.В. Строковой, О.В. Тараканова, Л.А. Урхановой, А.В. Ушерова-Маршака, В.Р. Фаликмана, В.Г. Хозина, А.Е. Шейкина, А.В. Шейнфельда, P.C. Aïtcin, R. Flatt, J. Plank, I. Schober, H. Okamura, K. Yamada и др.

Несмотря на то, что был выполнен и опубликован значительный объем исследований на эту тему, остается ряд нерешенных вопросов, требующих дальнейшего изучения. В их число входят вопросы по исследованию процессов гидратации цемента и структурообразования цементного камня в присутствии нано- и микродисперсных активных минеральных добавок на

основе вторичных продуктов, а также разработка комплексных модификаторов на их основе для получения самоуплотняющихся бетонов со стабильными технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Объект исследования. Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны со стабильными эксплуатационными характеристиками.

Предмет исследования. Процессы формирования иерархически организованной структуры и свойств модифицированного цементного камня и самоуплотняющегося мелкозернистого бетона.

Цель работы: разработка научно обоснованных решений по формированию состава и структуры самоуплотняющихся мелкозернистых бетонов со стабильными эксплуатационными характеристиками.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- обосновать выбор наноразмерных и тонкодисперсных компонентов для получения модифицирующих добавок в самоуплотняющиеся бетоны, обеспечивающих улучшение эксплуатационных характеристик.
- разработать комплексную добавку на основе наноразмерного диоксида кремния и тонкодисперсных компонентов и исследовать ее влияние на физико-механические характеристики цементного вяжущего.
- провести комплекс физико-химических исследований портландцемента с разработанной комплексной добавкой с обоснованием ее влияния на процессы гидратации и структурообразования цементного камня.
- модернизировать метод проектирования составов мелкозернистых СУБ с учетом дисперсности компонентов.
- исследовать физико-механические свойства разработанных мелкозернистых СУБ с комплексной добавкой.
- провести оценку технико-экономических показателей предложенной технологии.
- апробировать результаты исследований в производственных условиях.

Научная новизна работы. Обоснованы и экспериментально подтверждены решения, обеспечивающие получение самоуплотняющихся

мелкозернистых бетонов со стабильными эксплуатационными характеристиками:

1. Установлено, что введение в цементную композицию наноразмерного диоксида кремния, синтезированного методом дугового плазменного испарения, по сравнению с аналогичными добавками, полученными другими способами, обеспечивает снижение водопотребности и увеличение прочности цементного вяжущего на сжатие до 38%. Полученный результат объясняется пластинчатой формой частиц и широким диапазоном их размеров (от 10 до 300 нм), за счет чего происходит уплотнение структуры и сокращение количества пор в цементном камне. Встраивание наночастиц SiO_2 в матрицу цементного камня и наличие в них включений наноуглерода (26%) создает армирующий эффект, способствует релаксации дефектов и предотвращению развития микротрещин. Пластинчатая форма наночастиц имеет большую площадь поверхности для возникновения активных центров, что повышает их химическую активность и обеспечивает формирование низкоосновных гидросиликатов кальция и снижение интенсивности пиков этtringита на ранних стадиях твердения.

2. Установлено, что комплексная добавка (микрокальцит, кварцевая мука, наноразмерный диоксид кремния в соотношении 2:1:0,012) в количестве 7,53% от массы цемента обеспечивает увеличение прочности на сжатие цементного вяжущего до 40%, а при сокращении расхода цемента (на 7,53%) – до 33,7%. Принцип действия добавки объясняется тем, что наноразмерный диоксид кремния, адсорбируясь на частицах микрокальцита и кварцевой муки, активизирует их поверхность, повышая реакционную способность, а наноуглеродные включения структурируют воду затворения, что ускоряет процессы образования кремнегеля и реакций гидратации. При модифицировании цементного вяжущего комплексной добавкой нано- и микрочастицы, выстраиваясь на различных масштабных уровнях: микрокальцит (15 мкм) – кварцевая мука (4,9 мкм) – нанодиоксид кремния (10-300 нм), выступают в роли уплотняющих и упрочняющих компонентов, при

этом формируются дополнительные структурообразующие вещества (низкоосновные гидросиликаты кальция), что препятствует движению дислокаций и деформационным процессам в цементном камне. Сбалансированное сочетание компонентов добавки обеспечивает стабильность получаемых свойств за счет самоорганизации и самоуплотнения структуры цементного вяжущего и бетона, что подтверждено комплексом физико-химических исследований.

3. Установлено, что стабильность эксплуатационных свойств СУБ (удобоукладываемость, вязкость, текучесть, прочность) со сниженным расходом цемента (412 кг/м^3) связана с формированием плотной и однородной структуры бетона за счет оптимизации гранулометрического состава дисперсных компонентов, при помощи адаптивной физико-математической модели (коэффициент вариации не более 10%), и применением модифицированного комплексной добавкой цементного вяжущего.

Теоретическая значимость работы: развиты представления о направленном формировании структуры цементного камня и самоуплотняющегося бетона на различных масштабных уровнях (от нано до макро) путем последовательного модифицирования компонентов добавки и бетона, а также за счет оптимизации состава дисперсных систем при помощи адаптивной физико-математической модели.

Практическая значимость работы:

1. Разработана комплексная добавка на основе нанодиоксида кремния, микрокальцита и кварцевой муки. Комплексная добавка позволяет получить повышение прочности на сжатие цементного вяжущего до 40% и снизить водопотребность смеси при сокращении расхода цемента.

2. Разработаны составы самоуплотняющихся мелкозернистых бетонов с использованием модифицирующих добавок, а также вторичного и побочного сырья в качестве микронаполнителей и заполнителей. Получены самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны с маркой по удобоукладываемости РК1, маркой по вязкости V2, маркой по текучести Т4,

классом по прочности В40 и маркой по морозостойкости F500, при пониженном расходе цемента 412 кг/м³.

3. Разработана физико-математическая модель проектирования оптимального соотношения компонентов полифракционной бетонной смеси, позволяющая варьировать соотношение фракций мелкого заполнителя, наполнителя и цемента в зависимости от требуемых характеристик (плотность, прочность, подвижность).

4. Предложена технологическая схема производства самоуплотняющегося бетона, обеспечивающая получение стабильных эксплуатационных характеристик. Определена экономическая эффективность получения самоуплотняющегося бетона с разработанной комплексной добавкой, которая составляет 10-12%.

5. Разработаны технические условия ТУ 24.66.47-095-02069295-2025. Комплексные добавки к строительным растворам и бетонам.

Методология исследования основана на рабочей гипотезе, заключающейся в том, что получение самоуплотняющихся мелкозернистых бетонов со стабильными эксплуатационными свойствами связано с направленным регулированием структуры на различных масштабных уровнях (нано, микро, макро) через последовательное модифицирование компонентов комплексной добавки и бетонной смеси, а также с проектированием гранулометрического состава дисперсных материалов в бетоне при помощи математической модели.

Методы исследования. Экспериментальные исследования проведены на аттестованном и поверенном оборудовании ТГАСУ с использованием стандартных методик в соответствии с национальными стандартами РФ. Физико-химические исследования сырьевых материалов и продуктов гидратации цементного камня проводились на современном высокотехнологичном оборудовании, на базе центров коллективного пользования Томского государственного архитектурно-строительного университета, Национального исследовательского Томского

политехнического университета, Национального исследовательского Томского государственного университета. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре XRD-6000 Shimadzu, дифференциально-термический анализ осуществлялся с использованием синхронного термоанализатора СТА 449 С Jupiter Netzsch (Германия). Растровая микроскопия снималась на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F (JEOL, Япония) с энергодисперсионным микроанализатором EDXS.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований вещественных компонентов и разработка составов комплексных добавок на основе вторичных и побочных продуктов для получения самоуплотняющихся бетонов со стабильными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.
2. Установленные особенности процессов гидратации портландцемента, формирования фазового состава, структуры и свойств цементного камня в присутствии комплексной добавки.
3. Алгоритм проектирования состава самоуплотняющегося бетона на основе адаптивной физико-математической модели, позволяющей рассчитывать оптимальное содержание дисперсных компонентов в бетонных смесях и получать бетоны с заданными характеристиками и высоким уровнем стабильности физико-механических свойств.

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

Реализация результатов исследований. Проведены опытно-промышленные испытания самоуплотняющегося мелкозернистого бетона с комплексной модифицирующей добавкой (ООО ТД «ТОП Бетон», АО «ТГОК «Ильменит»). Полученные в ходе выполнения диссертационных исследований данные используются в подготовке учебных занятий для студентов

направления подготовки 08.03.01 Строительство, профиля «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», 08.04.01 Строительство, программы подготовки «Эффективные строительные материалы и технологии». Разработаны методические указания к лабораторным работам в рамках курса «Нанотехнологии в производстве строительных материалов».

Личный вклад автора в решение исследуемой проблемы состоит в постановке цели и задач работы, планировании исследований, научном обосновании выбора добавок, проведении экспериментальных исследований цементного камня, разработке модели расчета оптимального соотношения компонентов полифракционной бетонной смеси и модернизации метода проектирования состава бетона, подборе и исследовании свойств бетона, анализе и обобщении результатов, апробации результатов исследований, подготовке их к публикации.

Апробация. Основные положения диссертационной работы и результаты исследований представлены на Конкурсе молодежных проектов Всероссийского фестиваля науки NAUKA+, г. Томск, 2021 г.; V Международной научно-практической конференции «Современные строительные материалы и технологии», г. Калининград, 2022 г.; XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск, 2022 г.; VI Международной научно-практической конференции «Современные строительные материалы и технологии», г. Калининград, 2023 г.; XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск, 2023 г.; Международном научно-практическом симпозиуме «Будущее строительной отрасли: Вызовы и перспективы развития», секция «Строительные материалы», г. Москва, 2023 г.; VII Международной научно-практической конференции «Качество. Технологии. Инновации», г. Новосибирск, 2024 г.; XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск, 2024 г.;

Международной научно-практической конференции «Современные строительные материалы и технологии», г. Калининград, 2024 г.; Форуме «Инженерный экстрим», секция «Вопросы развития аддитивных технологий» г. Томск, 2024 г.; Всероссийском инженерном конкурсе, г. Москва, 2024 г.

Публикации. По результатам выполненных в диссертационной работе исследований опубликовано 39 научных работ, в том числе 7 – в журналах из перечня ВАК РФ (K1, K2), 8 – в изданиях, индексируемых в международных базах SCOPUS и Web of Science. Издана 1 монография.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка и приложений. Общий объем 201 страница, из них 192 страницы машинописного текста, включающих 51 рисунок, 41 таблицу. Библиографический список включает 286 наименований.

Глава 1. Анализ современного состояния вопросов получения высокоэффективных композиционных строительных материалов

1.1. Особенности получения современных бетонов: состав, структура, свойства, технология

Развитие строительной отрасли в России связано с постоянно растущими потребностями в высокофункциональных бетонах, в том числе самоуплотняющихся, порошковых и др. Многие из этих материалов ранее не выпускались в России или производились в небольших масштабах. Для производства конструкций из бетонов нового поколения, которые чаще всего представляют мелкозернистые или порошковые смеси, необходимо применение инновационных подходов в технологии производства и методов проектирования. В настоящее время высоких показателей конструктивной жесткости, устойчивости и долговечности конструкций из бетонов достигают, прежде всего, многокомпонентностью составов. Многие ученые из России, а также из других стран занимаются разработкой новых композиционных материалов и технологий их изготовления. Наиболее значимые результаты получены в этом направлении Ю.М. Баженовым, В.Г. Батраковым, В.И. Калашниковым, М.О. Коровкиным, Г.В. Несветаевым, Р. Фаликманом, О.О. Калашниковым, С.С. Каприеловым, Г.С. Рояком, И.В. Грановской, А.В. Ушеров-Маршаком, О.В. Демьяненко, Н.О. Копаницей, А.И. Кудяковым, С.В. Самченко, А.А. Коротковой, В.Г. Хозиным, В.В. Строковой, И.В. Жерновским, В.В. Нелюбовой, А.В. Суминым, В.С. Лесовиком, Р.С. Федюком, А.Д. Толстым, Л.Х. Загороднюком, Л.А. Урхановой, С.А. Лхасарановым, С.П. Бардахановым, Л.В. Ильиной, Ю.В. Сидорковичем, А.М. Айзенштадтом, Т.А. Низиной, Ю.В. Пухаренко, А.П. Пичугиным, Е.В. Королевым, В.Т. Ерофеевым и др. [10-36, 39-41, 49, 62, 66, 72-77, 87-89, 124, 152, 165, 166, 168, 183, 191-196, 201-203, 215, 217-223]. Отмечается, что основными особенностями получения высокофункциональных бетонов являются точный

расчет соотношения компонентов, повышенные требования к точности дозирования, использование высокоэффективных суперпластификаторов для обеспечения низких водоцементных отношений, уменьшение крупности заполнителя. Основные проблемы, связанные с применением «новых» видов бетона, касаются снижения их стоимости, расширения производственной базы сырья, упрощения технологии и разработки конструктивных схем зданий и сооружений, максимально использующих преимущества этих новых видов бетона.

Отсутствие интереса практиков к улучшению эксплуатационных характеристик бетона объясняется тем, что это связано с повышением затрат на производство, но не всегда оказывает достаточное технико-экономическое влияние на строительство зданий и сооружений.

Из исследований зарубежных ученых Kim J.-K., Kim Y.-Y., Aitcin P.C., Skazlic M., Bjegovic D., Shi C., Wu Z., Xiao J., Wang D., Huang Z., Fang Z., Strunge T., Deuse T. и др. [1-9] известно, что высокофункциональный бетон можно получить за счет снижения его пористости, повышения однородности структуры, уменьшения макродефектов в цементном камне и контактной зоне. Это достигается за счет снижения расхода воды по сравнению с обычным бетоном, уплотнения структуры в результате замещения цемента минеральной добавкой и улучшения структуры контактной зоны между цементным камнем и заполнителем. Присутствие тонкодисперсных наполнителей и добавок снижает количество портландита и этtringита и обеспечивает заполнение капиллярных пор продуктами гидратации [1, 2], что снижает пористость и приводит к достижению высокой прочности бетона [15].

Особые требования в технологии изготовления высокофункциональных бетонов предъявляются к выбору сырьевых материалов и их оптимальному содержанию [2-4]. В таких бетонах расход цемента составляет 440-560 кг/м³. Для обеспечения сверхвысокой прочности бетонов рекомендуется применять цемент без макродефектов и с частицами сфероидальной формы с дисперсностью 400 м²/кг и более [5, 6]. Также для улучшения реологических

свойств бетонной смеси ограничивается содержание в цементе C_3A до 6% [7], в противном случае снижается его совместимость с суперпластификаторами, что может повысить расход воды и снизить прочностные характеристики бетона [15]. Водоцементное отношение должно составлять 0,40–0,22. Мелкий заполнитель должен быть с модулем крупности около 3 и с частицами округлой формы. Размер зерен крупного заполнителя 10–12 мм, с минимальным содержанием плоских и удлиненных частиц. Должна обеспечиваться плотная и компактная упаковка частиц крупного и мелкого заполнителей для снижения пористости бетона. Рекомендуются различные минеральные и химические добавки, повышающие эксплуатационные свойства бетона. Выбор вида и содержания минеральных добавок проводится с учетом их влияния на водопотребность смешанного цемента и активности добавки. Важно также учитывать стоимость минеральной добавки. В связи с этим часто используются промышленные отходы – шлаки и золы. В работах В.И. Калашникова [10-12] показано, что при использовании инертных минеральных добавок – кварцевой и известняковой муки – их дозировка может достигать 40-60%, а активных пуццоланов – золы-уноса, доменного гранулированного шлака, метакеолина, микрокремнезема – до 20-40%.

Для получения высокофункционального бетона необходимо соблюсти следующие условия [14]:

- создание прочной цементной матрицы;
- использование заполнителя с оптимальной гранулометрией и прочностью для обеспечения высокой прочности контактной зоны цементной матрицы и заполнителя.

Создание прочной цементной матрицы возможно за счет:

- уменьшения капиллярных пор, которое обеспечивается низким В/Ц, подбором особого вида цемента (быстротвердеющий, кремнеземистый), введением тонкодисперсных добавок, регулированием сроков твердения (ТВО, автоклавирование);
- уменьшения пористости.

Для повышения прочности между цементной матрицей и заполнителем необходимо либо наличие тонкодисперсных частиц для встраивания в пустоты между частицами цемента и заполнителя, либо использование активного заполнителя для обеспечения межфазовых реакций.

Можно выделить основные факторы, позволяющие существенно улучшить эксплуатационные свойства бетона:

- за счет снижения содержания крупного заполнителя повышается однородность смеси и снижаются внутренние напряжения в бетоне;
- за счет оптимизации гранулометрического состава и достижения максимальной плотности упаковки частиц повышается плотность бетона;
- за счет применения тонкодисперсных минеральных добавок улучшается структура бетона и снижаются усадочные деформации;
- за счет применения цемента с низким содержанием алюминатных фаз, микрокремнезема и тепловой обработки ускоряется набор прочности бетона [15]. Указанные закономерности формирования состава, структуры и свойств высокофункциональных бетонов применимы и для СУБ.

В последние годы при строительстве самых разных объектов по всему миру все чаще применяется самоуплотняющийся бетон. Самоуплотняющиеся бетонные смеси отличаются высокой подвижностью, что позволяет им растекаться под собственным весом и заполнять густоармированные конструкции без уплотнения [19-22].

Использование самоуплотняющегося бетона – это менее трудоемкая и энергоемкая технология укладки и уплотнения бетонных смесей. К преимуществам самоуплотняющегося бетона относятся более высокое качество поверхности конструкций, сокращение времени строительства и трудозатрат, снижение уровня шума, лучшее сцепление бетона с арматурой и цементного камня с заполнителем, снижение проницаемости бетона и повышение долговечности [23-27].

Все более широкое применение бетона с высокими эксплуатационными и техническими свойствами, в частности самоуплотняющегося бетона, на

строительных площадках обусловлено растущей потребностью общества в уникальных и надежных инженерных сооружениях и конструкциях и основано на значительных достижениях строительной науки и техники. Все более широкое распространение технологии самоуплотняющегося бетона открыло новые возможности для капитального строительства и позволило реализовать множество уникальных проектов, таких как возведение небоскребов, большепролетных мостов, морских платформ для добычи нефти, резервуаров для хранения газа и жидкостей, дорожных и аэропортовых покрытий.

Каприелов С.С., Нестеров Г.В., Рояк Г.С. и др. в своих работах отмечают, что использование самоуплотняющегося бетона особенно эффективно при изготовлении конструкций со сложной геометрией, а также конструкций с высокой плотностью армирования и с требованиями к производству особо прочных элементов. Перспективным также является их использование для производства сборного железобетона, особо прочных монолитных бесшовных полов в промышленных зданиях и сооружениях, ремонт и реставрации зданий и сооружений [28-34].

Концепция самоуплотняющегося бетона была впервые представлена в 1988 году учеными Токийского университета Хидео Окамурай, Казухико Озавой и Масао Оучи. Согласно их исследованиям, расход крупного заполнителя оказывает значительное влияние на текучесть бетонной смеси, увеличивая трение между компонентами. Поэтому для получения самоуплотняющихся бетонных смесей необходимо уменьшить расход крупного заполнителя, увеличив при этом объем растворной части. Поэтому содержание крупного заполнителя в бетонной смеси должно составлять 50% от объема твердых частиц, а расход песка – 40% от объема раствора. В то же время высокая удобоукладываемость бетонной смеси может быть достигнута только за счет применения суперпластификаторов, которые позволяют снизить соотношение между объемом воды и объемом мелкозернистых компонентов до 0,9-1,0 [22, 27].

Согласно статистическим данным, в Японии по технологии самоуплотняющихся бетонов производятся около 50% новых железобетонных конструкций. В Европе около 10%, однако в некоторых странах, например Дании, производство самоуплотняющихся бетонов составляет почти 50% от общего объема выпуска бетона в стране [39]. В России технология самоуплотняющегося бетона пока не получила широкого распространения. Среднегодовое производство данных видов бетона в нашей стране не превышает 50 тыс. м³ [26].

Качественные самоуплотняющиеся бетонные смеси характеризуются следующими свойствами [35]:

1) заполняющая способность (filling ability) – способность самоуплотняющейся бетонной смеси под действием собственного веса затекать в опалубку и полностью заполнять все пустоты;

2) способность преодолевать препятствия (passing ability) – способность самоуплотняющейся бетонной смеси проходить между стержнями стальной арматуры и вокруг них без расслоения или застревания крупного заполнителя;

3) устойчивость к расслоению (segregation resistance) – способность самоуплотняющейся бетонной смеси оставаться однородной по составу, не расслаиваясь при транспортировке и укладке.

В России понятие самоуплотняющихся бетонных смесей было сформулировано в начале 2000-х годов А.В. Ушеровым-Маршаком [36]: бетонная смесь, «способная к самоуплотнению без расслоения под действием гравитационных сил и вытеснению вовлеченного воздуха с ограниченным содержанием крупного заполнителя (до 40% объема) в смеси, с увеличенной долей мелкого заполнителя и минеральных добавок размером не более 0,125 мм (до 20-30% от массы цемента) в присутствии эффективных суперпластификаторов».

В 2021 году впервые был разработан российский национальный стандарт ГОСТ Р 59714-2021 «Смеси бетонные самоуплотняющиеся. Технические условия» [37, 38], соответствующий европейскому стандарту EN

206:2013+A2:2021 «Concrete – Specification, performance, production and conformity» в части требований к самоуплотняющимся бетонным смесям.

Классификация и требования к самоуплотняющейся бетонной смеси.

СУБ характеризуют технологическими показателями качества (средняя плотность, температура, сохраняемость свойств во времени) по ГОСТ 7473, ГОСТ Р 59535 и ГОСТ Р 59714.

К основным показателям качества, согласно ГОСТ 59714-2021, относятся удобоукладываемость и расслаиваемость, к вспомогательным – вязкость и текучесть.

Удобоукладываемость самоуплотняющихся бетонных смесей характеризуется величиной расплыва нормального конуса и в зависимости от ее значений подразделяется на марки. Расслаиваемость самоуплотняющихся бетонных смесей характеризуется величиной расслоения смеси на сите.

В зависимости от класса, назначения и области применения самоуплотняющихся бетонов установлены требования, представленные в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Назначение и область применения самоуплотняющихся бетонов

Наименование СУБ	Классы СУБ	Характеристика	Значение величины	Назначение и области применения СУБ
1	2	3	4	5
Высокоподвижные	PK1	расплыв конуса	(55-65 см)	Неармированные или низкоармированные бетонные конструкции – плиты перекрытий, трубопроводы, облицовки туннелей, фундаментов, сваи, плиты проезжей части
	PK2		(66-75 см)	Опоры, ростверки, балки пролётных строений, большинство обычных сооружений – колонны, стены
	PK3		(76-85 см)	Подпорные стенки, вертикальные элементы, густоармированные конструкции сложных форм, торкретирование, конструкции с высокими требованиями к качеству поверхности
Вязкие	V1-V3	вязкость	Менее 8 секунд	Густоармированные конструкции и изделия, к которым предъявляются высокие требования по качеству

				поверхности, и не требующие дополнительной обработки
	V4	вязкость	9-25 секунд	Конструкции невысокого класса прочности с невысокими требованиями по качеству поверхности. Ввиду повышенной расслаиваемости тиксотропные свойства быстро изменяются за небольшой промежуток времени, что ограничивает расстояние транспортировки
Легкоформируемые	T1-T2	текучесть	Зависит от частоты армирования сооружения (конструкции)	Вертикальные сооружения, домостроение, конструкции, армированные с шагом от 80 до 100 мм
	T3-T4	текучесть		Инженерные сооружения, армированные с шагом от 60 до 80 мм
Устойчивые к расслоению	PK3	расслаиваемость	$\leq 20 \%$	Высотные элементы, за исключением тонких балок, вертикальные сооружения, армированные с шагом до 80 мм. Максимальное расстояние транспортировки менее 5 метров
	PK1	расслаиваемость	$\leq 15 \%$	Стены и тонкостенные профили, армированные с шагом свыше 80 мм. Максимальное расстояние транспортировки более 5 метров

Дополнительные требования к СУБ (сохраняемость свойств смеси во времени, морозостойкость, водонепроницаемость, устойчивость к агрессивным воздействиям, прочности на осевое растяжение и т.д.) устанавливаются конкретным техническим заданием и рабочим технологическим регламентом на их производство, в зависимости от области применения.

За последние 15 лет с использованием технологии самоуплотняющихся бетонов в России возведены такие объекты, как высотные комплексы ММДЦ «Москва-Сити», «Лахта Центр», «Екатеринбург-Сити», стадионы «Лужники», «Екатеринбург-Арена», «Самара-Арена», конструкции Белоярской АЭС, мост на остров Русский во Владивостоке, Алабяно-Балтийский тоннель [26, 28, 33, 38, 39, 41].

Следует отметить, что самоуплотняющиеся бетонные смеси производятся с применением дорогостоящих импортных модифицирующих добавок и с высоким расходом портландцемента, что приводит к

существенному удорожанию конечного продукта [26, 40], но может компенсироваться за счет высокой производительности труда и высокого качества возводимой конструкции. Также перспективным направлением является использование при производстве СУБ мелкофракционных промышленных отходов – золы, отходов камнедробления и других материалов [41].

В связи с этим актуальной задачей является разработка составов модифицированных самоуплотняющихся бетонов, отличающихся высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, с пониженным расходом цемента и применением в качестве сырья вторичных продуктов.

1.2 Процессы гидратации и структурообразования модифицированного цементного камня и бетона

Современные представления о механизме гидратации портландцемента и процессах формирования строительно-технических свойств бетона базируются на классических теориях А.Л. Ле-Шателье, В. Михаэлиса, А.А. Байкова. Большой вклад в развитие теории твердения цементных вяжущих внесли Ю.М. Бутт, С. Брунауэр, В.И. Бабушкин, В.А. Лотов, В.Б. Ратинов, П.А. Ребиндер, Е.Е. Сегалова, М.М. Сычев, Х.Ф.У. Тейлор, В.В. Тимашев, А.Е. Шейкин и др.

В процессе постепенного развития методов научных исследований, а также обобщения большого количества экспериментальных и теоретических исследований было сформировано общее представление о процессах гидратации портландцемента [42-44].

Процесс структурообразования цементного камня в бетоне можно условно разделить на стадию гидратации клинкерных минералов цемента, стадию образования структурированной системы (коагуляционной структуры), стадию образования кристаллизационного каркаса и его развития

(прораствания) и стадию длительного нарастания прочности структуры (кристаллизационно-конденсационной структуры) [45].

Процесс гидратации портландцемента сопровождается образованием множества сложных соединений, таких как гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция, этtringит, таумасит, портландит, также в системе присутствуют непрореагировавшие клинкерные минералы, покрытые оболочкой гидратных фаз [45-49]. Ключевое значение для исследования механизма твердения портландцементного вяжущего имеет система $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, так как ее изучение позволяет лучше понять процессы, протекающие при твердении цемента, и управлять ими для достижения оптимальных свойств композиционных материалов.

В процессе гидратации бездобавочного портландцемента преимущественно образуются высокоосновные гидросиликаты кальция. По данным исследований В.С. Горшкова, В.В. Тимашева, В.Г. Савельева и А.В. Абакумова, такие гидросиликаты имеют соотношение CaO/SiO_2 от 1,5 до 2 и пониженное содержание химически связанной воды от 0,5 до 3% [50, 51]. В основном высокоосновные гидросиликаты кальция представляют собой плёночные, волокнистые и игольчатые гидратные образования, находящиеся в полукристаллическом состоянии.

Модификация цементного вяжущего различными способами (добавки, механическая активация, магнитная активация) позволяет получать большее количество низкоосновных гидросиликатов кальция (отношение $\text{CaO/SiO}_2 = 0,8/1,5$), которые имеют повышенную прочность и стабильность при изменении pH среды. Обычно имеют форму тонких чешуек и деформированных пластинок.

Накопление в цементном камне легкорастворимого портландита, образующегося в результате гидратации алита и белита, приводит к высокой пористости, низкой прочности и снижению стойкости цементных композитов к воздействию внешней среды [52-54]. При попеременных циклах замораживания и оттаивания портландит может вымываться из цементного

камня, увеличивая его пористость. Создание среды с пониженной концентрацией Ca^{2+} , например, использование кремнезёмсодержащих минеральных добавок, обладающих пуццолановыми свойствами, позволяет связывать портландит за счет образования дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция [55].

Кроме фазового состава на физико-механические характеристики цементного камня оказывает влияние его пористость [54, 57, 58]. В работах Л.Э. Коупленда и Т.В. Кузнецовой [59, 60] поры в зависимости от размера условно подразделяют на следующие группы: гелевые (радиус не более 5 нм); микрокапиллярные (радиус 5÷100 нм); капиллярные (радиус 100÷1000 нм); макрокапиллярные (радиусом не менее 1000 нм). На характер пористости цементного камня влияют водоцементное отношение, условия твердения цементного камня, степень гидратации цемента, используемые модифицирующие добавки. Добиться снижения пористости цементного камня и улучшения его микроструктуры можно за счет использования высокодисперсных активных минеральных добавок.

Введение в систему «минеральное вяжущее – заполнитель – вода» эффективных комплексных модифицирующих добавок полифункционального действия позволяет активно влиять на реологические свойства бетонной смеси, структуру и фазовый состав цементного камня и получать бетоны с заданными свойствами.

Таким образом, получение бетонов с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками может быть достигнуто путем направленного формирования структуры цементного камня, характеризующейся пониженной капиллярной пористостью и повышенным содержанием низкоосновных гидросиликатов кальция типа C-S-H (I). Достижение результата возможно путём активизации процессов гидратации цемента за счет применения высокодисперсных активных минеральных добавок, включая наномодификаторы, влияющие на реологические свойства бетонной смеси, структуру и фазовый состав цементного камня.

1.2.1 Модифицирующие добавки и наполнители для высокофункциональных бетонов

Известно, что свойства композиционного материала полностью зависят от его состава и структуры. Основные способы увеличения плотности, прочности и коррозионной стойкости композиционного материала сводятся к введению в сырьевую смесь различных дисперсных фаз (наполнителей, минеральных добавок) и модифицирующих добавок. На сегодняшний момент разработано большое разнообразие химических добавок, имеющих различное влияние на процессы гидратации и структурообразование составов цементных, вяжущих [48, 55, 62, 64, 106, 111, 113, 148, 158, 159, 178, 180, 188].

Добавление активных минеральных компонентов в состав бетонной смеси способствует повышению концентрации дисперсных частиц в цементном тесте, что уменьшает склонность бетонных смесей к расслаиванию. Также в процессе твердения бетона увеличивается степень гидратации цемента на ранних стадиях. На поверхности минеральных добавок откладываются продукты гидратации, а их мельчайшие частицы могут выполнять функцию центров кристаллизации. [46, 65, 66, 170, 183, 186, 187, 191].

Классификация добавок для бетонных смесей представлена в ГОСТ 24211-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов». При изготовлении бетонных и растворных смесей добавки могут вводиться с водой затворения в виде растворов, дисперсий, эмульсий и суспензий, а также в виде порошков, которые должны обладать низкой гигроскопичностью и равномерно распределяться в объеме материала [61].

В настоящее время в составе композиционных материалов в основном используются добавки импортного производства, что приводит к существенному удорожанию конечной продукции. Поэтому исследования по разработке модифицирующих добавок отечественного производства и изучению их влияния на свойства бетонных смесей являются актуальными.

В последние годы в производстве строительных материалов значительно возрастает интерес к использованию побочных продуктов и отходов промышленности. Этот путь является актуальным и перспективным, так как позволяет решать острые технико-экономические вопросы [13, 24, 72-78, 87, 89, 106-108, 112, 113, 168].

Известно, что при производстве цемента в атмосферу выделяется CO_2 как непосредственно при разложении карбоната кальция, так и косвенно, за счет использования энергии, если его производство связано с выбросом CO_2 . Цементная промышленность производит около 10% глобальных антропогенных выбросов CO_2 , из которых 60% приходится на химический процесс, а 40 % – на сжигание топлива. Согласно проведенным исследованиям, на 4 млрд т цемента, производимого ежегодно, приходится 8% мировых выбросов CO_2 [244]. Выбросы могут быть уменьшены за счет снижения содержания клинкера в цементе, а также с помощью альтернативных методов производства цемента, таких как использование тонкодисперсных добавок на основе вторичного сырья промышленного производства и переработки горных пород: шлаков, зол, микрокремнезема, карбонатной муки. Присутствие в строительной смеси эффективных модифицирующих добавок может обеспечить снижение расхода цемента на 1 м³ растворной или бетонной смеси до 15-30%.

Вместе с тем в состав многих добавок, разрабатываемых на основе вторичного сырья, входят химические соединения, традиционно не используемые в строительстве, механизмы, действия которых на процессы гидратации и твердения цементных и смешанных систем исследованы недостаточно. Поэтому для получения эффективных модифицирующих добавок с использованием вторичного сырья необходима разработка технологий их подготовки, переработки, а также исследования процессов гидратации, твердения цементных вяжущих, обеспечивающих формирование прочностных свойств и долговечности композиционных материалов. Анализ литературных источников, посвященных данным проблемам, показывает, что

большое количество местного сырья и вторичных ресурсов различных отраслей промышленности в большинстве регионов страны используется недостаточно [62-70]. Поэтому для получения высокофункциональных бетонов с использованием модификаторов из вторичного сырья необходима разработка технологий их подготовки, переработки, а также всесторонние и глубокие исследования особенностей процессов гидратации, твердения, набора прочности и долговечности композиционных материалов в присутствии как основных компонентов, так и микродобавок, входящих в состав природного сырья и отходов промышленности.

По данным ЮНЕСКО, ежегодно в мире добывается более 120 миллиардов тонн руды, горючих ископаемых и других видов сырья (20 тонн сырья на одного жителя планеты). Эта деятельность сопровождается образованием большого количества отходов [249].

В России промышленные предприятия ежегодно образует около 2,3 млрд т отходов. Утилизируется при этом не больше 46%. Тогда как во всем мире перерабатывается 85-90% техногенных отходов, в России этот показатель всего около 20% [251].

Использование промышленных отходов позволяет снизить себестоимость строительных материалов на 10-30% по сравнению с их производством из природных материалов, создать новые строительные материалы с высокими технико-экономическими показателями, а также уменьшить загрязнение окружающей среды.

Основными «производителями» многотоннажных отходов являются:

- горно-обогатительная, металлургическая, химическая, лесная и деревообрабатывающая, текстильная отрасли промышленности;
- энергетический комплекс;
- промышленность строительных материалов; агропромышленный комплекс;
- бытовая деятельность человека.

Среди отраслей материального производства, которые могут потреблять промышленные отходы (технические отходы), наибольший потенциал имеет промышленность строительных материалов. Промышленные отходы и побочные продукты производства являются вторичными источниками материалов. Большинство отходов по своему составу и свойствам схожи с природными материалами. Установлено, что промышленные отходы могут быть использованы для получения 40% сырья, необходимого для строительства [71].

Особый интерес представляют отходы горнодобывающей промышленности. Вскрышные породы – это отходы горнодобывающей промышленности, образующиеся при добыче различных полезных ископаемых. Особенно большое количество этих отходов образуется при добыче горных пород открытым способом. По предварительным оценкам, в России ежегодно образуется более 3 миллиардов тонн таких отходов, что делает их неисчерпаемым источником сырья для промышленности строительных материалов. Однако в настоящее время используется не более 6-7%. Вскрышные и пустые породы применяются в зависимости от своего состава (карбонатные, глинистые, мергелистые, песчаные и т.д.).

Также в горнодобывающей промышленности большое количество пустой породы поднимается на поверхность земли, измельчается и направляется в отвалы в виде отходов. Выгодно отличается от других видов минеральных отходов отходы угледобычи и углеобогащения, которые в большей степени характеризуются постоянством состава. Отходы промышленной переработки рудных полезных ископаемых традиционно применяются при производстве строительных материалов в качестве исходного сырья для получения портландцемента, воздушной извести, стекла, керамического и силикатного кирпича, а также как заполнители для бетонов [71].

Известны исследования по использованию в составах самоуплотняющихся бетонов различных видов отходов и вторичных продуктов. В работе [72] авторами (С.В. Самченко, В.В. Воронин, О.А. Ларсен,

В.В. Наруть) был разработан состав безусадочного самоуплотняющегося бетона с применением бетонного лома, механохимически активированного микронаполнителя из отсева дробления щебня и расширяющей добавки. Полученный состав обладает повышенными физико-механическими и деформационными характеристиками. В другом исследовании [73] учеными из Казахстана (Е.Ж. Кусаинов, С.Б. Жұмабек, К.Ш. Арынгазин, В.Т. Станевич, С.К. Аманжолов) в качестве модифицирующих добавок в самоуплотняющиеся бетоны были использованы зола и микрокремнезем. Данные добавки позволили повысить удобоукладываемость, вязкость, а также прочность, и при этом снизить расход вяжущего. В работе [74] (М.О. Коровкин, А.А. Короткова, Н.А. Ерошкина, С.М. Саденко) представлены результаты исследований по применению доменных гранулированных шлаков трех различных металлургических предприятий. Использование шлаков в качестве минеральных добавок для самоуплотняющихся бетонов позволяет значительно снизить усадку и повысить прочность бетона в 28 суток твердения. Другие работы [75, 76] подтверждают эффективность применения золошлаковых смесей ТЭС и доменных гранулированных шлаков при получении самоуплотняющихся бетонов с классами по прочности на сжатие В40 и В60. Также по данным, приведенным в работе [77] (М.В. Бычков, С.А. Удодов), использование микрокремнезема и песка из вулканического туфа позволяет получать легкие самоуплотняющиеся бетоны с устойчивостью к сегрегации.

Введение минеральных добавок в цементную систему влияет на скорость гидратации и структурообразование [78-81]. При формировании структуры цементного вяжущего в присутствии минеральной добавки важную роль, помимо ее химического состава, играет ее дисперсность. Известно, что прочность и долговечность бетона, модифицированного минеральными добавками, повышается с увеличением тонкости помола цемента при условии, что все частицы минеральной добавки равномерно покрыты тонким слоем продуктов гидратации [82]. Высокая удельная поверхность модификатора

положительно влияет на физико-химические параметры поверхности межфазного контакта. В процессе образования конденсационно-кристаллизационной структуры удельная поверхность вяжущего увеличивается за счет сходства кристаллической структуры минеральной добавки со структурой продуктов гидратации цементного клинкера [80, 83]. В зоне контакта цемента и добавки образуются активные центры, способствующие зарождению новых кристаллов и увеличению количества новых фаз.

В качестве минеральных микронаполнителей для бетонов в основном применяются доломитовая, известняковая и кварцевая мука, а также отсеvy дробления различных горных пород [84-86]. При выборе микронаполнителя важную роль играют такие его свойства, как стабильный зерновой состав, низкое содержание или отсутствие вредных примесей, приближенная к сферической форма частиц, низкое водопотребление и стойкость к воздействию агрессивных сред.

В технологии самоуплотняющихся бетонов для уменьшения расхода цемента, а также для обеспечения высокой вязкости, снижения водоотделения и расслоения используют такие минеральные наполнители, как известняковый порошок, зола-унос, доменный гранулированный шлак, микрокремнезём. Количество минеральных добавок в составе СУБ может достигать до 50% от массы портландцемента [87-93].

Однако стоит отметить работы, в которых отмечается, что применение в качестве микронаполнителей микрокремнезема, шлака, золы-унос и др. нередко приводит к повышению времени структурообразования и, как следствие, снижению ранней прочности и возникновению трещин в конструкциях [13, 94-96]. Также в настоящий момент проблемой является нестабильность качества подобных продуктов, а иногда и их высокая стоимость.

Карбонатные горные породы (известняк, доломит) обладают низкой растворимостью, не образуют кристаллогидратов, химически не

взаимодействуют с водой и содержат катионы, входящие в состав большинства клинкерных минералов. Они обладают меньшей механической прочностью, но более высокой химической активностью, чем обычные заполнители для бетона. В строительных композитах и бетонах наполнители в виде карбонатной муки или микрокальцита играют активную структурообразующую роль, тесно связанную с механизмом их контактных и адгезионных свойств [107].

Продукты дробления мрамора и мраморную муку можно использовать в качестве крупного и мелкого заполнителя в различных видах бетонов и растворов. Согласно данным [97], прочность сцепления мрамора с цементным камнем выше, чем у известняка, магнезита, гранита и диабаз.

Важной особенностью микрокальцита является его химическое сродство с продуктами гидратации цементного камня. Причиной химической активности карбонатных пород является образование в системе «карбонат – цемент» гидрокарбоалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [98], гидрокарбоната кальция – $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [99, 100] и гидросульфокарбосиликата кальция (таумасит) $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [101]. Поскольку карбонат кальция нерастворим, эти соединения образуются в основном на поверхности мрамора. Мрамор также содержит определенное количество растворимых соединений, в основном бикарбонат кальция, который способствуют образованию вышеперечисленных соединений не только на поверхности мрамора, но и внутри цементного камня. В процессе химической реакции между мрамором и продуктами гидратации цемента не только возрастает прочность бетона, но и снижается водопоглощение, а также повышается морозостойкость за счет внутреннего уплотнения пустот цементного камня [102].

Анализ работ [101, 103, 104], в том числе и наших исследований [105-108], показал перспективность использования карбонатных отходов (микрокальцита) горнодобывающих предприятий как наполнителей в бетоны, а также как эффективную добавку в цементное вяжущее. Введение добавки

микрокальцита способствует появлению дополнительных центров кристаллизации при твердении цементного теста, образованию дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция, уплотняет структуру цементного камня и раствора. С введением микрокальцита предел прочности при сжатии цементного камня увеличивается до 25,9% в начальные сроки твердения и до 26% в 28 суток.

Кварцевая мука характеризуется низкой водопотребностью и высокой стойкостью к агрессивным средам, поэтому является одним из перспективных микронаполнителей для бетонов и растворов [109].

На территории России расположено 13 месторождений кварца. Запасы кварца в стране распределены примерно в следующем соотношении: 77,6% – Уральский федеральный округ, 16,5% – Сибирский федеральный округ, и 5,9% – Северо-Западный федеральный округ [110]. Кварцевые отходы являются побочным продуктом технологического процесса обработки кварцевого сырья и составляют около 30% от производства чистого кварцевого концентрата. Кварцевая мука получается путем помола кварцевого песка. Основу зерен кварцевого песка составляет кристаллическая решетка кварца SiO_2 , имеющая неоднородную геометрическую, химическую и электронную структуру [90, 111].

Учитывая, что помол кварцевого песка способствует образованию электроакцепторных центров, можно предположить, что гранулометрический состав кварцевой муки и ее дозировка будут оказывать существенное влияние на удобоукладываемость и расслаиваемость СУБ при постоянном расходе воды затворения и различном содержании суперпластифицирующей добавки. Это было экспериментальным путем проверено в исследовании [90], проведенном группой ученых НИУ МГСУ (А.П. Пустовгар, И.С. Иванова, А.А. Еленова, А.Ю. Абрамова, А.О. Адамцевич). Исследования показали эффективность применения кварцевой муки для получения СУБ различных классов по удобоукладываемости (SF1, SR2, SF3) и устойчивости к

расслаиваемости (SR1, SR2) при условии правильности подбора гранулометрического состава микронаполнителя.

Одним из актуальных решений использования вторичной продукции АО «ТГОК «Ильменит» (г. Томск) является получение бетонов с использованием ультрадисперсной кварцевой муки.

В работе [112] проводились исследования по изучению влияния наполнителя, полученного на основе ультрадисперсных кварцевых отходов, на физико-механические показатели цементного камня. Так, плотность цементного камня увеличивается от 2 до 4%, прочность от 20 до 30%, уменьшается коэффициент теплопроводности до 8%.

Нами проводились исследования по изучению влияния особо чистой кварцевой муки на свойства цементного вяжущего [113]. Введение кварцевой муки в количестве 5% от массы цемента ведет к приросту прочности на 7 и 28 суток твердения (5,84% и 6,8% соответственно), при этом позволяя сокращать расход вяжущего на количество введенной добавки.

В настоящее время самым распространенным наполнителем является диоксид кремния. Новый толчок для расширения области применения диоксида кремния обеспечил промышленный выпуск нанодиоксида кремния.

В последние годы особое внимание обращается на развитие и внедрение нанотехнологий в производство строительных материалов и изделий [114]. В настоящее время нанотехнологии в производстве строительных материалов применяются ограниченно, но проводимые исследования и экспериментальные результаты в этом направлении приведут к тому, что в строительстве высокотехнологичные материалы станут основой производства новых эффективных материалов, изделий и конструкций [114-121].

Исследованиями в области нанотехнологий занимаются многие российские ученые. Авторский коллектив БГТУ им. В.Г. Шухова (В.В. Строкова, В.В. Нелюбова, Е.О. Кузьмин) занимается исследованиями в области модернизации золь-гель метода получения водных растворов наночастиц кремнезема и подбору его аппаратно-технологического

оформления. Получен структурно-устойчивый активный порошок нанокремнезема с высокой дисперсностью и сверхмалыми размерами отдельных частиц правильной формы. Данный наномодификатор может применяться при производстве цементного бетона, улучшения его механических свойства [252]. Л.А. Урханова, И.А. Алексеева, С.П. Бардаханов, С.А. Лхасаранов получают высокопрочные бетоны, модифицируя их наночастицами кремнезема [123, 124, 250, 253]. Ученые из Казанского государственного архитектурно-строительного университета (В.Г. Хозин, О.В. Хохряков, Р.К. Низамов, Р.Р. Кашапов, Д.И. Баишев) установили, что наномодифицирование цементов низкой водопотребности различными добавками, содержащими нанокремнезем (с размером частиц 2-20 нм) является перспективным методом совершенствования цементного вяжущего. При концентрации нанодобавки 0,001% прочность модифицированного цементно-песчаного раствора выше бездобавочного состава на 27-35% [254].

Наномодификаторы можно вводить непосредственно в воду затворения или в состав пластифицирующей добавки. При введении наночастиц эффективность пластифицирующей добавки резко возрастает, снижается водоцементное отношение, что ведет к увеличению прочности, водонепроницаемости и морозостойкости композитов на основе цементных вяжущих [116, 122].

Во многих исследованиях отмечается, что перспективным направлением при производстве бетонов и растворов является применение в качестве модифицирующих добавок близких по составу и структуре к продуктам гидратации цемента нанодисперсных оксидных систем SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , обладающих избыточной внутренней энергией и высокой химической активностью, что позволяет получать вяжущие с высокими физико-механическими характеристиками [123, 124]. Известны работы [125-128] по введению нанодисперсных частиц SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 (III), C (углеродные нанотрубки или графен) в цементные системы для улучшения механических свойств, таких как прочность, устойчивость к износу и

водонепроницаемость. В ряде работ [129-131] отмечают эффективную концентрацию вводимых частиц по массе всей системы в диапазоне от 0,25 до 5 мас.%, при этом выход за пороговые значения вызывает концентрационное гашение и снижение реакционной способности системы. Это связано со склонностью нанодисперсных порошков к агломерации, что приводит к снижению поверхностной активности, и в результате процесс протекания реакций осуществляется на микроуровне, где реакционная способность существенно ниже. Среди широкого ассортимента наномодифицирующих объектов, используемых в различных областях, особый интерес для строительных композиционных материалов представляет собой нанодиоксид кремния, который по своим структурным характеристикам максимально приближен к новообразованиям твердеющего цементного камня, но является менее исследованным [132]. Например, бетон с добавлением 3 мас.% нано-SiO₂ имеет более высокие механические характеристики, чем бетон с таким же содержанием феррита Cu-Zn или феррита Ni наноразмерного диапазона [133]. Эти параметры достигаются за счет образования дополнительных центров кристаллизации и увеличения содержания низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H, обеспечивающих повышение прочности.

Получение порошка нанодиоксида кремния возможно различными способами. Один из способов – испарение вещества под действием электронного пучка, создаваемого электронным ускорителем [134]. Исследования эффективности применения данного вида нанодиоксида кремния приведены в работах Л.А. Урхановой, С.А. Лхасаранова, С.П. Бардаханова, а также в работах сотрудников ТГАСУ [139, 191].

Второй способ получения нанодиоксида кремния – плазменно-дуговой метод, разработанный в ТГАСУ [135], апробирован с использованием в качестве сырья диатомита (вскрышная порода), а также песков Туганского месторождения [138, 234, 236, 285].

Также существует золь-гель метод для синтеза химически модифицированных материалов [229, 252]. Исследование влияния наночастиц

кремнезема, полученного золь-гель методом, на свойства цементных композиций, проведены в работах [255], в которых показано, что модифицирование бетона добавкой нанодиоксида кремния (концентрация 0,085%) повышает прочность при сжатии на 30-35% по сравнению с бездобавочным составом.

Анализ работ Королева Е.В., Калашникова В.И., Сахарова Г.П. и др. [136,128,114], в том числе и наших исследований [138-140], показал перспективность применения нанодобавок. В частности, исследования влияния наномодифицирующих добавок диоксида кремния на свойства цементного камня [141-147]: с помощью рентгенофазового анализа установлено, что прочность цементного камня в 28 суток твердения возрастает до 50% по сравнению с контрольным образцом за счет более полного гидратирования портландита и образования новых низкоосновных гидросиликатов кальция.

Основным фактором, влияющим на эксплуатационные характеристики бетона, остается применение эффективных модификаторов структуры и свойств бетона, в том числе суперпластификаторов.

Для обеспечения требуемых эксплуатационных характеристик высокоэффективной бетонной смеси, повышения прочности бетона и снижения пористости цементного камня рекомендуется использовать современные пластифицирующие добавки, которые позволяют снижать расход воды, сохраняя при этом подвижность бетонной смеси.

Известно, что основной целью применения пластифицирующих добавок являются увеличение удобоукладываемости бетонных смесей и, как следствие, снижение энерго- и трудозатрат при производстве работ по укладке. К тому же, пластификаторы, уменьшая водоцементное отношение, сохраняя подвижность смеси, повышают прочность и долговечность изделия. Пластифицирующие добавки влияют на сроки схватывания и кинетику твердения цемента, за счет водоредуцирования повышают морозостойкость и водонепроницаемость бетона [148-155]. Согласно современным

представлениям, пластификаторы – это диспергаторы-стабилизаторы, образующие структурированную пленку за счет адсорбции на границе раздела твердых и жидких фаз.

В настоящее время в технологии производства бетонов активно применяются поликарбоксилатные суперпластификаторы. Эти добавки способствуют снижению водопотребности бетонных смесей до 40%, обладают выраженными водоредуцирующими и пластифицирующими свойствами, обеспечивая получение высокоподвижных и самоуплотняющихся бетонных смесей с высокой сохраняемостью реологических свойств [161-163].

С.В. Федосовым, В.С. Лесовиком, А.Д. Толстым, В.И. Калашниковым, а также Н.О. Копаница, О.В. Демьяненко, А.А. Куликовой [153, 163-168, 187, 204] проводились исследования влияния пластифицирующих добавок на свойства и структурообразование мелкозернистых и самоуплотняющихся бетонов. Установлено, что пластифицирующие добавки уплотняют структуру цементного камня и бетона и, как следствие, повышают прочностные характеристики бетона, сохраняя подвижность бетонной смеси, а также в комплексе с минеральными добавками позволяют раскрывать весь их потенциал.

Применение высокоэффективных поликарбоксилатных суперпластификаторов в составе самоуплотняющегося бетона (СУБ) обеспечивает возможность создавать бетонные смеси с повышенной вязкостью и пониженным водоцементным соотношением. Тем не менее, использование высокодисперсных минеральных наполнителей, таких как микрокремнезём, может привести к снижению реологической эффективности суперпластификаторов. Поэтому при разработке составов самоуплотняющихся бетонных смесей следует учитывать совместимость поликарбоксилатных добавок как с портландцементом, так и с высокодисперсными минеральными компонентами. Особое внимание необходимо уделять оценке сохраняемости подвижности таких смесей во времени, а также их устойчивости к расслоению, что приобретает особую

актуальность при необходимости дальней транспортировки бетонных смесей. [149, 169-176, 257].

Помимо разработки новых модифицирующих добавок, актуальными являются исследования совместимости добавок различной природы (на основе принципов аддитивности и синергизма) при объединении их в комплексы. Анализ различных исследований по разработке и применению добавок показывает, что в большинстве случаев наиболее перспективны именно комплексные модификаторы. Комплексные добавки должны быть полифункциональными, способными влиять сразу на несколько технологических показателей, а в некоторых случаях и придавать новые свойства. С помощью полифункциональных модификаторов можно значительно улучшить какое-либо свойство, предельно достигаемое при введении однокомпонентной добавки. Также при использовании полифункциональных модификаторов можно снизить или практически полностью устранить нежелательное побочное действие каждой составляющей комплексной добавки.

Кварцевая мука, содержащая значительное количество положительно заряженных активных центров, способствует деагломерации цементных частиц в суспензионной среде. Добавление суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов в бетонную смесь, включающую кварцевую муку, создает синергический эффект, проявляющийся в усилении действия суперпластификатора и снижении расслаиваемости смеси [177].

В диссертационной работе В.В. Володина [256] автором получены самоуплотняющиеся бетонные смеси с классом по прочности В50, с использованием комплексных минеральных добавок на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород и поликарбоксилатного пластификатора.

В диссертационной работе А.О. Смирнова [257] получена комплексная органоминеральная добавка, состоящая из микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора. С использованием данной

добавки получены высокопрочные и морозостойкие самоуплотняющиеся бетоны с классом по прочности В55...В70 и маркой по морозостойкости F1500...F11000 при пониженном расходе цемента 300...500 кг/м³.

Сотрудниками ТГАСУ (Н.О. Копаница, О.В. Демьяненко, А.А. Куликова) опубликованы результаты исследований по созданию и изучению влияния комплексных модифицирующих добавок, состоящих из различных минеральных и органических компонентов, на свойства цементных композиций [64-66, 106, 108, 177-190].

Комплексные двухкомпонентные модифицирующие добавки на основе нано-SiO₂, микрокремнезема (МК), микрокальцита (МСа) и термомодифицированного торфа (МТ-600) позволяют улучшать свойства цементных вяжущих, бетонов и растворов. Комплексная добавка, состоящая из 5% МК и 0,03% нано-SiO₂ повышает прочность цементного камня до 55% за счет увеличения содержания низкоосновных гидросиликатов кальция в цементном камне. Комплексная добавка, состоящая из 5% микрокальцита и 0,03% нано-SiO₂, позволяет сократить количество цемента на 5%, повысить прочность при сжатии на 45%. Комплексная добавка, состоящая из МТ-600 и Ts38 (0,5% и 0,03% Ts38) повышает прочность цементного камня на сжатие до 45%, на изгиб до 29%, а ее гидрофобно-гидрофильные свойства обеспечивают пластифицирующий эффект [191].

Таким образом, перспективным направлением, позволяющим значительно улучшить физико-механические и эксплуатационные характеристики цементного вяжущего и бетона, является использование комплексных минеральных и органоминеральных добавок для модифицирования цементных систем.

1.3 Особенности проектирования состава самоуплотняющегося бетона

Составы самоуплотняющихся бетонных смесей имеют свои особенности, которые в дальнейшем существенно влияют на физико-механические свойства затвердевших бетонов. Из-за сниженного расхода крупного заполнителя и высокого содержания вяжущего самоуплотняющиеся бетоны подвержены большей усадке и имеют меньший модуль упругости по сравнению с бетонами такого же класса, полученными по традиционной технологии [192-195]. Однако комплексное использование высокоэффективных пластифицирующих и минеральных добавок при производстве самоуплотняющихся бетонных смесей позволяет снижать водоцементное отношение и получать при этом бетоны высокой степени удобоукладываемости, а также с повышенной прочностью, низкой проницаемостью и большей долговечностью [196-199]. Благодаря этому самоуплотняющийся бетон может быть отнесен к категории высокофункциональных бетонов (high performance concretes), что делает его инновационным и перспективным материалом в современной строительной индустрии [200-203].

В России значительный вклад в понимание особенностей формирования бетонных смесей и подбор компонентов самоуплотняющихся бетонов нового поколения внесли Калашников В.И. и его школа (Е.В. Гуляева, В.И. Ерошкина, М.О. Коровкин, В.Р. Фаликман и др.) [10, 204-208], а также другие ученые (Г.В. Несветаев, Ю.Ю. Лопатина, М. В. Комаринский, С. И. Смирнов, Д. Е. Бурцева) [209, 39].

В своих исследованиях В.И. Калашников ставил задачу расчета и получения составов самоуплотняющихся бетонных смесей с высокой текучестью, отсутствием сегрегации и достижением прочности бетона свыше 100-150 МПа [10]. Он выделял следующие главные особенности структуры самоуплотняющихся бетонных смесей:

1) смеси должны иметь пониженный расход щебня и песка за счет увеличения в них содержания водно-дисперсной матрицы (цемент, микродобавки, вода). Эта матрица должна обеспечить свободное перемещение частиц песка в водно-дисперсной системе;

2) для увеличения плотности и прочности в матрице должны практически отсутствовать капиллярные и воздушные поры;

3) в структуре цементной матрицы обязательно должна содержаться микродисперсная мука из беспористых и прочных горных пород;

4) в структуре цементной матрицы обязательно должны содержаться наночастицы веществ, которые способны быстро связывать портландит в тоберморит $C_5S_6H_5$ или еще более прочный ксонотлит $C_4S_5H_4$.

С развитием технологии самоуплотняющихся бетонов все большую актуальность приобретают исследования по проектированию составов смесей, учитывающие как форму частиц, так и гранулометрический состав крупных заполнителей, цемента и микрозаполнителей, применение которых позволит сокращать расход вяжущего [21, 84, 85, 210, 211].

В технологии приготовления самоуплотняющихся бетонных смесей используются те же материалы, что и для производства традиционных бетонов, но предъявляются особые требования к соотношению основных компонентов бетонной смеси. Также, как говорилось ранее, для получения самоуплотняющихся бетонных смесей с требуемой текучестью, вязкостью и устойчивостью к расслоению необходимо использовать специальные высокодисперсные минеральные добавки и эффективные суперпластификаторы [210-212].

Согласно ГОСТ Р 59714 [37] предъявляются следующие требования к соотношению компонентов самоуплотняющихся бетонных смесей:

- расход цемента должен находиться в диапазоне от 300 до 500 кг/м³;
- общее количество тонкодисперсных компонентов в составе бетона, включающих цемент, минеральные добавки (активные и инертные микрозаполнители) или органоминеральные модификаторы, должно

находиться в диапазоне от 550 до 600 кг/м³. Количество тонкодисперсных компонентов может быть меньше вышеприведенных значений при использовании химических добавок – стабилизаторов;

- общий объем теста из тонкодисперсных компонентов (цемент + добавки + вода) в составе бетонной смеси должен составлять от 0,35 до 0,40 м³/м³;

- соотношение объемов мелкого и крупного заполнителей должно находиться в диапазоне от 45:55 до 50:50 объемных %. Соответственно, доля песка в смеси заполнителей должна быть в диапазоне от 0,45 до 0,50;

- при использовании крупного заполнителя фракции до 20 мм соотношение фракций 5-10 мм и 10-20 мм должно находиться в диапазоне от 55:45 до 65:35 массовых %.

При разработке составов самоуплотняющихся бетонных смесей необходимо учитывать, чтобы объем цементного теста превышал объем пустот между зернами заполнителя, что обеспечит необходимую раздвижку зерен и снижение трения между ними. С целью сокращения расхода цементного теста и достижения максимальной удобоукладываемости самоуплотняющейся бетонной смеси гранулометрический состав заполнителей должен обеспечивать максимально плотную упаковку зерен. В таком случае, пустоты между зернами заполняются портландцементом и тонкодисперсными добавками, тогда как вода выполняет функцию смазки между твердыми компонентами смеси, повышая ее подвижность. Исследования, представленные в работах [10, 35, 218-223], показывают, что самоуплотняющиеся бетонные смеси, созданные с использованием метода плотной укладки заполнителей (densified mixture design algorithm), отличаются высокой текучестью, экономичностью и долговечностью.

В настоящее время актуальной задачей является разработка эффективных методов проектирования рациональных составов бетонных смесей с учетом оптимизации показателя межзерновой пустотности, влияющей на формирование требуемых структуры и свойств конечного продукта.

В диссертационной работе О.В. Демьяненко [191] совместно со специалистом из инновационного центра Сколково [258, 259] для проектирования оптимальных составов мелкозернистых бетонов было предложено использовать модернизированную модель плотности упаковки компонентов бетона – CPM (Compressible Packing Model). Данная модель учитывает индекс компактности дисперсных материалов, полидисперсность системы, коэффициенты взаимодействия дисперсных частиц и критический диаметр раздвижки зерен. Модель позволяет провести анализ смеси заполнителей и определить их соотношение, обеспечивающее максимальную плотность упаковки при приготовлении бетонной смеси. Был разработан программный продукт для оптимизации состава бетонной смеси T-sim. Состав бетонной смеси по данному методу проектируется исходя из заданной прочности бетона. Но так как для самоуплотняющихся бетонов, помимо прочности, важными характеристика являются также подвижность и расслаиваемость, данная модель требует дальнейшей доработки.

Исходя из анализа представленных авторами научных и практических результатов следует, что для получения самоуплотняющихся бетонов со стабильными эксплуатационными характеристиками (прочность, морозостойкость, водонепроницаемость, деформативность и т.д.) необходимы новые знания о процессах структурообразования цементного вяжущего в присутствии модифицирующих добавок, комплексно влияющих на его микроструктуру, а также о механизмах оптимизации упаковки зерен дисперсных компонентов бетона. Для решения этих задач следует научно обосновать выбор компонентов модифицирующих добавок, разработать эффективные добавки, включающие нано и микрообъекты из вторичных и побочных продуктов, а также модернизировать методику проектирования составов бетона с использованием цифровых технологий, максимально учитывающих характеристики исходных, в том числе и высокодисперсных компонентов, особенности их взаимодействия на разных уровнях формирования структуры бетона.

Выводы по главе 1

Проведенный анализ литературных источников по вопросам формирования состава, структуры и свойств самоуплотняющегося бетона, к которому предъявляются высокие требования по качеству, позволяет сделать следующие выводы:

1. Наиболее доступным способом повышения технологических и физико-механических свойств современных бетонов является обоснование и рациональный подбор компонентов бетонной смеси, учитывающий их дисперсность и химический состав;

2. Перспективным направлением создания СУБ является использование в их составе вторичных и побочных материалов в качестве наполнителей и компонентов модифицирующих добавок, что позволит снизить их себестоимость;

3. Актуальным является совершенствование методики проектирования составов бетона с использованием цифровых технологий, максимально учитывающих структурно-технологические характеристики исходных материалов.

На основании полученных в результате анализа выводов была предложена рабочая гипотеза и сформулированы цель и задачи исследований.

Рабочая гипотеза заключается в том, что получение самоуплотняющихся мелкозернистых бетонов со стабильными эксплуатационными свойствами связано с направленным регулированием структуры на различных масштабных уровнях (нано, микро, макро) через последовательное модифицирование компонентов комплексной добавки и бетонной смеси, а также проектированием гранулометрического состава дисперсных материалов в бетоне при помощи математической модели.

Цель работы: разработка научно-обоснованных решений по формированию состава и структуры самоуплотняющихся мелкозернистых бетонов со стабильными эксплуатационными характеристиками.

Для решения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- обосновать выбор наноразмерных и тонкодисперсных компонентов для получения модифицирующих добавок в самоуплотняющиеся бетоны, обеспечивающих улучшение эксплуатационных характеристик.
- разработать комплексную добавку на основе наноразмерного диоксида кремния и тонкодисперсных компонентов и исследовать ее влияние на физико-механические характеристики цементного вяжущего.
- провести комплекс физико-химических исследований портландцемента с разработанной комплексной добавкой с обоснованием ее влияния на процессы гидратации и структурообразования цементного камня.
- модернизировать метод проектирования составов мелкозернистых СУБ с учетом дисперсности компонентов.
- исследовать физико-механические свойства разработанных мелкозернистых СУБ с комплексной добавкой.
- разработать технологию производства мелкозернистых СУБ, провести оценку технико-экономических показателей предложенной технологии.
- апробировать результаты исследований в производственных условиях.

Глава 2. Материалы и методы исследования

Для проведения экспериментальных исследований в работе использовались сырьевые материалы, соответствующие требованиям нормативных документов.

Выбор сырьевых материалов обоснован необходимостью подбора компонентов для модифицирующих добавок, регулирующих основные свойства самоуплотняющейся бетонной смеси и бетона.

2.1 Характеристика применяемых материалов

Вяжущее. В качестве вяжущего использовался портландцемент ЦЕМ I 42,5Б Топкинского цементного завода. Характеристики вяжущего удовлетворяют требованиям ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия» [224] и ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия» [225]. Состав и свойства цемента приведены в таблицах 2.1-2.3.

Таблица 2.1 – Вещественный и химический состав цемента

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	(Na ₂ O+0,658 *K ₂ O), %	Нераство- римый остаток, %	SO ₃ %	Хлор - ион СГ, %	ППП, %
19,99	4,86	4,09	64,2	1,77	0,78	0,3	2,84	0,028	1,52

Таблица 2.2 – Минералогический состав клинкера

C ₃ S, %	C ₂ S, %	C ₄ AF, %	C ₃ A, %	MgO, %	CaO/SiO ₂
66,81	10,97	12,48	5,94	1,67	3,08

Таблица 2.3 – Физико-механические характеристики цемента

Тонкость помола (остаток на сите №008), %	Удельная поверхность, м ² /кг	Сроки схватывания		Норма- льная густота, %	Предел прочности в возрасте 28 суток, МПа	
		начало, мин.	конец, мин.		при изгибе	при сжатии
3,2	369	126	193	26,3	8,7	48,9

Заполнители. В качестве крупного заполнителя использовался отсев щебня фракции 2,5-5 мм Курлекского карьера Томской области, соответствующий требованиям ГОСТ 31424-2010 [226]. Основные физико-механические характеристики отсева щебня и гранулометрический состав приведены в таблицах 2.4, 2.5.

Таблица 2.4 – Физико-механические свойства отсева щебня

Марка по дробимости	Содержание зерен пластинчатой и игловатой формы, %	Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	Содержание глины в комках, %	Плотность, кг/м ³	
				истинная	насыпная
1000	Не более 35	Не более 5	0,0	2670	1510

Таблица 2.5 – Гранулометрический состав отсева щебня

Проход через сито	Размер ячеек сит, мм				
	20	10	5	2,5	1,25
Частные, %	-	-	41,38	68,62	0
Полные, %	-	-	41,38	100	100

В качестве мелкого заполнителя использовался песок Туганского месторождения (АО «ТГОК «Ильменит» (Росатом), ТУ 08.12.11-013-58914756-2020) удовлетворяющий требованиям ГОСТ 2138-91 «Пески формовочные. Общие технические условия», ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия» [227, 228]. Песок является побочным продуктом горнодобывающих работ, то есть его получение не являлось целью производственного процесса, но он может быть использован

как готовая продукция после соответствующей обработки или как сырье для переработки.

Характеристики песка представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Характеристика песка кварцевого обогащенного фракционированного

Наименование показателей	Пробы песка			
	ПФ1	ПФ2	ПФ3	ПФ4
Зерновой состав (полные остатки) на контрольных ситах, %				
Содержание зерен свыше 10 мм	0	0	0	0
Содержание зерен свыше 5 мм	1,63	0	0	0
Полный остаток на сите 2,5 мм	7,39	0	0	0
Полный остаток на сите 1,25 мм	49,53	0,1	0,77	0
Полный остаток на сите 0,63 мм	96,7	93,4	63,85	0
Полный остаток на сите 0,315 мм	98,9	99,14	97,41	0,56
Содержание частиц менее 0,16 мм	0,9	0,66	0,96	45,47
Модуль крупности	3,5	2,9	2,6	0,5
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	0,15	0,03	0,03	0,19
Содержание глины в комках, %	0	0	0	0
Насыпная плотность в естественном состоянии, кг/м ³	1497	1486	1516	1249
Содержание вредных компонентов и примесей	Желтый, светлее эталона	Желтый, светлее эталона	Желтый, светлее эталона	Желтый, светлее эталона
Удельная эффективная активность природных радионуклидов, Бк/кг	6,87	6,87	6,87	6,87

*ПФ – песок фракционированный

Микронаполнители. В качестве микронаполнителя использовалась кварцевая мука (КМ), произведенная путем помола песков Туганского месторождения по ТУ 08.12.110-014-58914756-2024. Кварцевая мука является вторичным продуктом горнодобывающих работ (АО «ТГОК «Ильменит» (Росатом), то есть применяется как исходное сырье после дополнительной обработки (помол) кварцевых песков (побочный продукт производства).

Свойства молотого кварца представлены в таблицах 2.7, 2.8.

Таблица 2.7 – Физические свойства кварцевой муки

Показатель	Значение
Средняя плотность, кг/м ³	1001,8
Истинная плотность, кг/м ³	2604,2
Удельная поверхность, м ² /кг	474,7
Средний размер частиц, мкм	4,9

Таблица 2.8 – Химический и гранулометрический состав кварцевой муки

Характеристики	ГОСТ (марка Б)	ТГОК помол ТДСК
Химический состав		
Массовая доля диоксида кремния (SiO ₂), %	≥ 98	98,76
Массовая доля окиси железа (Fe ₂ O ₃), %	≤ 0,15	0,22
Массовая доля окиси алюминия (Al ₂ O ₃), %	≤ 1,00	0,45
Массовая доля влаги, %	2,00	0,06
Гранулометрический состав		
Остаток на сите № 016	≤ 1,00	0,22
Остаток на сите № 010	≤ 2,50	7,23
Остаток на сите № 0063	≤ 10,00	16,78
Остаток на сите № 005	≤ 4,50	6,29
Просев через сито № 005	≥ 82,00	69,49

Согласно рентгенофазовому анализу (рис. 2.1), материал представляет собой монофазный низкотемпературный кварц.

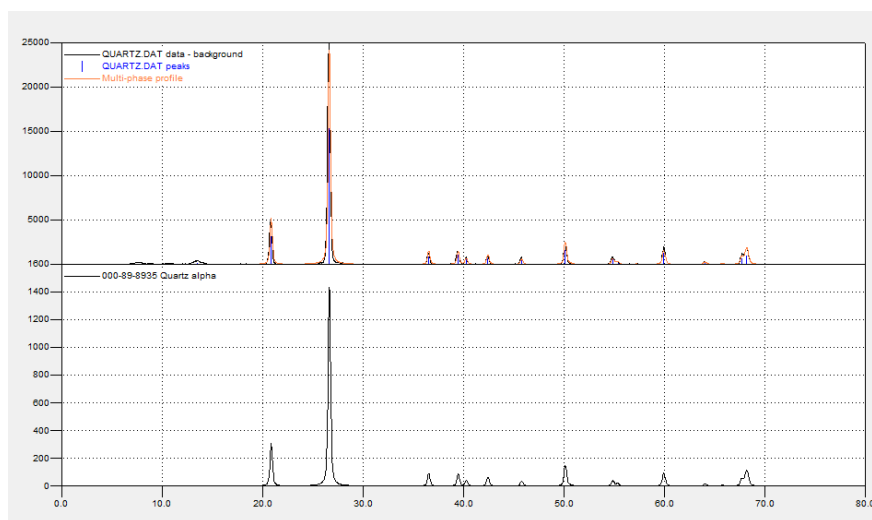


Рисунок 2.1 – Рентгеновская дифрактограмма кварцевой муки

Модифицирующие добавки. В качестве микродисперсных составляющих добавок использовались: микрокальцит (МСа) и кварцевая мука (характеристики представлены выше).

Микрокальцит. В работе использовали два вида микрокальцита разных месторождений, являющихся отходами при добыче мрамора, остатками производства, которые после дополнительных технологических операций (просев, помол) могут использоваться в производстве строительных материалов.

– микрокальцит Дальнегорского горного карьера (город Дальнегорск Приморского края) является отходом производства при переработке мрамора. Представляет собой порошок белого цвета с удельной поверхностью $200 \text{ м}^2/\text{кг}$, содержание CaCO_3 – 92,7%;

– микрокальцит Ново-Ивановского карьера (город Полевской Свердловской области) представляет собой многотоннажный отход, образующийся при дроблении мрамора (ООО «Эверест», ТУ 08.11.11-003-82101759-2017). Белый порошок, характеризуется содержанием карбоната кальция до 99 %, удельной поверхностью $250 \text{ м}^2/\text{кг}$.

В таблице 2.9 представлены сравнительные характеристики исследуемых микрокальцитов по минералогическому составу и физическим свойствам.

Таблица 2.9 – Минералогический состав и физические свойства микрокальцита

Показатель	Дальнегорский карьер	Ново-Ивановский карьер
CaCO ₃ , %	92,7	97–99
CaMg[CO ₃] ₂ , %	4,9	не более 0,3
SiO ₂ , %	0,4	не более 0,2
SO ₃ , %	0,080	–
FeS ₂ , %	0,2	не более 0,1
Полевые шпаты, %	1	–
Гидроокислы железа, %	0,3	
Глинистые, %	0,5	
Массовая доля летучих веществ, %	–	не более 0,3
Массовая доля веществ растворимых в воде, %		
Плотность (ISO 787/10), кг/м ³	2620	2740
Удельная поверхность, м ² /кг	200	250
Средний размер частиц, мкм	41,5	15

Анализ данных таблицы 2.9 показывает, что состав исследуемых тонкодисперсных вторичных продуктов представлен преимущественно CaCO₃, при этом более высокие значения содержания CaCO₃ (97-99%) и величины удельной поверхности у микрокальцита Ново-Ивановского карьера, что может в большей степени влиять на свойства цементного камня.

Наномодификаторы. В качестве наномодификатора применялся наноразмерный диоксид кремния (нано-SiO₂). В работе исследовались четыре вида нанодиоксида кремния, отличающиеся исходным сырьем и способом получения. Эффективность наномодификаторов оценивалась по их влиянию на свойства цементных систем. Характеристики представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Характеристики наномодификаторов

Наномодификатор	Удельная поверхность, м ² /кг	Средний размер частиц, нм	Способ получения
nSiO ₂ (VHEE)	38000	10-20	Получен способом испарения вещества под действием электронного пучка (г. Новосибирск)
nSiO ₂ (TPM1)	32000	10-300	Получен по плазменно-дуговому методу из диатомита Камышловского месторождения (ТГАСУ)
nSiO ₂ (TPM2)	32000	10-300	Получен по плазменно-дуговому методу из кварцевого песка Туганского месторождения (ТГАСУ)
nSiO ₂ (SGM)	40000	10-48	Получен золь-гель методом (КНР)

Существуют различные методы синтеза нано-SiO₂, такие как золь-гель [229], высокотемпературный гидролиз [230], электронный пучок [231] и термическая плазма [232]. Отличительной особенностью данных методов является степень аморфизации SiO₂ и чистота конечного продукта. Известно, что SiO₂ в аморфной форме реакционноспособен в цементной системе. Основные реакции, в которых он участвует – это образование гидросиликатов кальция разной основности (C-S-H) и гидрата кремниевой кислоты (nSiO₂×mH₂O).

В работе исследовались порошки нано-SiO₂, синтезированные методами золь-гель (SGM), высокоэнергетическим пучком электронов (VHEE) и дугового плазменного испарения (TPM).

Наноразмерный диоксид кремния nSiO₂(VHEE) получен способом испарения вещества под действием электронного пучка. Данный способ реализован в институте теоретической и прикладной механики СО РАН и Институте ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск) [233]. Полные характеристики наномодификаторов этой группы представлены в работах [123, 124, 139, 191, 235, 250].

Второй способ получения наноразмерного диоксида кремния основан на применении плазменно-дугового метода. Данный способ разработан в ТГАСУ [135, 138, 234, 236]. Для получения нанопорошка в качестве сырья использовался диатомит (вскрышная порода) Камышловского месторождения Свердловской области в России – $n\text{SiO}_2(\text{TPM1})$. По данному способу также получен нанопорошок, при производстве которого применялся кварцевый песок Туганского месторождения – $n\text{SiO}_2(\text{TPM2})$. На рис. 2.2(а) представлена принципиальная схема процесса синтеза нанодисперсного порошка SiO_2 . На рис. 2.2 (б) представлен ПЭМ-снимок синтезируемых частиц.

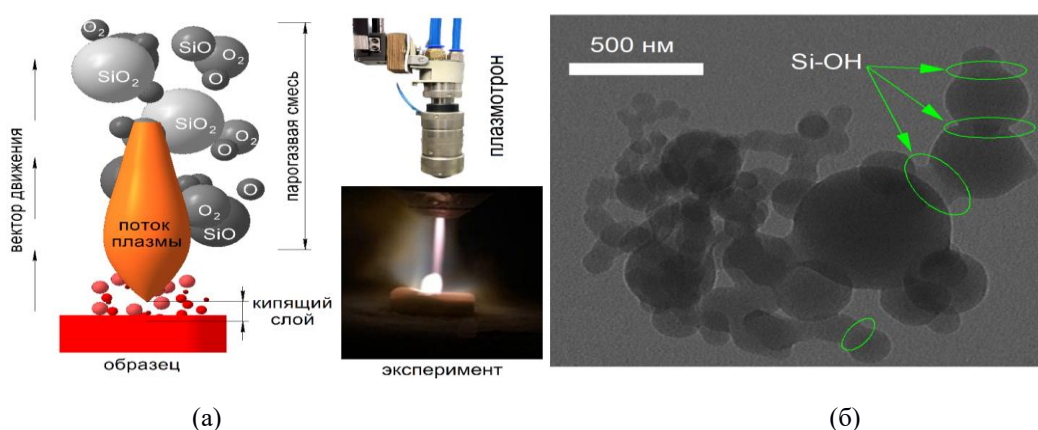


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема (а) процесса синтеза нанодисперсного порошка SiO_2 и ПЭМ-снимок частиц (б)

Особенностью электродугового плазменного испарения является резкий процесс закалки парогазовой фазы, способствующий формированию слабо закристаллизованного наноразмерного диоксида кремния, где связи $\text{Si}-\text{O}$ в кремнекислородных тетраэдрах аморфной фазы аналогичны связям α -тридимита. Важным элементом также является наличие химической связи $\text{Si}-\text{OH} \rightarrow \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$, выступающих связкой (мостами) между частицами [236].

Стоит отметить, что наноразмерный диоксид кремния, полученный другими способами (испарение вещества под действием электронного пучка, золь-гель метод) преимущественно имеет аморфное строение.

Третий способ получения nano порошка – золь-гель метод. Данный нанодиоксид кремния был произведен и закуплен в КНР для сравнительной оценки – $n\text{SiO}_2(\text{SGM})$.

На рис. 2.3 представлены рентгеновские дифрактограммы порошков nano- SiO_2 .

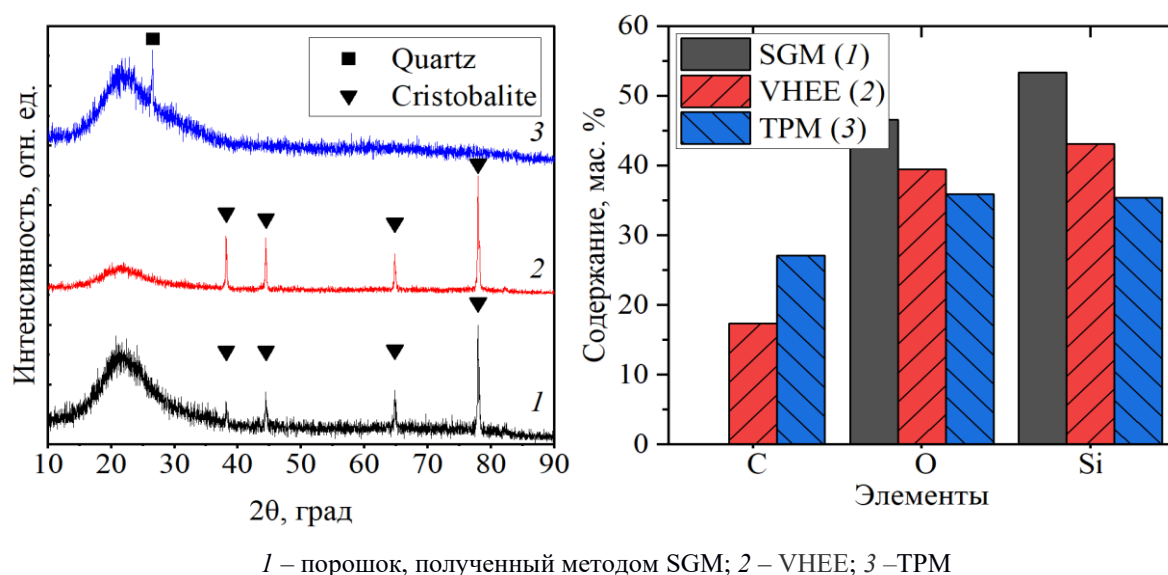


Рисунок 2.3 – Рентген-дифрактограммы нанодисперсных порошков SiO_2

Материалы характеризуются высокой степенью аморфной фазы ($\alpha\text{-SiO}_2$ и $\beta\text{-SiO}_2$), что подтверждается наличием рентгеноаморфного гало в районе $2\theta = 15\text{-}30^\circ$. Во всех случаях присутствуют дифракционные максимумы кристаллических фаз, которые соответствуют различным полиморфным модификациям SiO_2 . Например, порошки, синтезированные методами SGM и VHEE, представлены кристобалитом, которому соответствуют рефлексy при $2\theta = 38,1; 44,2; 64,8; 77,94^\circ$. Порошок, произведенный TPM, характеризуется слабоинтенсивным рефлексом при $2\theta=26,5^\circ$, соответствующим α -кварцу.

Важным фактором является чистота нанопорошков, поскольку наличие примесей или загрязнений на поверхности может влиять их смачиваемость. Смачиваемость нанодиоксида кремния зависит от его морфологии, размера частиц, поверхностных свойств и взаимодействия с жидкостью. В целом,

нанодиоксид кремния может проявлять как гидрофильные, так и гидрофобные свойства в зависимости от условий. Меньший размер частиц увеличивает общую площадь поверхности, что может способствовать лучшей смачиваемости, особенно в гидрофильных системах. Наличие гидроксильных групп (Si-OH) на поверхности нанодиоксида кремния делает его гидрофильным. Обработка поверхности может изменять эти группы и, следовательно, смачиваемость. Мезопористый диоксид кремния обладает большой площадью поверхности и может быть использован в различных применениях, где требуется высокая смачиваемость.

По результатам энергодисперсионного анализа (рис. 2.3) можно заключить, что порошки, полученные способами VHEE и TPM, содержат в своем составе от 17 до 26 мас.% углерода, что может быть связано с получением данных порошков из вторичных продуктов (отсев кварцевых песков, диатомит). В порошке, полученном SGM, примесных элементов не обнаружено в рамках погрешности, установленной прибором. За счет наличия углерода в нанодобавке происходит ее первичное самомодифицирование. Таким образом, наличие углерода может привести к образованию слоя на поверхности SiO_2 , что является следствием уменьшения контактного угла смачиваемости, и к увеличению влагоемкости материала. Это свойство полезно в технологиях, где требуется высокая смачиваемость нанопорошков для обеспечения лучшего сцепления с другими материалами или поверхностями. Также углерод предположительно может встраиваться в структуру кристаллов гидросиликатов кальция, тем самым увеличивая скорость процесса гидратации цемента и ускоряя образование C-S-H геля.

На рисунке 2.4 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Анализ снимков показывает, что $\text{nSiO}_2(\text{VHEE})$ имеет пластинчатую структуру и частичное включение сферических частиц. Нанопорошки, произведенные плазменным методом, обладают пластинчатой структурой. В то время как SiO_2 , произведенный золь-гель методом, имеет большое

выраженное количество сферических частиц. Форма частиц в дальнейшем может повлиять на их активность и роль в цементной системе. Частицы пластинчатой формы имеют большую площадь поверхности относительно объема по сравнению со сферическими частицами аналогичного размера. Это связано с тем, что плоские грани увеличивают доступную поверхность для реакций. При одинаковой площади поверхности пластинчатые частицы обладают большей концентрацией активных центров за счет краев и углов. Частицы пластинчатой формы могут быстрее вступать в реакцию вследствие меньшего расстояния для проникновения других веществ внутрь структуры.

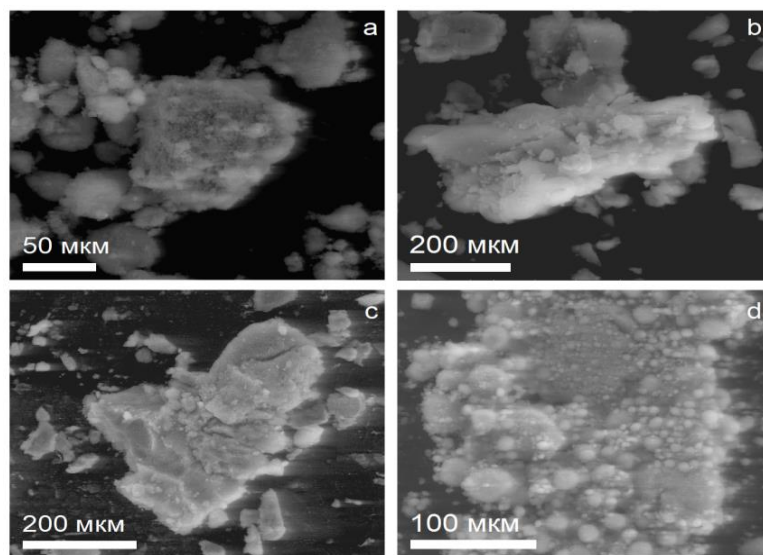


Рисунок 2.4 – Электронно-микроскопический снимок нанодисперсных порошков SiO_2 (увеличение $\times 1000$): *a* – $\text{nSiO}_2(\text{TPM1})$; *b* – $\text{nSiO}_2(\text{TPM2})$; *c* – $\text{nSiO}_2(\text{VHEE})$; *d* – $\text{nSiO}_2(\text{SGM})$;

Распределение частиц нанопорошков по дисперсности определялось на лазерном дифракционном анализаторе Horiba LA-950, представлено на рисунках 2.5-2.7.

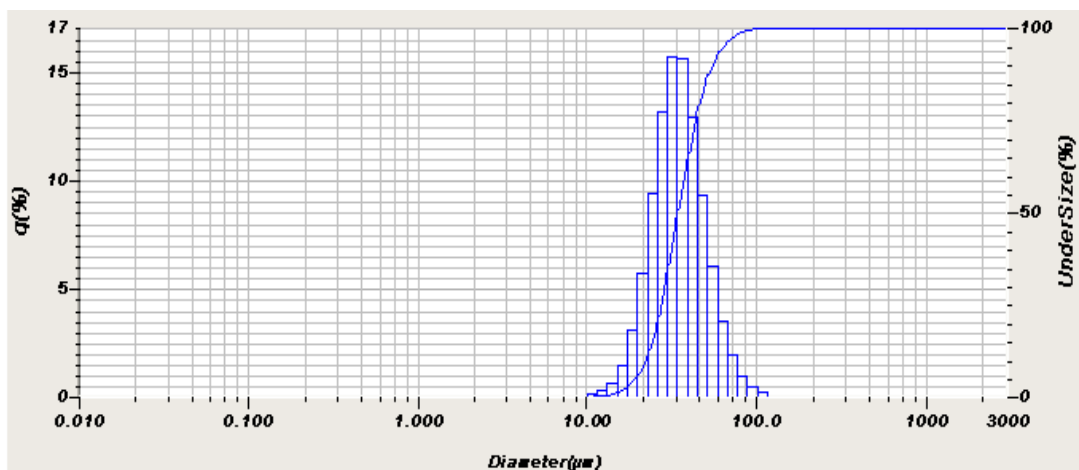


Рисунок 2.5 – Распределение частиц nano-SiO₂, произведенного методом VHEE, по дисперсности

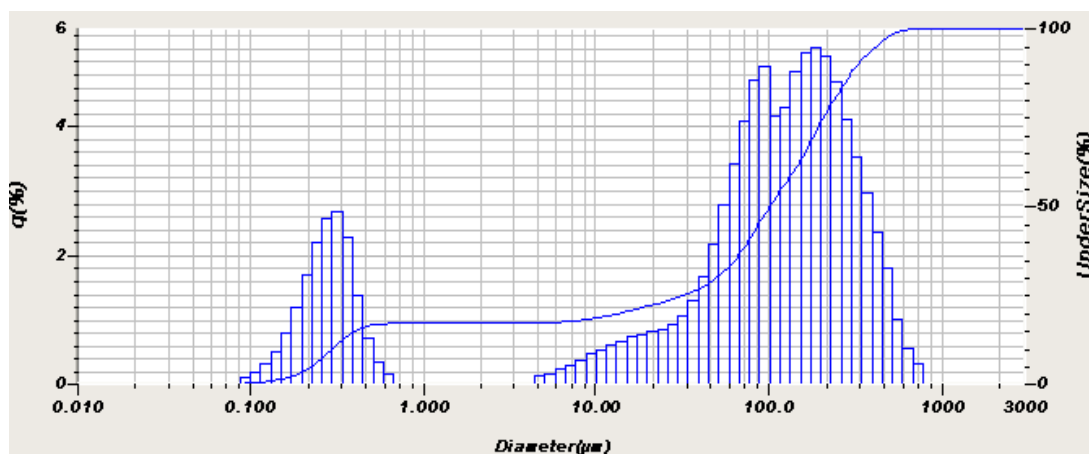


Рисунок 2.6 – Распределение частиц nano-SiO₂, произведенного методом TPM, по дисперсности

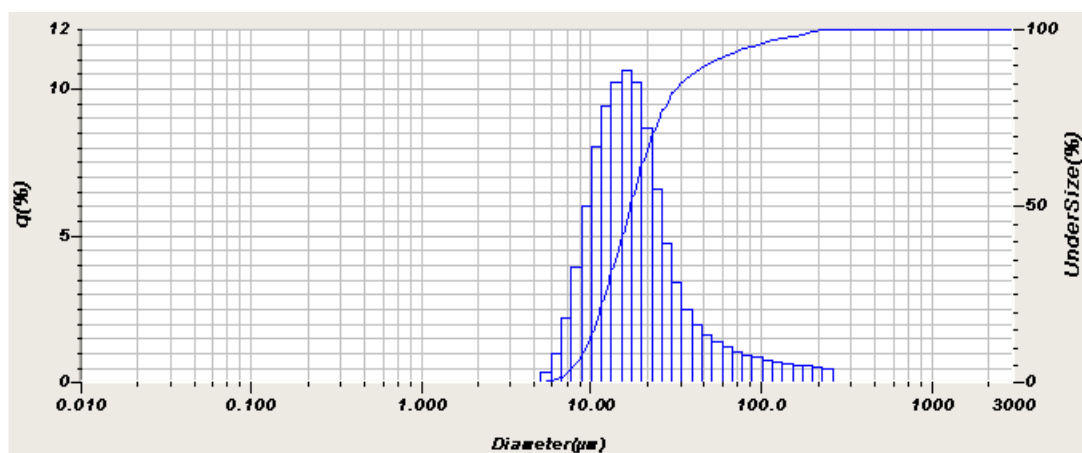


Рисунок 2.7 – Распределение частиц nano-SiO₂, произведенного методом SGM, по дисперсности

Порошки, произведенные методами SGM и VHEE, имеют узкий диапазон размеров частиц: от 10 до 50 нм. А у порошка, произведенного методом TPM, диапазон размерности частиц более широкий и составляет от 10 до 300 нм, с медианным размером частиц 100 нм.

Пластификаторы. В качестве пластифицирующей добавки для приготовления бетонных смесей использовался поликарбоксилатный гиперпластификатор ПКЭ 3241 (Rheoplast PCE 3241) производства ООО «Реопласт».

Все используемые добавки соответствуют ГОСТ 30459-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов» и ГОСТ 24211-2008 «Методики испытаний и оценки качества добавок для бетонов» [61, 237].

Вода затворения. При проведении экспериментальных исследований использовалась вода затворения удовлетворяющая ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия» [238].

2.2 Методы исследования цементного камня и бетона

2.2.1 Физико-механические методы испытаний образцов цементного камня и бетона

Определение основных физико-механических характеристик цемента осуществлялось в соответствии с ГОСТ 310.1-76 «Методы испытаний. Общие положения», 310.3-76 «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема», 310.4-81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии» [239-241].

Испытание песка проводилось в соответствии с ГОСТ 8735-88 «Песок для строительных работ. Методы испытаний», ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия» [227, 243]. Определялся зерновой состав и модуль крупности песка, насыпная плотность, истинная плотность,

содержание пылеватых и глинистых частиц, содержание органических примесей в песке.

Средняя плотность образцов бетона определялась в соответствии с ГОСТ 12730.1-2020 «Бетоны. Методы определения плотности» [245]. Прочность при сжатии контрольных и модифицированных образцов – по ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» [246]. Морозостойкость бетона определяли по ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости».

Удобоукладываемость, вязкость, расслаиваемость и текучесть самоуплотняющегося бетона определялись по ГОСТ Р 59714-2021 «Смеси бетонные самоуплотняющиеся. Технические условия» [37].

Для определения прочности образцов на сжатие использовался гидравлический пресс ИП-1250М.

2.2.2 Физико-химические методы исследований состава и структуры цементного камня и бетона

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ (РФА) применялся для исследования фазового состава цементного камня и определения степени его гидратации. Готовились пробы мелкодисперсного порошка цементного камня после 28 суток твердения. С помощью РФА определяют минералы, входящие в состав образца. Каждый минерал обладает определенным набором пиков со своей интенсивностью, а гетерогенный образец порошка цементного камня включает в себя сумму рентгенограмм отдельных минералов.

Фазовый состав образцов исследовался на дифрактометре XRD – 6000 (Shimadzu, Япония) на CuK α -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF-4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDERCELL 2.5.

Количественный фазовый анализ. Рентгеноструктурные исследования образцов нанодиоксида кремния проводились на дифрактометре ДРОН 4-07,

модифицированного к цифровой обработке сигнала. Съемки производились на медном излучении ($K\alpha$) по схеме Брегга – Брентано с шагом $0,02^\circ$, временем экспозиции в точке 1 с, в угловом диапазоне $17\text{--}92^\circ$. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 30 кВ, а ток пучка – 25 мА. Количественный фазовый анализ (КФА) (Ts) проводился на основе модифицированного метода Ритвельда, учитывающего энергию решеток фаз материала. Энергия решеток анализировалась в рамках молекулярной динамики. В КФА минимизируется относительная разность интегральной и экспериментальной интенсивностей отдельных фаз. Интенсивность фонового излучения на дифрактограммах в работе аппроксимируется многочленом 20-й степени. Интенсивности отдельных фаз позволили оценить самосогласованным образом вклад в интегральную интенсивность, а также структурные параметры решеток фаз.

Электронно-микроскопический анализ. Электронно-микроскопический анализ и анализ элементного состава добавок осуществлялся с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6000 в режимах обратно рассеянных и вторичных электронов и режиме элементного анализа.

Дериватографический анализ. Дериватографический анализ осуществлялся с помощью прибора STA 449 F3 Jupiter. Прибор представляет собой совмещенный ТГА/ДСК/СТА анализатор, который позволяет одновременно регистрировать изменения массы образца и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла. Синхронный термический анализ позволяет проводить термогравиметрические и калориметрические измерения на одном образце и в одном приборе.

Удельная поверхность. Удельная поверхность и средний размер частиц порошков измерялись прибором ПСХ-10а.

Тепловые эффекты. Для оценки особенностей гидратации модифицированного добавками цементного вяжущего определялись значения тепловыделения в образцах по ГОСТ 310.5-88 [247] с использованием 8-канального изотермического калориметра TAM AIR при В/Ц 0,5 и постоянной

температуре внутри измерительного канала, равной 20, 30 или 40°C. Показатели текущей мощности теплового потока в ходе измерения фиксировались каждые 30 секунд. Для определения тепловых эффектов при гидратации цемента были проведены исследования по установлению разницы между тепловыделением контрольного цемента и модифицированных вяжущих. В ампулы объемом 20 мл помещалась навеска 6 г модифицированного или контрольного состава и затворялась водой в заданном В/Ц отношении. Ампула герметизировалась крышкой и направлялась в соответствующий канал. В парное отделение помещалась ампула с эталонным инертным заполнителем – песком. Внутри каждого канала обеспечивалась постоянная температура 20, 30 или 40°C. Длительность каждого эксперимента составляла 3 суток. По итогам калориметрического анализа были получены значения суммарной тепловой энергии и теплового потока, отслеживаемые на протяжении всего испытания.

2.3 Подготовка образцов

Для экспериментальных испытаний в работе использовались стандартные методики проведения исследований (изготовление образцов, определение нормальной густоты, стандартной консистенции, водоудерживающей способности, прочности на сжатие/изгиб) с использованием современного аттестованного оборудования.

Для проведения испытаний на цементном камне готовились образцы-кубики 20×20×20 мм из теста нормальной густоты, которые хранились в воздушно-влажных условиях ($T=18-20^{\circ}\text{C}$, $W=90-100\%$) и испытывались на прочность при сжатии в 1, 7 и 28 сутки.

Для определения тепловых эффектов при гидратации цемента были проведены исследования по установлению разницы между тепловыделением контрольного цемента и модифицированных вяжущих. В ампулы объемом 20 мл помещалась навеска 6 г модифицированного или контрольного состава и

затворялась водой в заданном В/Ц отношении. Ампула герметизировалась крышкой и направлялась в соответствующий канал. В парное отделение помещалась ампула с эталонным инертным заполнителем – песком. Внутри каждого канала обеспечивалась постоянная температура 20, 30 или 40°C. Длительность каждого эксперимента составляла 3 суток. По итогам калориметрического анализа были получены значения суммарной тепловой энергии и теплового потока, отслеживаемые на протяжении всего испытания.

Для исследования свойств бетона готовились образцы из бетонных смесей с различными добавками, с размерами 100×100×100 мм. Образцы твердели в нормальных условиях при $t=20\pm2^{\circ}\text{C}$ и влажности 95-98 % в ванне с гидравлическим затвором. Испытание бетонов проводились с использованием стандартных методик, соответствующих требованиям нормативной документации РФ.

2.4 Методология проведения исследований

На начальном этапе исследования была сформулирована рабочая гипотеза исследований, проведен обзор и анализ литературных данных по вопросам исследований, что позволило сформулировать цели и задачи диссертационной работы, обосновать выбор микро- и наноразмерных добавок, которые по своему составу и свойствам сочетаются с продуктами гидратации цемента, составить план экспериментальных исследований. В качестве наноразмерных добавок был обоснован и выбран нанодиоксид кремния различного способа производства и исходного сырья. Исследовано влияние этих добавок на структуру и свойства цементного камня. Обоснован выбор микродисперсных компонентов для разработки комплексных (двухкомпонентных) добавок. Научно обоснованы и предложены составы комплексных модифицирующих добавок, включающих наноразмерный диоксид кремния, микродисперсные добавки (микрокальцит, кварцевая мука).

На основании полученных результатов физико-механических и физико-химических исследований состава, свойств и структуры цементного камня была предложена добавка для самоуплотняющегося бетонов. Разработан алгоритм подбора состава самоуплотняющегося бетона, проведены физико-механические испытания бетона. Описана технология производства СУБ с применением комплексных модифицирующих добавок и рассчитана экономическая эффективность.

Методологическая схема работы представлена на рисунке 2.8.

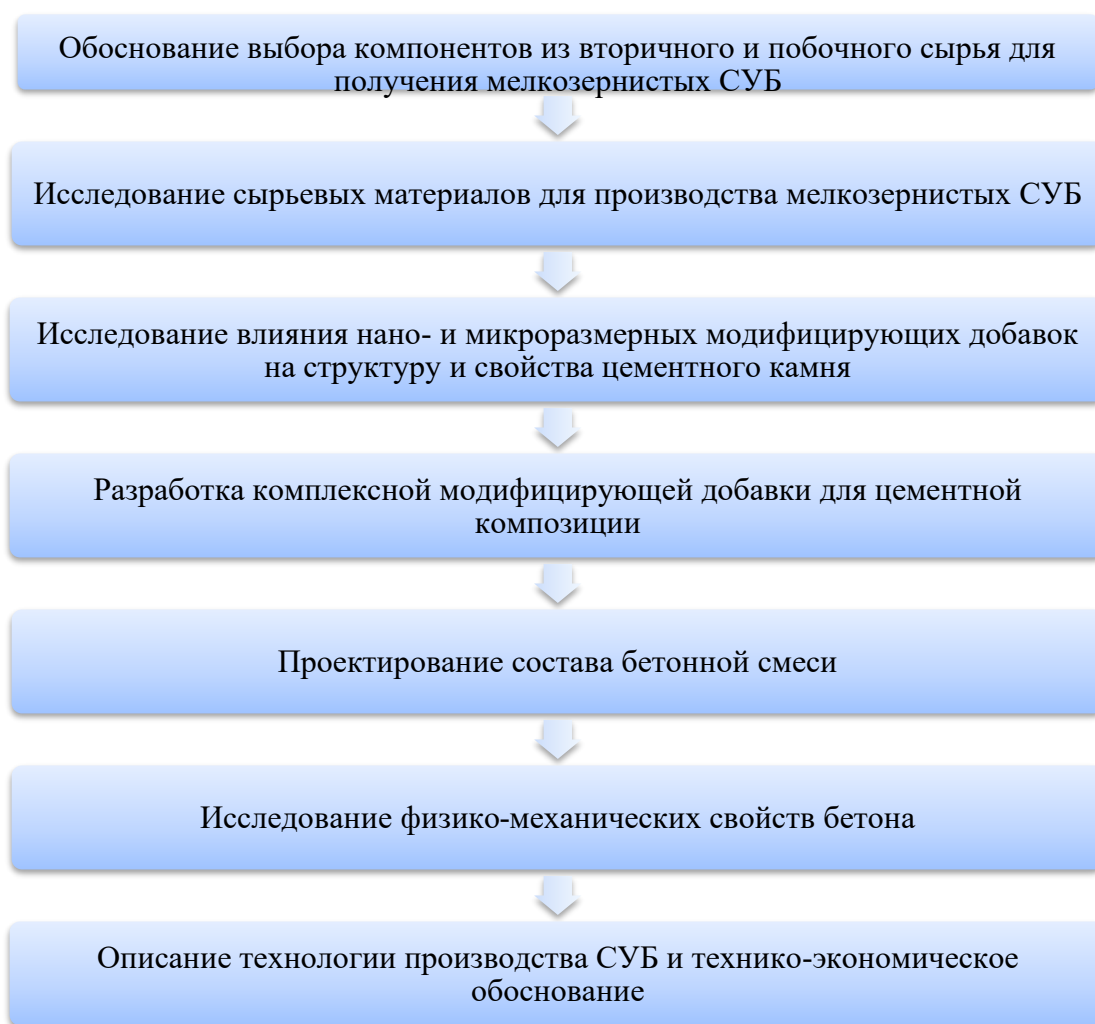


Рисунок 2.8 – Методологическая схема работы

Статистическая обработка результатов.

При оценке прочности единичных образцов для каждой серии осуществлялась математическая обработка результатов эксперимента с помощью формул 2.1-2.4.

При этом рассчитывались:

R_{cp} – среднее арифметическое

$$R_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n} \quad (2.1)$$

где: R_i - значение полученной величины;

n – число опытов.

δ^2 – дисперсия

$$\delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (R_i - R_{cp})^2}{n} \quad (2.2)$$

δ – среднее квадратичное отклонение

$$\delta = \sqrt{\delta^2} \quad (2.3)$$

v – коэффициент вариации

$$v = \frac{\delta}{R} * 100 \quad (2.4)$$

Выводы по главе 2

1. Для выполнения экспериментальных исследований в качестве исходных компонентов выбраны: портландцемент ЦЕМ I 42,5Б Топкинского цементного завода; в качестве крупного заполнителя – отсев щебня фракции 2,5-5 мм Курлекского карьера; в качестве мелкого заполнителя – песок Туганского месторождения, который является побочным продуктом; в качестве микрозаполнителя – кварцевая мука, произведенная путем помола песков Туганского месторождения (вторичный продукт); в качестве компонентов добавок – микрокальцит, являющийся отходом производства при переработке мрамора, кварцевая мука и наноразмерный диоксид кремния.

2. Проведен сравнительный анализ микрокальцита двух различных месторождений (Дальнегорского горного карьера и Ново-Ивановского карьера), а также сравнительный анализ характеристик четырех видов наноразмерного диоксида кремния, полученных разными способами из различного вида сырья. Добавки отличаются между собой формой и размером частиц, удельной поверхностью, а также наличием примесей, что в дальнейшем может оказывать различное влияние на свойства цементного камня.

3. Экспериментальные исследования выполнены с использованием стандартных методов изучения и определения свойств материалов, изложенных в ГОСТ.

4. Для получения достоверных данных осуществлялась статистическая обработка результатов экспериментальных исследований.

Глава 3. Особенности влияния модифицирующих добавок на свойства цементного вяжущего

Введение тонкодисперсных компонентов в бетон позволяет получить максимально плотную упаковку частиц в бетонной смеси и, как следствие, повысить плотность его структуры, уменьшить объем пор, в том числе капиллярных, в затвердевшем бетоне, в контактной зоне, повысить прочностные характеристики, а также водонепроницаемость, морозостойкость и долговечность.

Представленный в главе 1 анализ работ многих ученых [13, 24, 40, 87, 89, 90, 92, 93, 109, 127, 196, 198, 201, 202, 215, 217 и др.] позволил обосновать и прогнозировать применение наноразмерных и микродисперсных компонентов для получения самоуплотняющихся бетонов (СУБ) с высокими эксплуатационными характеристиками. В таблице 3.1 представлено прогнозируемое влияние микрокальцита, кварцевой муки и нанодиоксида кремния на свойства цементного вяжущего и, впоследствии, бетона.

Таблица 3.1 – Влияние различных компонентов на свойства цемента и бетона

Компонент	Роль компонента в цементе	Роль компонента в бетоне
Микрокальцит	1. Химическая активность: CaCO_3 вступает в реакцию с продуктами гидратации цемента. В результате этого происходит образование гидрокарбоната кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), который затем превращается в гидросиликаты кальция (C-S-H). 2. Снижение пористости: образование гидрокарбоната кальция приводит к снижению пористости цементного камня, что повышает прочность и морозостойкость. 3. Повышение прочности: наличие карбоната кальция в системе способствует образованию дополнительных центров	1. Прочность 2. Морозостойкость 3. Водонепроницаемость 4. Устойчивость к коррозии

Компонент	Роль компонента в цементе	Роль компонента в бетоне
	кристаллизации, что приводит к увеличению прочности цементного камня	
Кварцевая мука	<p>1. Уплотнение структуры: микрочастицы заполняют капиллярные поры и микротрещины в цементном камне, создавая более плотную и однородную структуру. Это приводит к повышению прочности и долговечности цементного камня.</p> <p>2. Повышение прочности: SiO_2 способен реагировать с портландитом, превращаясь в низкоосновные гидросиликаты кальция (C-S-H), повышая прочность.</p> <p>3. Снижение пористости: уплотнение и заполнение капиллярных пор снижают общую пористость цементного камня, что ведет к повышению морозостойкости, водонепроницаемости и прочности.</p>	<p>1. Прочность</p> <p>2. Морозостойкость</p> <p>3. Водонепроницаемость</p> <p>4. Долговечность</p>
Нанодиоксид кремния	<p>1. Образование низкоосновных гидросиликатов кальция (C-S-H): наночастицы SiO_2, обладающие высокой поверхностной активностью, способствуют образованию низкоосновных гидросиликатов кальция, формируя прочную структуру цементного камня.</p> <p>2. Создание центров кристаллизации: частицы нано-SiO_2 работают как центры кристаллизации, способствуя равномерному росту кристаллов гидросиликатов, что приводит к более однородной и плотной структуре цементного камня.</p> <p>3. Повышение химической активности: поверхностные дефекты и внутренние напряжения в цементном камне могут быть устранены за счет присутствия нано-SiO_2. Эти наночастицы могут способствовать заживлению дефектов и улучшению свойств цементного камня.</p>	<p>1. Прочность</p> <p>2. Долговечность</p> <p>3. Устойчивость к коррозии</p>

Согласно исследованиям В.И. Калашникова [10], в структуре цементной матрицы СУБ должны присутствовать наночастицы веществ, которые способны связывать портландит в соединения низкоосновных гидросиликатов кальция. Таким компонентом является нанодиоксид кремния [123, 129-131, 138, 139, 142-147]. Наночастицы также улучшают сцепление цементного

камня с заполнителями (песок, гравий) за счёт формирования более плотного и прочного переходного слоя (ITZ – interfacial transition zone). Это снижает концентрацию дефектов и микротрещин в зоне контакта [283, 284].

Также перспективным является использование в составе СУБ местных побочных и вторичных материалов в качестве наполнителей и компонентов модифицирующих добавок, что позволит снизить их себестоимость.

Микрокальцит, благодаря его химическому родству с продуктами гидратации цементного камня, может играть активную структурообразующую роль. Применение микрокальцита в качестве наполнителя в бетоны, а также как эффективной добавки в цементное вяжущее, обеспечивает не только рост прочности бетона, но и снижение водопоглощения, а также повышение морозостойкости за счет внутреннего уплотнения пустот цементного камня [101-108]. Кварцевая мука, уплотняя структуру цементного камня и повышая его прочность, показала свою эффективность при получении СУБ с улучшенными эксплуатационными характеристиками (удобоукладываемость, устойчивость к сегрегации, прочность) [90, 109, 112].

Для получения комплексных модифицирующих добавок, состоящих из наноразмерных и тонкодисперсных компонентов, а также возможности их использования для СУБ, проводились исследования по обоснованию и оценке свойств и структуры компонентного состава, разработке комплексной добавки и оценке ее влияния на физико-механические и физико-химические свойства цементного вяжущего.

3.1 Влияние нанодисперсных добавок на свойства цементного вяжущего

В данном разделе приведены и обобщены результаты исследований по оценке влияния наноразмерного диоксида кремния, различных способов его получения и исходного сырья, на структурные характеристики цементной матрицы, а также на физико-механические свойства цементного вяжущего.

В главе 1 были представлены данные, полученные различными учеными [123, 124, 133, 134, 138-147, 191, 250, 252-255], по возможности применения в цементных системах нанодиоксида кремния как компонента максимально приближенного по своим структурным характеристикам к составу новообразований твердеющего цементного камня, а также за счет возможности образования дополнительных центров кристаллизации и увеличения содержания низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H, обеспечивающих повышение прочности.

Согласно данным работ [123, 124, 250] Л.А. Урхановой, С.А. Лхасаранова, С.П. Бардаханова, исследовавших влияние нанодиоксида кремния, полученного испарением вещества под действием электронного пучка (Таркосил-05 и Таркосил-20), оптимальное содержание добавки в цементном вяжущем составляет 0,01-0,05% по массе. Также были проведены исследования по оценке влияния на свойства бетонов наночастиц кремнезема, полученного золь-гель методом, в концентрации 0,085% от массы вяжущего [255].

В исследованиях Н.О. Копаницы, О.В. Демьяненко, А.А. Куликовой [142, 143, 146, 147] показано, что оптимальное содержание добавки нано-SiO₂ составляет 0,03% от массы цемента. В данных исследованиях использовался нанодиоксид, полученный методом электронного испарения (Таркосил-38).

Ранее комплексных исследований по оценке и сравнению влияния нанодиоксида кремния, полученного разными способами, на свойства цементных систем не проводилось.

Нанодиоксид кремния. Для оценки влияния добавок нано-SiO₂ на свойства цементных систем и определения их оптимального соотношения с целью обеспечения стабильных свойств композиционного вяжущего проведены экспериментальные исследования.

Исследования проводились на образцах-кубиках размером 20×20×20 мм, изготовленных из цементного теста нормальной густоты с разным соотношением добавок. Содержание добавок в цементном тесте составляло

0,01; 0,03; 0,05% от массы цемента. Для исследований использовались наномодификаторы диоксида кремния с размером частиц от 10 до 300 нм (глава 2). Использовали нанопорошки, полученные методом испарения вещества под действием электронного пучка – $\text{nSiO}_2(\text{VHEE})$, методом электродугового плазменного испарения из диатомита Камышловского месторождения – $\text{nSiO}_2(\text{TPM1})$, и из кварцевого песка Туганского месторождения – $\text{nSiO}_2(\text{TPM2})$, а также порошка, произведенного золь-гель методом – $\text{nSiO}_2(\text{SGM})$. Добавка вводилась в сухом виде и перемешивалась с цементом до однородного состояния, затем смесь затворялась водой. Образцы после формования твердели в нормальных условиях ($T = 18\text{-}20^\circ\text{C}$, $W = 90\text{-}100\%$). Прочность при сжатии образцов оценивалась в 1, 7, 28 сутки твердения. Для каждого состава готовились не менее 15 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов при каждом испытании, коэффициент вариации не более 5%.

Исследуемые составы вяжущего и данные по нормальной густоте цементного теста образцов представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Составы исследуемых образцов и водопотребность цементного теста

Состав	ПЦ, %	Нанодиоксид кремния, %	Нормальная густота, %
Контрольный	100	–	28,75
Ц+ $\text{nSiO}_2(\text{TPM1})$	100	0,01 / 0,03 / 0,05	28,75 / 28 / 28
Ц+ $\text{nSiO}_2(\text{VHEE})$	100	0,01 / 0,03 / 0,05	28,75 / 28,75 / 29,25
Ц+ $\text{nSiO}_2(\text{TPM2})$	100	0,01 / 0,03 / 0,05	28,75 / 28 / 28
Ц+ $\text{nSiO}_2(\text{SGM})$	100	0,01 / 0,03 / 0,05	29,25 / 29,75 / 29,75

Анализ полученных данных, приведенных в таблице 3.2, показывает, что наибольшей водопотребностью, по сравнению с контрольным образцом, обладают составы с порошком нано- SiO_2 , синтезированным SGM, при всех концентрациях добавки (нормальная густота от 29,25 до 29,75%), что связано с наличием значительного количества частиц преимущественно однородно

малых размеров (10-48 нм), по сравнению с другими порошками (10-300 нм), а также с более высокой удельной поверхностью. В следствии этого применение данной добавки увеличивает водопотребность вяжущего. При этом у составов с порошками нано-SiO₂, синтезированными ТРМ, водопотребность цементного теста уменьшается как по сравнению с контрольным составом, так и с увеличением концентрации добавки. Разница достигает 5%, что является существенным для цементных вяжущих.

Результаты испытаний прочностных характеристик, исследуемых составов, представлены на рисунке 3.1. Коэффициент вариации значений прочностных характеристик составляет не более 5%.

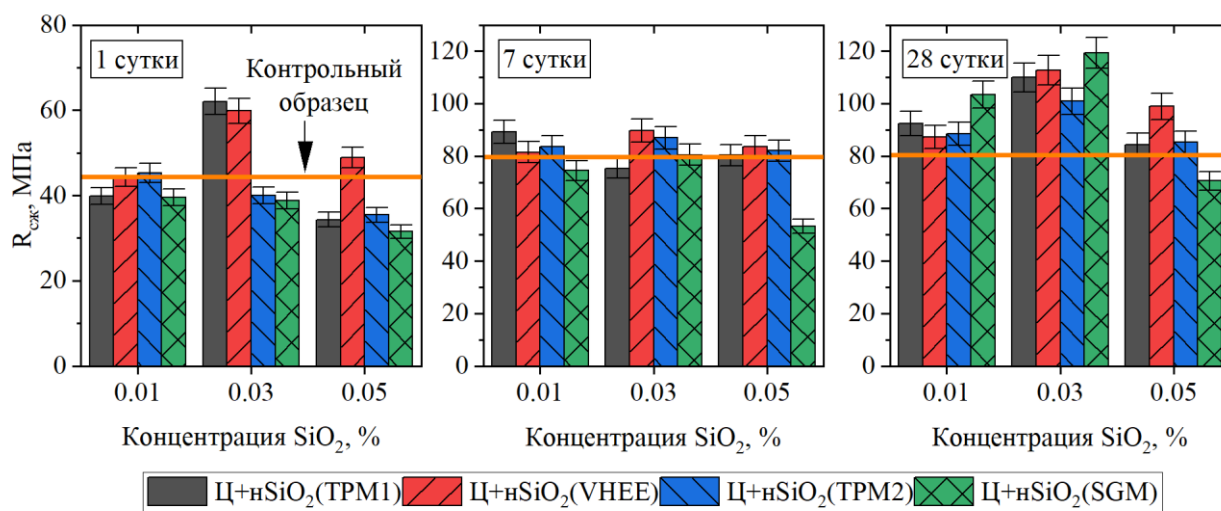


Рисунок 3.1 – Прочностные характеристики цементного камня с добавкой нанодиоксида кремния

Установлено, что значительный рост прочности на сжатие в ранние сроки (1 сутки) наблюдается у составов с нSiO₂(VHEE) и нSiO₂(TPM1), с концентрацией добавки 0,03%, и составляет от 10 до 40% по сравнению с контрольным образцом. У составов с концентрацией добавки 0,01% наблюдается снижение прочности до 10%, а при содержании добавки 0,05% прочность, по сравнению с контрольным образцом, ниже на 20-28%. При использовании нано-SiO₂(SGM) наблюдается значительное снижение

прочностных характеристик как на 1, так и на 7 сутки твердения (до 32,9% по сравнению с контрольными образцами) в диапазоне всех концентраций добавки.

Повышенные показатели прочности у состава с порошком, полученным ТРМ, объясняются пластинчатой формой частиц, обладающих более развитой площадью поверхности и активными центрами, имеющими высокую химическую реактивность. Встраиваясь в структуру цементного камня, эти частицы создают армирующий эффект, а также способствуют релаксации дефектов и предотвращают развитие микротрещин. Частицы с широким диапазоном размерности (10-300 нм) уплотняют структуру за счет сокращения количество пор диаметром от 0,3 до 300 мкм, что согласуется с работами других авторов [283, 284]. Благодаря ускоренной гидратации, о которой можно судить по ранней прочности, и уплотнению структуры мелкие трещины могут «залечиваться» за счёт дополнительного образования С-S-H геля. Ранняя прочность также объясняется тем, что происходит самоармирование структуры за счет образования «мостиков» между частицами углерода и диоксида кремния. Углерод обладает гидрофобными свойствами, а диоксид кремния гидрофильными, из-за чего каждый из них притягивает к себе соответствующие группы элементов, присутствующих в системе, и это создает натяжение связей между ними с образованием прочных структур. Отсутствие примесей в нано-SiO₂(SGM), а также его более высокая удельная поверхность приводит к повышенной реакционной площади поверхности частиц и химической активности. Это создает условия для химического связывания воды затвердения частицами SiO₂ в малорастворимые кристаллогидраты (H₂SiO₃). Соответственно, возможно возникновение дефицита воды для процессов гидратации минералов цемента, что подтверждает высокая водопотребность данного вида нано-SiO₂. Сферические частицы нано-SiO₂(SGM) уступают пластинчатым nSiO₂(TPM2) по скорости реакции из-за меньшей доступности поверхности и ограниченных

возможностей диффузии, что приводит к менее активному участию в процессах гидратации цементного вяжущего (рис. 3.2).

Повышенные показатели прочности на сжатие ЦК (от 10 до 48%) достигаются к 28 суткам твердения при использовании порошка нано-SiO₂ в оптимальной концентрации – 0,03%, независимо от способа его синтеза. Повышение прочности связано с образованием новых центров формирования поливалентных радикалов, обладающих высокой реакционной способностью (рис. 3.4).

Также при сравнении между собой образцов цементного камня с нано-SiO₂ наблюдается существенное снижение реакционной способности у порошка нано-SiO₂(SGM) с концентрацией 0,05 мас.% как в начальные сроки, так и на 28 сутки твердения. В большинстве работ [248, 250] отмечено, что высокая концентрация наноразмерных частиц приводит к концентрационному гашению реакционной способности, что является следствием замедления процессов гидратации и твердения. Установлено, что составы с добавками нано-SiO₂, произведенными VHEE и TPM, при концентрации 0,03 мас.%, обеспечивают оптимальную водопотребность и значительный прирост прочности (до 40%), что согласуется с результатами других ученых.

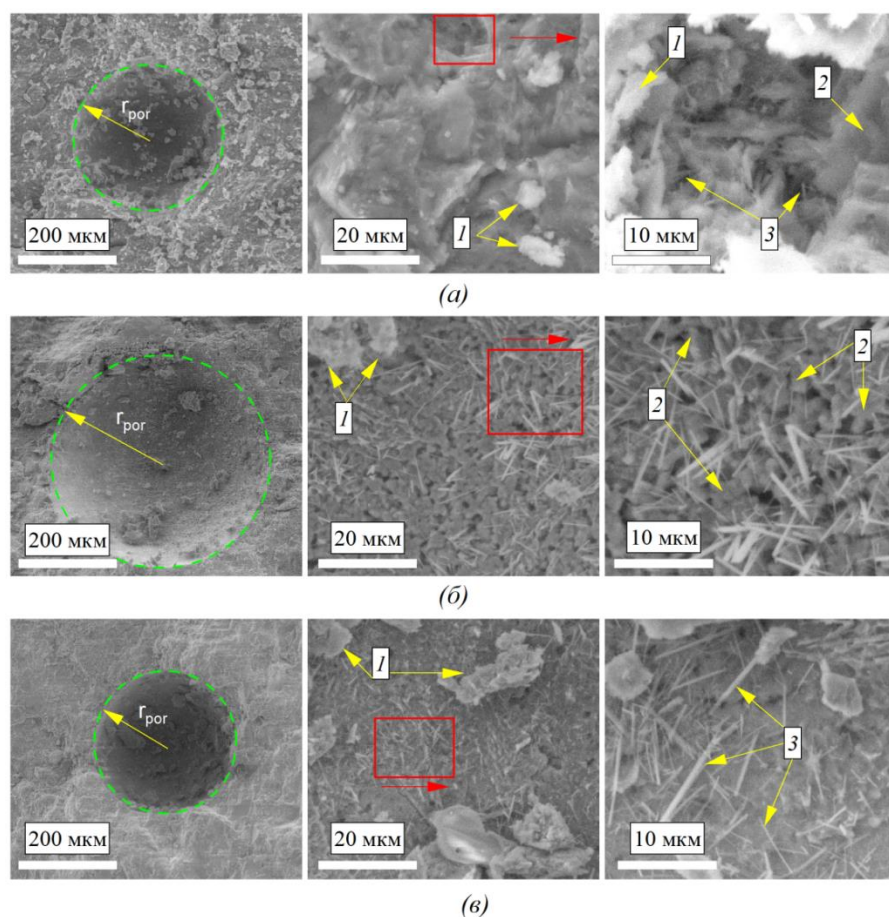
Таким образом, анализ результатов по оценке влияния характеристик нано-SiO₂, способов их получения, а также содержания добавок на свойства вяжущего позволил определить рациональное соотношение наноразмерных добавок в цементной матрице равное 0,03% от массы цемента (увеличение прочности на сжатие составляет 40%). Дальнейшие исследования проводились с нанодиоксидом кремния, полученным методом электродугового плазменного испарения, в концентрации 0,03% от массы цемента.

Для объяснения полученных результатов и установления закономерностей формирования состава, структуры и свойств цементного камня в зависимости от способа производства наномодификатора был

проведен комплекс физико-химических исследований контрольных и модифицированных образцов цементного камня.

Исследованы особенности формирования пор и продуктов реакций по морфологическому аспекту в структуре матрицы модифицированного цементного камня.

На рис. 3.2 представлены электронные снимки поверхности скола модифицированного цементного камня с акцентом на отдельно сосредоточенное поровое пространство, концентрация введенного SiO_2 – 0,03 мас.%. Показано, что введение порошка нано- SiO_2 позволяет увеличить концентрацию центров зародышеобразования кристаллов гидросиликатов кальция по сравнению с контрольным образцом цементного камня (рис. 3.2а). Кристаллы низкоосновных гидросиликатов кальция представлены игольчатой формой размером от 3 до 20 мкм, что позволяет сформировать армированный матричный каркас цементного камня и тем самым повысить сцепление между частицами. При этом поверхность игольчатых кристаллов обладает повышенной реакционной способностью, что, в свою очередь, позволяет им выступать контактными центрами новых связей. На электронных снимках видно, что игольчатые гидросиликаты кальция (преимущественный состав по элементам: $\text{O}=38.91$; $\text{Ca}=42.11$; $\text{Si}=07.96$; $\text{C}=3.15$ мас.%) в структуре модифицированного цементного камня на основе нанодиоксида кремния, произведенного ТРМ (рис. 3.2, б), более равномерно распределены по объему и размерам, по сравнению с нанодиоксида кремния, произведенным SGM (рис. 3.2, в). Это свидетельствует о том, что порошок нано- SiO_2 , полученный методом электродугового плазменного испарения, более активно участвует в процессах гидратации цементного вяжущего. Наночастицы, распределённые в цементной матрице, препятствуют развитию микротрещин, так как повышают локальную прочность и упругость. Это способствует снижению концентрации напряжений вокруг дефектов и их релаксации.



1 – пластинчатые гидросиликаты кальция; 2 – основная цементная матрица; 3 – низкоосновные гидросиликаты кальция игольчатой формы;

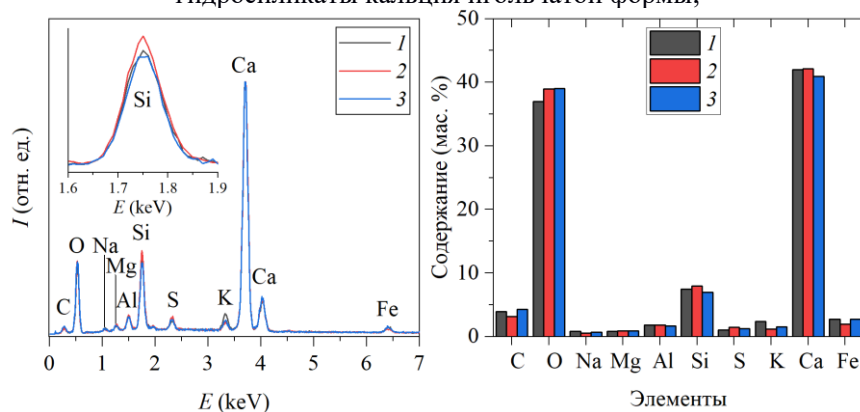


Рисунок 3.2 – Электронно-микроскопические снимки и количественный анализ образцов цементного камня с добавкой нанодиоксида кремния: а – контрольный, б – TPM, в – SGM (увеличение x2000; x4000; x8000;)

Пространство пор полностью закристаллизовывается разрастающимися гидросиликатами кальция, обеспечивающими плотную структуру, с образованием дополнительных подложек для центров кристаллизации. Такое

«затягивание» пор позволяет прогнозировать повышение значений водонепроницаемости и морозостойкости в бетоне.

Описанные выше структурные особенности подтверждаются результатами рентгенофазового (рис. 3.3а) и дифференциально-термического анализа (рис. 3.3б). Анализ рентгеновских дифрактограмм показывает снижение интенсивности рефлексов портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в матрицах, содержащих нанодисперсный SiO_2 , особенно в цементном камне, модифицированном нанодиоксидом кремния, произведенным способом ТРМ. Это объясняется влиянием SiO_2 на формирование дополнительных центров кристаллизации тоберморитоподобного гидросиликата кальция C-S-H (I), что обосновывается соотношением $\text{Ca}/\text{Si} \sim 1.25$, полученным по результатам энергодеспирсионного анализа, а также высокой удельной площадью и аморфным характером нано- SiO_2 . Также в цементном камне с нанодиоксидом кремния, произведенным ТРМ, видно повышение интенсивности пиков низкоосновных гидросиликатов кальция (трускотит $\text{Ca}/\text{Si} \sim 0.6$) и снижение интенсивности пиков этtringита, что и обеспечивает высокие показатели прочности. При этом в составе с нанодиоксидом кремния, произведенным SGM, интенсивность пиков этtringита высокая, что в дальнейшем может стать причиной сульфатной коррозии цементного камня.

Качественно кривые (ДТА) не отличаются, наблюдаемые эндотермические пики при температурах $132.5 \pm 9^\circ\text{C}$, $469.8 \pm 2^\circ\text{C}$, $747.7 \pm 14^\circ\text{C}$ соответствуют удалению химически связанной воды, разложению гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и карбоната кальция CaCO_3 . В целом потеря массы составляет 12-25%. Однако более активное снижение массы во всем анализируемом температурном диапазоне достигается у контрольного образца, что говорит о наличии свободных ОН соединений.

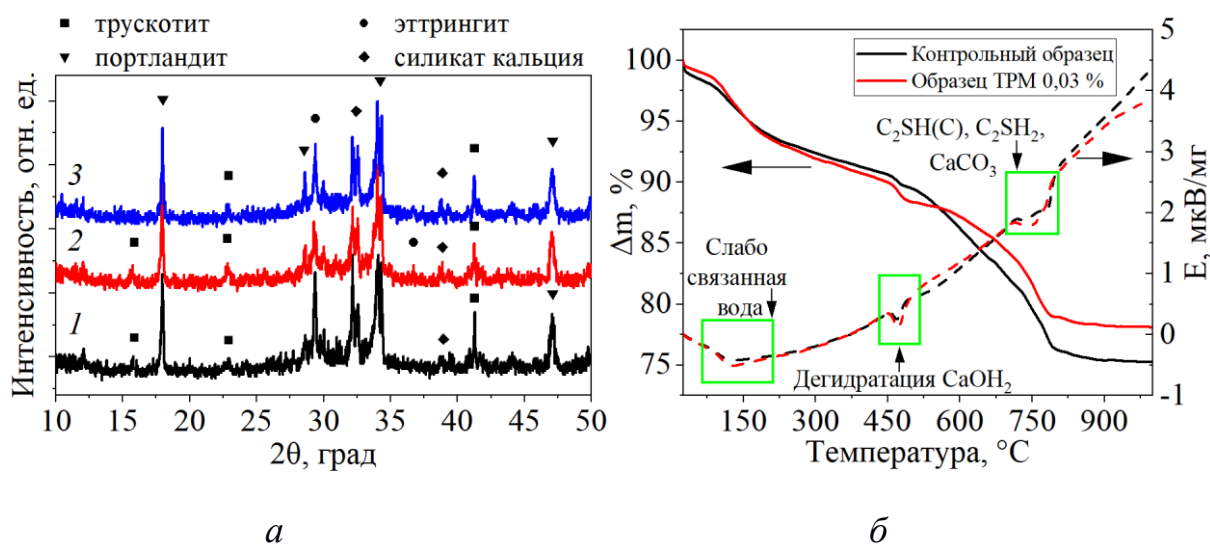


Рисунок 3.3 – Рентгеновские дифрактограммы (а) и термограммы (б) цементного камня: 1 – контрольный образец; 2 – образец с $\text{nSiO}_2(\text{TPM})$; 3 – образец с $\text{nSiO}_2(\text{SGM})$

На рисунке 3.4 представлены ИК-спектры в диапазоне $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ контрольного образца и цементного камня, модифицированного наночастицами SiO_2 , в возрасте 28 суток. Установлено, что в области $500\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ присутствует интенсивная полоса с пиком $\sim 900\text{ см}^{-1}$, связанная с колебаниями SiO_4 . Интенсивность полосы в модифицированном цементном камне более заметна, что указывает на наличие полимеризованного диоксида кремния (отдельные молекулы SiO_2 соединены в более крупные структуры). Две полосы в области 1420 см^{-1} и 1480 см^{-1} соответствуют колебаниям CO_3^{2-} . Различия в интенсивности полос связаны с изменением содержания карбонатов. Полоса $\nu_3 \text{SO}_4$ около 1120 см^{-1} видна и отличается в интенсивности между образцами. В области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ наблюдается полоса гибридизации воды (Н-О-Н), с добавлением наночастиц SiO_2 её интенсивность изменяется, указывая на повышение гидратации материала. В области $2700\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ в модифицированном образце появилась широкая полоса, связанная с наличием гидросиликатов, таких как тоберморит. Это указывает на структурные изменения, вызванные добавлением наночастиц. При 3600 см^{-1} присутствует полоса, соответствующая Ca(OH)_2 . В модифицированных образцах

интенсивность данной полосы изменяется, что может указывать на взаимодействие наночастиц с гидроксидом кальция. Основное различие между образцами – появление и изменение интенсивности полос в области $\sim 1000\text{ см}^{-1}$ и $2700\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, что связано с добавлением наночастиц SiO_2 , влияющих на структуру и химический состав цементного камня.

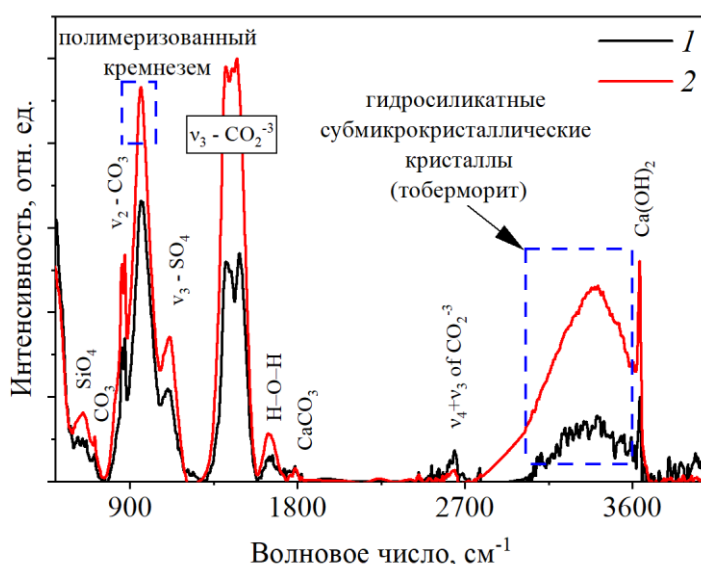
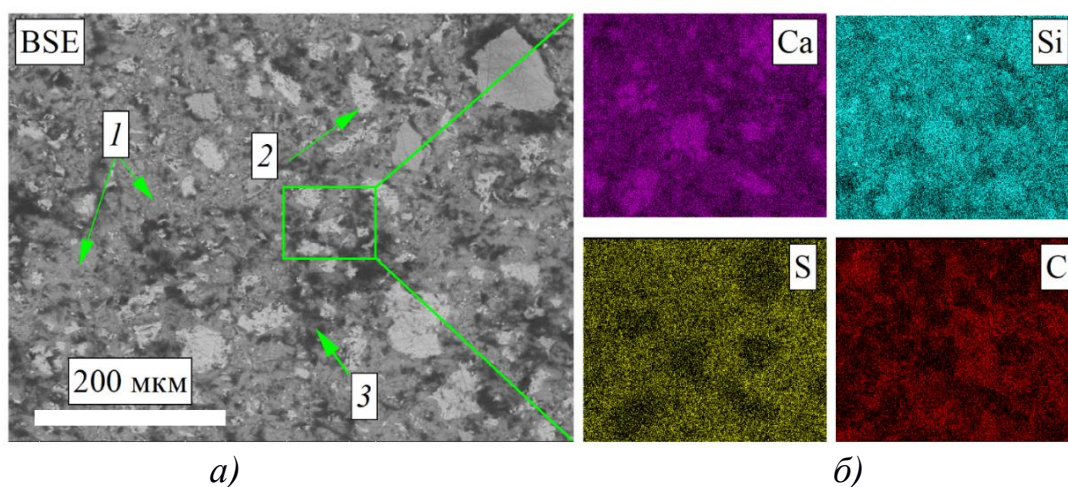


Рисунок 3.4 – ИК-спектры в диапазоне $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ образцов на 28 суток:

1 – контрольный образец; 2 – образец с добавкой нанодиоксида кремния

На рисунке 3.5 электронный снимок BSE (а) шлифа цементного камня, модифицированного добавкой нано- SiO_2 , и карты распределения элементов (б). На снимке видна структура цементного камня с неравномерным распределением структурных элементов: 1 – основная цементная матрица; 2 – гидратированные зерна; 3 – поровое пространство. Характер распределения Ca свидетельствует о наличии гидратов кальция, таких как портландит Ca(OH)_2 и гидросиликаты кальция C-S-H. Наличие S указывает на присутствие сульфатных соединений, таких как гидросульфат алюмината кальция (эттрингит). Углерод распределяется в цементной матрице и на границе карбонатных включений. Сочетание наблюдаемых характеристик указывает

на комплексную структуру цементного камня с добавлением нанодисперсного SiO_2 , что приводит к повышению механических характеристик.



а)
1 – основная цементная матрица; 2 – гидратированные зерна;
3 – поровое пространство

б)
Рисунок 3.5 – Электронный снимок BSE полированной поверхности цементного камня (*а*) и карты распределения химических элементов (*б*)

Проведенный комплексный анализ образцов цементного камня с добавками нано- SiO_2 позволил установить, что в зависимости от способа производства нанопорошка он по-разному влияет на свойства цементного вяжущего (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Оценка влияния нанодиоксида кремния на свойства цементного вяжущего

Способ получения нанодиоксида кремния	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	Средний размер частиц, нм	Наличие примесей	Влияние на цементное вяжущее
Испарение вещества под действием электронного пучка	38000	10-20	Углерод (17 масс.%)	- не влияет на водопотребность - повышенные показатели ранней прочности (1 сутки – до 35%, 7 сутки – до 12%) - повышенные показатели прочности к 28 суткам (до 40%)

Способ получения нанодиоксида кремния	Удельная поверхность, м ² /кг	Средний размер частиц, нм	Наличие примесей	Влияние на цементное вяжущее
Плазменно-дуговой метод	32000	10-300	Углерод (26 масс.%)	<ul style="list-style-type: none"> - снижение водопотребности (5%) - повышенные показатели ранней прочности (1 сутки – до 40%, 7 сутки – до 12%) - повышенные показатели прочности к 28 суткам (до 38%)
Золь-гель метод	40000	10-48	отсутствуют	<ul style="list-style-type: none"> - повышение водопотребности - сниженные показатели прочности в ранние сроки (1 сутки – до 28%, 7 сутки – до 33%) - повышенные показатели прочности к 28 суткам (до 48%)

Так как модифицирование цементного вяжущего нанодиоксидом кремния, произведенным методом дугового плазменного испарения, обеспечивает оптимальные показатели по водопотребности и стабильный прирост прочности, а также производится из доступного недорогого сырья (кварцевого песка Туганского месторождения), дальнейшие исследования проводились с этим видом модификатора.

3.2 Влияние микродисперсных добавок на свойства цементного вяжущего

Известно, что микродисперсные минеральные добавки могут ускорять гидратацию цемента и улучшать структурообразование цементного камня, но при этом эффективность их действия зависит от их химического состава и дисперсности. Высокая удельная поверхность модификаторов положительно влияет на физико-химические показатели в контактной зоне раздела фаз. Появляются активные центры в зоне контакта цемента с добавкой, ускоряя зарождение кристаллов новообразований и увеличивая их количества [78-81].

Также микродобавки позволяют не только улучшать свойства вяжущего, но и сокращать его расход.

Как уже говорилось ранее (глава 1), микрокальцит является перспективной микродисперсной добавкой для цементных систем, так как может играть структурообразующую роль. Применение микрокальцита обеспечивает уплотнение структуры цементного камня, рост прочности и снижение водопоглощения [101-108]. Кварцевая мука, также уплотняя структуру цементного камня, повышает его прочность и другие эксплуатационные характеристики бетонов (удобоукладываемость, устойчивость к сегрегации и т.д.) [90, 109, 112].

Микрокальцит. Для возможности проведения сравнительного анализа в работе исследовалось влияние двух видов микрокальцита на свойства цементного камня. Микрокальцит Ново-Ивановского карьера (город Полевской Свердловской области) имеет более высокие значения содержания CaCO_3 (97-99%) и величину удельной поверхности ($250 \text{ м}^2/\text{кг}$) по сравнению с микрокальцитом Дальнегорского карьера (город Дальнегорск Приморского края) – содержание CaCO_3 составляет 92,7%, удельная поверхность $200 \text{ м}^2/\text{кг}$, что может по-разному влиять на свойства цементного камня.

Составы 1-6 готовились с добавкой микрокальцита Дальнегорского горного карьера (Д). Составы 7-12 с микрокальцитом Ново-Ивановского карьера (НИ). Содержание добавки варьировалось от 2,5 до 7,5%.

Таблица 3.4 – Составы исследуемых образцов и водопотребность цементного теста

Состав	ПЦ, %	Микрокальцит, %	Нормальная густота, %
Контрольный	100	–	26,75
Ц+МСа(Д)	100	2,5 / 5 / 7,5	27 / 27,25 / 27,75
Ц-МСа(Д)	97,5 / 95 / 92,5	2,5 / 5 / 7,5	26,75 / 27 / 27,5
Ц+МСа(НИ)	100	2,5 / 5 / 7,5	27,5 / 27,75 / 28,2
Ц-МСа(НИ)	97,5 / 95 / 92,5	2,5 / 5 / 7,5	26,5 / 27 / 27,5

Полученные результаты по значениям нормальной густоты (водопотребности) цементного теста и прочности при сжатии сравнивались с контрольными образцами.

Анализ данных, представленных в таблице 3.4, показал, что с введением микрокальцита водопотребность цементного теста возрастает по сравнению с контрольным образцом (от 1 до 5%). В большей степени это происходит при введении добавки микрокальцита Ново-Ивановского карьера, что может быть связано с его большей, чем у кальцита Дальнегорского горного карьера, величиной удельной поверхности.

Исследования проводились на образцах-кубиках размером $20 \times 20 \times 20$ мм, изготовленных из цементного теста нормальной густоты с разным соотношением добавок. Образцы после формования твердели в нормальных условиях ($T = 18-20^{\circ}\text{C}$, $W = 90-100\%$). Прочность при сжатии образцов оценивалась в 1, 7, 28 сутки твердения. Для каждого состава готовились не менее 15 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов при каждом испытании, коэффициент вариации не более 5%. Результаты испытаний затвердевших образцов цементного камня на определение предела прочности при сжатии в различные сроки твердения (1, 7, 28 сутки) представлены на рисунке 3.6.

Анализ результатов исследований показал, что образцы цементного камня с микрокальцитом Дальнегорского карьера, несмотря на более низкую, чем у составов с Ново-Ивановским микрокальцитом, водопотребность показали существенное снижение предела прочности при сжатии как в ранние, так и в поздние сроки твердения, что объясняется недостаточно высокой удельной поверхностью добавки микрокальцита Дальнегорского карьера для стимулирования гидратационных процессов твердения цементного камня.

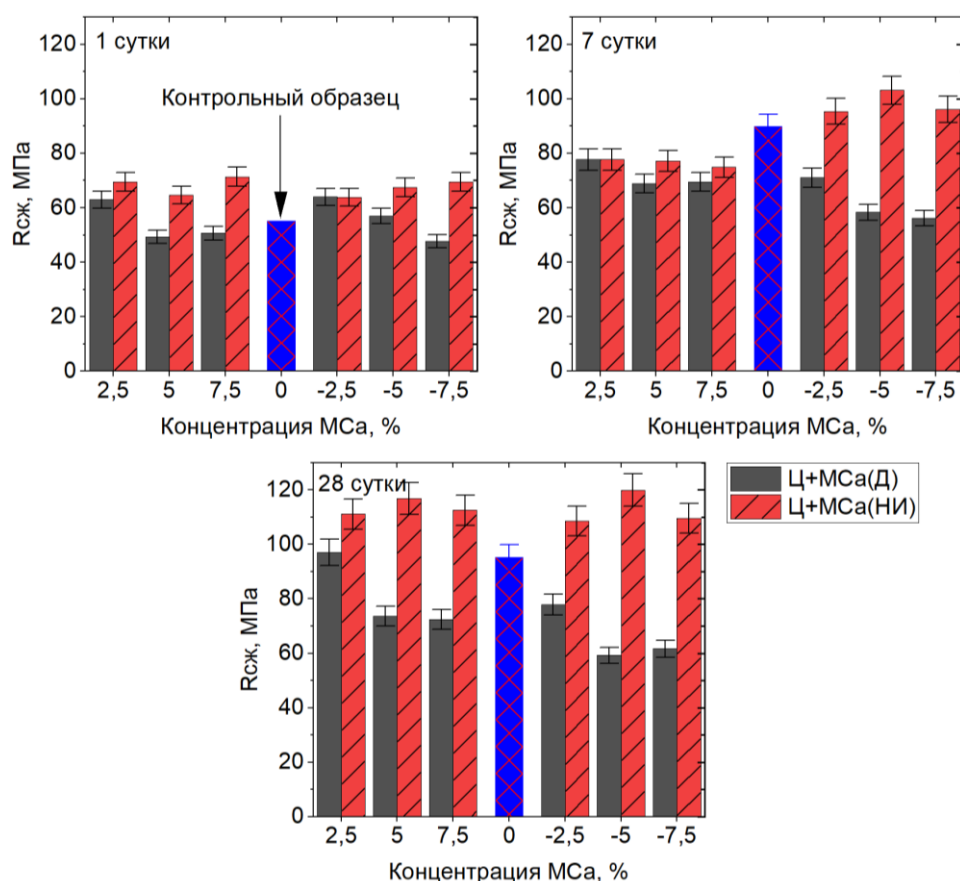


Рисунок 3.6 – Прочностные характеристики цементного камня с добавкой микрокальцита

С введением микрокальцита Ново-Ивановского карьера, с более высоким значением удельной поверхности, предел прочности при сжатии увеличивается в 1 сутки от 15 до 25,9%, на 28 сутки до 26% по сравнению с контрольным составом во всем интервале значений вводимой добавки, достигая наибольшего эффекта при ее содержании 5%. Коэффициент вариации значений прочностных характеристик составляет не более 5%.

Для оценки возможных фазовых изменений, происходящих в цементной системе модифицированной микрокальцитом Ново-Ивановского карьера, проведен рентгенофазовый и термический анализ в интервале температур от 20 до 1000°C (рис. 3.7).

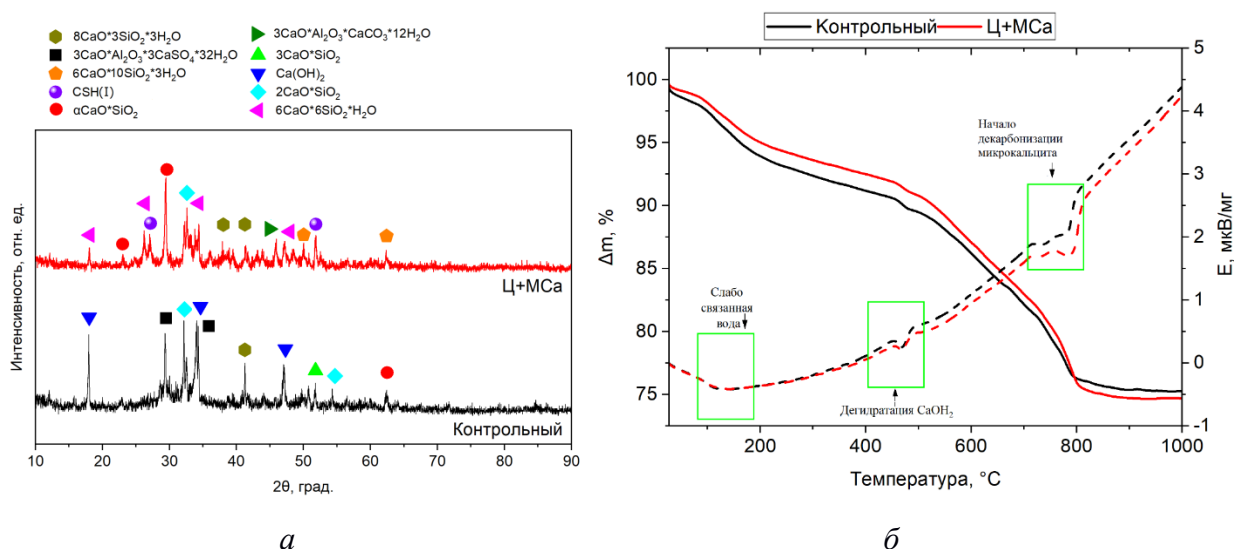


Рисунок 3.7 – Рентгеновские дифрактограммы (а) и термограммы (б) контрольного образца и цементного камня с добавкой микрокальцита

Эндоэффект при 90°C с потерей массы 8% связан с удалением слабосвязанной воды. Эндоэффект при температуре 451°C соответствует разложению Ca(OH)₂. При 800-900°C возможно начало декарбонизации микрокальцита. Снижение температуры декарбонизации микрокальцита связано с его высокой удельной поверхностью. Наблюдаемое более активное снижение массы у контрольного образца показывает наличие большего количества свободных ОН соединений.

Сравнение рентгеновских дифрактограмм образцов цементного камня с добавкой микрокальцита и контрольного (рис. 3.7) подтверждает возможность образования новых кристаллических фаз в цементном камне. С введением добавки микрокальцита в гидратированном цементном вяжущем идентифицируются дополнительные пики низкоосновных гидросиликатов кальция, сходных по структуре с тоберморитоподобными соединениями типа C-S-H(I) ($d = 1,40, 1,53 \text{ \AA}$), с соотношением Ca/Si > 1,5 и переменным количеством воды, а также трускоттита ($d = 2,49, 2,08, 1,89 \text{ \AA}$). Кроме того, в модифицированном цементном камне появляются пики ксонотлита (C₆S₆H) ($d = 2,25, 1,75, 1,25, 1,22 \text{ \AA}$) с соотношением Ca/Si = 1,4 в виде игольчатых

агрегатов (рис. 3.9). Интенсивность пиков $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и этtringита в модифицированном цементном камне снизилась, по сравнению с контрольным образцом, на 27,7% и 6,5% соответственно.

Для подтверждения полученных результатов влияния добавки на формирование структуры цементного камня проведен электронно-микроскопический анализ образцов (рис. 3.8, 3.9).

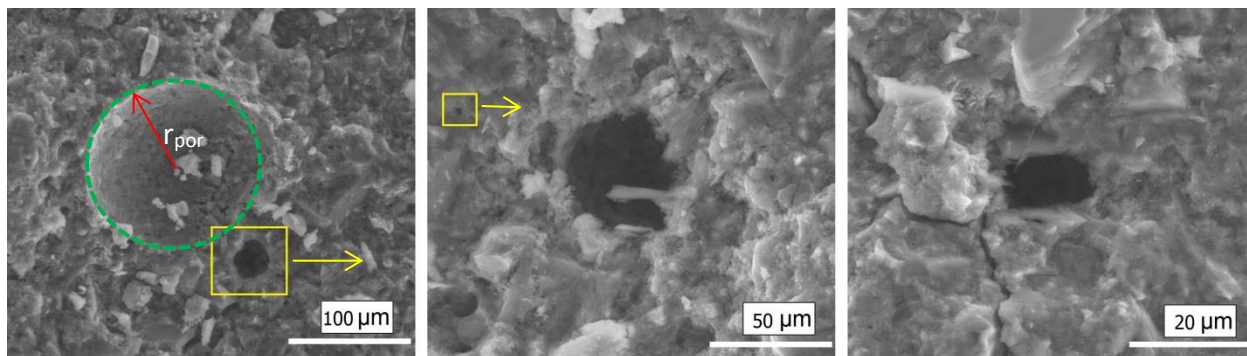


Рисунок 3.8 – Электронно-микроскопические снимки контрольного образца цементного камня (увеличение x1000, x2000, x4000)

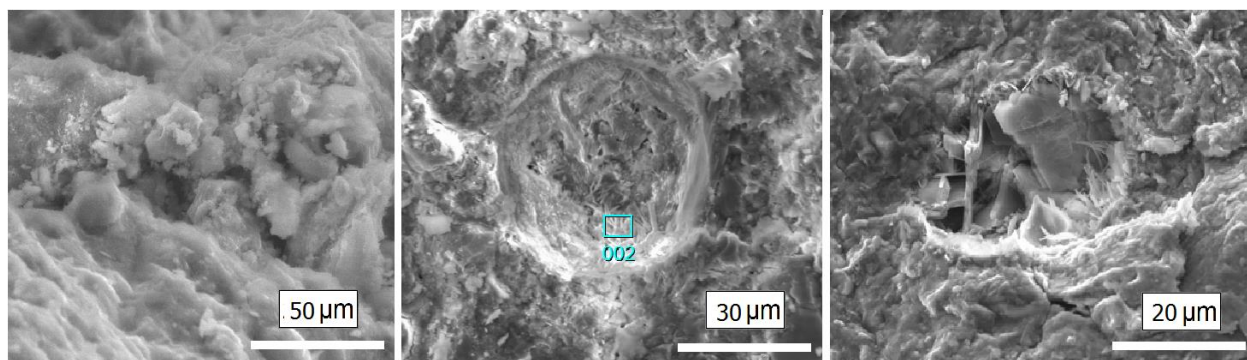


Рисунок 3.9 – Электронно-микроскопические снимки цементного камня с добавкой микрокальцита (увеличение x2000, x4000)

Сравнительный анализ снимков показывает, что контрольный образец цементного камня имеет большее количество пор различных диаметров, а также микротрещины. Введение добавки микрокальцита в цементную матрицу обеспечивает затягивание пор и уплотнение структуры за счет образования дополнительного количества частично закристаллизованных тоберморитоподобных гидросиликатов кальция и стабильных

высокоосновных гидросиликатов кальция, что также подтверждается данными РФА.

Проведенный количественный (оксидный) анализ образцов цементного камня (рис. 3.10) доказывает возможность образования высокоосновных и низкоосновных гидросиликатов кальция, причем преимущественно низкоосновных (соотношение CaO и $\text{SiO}_2 = 1:1$).

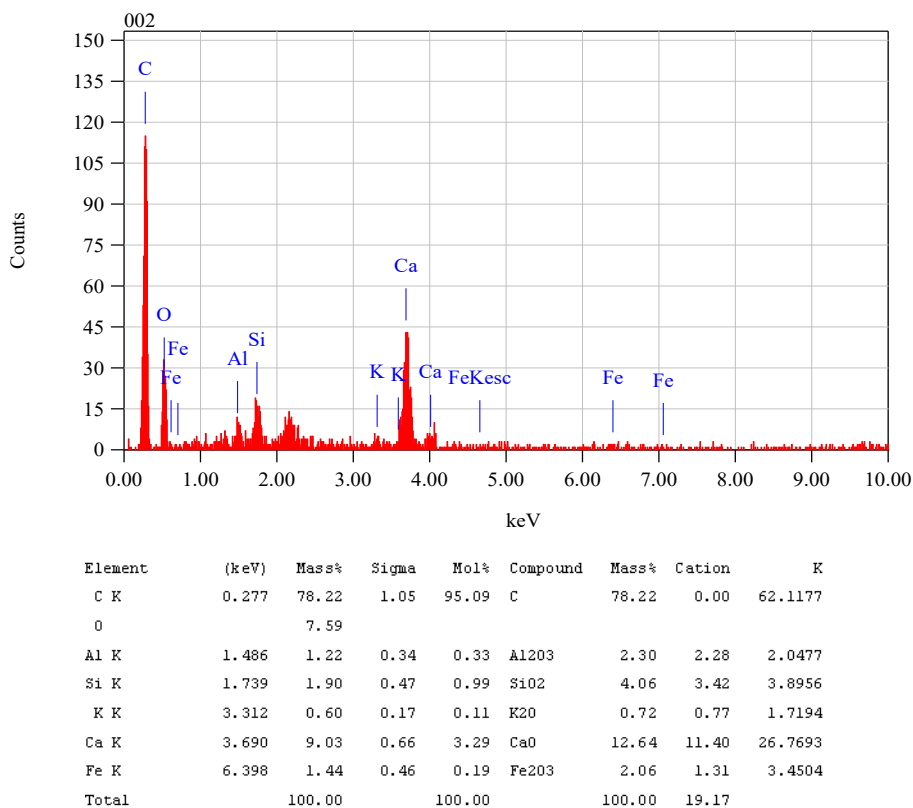


Рисунок 3.10 – Количественный (оксидный) анализ образцов цементного камня с добавкой микрокальцита

По представленным сравнительным результатам исследований по влиянию добавки микрокальцита разных месторождений на свойства цементных систем сделан вывод, что они по-разному влияют на цементную систему. Введение добавки микрокальцита Дальнегорского горного карьера повышает прочность на сжатие цементного камня в первые сутки на 16%, но на 7 и 28 сутки прочность у модифицированных образцов снижается

относительно контрольных образцов. Введение добавки микрокальцита Ново-Ивановского карьера в количестве 5% от массы цемента существенно повышает предел прочности при сжатии цементного камня на всех сроках твердения (до 26% в 28 суток). Это происходит за счет образования дополнительного количества низкоосновных и стабильных высокоосновных гидросиликатов кальция. Добавка обладает оптимальной водопотребностью и позволяет сокращать расход вяжущего (на 5%).

Полученные результаты показали возможность использования микрокальцита Ново-Ивановского карьера в количестве 5% от массы цемента как модифицирующую добавку, позволяющую повысить прочностные характеристики.

Добавка микрокальцита Дальнегорского горного карьера не показала такой же эффективности по критерию прочности, что связано с меньшим значением его удельной поверхности и с более низким содержанием основного компонента – CaCO_3 . В перспективе возможны исследования влияния данной добавки на свойства цемента после механической активации (помол).

Дальнейшие исследования проводились с микрокальцитом Ново-Ивановского карьера.

Кварцевая мука. В технологии бетонов кварцевая мука в основном применяется в качестве наполнителя [90, 109, 112]. Для оценки влияния кварцевой муки (КМ) в качестве добавки на свойства цементное вяжущее проведены экспериментальные исследования. Исследования проводились на образцах-кубиках размером $20 \times 20 \times 20$ мм, изготовленных из цементного теста нормальной густоты с разным соотношением добавок. Образцы после формования твердели в нормальных условиях ($T = 18-20^\circ\text{C}$, $W = 90-100\%$). Прочность при сжатии образцов оценивалась в 1, 7, 28 сутки твердения. Для каждого состава готовились не менее 15 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов при каждом испытании, коэффициент вариации не более 5%.

Составы 1-3 готовились с введением добавки сверх 100% цемента. В составах 4-6 количество цемента сокращалось на количество введенной добавки. Содержание добавки варьировалось от 2,5 до 7,5%. Исследуемые составы представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Составы исследуемых образцов и водопотребность цементного теста

Состав	ПЦ, %	Кварцевая мука, %	Нормальная густота, %
Контрольный	100	–	27
Ц+КМ	100	2,5 / 5 / 7,5	28,5 / 29,5 / 30
Ц-КМ	97,5 / 95 / 92,5	2,5 / 5 / 7,5	27 / 27,25 / 27,5

Введение кварцевой муки значительно увеличивает водопотребность цементного теста, которая возрастает от 5,5 до 11% в зависимости от концентрации добавки по сравнению с контрольным составом, что связано с ее высокой удельной поверхностью ($474,7 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Результаты испытания прочностных характеристик исследуемых составов представлены на рисунке 3.11.

Из данных на рисунке по определению прочностных характеристик цементного камня в разные сроки твердения следует, что добавка кварцевой муки обеспечивает стабильный прирост прочности, начиная с 7 суток у составов 4 и 5, у которых количество цемента заменялось на количество введенной добавки (2,5 и 5% соответственно). У составов 1-3 с введением добавки сверх 100% цемента наблюдается увеличение водопотребности цементного теста и прирост прочности ЦК только к 28 суткам. Оптимальным можно считать состав 5, так как прирост прочности составляет 5,8% в 7 суток твердения, и 6,8% – в 28 суток по сравнению с контрольным образцом, водопотребность увеличивается незначительно (1%), при этом сокращается расход вяжущего.

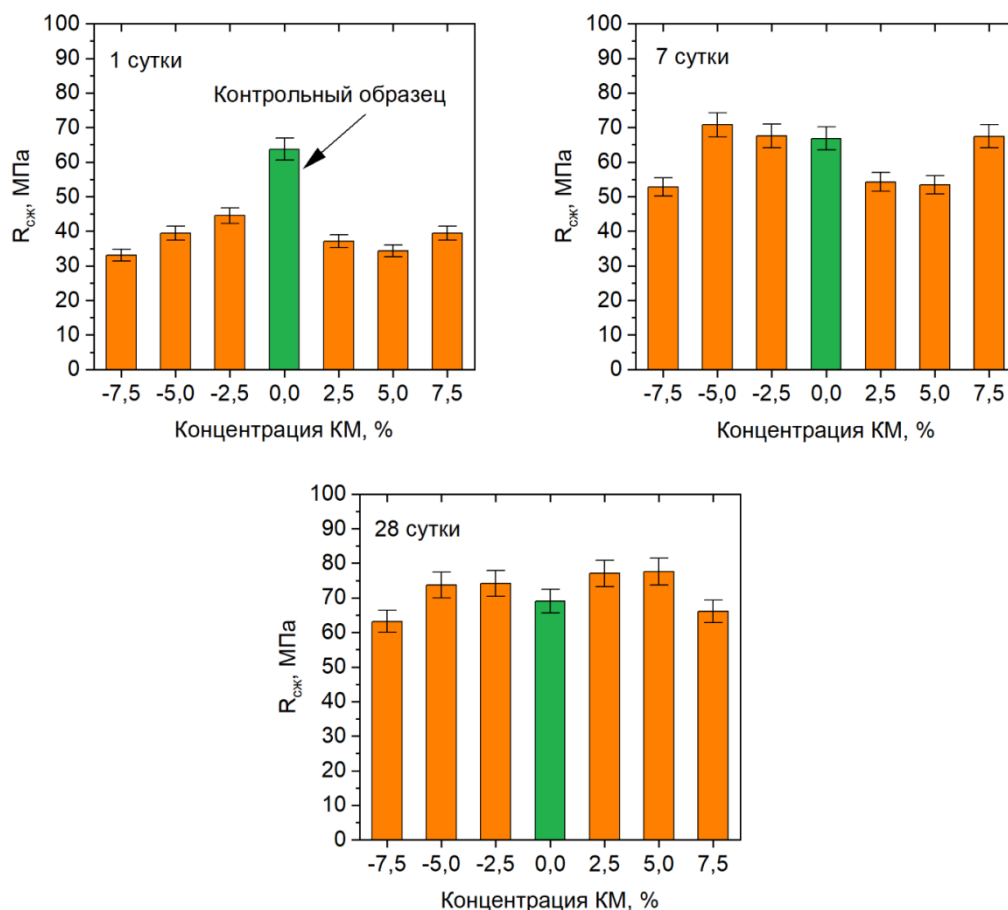


Рисунок 3.11 – Прочностные характеристики цементного камня с добавкой кварцевой муки

Для объяснения полученных результатов и установления закономерностей формирования состава, структуры и свойств цементного камня был проведен комплекс физико-химических исследований контрольных и модифицированных образцов цементного камня.

Для изучения влияния исследуемых добавок на процессы гидратации и структурообразования цементного камня, а также идентификации в нем новых фаз проведен рентгенофазовый анализ (РФА) контрольного и модифицированного цементного камня. На рисунке 3.12 представлены рентгеновские дифрактограммы образца, модифицированного добавкой кварцевой муки, и контрольного.

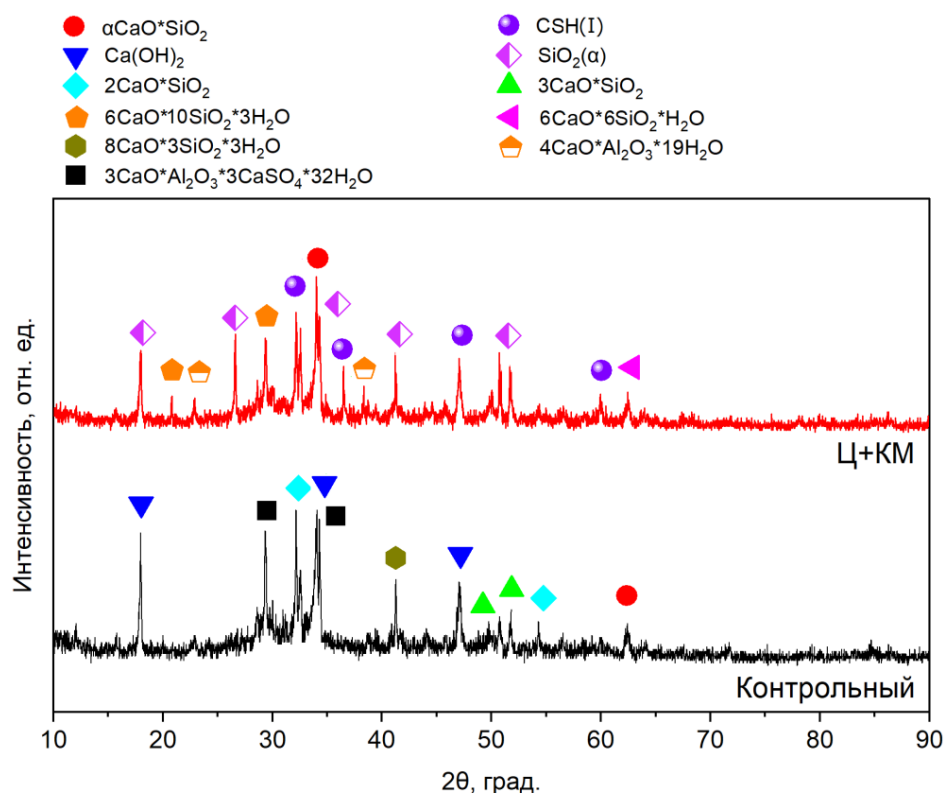


Рисунок 3.12 – Рентгеновские диффрактограммы контрольного образца и цементного камня с добавкой кварцевой муки

Анализ продуктов гидратации образцов цементного камня с введением добавки кварцевой муки в количестве 5% от массы цемента показывает, что в цементном модифицированном камне присутствуют пики чистого диоксида кремния α -модификации ($d = 1,0, 1,19, 2,05 \text{ \AA}$), что свидетельствует о том, что кварцевая мука не полностью вступает в химическое взаимодействие с клинкерными минералами портландцемента. Однако в гидратированном цементе также присутствуют дополнительные пики силикатов кальция, гидросиликатов кальция (трускоттит, ксонотлит), в том числе низкоосновных (C-S-H(I)), и снижена интенсивность пиков портландита и этtringита, что предположительно и приводит к повышению прочности цементного камня.

Для подтверждения полученных результатов влияния добавки на формирование структуры цементного камня проведен электронно-микроскопический анализ образцов.

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что структура цементного камня с добавкой КМ (рис. 3.13) отличается от контрольного (рис. 3.8) наличием дополнительного количества новообразований в виде плотных скоплений волокнистых кристаллов, морфология которых идентична гидросиликатам кальция типа CSH(I). Тогда как контрольный образец цементного камня характеризуется достаточно неоднородной и дефектной структурой с менее закристаллизованным поровым пространством, что обусловлено неравномерным распределением и ростом продуктов гидратации в объеме цементной матрицы.

Элементный анализ данных на снимке модифицированного цементного камня позволяет определить характер новообразований. На микрофотографиях идентифицируются сростки из хорошо закристаллизованных длинноволокнистых гидросиликатов, образующихся на границе раздела фаз порообразующей перегородки и пространства поры. На рисунке 3.13 в выделенной зоне 1 новообразования характеризуются интенсивным присутствием кальция и кремния с постепенным снижением в сторону выделенной зоны 2, где игольчатые новообразования отсутствуют. Из чего следует, что добавка кварцевой муки, состоящая из SiO_2 , не только вступает в реакцию с продуктами гидратации цемента, предположительно за счет высокой удельной поверхности ($474,7 \text{ м}^2/\text{кг}$), но и образует дополнительные центры кристаллизации новообразований, тем самым уплотняя и упрочняя структуру цементного камня. Это согласуется с данными других исследователей [112].

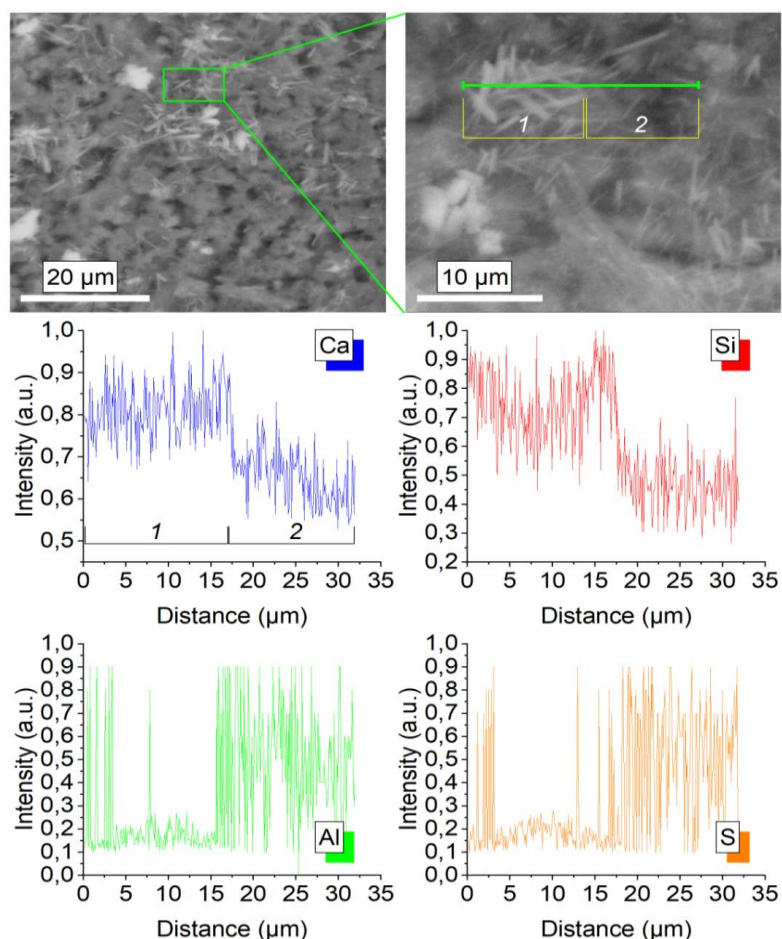


Рисунок 3.13 – Электронно-микроскопические снимки и количественный анализ цементного камня с добавкой кварцевой муки (увеличение $\times 4000$; $\times 8000$)

Из проведенных исследований следует, что кварцевая мука может применяться в качестве добавки в цементное вяжущее, не ухудшая его основные характеристики (прочность, водопотребность). Введение кварцевой муки в количестве 5% от массы цемента ведет к росту прочности на 7 и 28 сутки твердения (5,8% и 6,8% соответственно), при этом позволяя сокращать расход вяжущего.

3.3 Влияние комплексных добавок на свойства цементного вяжущего

Представленные в разделах 3.1 и 3.2 результаты исследований показали эффективность применения нано- и микродисперсных добавок, разных по

составу и структуре, по отношению к физико-механическим свойствам и особенностям структурообразования цементного вяжущего.

Нанодиоксид кремния, полученный методом дугового плазменного испарения, вводимый в состав вяжущего в количестве 0,03% от массы цемента, обеспечивает оптимальные показатели по водопотребности (на 5% меньше контрольного) и стабильный рост прочности на всех сроках твердения, достигая к 28 суткам увеличения до 38% по сравнению с контрольным образцом.

Введение добавки микрокальцита в количестве 5% от массы цемента позволяет получить увеличение прочности при сжатии цементного камня до 26% в 28 суток, при сокращении расхода вяжущего на 5%.

Замена вяжущего на 5% кварцевой муки позволит получить прирост прочности 6,8% на 28 сутки твердения.

Ранее были опубликованы исследования [64, 66, 106, 107, 177-180, 184, 185, 187, 190] по возможности создания двухкомпонентных модифицирующих добавок для цементных систем. Была получена комплексная модифицирующая добавка, состоящая из микрокальцита (5%) и нанодиоксида кремния (0,03%). Данная модифицирующая добавка позволяет сократить количество цемента на 5%, получить прирост прочности на сжатие цементного камня до 51%, а при сокращении расхода цементного вяжущего – до 10,7%, и снизить водопотребность смеси.

Дальнейшие исследования по получению модифицирующих добавок, состоящих из трех и более компонентов, согласующихся между собой, являются актуальными.

Математическое планирование эксперимента. Для выявления общих закономерностей структурообразования цементного вяжущего в присутствии микрокальцита и кварцевой муки и оценки их комплексного взаимодействия в составе вяжущего был спланирован двухфакторный эксперимент.

Исследования проводились при сокращении расхода цемента на количество введенной добавки. Добавка нанодиоксида кремния в количестве 0,03% от массы цемента (раздел 3.1) учитывалась в полном объеме вяжущего.

Содержание добавок варьировалось в пределах, приведенных в таблице 3.6:

- X_1 – количество добавки микрокальцита, % от массы цемента – от 1 до 10.
- X_2 – количество добавки кварцевой муки, % от массы цемента – от 1 до 10.

Таблица 3.6 – Характеристики и уровни варьирования изменяемых факторов

№ п/п	Наименование фактора	Обозначение	Уровни варьирования фактора			Интервал варьирования
			-1	0	+1	
1	Дозировка добавки микрокальцита, % от массы цемента	X_1	1	5	10	5
2	Дозировка добавки кварцевой муки, % от массы цемента	X_2	1	5	10	5

В качестве откликов двухфакторного эксперимента рассматривались: нормальная густота (Y_1) и прочность при сжатии в возрасте 28 суток (Y_2).

План эксперимента и результаты испытаний представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Двухфакторный план эксперимента в кодированном виде и результаты испытаний

№ п/п	МСа (X_1), % от массы цемента	КМ (X_2), % от массы цемента	НГ, % (Y_1)	Рсж, МПа (28 суток), (Y_2)
1	10	10	28,5	40
2	10	1	26	55
3	1	10	26,5	45
4	1	1	25	70
5	10	5	27	85
6	1	5	25,5	60
7	5	10	27,5	80
8	5	1	25,5	75

По результатам статистической обработки экспериментальных данных (таблица 3.7) получена регрессионная математическая модель зависимости нормальной густоты (Y_1) цементного теста от содержания микрокальцита (X_1) и кварцевой муки (X_2). При доверительной вероятности 95% данная модель имеет вид:

$$Y_1 = 24,73 + 0,1478 * X_1 + 0,0811 * X_2 - 0,042 * X_1 * X_1 + 0,0122 * X_1 * X_2 + 0,0069 * X_2 * X_2 \quad (3.1)$$

На рисунке 3.14 представлена поверхность отклика нормальной густоты (Y_1) цементного теста в зависимости от содержания добавок (микрокальцит – X_1 , кварцевая мука – X_2).

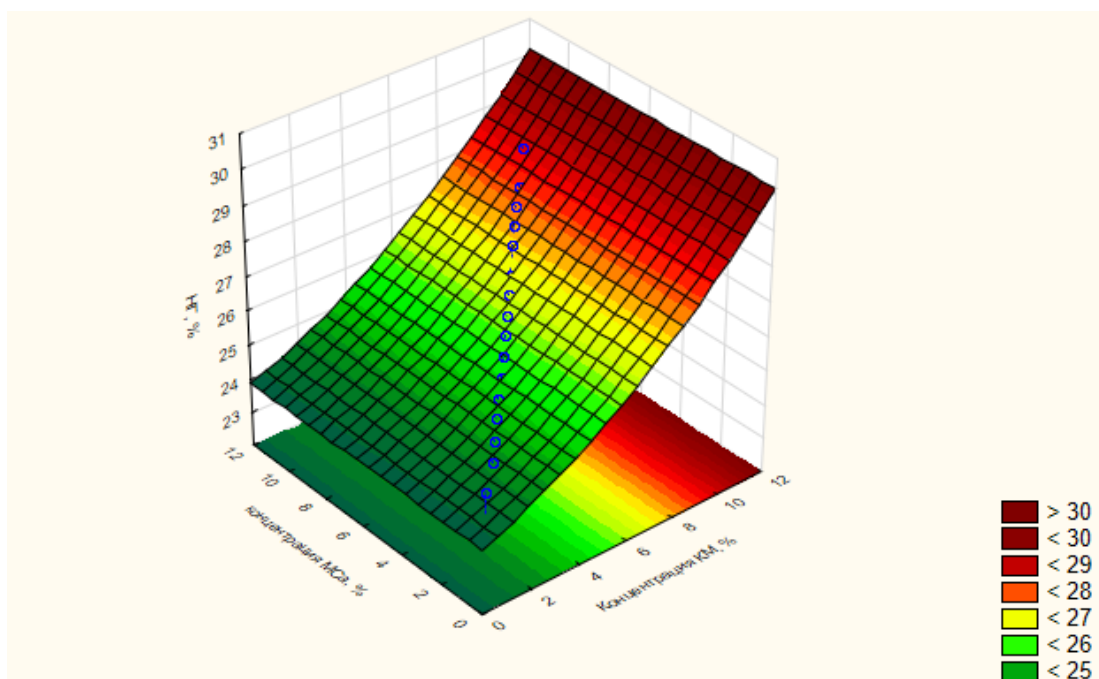


Рисунок 3.14 – Нормальная густота (Y_1) цементного теста в зависимости от содержания добавок микрокальцита (X_1) и кварцевой муки (X_2) в трехмерном изображении

Анализ регрессионной модели нормальной густоты цементного теста показывает, что оптимальное значение добавки микрокальцита находится в пределах 4-6%, добавки кварцевой муки – от 2 до 4%.

По результатам статистической обработки экспериментальных данных (таблица 3.6) получена регрессионная математическая модель зависимости прочности при сжатии (Y_2) цементного камня от содержания добавок микрокальцита (X_1) и кварцевой муки (X_2).

При доверительной вероятности 95% данная модель имеет вид:

$$Y_1 = 38,31 + 13,6264 * X_1 + 8,9875 * X_2 - 1,2549 * X_1 * X_1 + 0,068 * X_1 * X_2 + 0,9679 * X_2 * X_2 \quad (3.2)$$

На рисунке 3.15 представлена поверхность отклика прочности при сжатии (Y_2) цементного камня в зависимости от содержания добавок микрокальцита (X_1) и кварцевой муки (X_2).

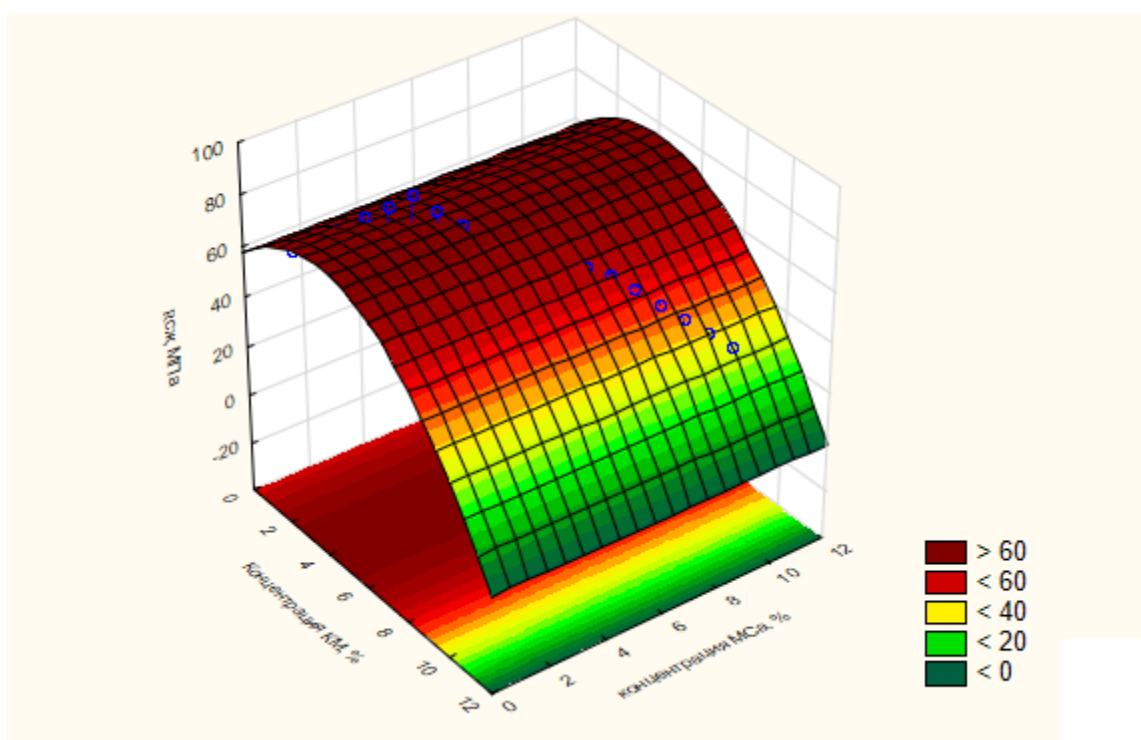


Рисунок 3.15 – Прочность при сжатии (Y_2) цементного камня в зависимости от содержания добавок микрокальцита (X_1) и кварцевой муки (X_2) в трехмерном изображении

Анализ регрессионной модели показывает, что для максимальных значений прочности при сжатии оптимальной концентрацией добавки микрокальцита является от 4 до 6% и добавки кварцевой муки от 2 до 4%.

По результатам математического моделирования получены регрессионные зависимости влияния компонентов на структуру и характеристики цементного вяжущего, с помощью которых определен состав вяжущего с оптимальной водопотребностью и максимальной прочностью при сжатии.

Добавка (микрокальцит+кварцевая мука). Для оценки влияния двухкомпонентной модифицирующей добавки, состоящей из микрокальцита и кварцевой муки, на свойства цементного камня готовилась серия образцов. Расход микрокальцита был фиксированным и составлял 5% от массы цемента (раздел 3.2), расход кварцевой муки варьировался в зависимости от состава и составлял 2,5; 5 и 7,5%. Цемент заменялся количеством введенной добавки. Исследования проводились на образцах-кубиках размером 20×20×20 мм, изготовленных из цементного теста нормальной густоты. Образцы после формования твердели в нормальных условиях ($T = 18-20^{\circ}\text{C}$, $W = 90-100\%$). Прочность при сжатии образцов оценивалась в 1, 7, 28 суток твердения. Для каждого состава готовились не менее 15 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов при каждом испытании, коэффициент вариации не более 5%. Составы представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Составы исследуемых образцов, модифицированных комплексной добавкой (микрокальцит и кварцевая мука)

Состав	ПЦ, %	МСа, %	КМ, %	Нормальная густота, %
Контрольный	100	–	–	24,5
Ц–МСа–КМ	92,5 / 90 / 87,5	5	2,5 / 5 / 7,5	25,25 / 24,5 / 25

Введение добавки, состоящей из МСа – 5% и КМ, и одновременное снижение расхода цемента практически не влияет водопотребность цементного теста (НГ 24,5-25 %).

При совместном действии микрокальцита и кварцевой муки увеличение прочности при сжатии наблюдается у всех составов как в ранние сроки твердения, так и в 28 суток (от 3 до 23%). Состав с добавкой, состоящей из 5% МСа и 2,5 % КМ (от массы цемента), показывает наибольший рост прочности, которой составляет 23% по сравнению с контрольным составом (рисунок 3.16).

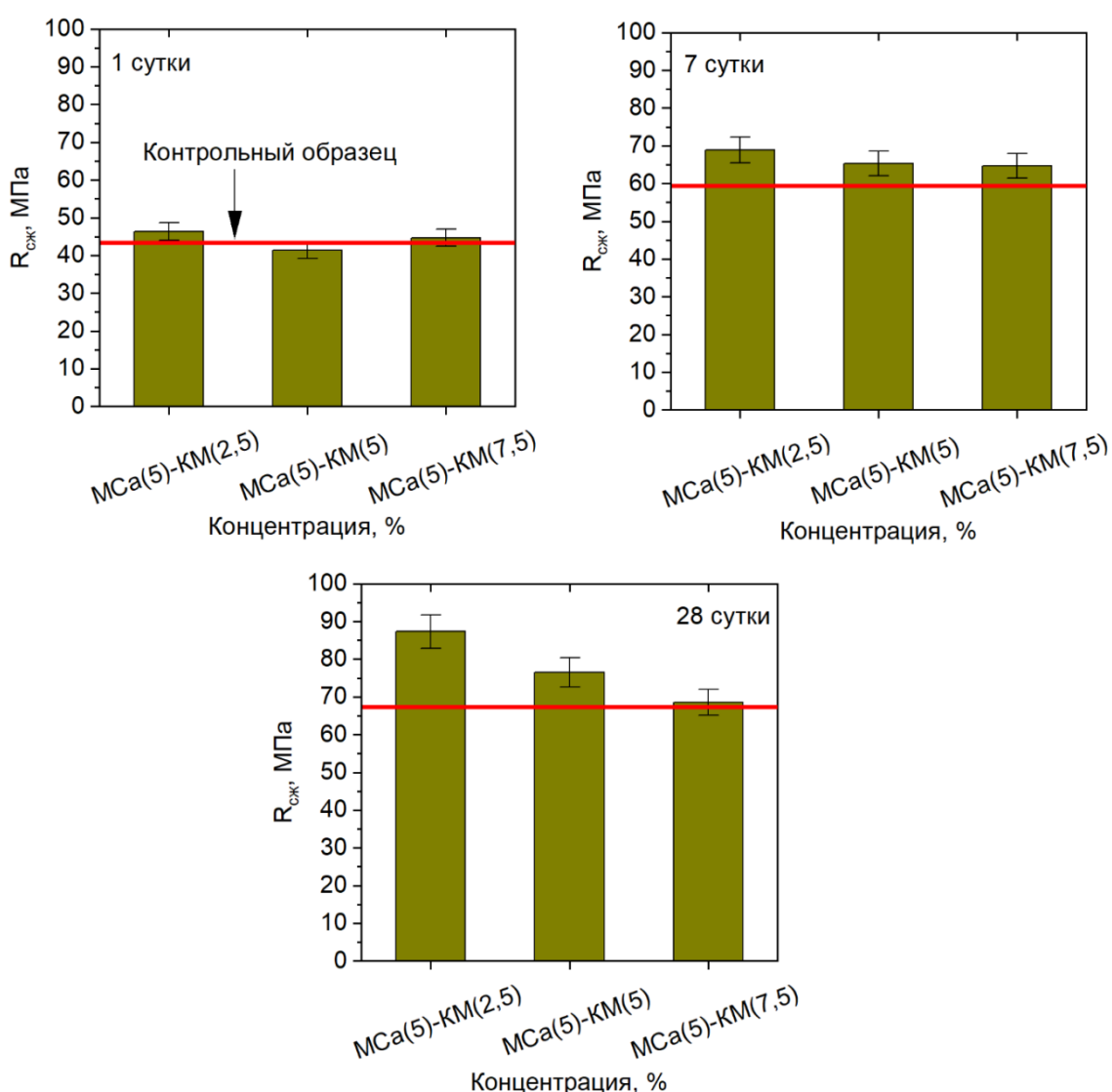


Рисунок 3.16 – Прочностные характеристики цементного камня, модифицированного комплексной добавкой (МСа+КМ)

Был проведен комплекс физико-химических исследований образцов цементного камня, модифицированных двухкомпонентной добавкой (МСа+КМ). На рисунке 3.17 представлены рентгеновские дифрактограммы исследуемых составов.

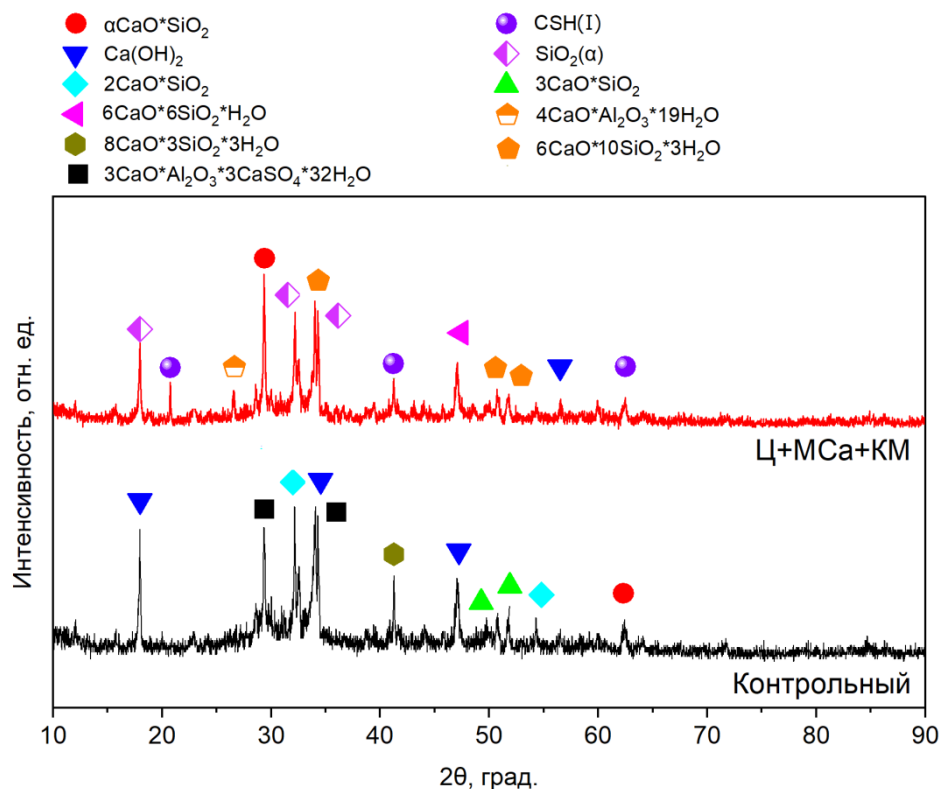
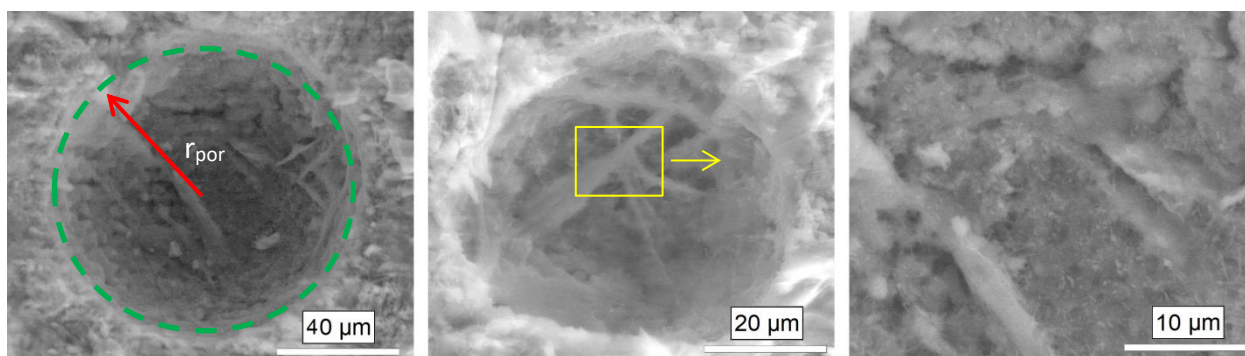


Рисунок 3.17 – Рентгеновские дифрактограммы контрольного образца и цементного камня, модифицированного комплексной добавкой (МСа+КМ)

В модифицированном цементном камне присутствуют пики чистого диоксида кремния, что свидетельствует о том, что вводимые порошки не полностью вступают в химическое взаимодействие с клинкерными минералами портландцемента. Это, а также наличие силикатов кальция, может снижать конечную прочность по сравнению с составами, в которые добавки вводились отдельно. Однако видно, что в гидратированном цементе присутствуют дополнительные пики тоберморитоподобных гидросиликатов кальция C-S-H(I) ($d = 1,40, 1,67 \text{ \AA}$), а также трускоттит ($d = 1,05, 1,89, 2,63 \text{ \AA}$), что обеспечивает прирост прочности в 28 суток твердения (до 23%).

Интенсивность пиков $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и этtringита в модифицированном цементном камне снизилась по сравнению с контрольным образцом. Это говорит о том, что компоненты добавки работают совместно, выступая уплотняющими включениями, а также являясь центрами кристаллизации.

Для подтверждения полученных результатов влияния добавки на формирование структуры цементного камня проведен электронно-микроскопический анализ образцов (рис. 3.18).



увеличение x2300; x5000; x6000;

Рисунок 3.18 – Электронно-микроскопические снимки цементного камня, модифицированного комплексной добавкой (МСа и КМ)

На электронно-микроскопическом снимке образца, модифицированного комплексной добавкой (МСа+КМ), представлено поровое пространство, которое закристаллизовано новообразованиями в виде скоплений волокнистых кристаллов гидросиликатов кальция.

По результатам исследования можно сделать вывод, что замещение 7,5% цемента на комплексную добавку (МСа – 5%, КМ – 2,5%) не ведет к ухудшению физико-механических характеристик, а обеспечивает прирост прочности цементного камня до 23% по сравнению с контрольным образцом. Происходит уплотнение структуры цементного камня за счет наличия значительного количества меньших по размеру и больших по удельной поверхности частиц, содержащихся в добавках (микрокальцит, кварцевая мука), которые заполняют поры и пустоты, а также выступают в роли

подложек для формирования дополнительного количества гидросиликатов кальция в поровом пространстве.

Далее исследовано совместное влияние микрокальцита, кварцевой муки и нанодиоксида кремния в составе комплексной добавки на физико-механические и физико-химические свойства цемента.

Добавка (микрокальцит + кварцевая мука + нанодиоксид кремния).

Для оценки влияния комплексной модифицирующей добавки, состоящей из микрокальцита, кварцевой муки и нанодиоксида кремния, на свойства цементного камня, готовилась серия образцов. Составы представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Составы исследуемых образцов, модифицированных комплексной добавкой (МСа+КМ+нSiO₂)

Состав	ПЦ, %	МСа, %	КМ, %	Нано-SiO ₂ , %	НГ, %
Контрольный	100	–		–	24,5
Ц+МСа+КМ+нSiO ₂	100	5,0	2,5	0,03	26,75
Ц–МСа–КМ–нSiO ₂	92,47	5,0	2,5	0,03	24,5

С введением комплексной добавки сверх 100% цемента водопотребность смеси возрастает на 9,2%. При замене 7,53% цементного вяжущего водопотребность модифицированного цементного теста равна контрольному составу.

Прочность при сжатии образцов оценивалась в 1, 7, 28 сутки твердения (рис 3.19). Исследования проводились на образцах-кубиках размером 20×20×20 мм, изготовленных из цементного теста нормальной густоты. Образцы после формования твердели в нормальных условиях (Т = 18-20°С, W = 90-100%). Для каждого состава готовились не менее 15 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов при каждом испытании, коэффициент вариации не более 5%. Прочностные характеристики исследуемых составов представлены на рисунке 3.19.

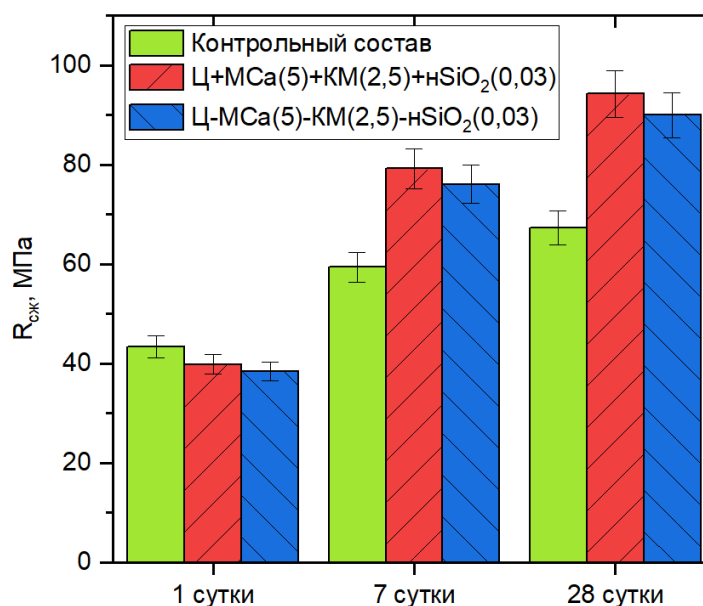


Рисунок 3.19 – Прочностные характеристики цементного камня, модифицированного комплексной добавкой (МСа+КМ+ нSiO₂)

Комплексная добавка обеспечивает стабильный рост прочности на всех сроках твердения. На 7 сутки твердения показатели по прочности выше, чем у контрольного состава, на 33,3% с введением добавки сверх 100% цемента, и на 28,1% у состава с заменой цемента на 7,53%. На 28 сутки твердения добавка обеспечивает прирост прочности до 40% по сравнению с контрольным составом.

Сравнение рентгеновских дифрактограмм образцов цементного камня с комплексной добавкой (МСа+КМ+нSiO₂) и контрольного (рис. 3.20) подтверждает образование новых гидратных соединений в цементном камне.

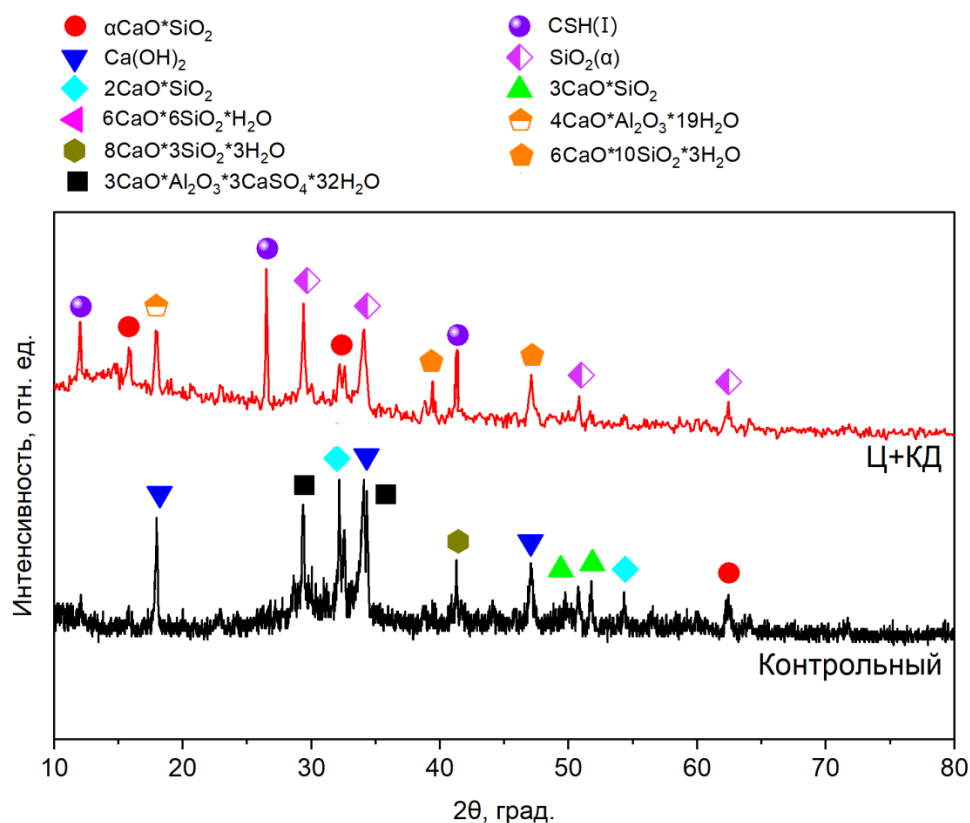


Рисунок 3.20 – Рентгеновские дифрактограммы контрольного образца и цементного камня, модифицированного комплексной добавкой ($\text{MCa} + \text{KM} + n\text{SiO}_2$)

С введением комплексной добавки в гидратированном цементном вяжущем идентифицируются дополнительные пики тоберморитоподобных гидросиликатов кальция ($d = 4,9, 3,07 \text{ \AA}$) с соотношением $\text{Ca}/\text{Si} > 1,5$, а также ксонотлита ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$) ($d = 2,71, 1,1 \text{ \AA}$) с соотношением $\text{Ca}/\text{Si} = 1,4$. Интенсивность и количество пиков данных соединений выше, чем у составов, в которые компоненты добавки вводились по отдельности, а также уменьшилось количество пиков чистого диоксида кремния. Из этого следует, что компоненты добавки работают в комплексе, повышая реакционную способность друг друга, тем самым обеспечивают более полную гидратацию цементного вяжущего. Пики $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и эттрингита в модифицированном цементном камне отсутствуют.

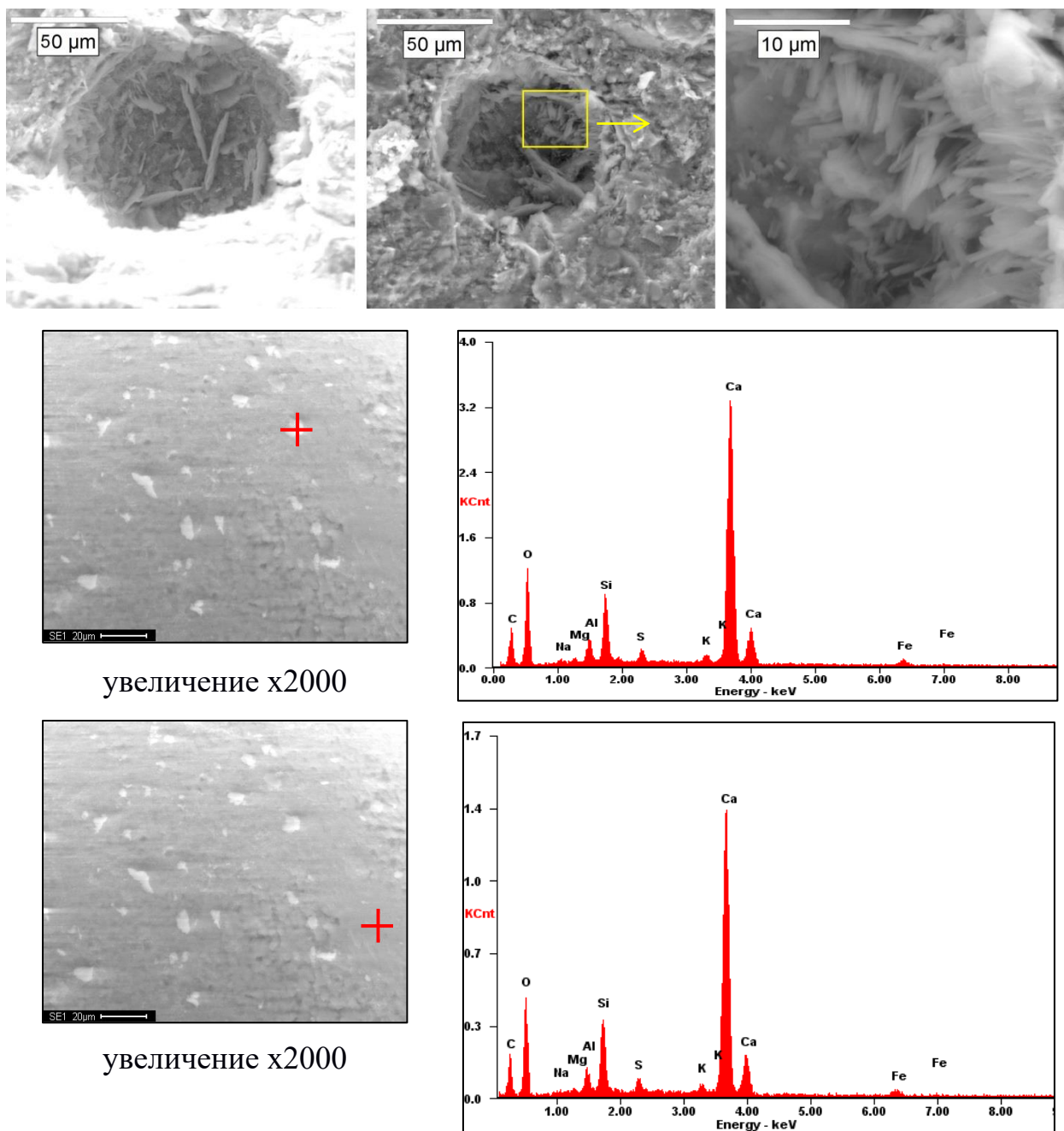


Рисунок 3.21 – Электронно-микроскопические снимки и количественный анализ цементного камня, модифицированного комплексной добавкой ($\text{MCa}+\text{KM}+\text{nSiO}_2$) на сколе образца и в поровом пространстве (увеличение x2000; x8000)

Анализ электро-микроскопических снимков (рис.3.21) показывает, что введение комплексной добавки ($\text{MCa}+\text{KM}+\text{nSiO}_2$) в цементную матрицу обеспечивает образование гидросиликатов кальция с разросшейся игольчатой структурой, затягивающей поры. Это подтверждается элементным анализом

новообразований, который показывает интенсивное присутствие гидросиликатов кальция, в то время как анализ участка без новообразований показывает низкую интенсивность этих соединений.

Для определения тепловых эффектов при гидратации цемента были проведены исследования по установлению разницы между тепловыделением контрольного (чистый цемент) и модифицированного состава при разных температурах (20, 30 и 40 °С). Графики изменения теплового потока для исследуемых составов представлены на рисунках 3.22, 3.23.

Как видно из графиков, во всех экспериментах тепловой поток развивался в соответствии с тремя этапами (резкий мгновенный пик в начале измерений следует исключить). На первом этапе выделяемое тепло незначительно (инкубационный период). За ним следует период ускорения, который указывает на образование новых гидратов. Наконец, период замедления является результатом диффузии воды и ионов через слои гидратов, толщина которых возрастает.

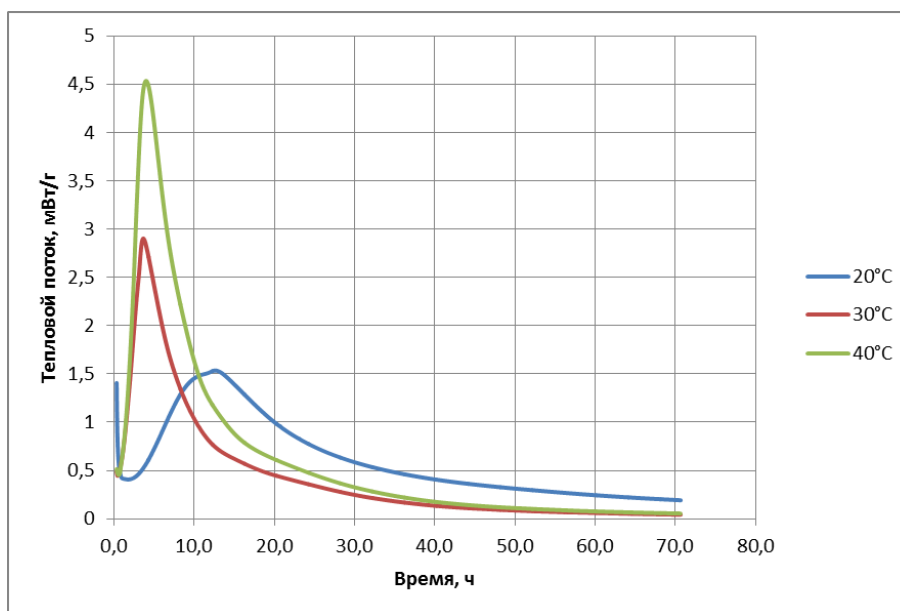


Рисунок 3.22 – Изменение теплового потока контрольного состава при различных температурах

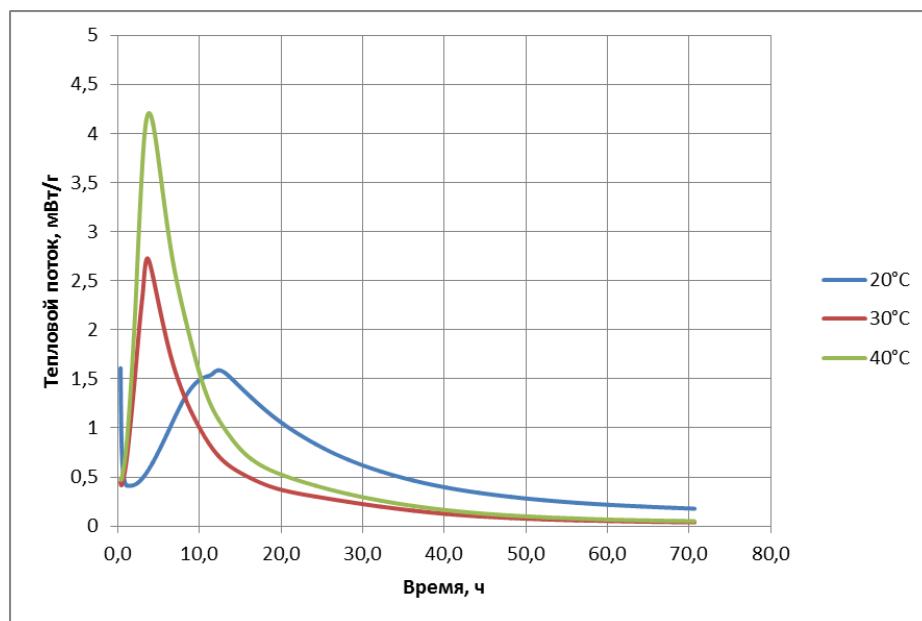


Рисунок 3.23 – Изменение теплового потока состава, модифицированного комплексной добавкой (МСа+КМ+ nSiO₂), при различных температурах

При нормальных условиях (20°C) первый тепловой пик обусловлен химическими реакциями: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$, а также формированием этtringита. Второй тепловой пик (около 10 часов) – происходит гидратация алита. Далее идет гидратация C_3A .

Анализ графиков показывает, что при гидратации модифицированного цементного вяжущего на ранних стадиях тепловыделение выше, чем у контрольного состава. Это связано с присутствием в составе добавки нано-SiO₂, которая активизирует процессы гидратации цементного вяжущего с зарождение низкоосновных гидросиликатов кальция, что и объясняет повышение прочности в ранние сроки твердения. Полученные данные использовались для расчета энергии активации при гидратации цементного вяжущего. Определение кажущейся энергии активации проводилось методом изотермической калориметрии [268, 269].

Для определения кажущейся энергии активации E_A можно использовать значения скорости тепловыделения dQ/dt при нескольких температурах T .

Уравнение Аррениуса записывается в виде:

$$k = \frac{dz}{dt} = \frac{1dQ}{Q_m dt} = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot \varphi(z) \quad (3.3),$$

где z – степень гидратации, Q_m – интегральная величина теплового потока к моменту окончания процессов гидратации, R – универсальная газовая постоянная, k_0 – предэкспоненциальный множитель в уравнении макрокинетики химических превращений, $\varphi(z)$ – функция торможения, которую на начальных этапах набора прочности в условиях избытка жидкой фазы (воды затворения) можно считать равной 1 [270].

Для определения параметров уравнения Аррениуса используются значения константы скорости реакции гидратации $k = \frac{dz}{dt}$ при нескольких температурах T . Для этого уравнение Аррениуса записывается в логарифмической форме [267].

$$k = K_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (3.4)$$

Уравнение Аррениуса не применимо на поздних сроках гидратации, когда происходит переход от режима, контролируемого химическими реакциями, к режиму, контролируемому диффузией воды через слои гидратов [269]. Обычно этот переход происходит при достижении $z = 0,5$.

Для определения кажущейся энергии активации использовались результаты описанной выше серии экспериментов в калориметре при различных температурах (Рис. 3.20, 3.21). Применяемый в настоящем исследовании 8-канальный изотермический калориметр ТАМ AIR позволяет проводить измерения в широком диапазоне изменения температуры (от 5°C до 90°C) с точностью $\pm 0,02^\circ\text{C}$.

Параметры макрокинетики определялись из решения задачи оптимизации методом наименьших квадратов. В качестве целевой функции принималась величина среднеквадратического отклонения между экспериментальными (x_i) и расчетными (y_i) значениями $\ln k$ для $i = 3$ исследуемых значений температур:

$$F = \sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2 \quad (3.5)$$

За величину x_i принималось максимальное относительное значение мгновенной скорости тепловыделения, полученное по результатам калориметрических испытаний.

Значения энергии активации при гидратации в сравнении со значениями ранней прочности для рассмотренных составов представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Энергия активации при гидратации цементного вяжущего

Состав	E_A , кДж/моль	$R_{сж}$, МПа (3 суток)
Контрольный	43,087	58,96
Ц+МСа+КМ+нSiO ₂	36,838	75,42

Снижение эффективного параметра энергии активации определяет увеличение скорости гидратации цемента на ранних сроках и способствует повышению прочностных характеристик образцов. Так, модифицированные составы, имея меньшие показатели энергии активации, показывают наибольший прирост прочности в ранние сроки твердения по сравнению с контрольным образцом.

Положительный эффект комплексной добавки объясняется поэтапным модифицированием компонентов добавки и цементного вяжущего (рис. 3.24). При смешивании компонентов добавки друг с другом наноразмерный диоксид кремния, за счет его высокой поверхностной энергии, адсорбируется на частицах микрокальцита и кварцевой муки, активирует их поверхность,

повышая реакционную способность, что позволит в дальнейшем создавать центры роста низкоосновных гидросикатов кальция.

Далее происходит модифицирование вяжущего, и наноуглеродные включения, входящие в состав порошка диоксида кремния, структурируют воду затворения, что ускоряет реакции гидратации и образование С-S-H геля.

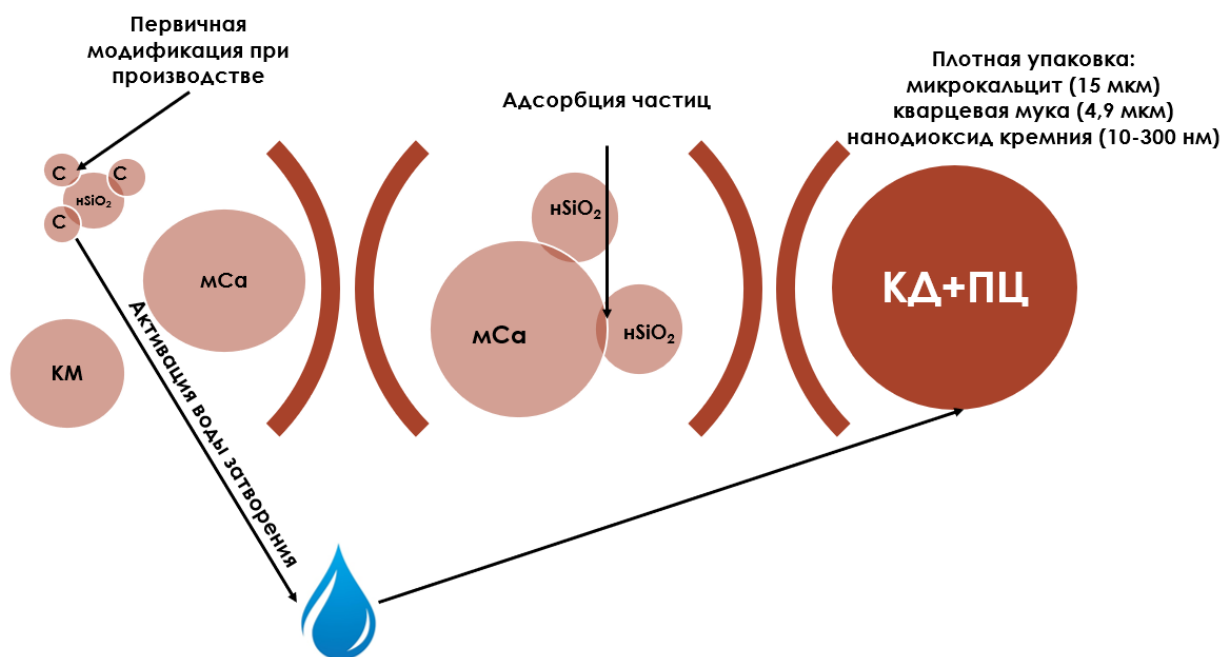


Рисунок 3.24 – Механизм действия комплексной добавки

Нанодиоксид кремния является инициатором самоорганизации структуры цементного камня, а микрочастицы кальцита и кварцевой муки заполняют поровое пространство в структуре цементного камня, создавая специальные стесненные условия в процессе гидратации цемента путем ограничения подвижности частиц за счет их соприкосновения и создания препятствий для свободного перемещения, а также выступают в роли подложек для формирования дополнительного объема гидратных соединений. Нано- и микрочастицы, выстраиваясь на различных масштабных уровнях: микрокальцит (15 мкм) – кварцевая мука (4,9 мкм) – нанодиоксид кремния (10-300 нм), выступают в роли упрочняющих включений, при этом формируя дополнительные структурообразующие вещества, что препятствует

движению дислокаций и деформационным процессам в цементном камне и повышает плотность упаковки и, в дальнейшем, прочность вяжущего и сопротивляемость износу бетона. Благодаря комплексному воздействию добавки на цементное вяжущее происходит самоорганизация и самоуплотнение структуры, что обеспечивает стабильность получаемых свойств.

Полученные результаты исследований позволили установить возможность рационального использования нанодиоксида кремния, произведенного из кварцевых песков (побочного продукта производства), карбонатных отходов (микрокальцита) горнодобывающих предприятий, а также кварцевой муки (вторичный продукт) в качестве модифицирующих добавок в цементные системы и разработать комплексные модифицирующие добавки на их основе с возможностью экономии расхода вяжущего и улучшения физико-механических характеристик цементного камня.

Выводы по главе 3

1. Установлено, что от способа получения нанопорошка зависят его фазовые характеристики и, в дальнейшем, его влияние на цементное вяжущее. Это обусловлено формой частиц, их размерным распределением, наличием примесей и реакционной способностью. Так, введение в цементную композицию наноразмерного порошка диоксида кремния, полученного методом дугового плазменного испарения из побочного продукта горнодобывающих работ (кварцевого песка), обеспечивает снижение водопотребности и стабильное увеличение прочности (до 38%). Введенный в цементную систему в количестве 0,03%, он способствует уплотнению и упрочнению структуры за счет сокращения количества пор диаметром от 0,3 до 300 мкм и формирования дополнительного объема низкоосновных гидросиликатов кальция.

2. Введение добавки микрокальцита (отход при добыче мрамора) в цементное вяжущее обеспечивает оптимальную водопотребность и стабильный прирост прочности (до 26%), позволяя сокращать расход цемента на 5%. Это возможно за счет затягивания пор и уплотнения структуры в процессе образования дополнительного количества частично закристаллизованных тоберморитоподобных гидросиликатов кальция и стабильных высокоосновных гидросиликатов кальция. Введение кварцевой муки (вторичный продукт горнодобывающего предприятия) в количестве 5% от массы цемента обеспечивает прирост прочности (до 6,8%), при этом позволяя сокращать расход вяжущего. Это достигается за счет ее высокой удельной поверхности ($474,7 \text{ м}^2/\text{кг}$) и образования дополнительных центров кристаллизации, тем самым происходит уплотнение и упрочнение структуры цементного камня.

2. Комплексная добавка (микрокальцит + кварцевая мука + нанодиоксид кремния в соотношении 2:1:0,012) обеспечивает прирост прочности цементного камня при сжатии до 40%, по сравнению с контрольным образцом, позволяя при этом сокращать расход вяжущего (на 7,5%). Это происходит за

счет уплотнения структуры нано- и микрочастицами, выступающими в роли упрочняющих включений, препятствующих деформационным процессам, и появления дополнительного количества гидросиликатов кальция с разросшейся игольчатой структурой, затягивающей поры. Добавка позволяет комплексно воздействовать на организацию структуры цементного вяжущего и обеспечивает получение стабильных свойств.

Глава 4. Состав и свойства самоуплотняющихся бетонов

Анализ литературных данных, представленных в Главе 1, позволил сделать вывод о том, что в последние годы в производстве бетонов активно используются многокомпонентные композиционные вяжущие системы, включающие полифункциональные модифицирующие добавки, влияющие на структуру и свойства бетона, а также тонкодисперсные минеральные компоненты. Модификация цементного вяжущего посредством многофункциональных добавок и применение высококачественного заполнителя способствуют созданию бетона с высокой плотностью упаковки. Современные технологические методы, основанные на переходе от традиционных бетонных смесей к многокомпонентным композициям с комплексными модифицирующими добавками, позволяют сократить расход воды и цемента в мелкозернистых смесях, снижая усадочные деформации и обеспечивая получение безусадочных бетонов с повышенными физико-механическими показателями [191, 242].

Однако современное производство и применение СУБ сопряжено с проблемой достижения и сохранения стабильности требуемого уровня эксплуатационных характеристик.

В основном выделяют следующие факторы, влияющие на стабильность строительных материалов: физические, химические и механические свойства, химический состав и структура материала, внешние условия (климат, условия эксплуатации). В настоящее время большинство производителей обеспечивают стабильность свойств выпускаемой продукции, ограничиваясь требованиями ГОСТ, но системный подход отсутствует.

Другие авторы [286] отмечают, что для получения бетонов со стабильными свойствами при наименьшем разбросе их показателей необходимо соблюсти несколько условий:

– обеспечить оптимальное содержание дисперсных частиц в бетоне за счет использования заполнителей с постоянной гранулометрией, с наименьшей пустотностью, то есть с наибольшей насыпной плотностью;

– подобрать водовяжущее отношение в зависимости от требуемого значения необходимого свойства бетона, заменяя часть цемента минеральной дисперсной добавкой (наполнителем), регулируя подвижность дозировкой пластифицирующей добавки.

Для получения бетонов с гарантированным уровнем свойств необходимо исключить основные причины, способствующие проявлению нестабильности их характеристик: подбор исходного сырья, расчет состава, технология производства. Особое внимание следует обратить на изменчивость гранулометрического состава заполнителей и содержания микронаполнителей, и связанной с этим вариацией пустотности.

Для решения задачи обеспечения сохранения стабильных свойств бетона в предыдущей главе была разработана модифицирующая добавка, комплексно влияющая на структуру и улучшающая свойства цементного вяжущего. Дальнейшей задачей является разработка математической модели, которая позволит рассчитывать оптимальное содержание дисперсных компонентов в бетонных смесях и получать бетоны с заданными характеристиками и высоким уровнем стабильности их физико-механических характеристик.

4.1 Проектирование состава бетонной смеси

Разработка эффективных методов проектирования состава бетона, направленных на подбор рационального соотношения дисперсных материалов для обеспечения получения стабильных эксплуатационных характеристик, представляет собой важную задачу как с научной, так и с практической точки зрения [86].

В теоретическом аспекте необходимо учитывать, как свойства исходных материалов повлияют на структурные характеристики и параметры качества

бетонной смеси и затвердевшего бетона, такие как удобоукладываемость, прочность на сжатие и другие. Известно, что свойства затвердевшего бетона определяются типом и характеристиками вяжущего вещества, видом и качеством заполнителя, соотношением компонентов и структурой самого бетона. Регулирование свойств вяжущего осуществляется путем введения различных модифицирующих добавок, в том числе тех, которые влияют на плотность структуры цементного камня. Для достижения плотной и однородной структуры бетона особое внимание следует уделять гранулометрическому составу заполнителей [191, 220-223, 258, 259]. Поэтому учет при проектировании состава бетона гранулометрического состава всех дисперсных компонентов, влияющих на плотность затвердевшего бетона, является актуальной задачей.

Применение современных методов обработки экспериментальных данных для анализа плотности упаковки сыпучих материалов позволяет разработать расчетно-экспериментальную методику по проектированию оптимального состава бетона. Этот метод учитывает данные о гранулометрическом составе заполнителей и обеспечивает эффективное их использование [10, 35, 191, 219, 258, 259]. Алгоритм предлагаемой методики может включать следующие этапы:

1. Анализ гранулометрического состава заполнителей. На этом этапе проводится исследование фракционного состава песка и щебня, определение процентного содержания каждой фракции и построение кривой гранулометрического распределения.

2. Расчет оптимальной плотности упаковки. С использованием математических моделей рассчитывается оптимальный гранулометрический состав смеси, обеспечивающий максимальную плотность упаковки.

3. Экспериментальная проверка. Полученный расчетный состав проверяется экспериментально. Проводятся испытания образцов бетона с различными соотношениями компонентов, чтобы определить реальную плотность, прочность и другие необходимые параметры.

4. Корректировка состава. На основе результатов экспериментов вносятся коррективы в расчетный состав для достижения требуемых показателей качества бетона.

Такой комбинированный подход позволяет учесть все особенности исходных материалов и обеспечить создание бетона с заданными характеристиками, минимизируя затраты на сырье и повышая эффективность производственного процесса.

Для расчета состава бетонной смеси с учетом модели плотности упаковки зерен заполнителей использовались компоненты бетонной смеси, характеристики которых представлены в главе 2.

На первом этапе исследований экспериментально подбиралось содержание фракций 2,5–5 мм. Был определен диапазон, в котором бетонная смесь не расслаивается и удерживает воду, а также проведены исследования влияния гранулометрического состава мелкого заполнителя на свойства бетонных смесей/бетона.

Для достоверного определения влияния мелкого заполнителя на свойства бетонной смеси и бетона фиксировался каркас крупного заполнителя – расход фракции 2,5-5 мм – 1100 кг/м³ (при истинной плотности 2670 кг/м³); расход цемента – 350 кг/м³ (истинная плотность – 3110 кг/м³); расход добавки – 5% от массы цемента, 17,5 кг/м³ (истинная плотность – 2650 кг/м³). Расход воды определялся экспериментально, при заданной осадке конуса – 15 см.

Количество мелкого заполнителя определялось по формуле абсолютных объемов (истинная плотность – 2650 кг/м³):

$$M_{\Pi} = \left(1000 - \left(175 + \frac{1100}{2,65} + \frac{350}{3,11} + \frac{17,5}{2,65} \right) \right) \times 2,65 = 770,6 \text{ кг/м}^3 \quad (4.1)$$

В таблице 4.1 представлен план эксперимента по подбору гранулометрического состава мелкого заполнителя – в относительных долях. Эта матрица, заполняющая тернарную диаграмму 10 точками.

Таблица 4.1 – План эксперимента по подбору гранулометрического состава мелкого заполнителя

№	Фракция 0,16	Фракция 0,315+0,63	Фракция 1,25
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	0,3	0,15+0,15	0,3
5	0,6	0,1+0,1	0,2
6	0,2	0,3+0,3	0,2
7	0,2	0,1+0,1	0,6
8	0,5	0	0,5
9	0,5	0,25+0,25	0
10	0	0,25+0,25	0,5

По представленным в таблице 4.1 данным готовились пробные замесы, у которых определялась осадка конуса и визуально оценивалась расслаиваемость смеси. Если смесь расслаивалась или имела недостаточную осадку конуса, план верифицировался и производился перерасчет составов.

Для каждого состава готовились не менее 15 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов на каждый срок твердения, коэффициент вариации не более 5%.

В таблице 4.2 представлены экспериментальные составы бетонных смесей.

Расход отсева щебня и комплексной добавки в составах 1-7 оставались фиксированными. Расход воды подбирался опытным путем исходя из заданной подвижности бетонной смеси. Подвижность в смесях достигалась за счет введения большего количества воды, а не введения специальных добавок (пластификаторов). Это было сделано с целью определения влияния каждой отдельной фракции песка на реологию бетонной смеси.

Состав 1 готовился на фракциях песка 0,315-0,63 мм, расход цемента составлял 350 кг/м³. При В/Ц = 0,57 осадка конуса остается 0 см, дальнейшее повышение количества воды в смеси ведет к ее расслоению.

Состав 2 готовился на фракции песка 0,16, расход цемента также составлял 350 кг/м³. Осадку конуса = 0 см (В/Ц= 0,78).

Таблица 4.2 – Составы бетонных смесей на 1 м³

Состав	Отсев щебня (Ф 2,5-5), кг/м ³	ПЩ, кг/м ³	Песок (Ф1,25), кг/м ³	Песок (Ф 0,63), кг/м ³	Песок (Ф 0,315), кг/м ³	Песок (Ф 0,16), кг/м ³	КД, кг/м ³	В/Ц	ОК, см	Плотность, кг/м ³
1	1100	350	-	385,25	385,25	-	17,5	0,57	0	2332
2	1100	350	-	-	-	770,5	17,5	0,78	0	2224
3	1100	450	-	-	-	770,5	17,5	0,8	11	2309
4	1100	450	770,5	-	-	-	17,5	0,57	19,3	2130
5	1100	500	308,2	-	-	462,3	17,5	0,63	19,5	2278
6	1100	500	308,2	-	462,3	-	17,5	0,55	19,8	2239
7	1100	500	308,2	462,3	-	-	17,5	0,42	19,6	2352
8*	850	500	331	-	496	-	17,5	0,4	1,5	-
9*	650	500	244	-	570	-	17,5	0,56	4	-

*Смесь расслаивалась, не формировали

Для регулирования подвижности смеси расход цемента был увеличен до 450 кг/м³ в составе 3. Используемая фракция песка – 0,16 мм. Осадка конуса составила 11 см при В/Ц = 0,8. Смесь не расслаивалась.

На рисунке 4.1 показана осадка конуса состава 3 с подвижностью ПЗ (осадка – 11 см), где можно наблюдать небольшую седиментацию воды, но смесь при этом не расслаивается, то есть все компоненты (цемент, песок, щебень) создают плотную связную структуру.

Состав 4 готовился на фракции песка 1,25 мм. Расход цемента составлял 450 кг/м³. Осадка конуса составила 19,5 см при В/Ц = 0,57. Смесь имеет несвязную зернистую структуру.

Для возможности повышения прочностных характеристик расход цемента в составах 5, 6 и 7 был увеличен до 500 кг/м³. Это позволило получить состав с прочностью 41,1 МПа (состав 6), в котором в качестве средней фракции использовался песок фракции 0,315 мм. Дальнейшие составы готовили с использованием данной фракции песка.



Рисунок 4.1 – Осадка конуса состава 3

В составах 8 и 9 уменьшался расход крупной фракции: отсева щебня до 650 кг/м^3 , песка фракции 1,25 до 244 кг/м^3 , и увеличивалось содержание мелких фракций. При В/Ц от 0,4 (состав 8) смесь была жесткая и несвязная, рассыпалась при определении осадки конуса. Дальнейшее увеличение количества воды приводило к расслоению смеси.

Испытания на прочность при сжатии всех составов проводились на образцах-кубах размером $100 \times 100 \times 100 \text{ мм}$. После формования образцы твердели при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$, относительной влажности $95 \pm 5\%$. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 26633-2015 «Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия». Результаты испытаний на прочность при сжатии составов (таблица 4.2) представлены на рисунке 4.2.

Составы бетонов, в которых отсутствует «промежуточное звено» в виде средних фракций песка, показывают снижение значений прочности по сравнению с составами, где присутствуют как крупные частицы (отсев щебня, фракция песка 1,25 мм), так и мелкие (песок фракции 0,315 мм, 0,16 мм), а

также комплексная добавка, состоящая из микро- и наноразмерных частиц. Таким образом в бетоне создается оптимальная межзерновая пустотность. Плотность бетонов находится в пределах 2100–2300 кг/м³.

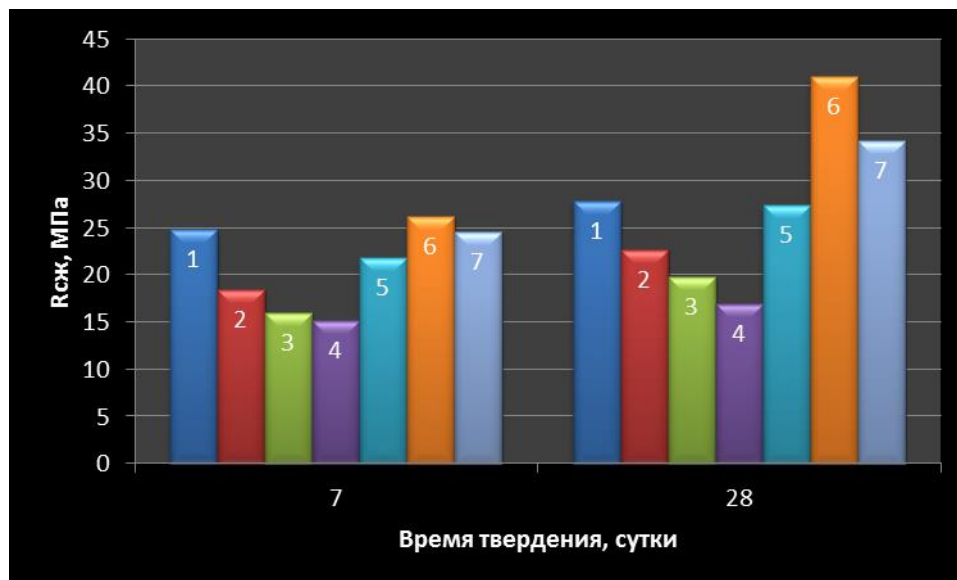


Рисунок 4.2 – Прочностные характеристики исследуемых составов

Далее для получения более подвижных смесей был произведен перерасчет плана. Была зафиксирована доля крупной фракции (1,25 мм) – 0,4. Зафиксирован расход крупного заполнителя (фракция 2,5-5 мм) – 1100 кг/м³. Расход воды определялся экспериментально, при заданной осадке конуса – 12-16 см.

Верифицированный план эксперимента по подбору гранулометрического состава мелкого заполнителя в относительных долях представлен в таблице 4.3. Эта матрица, заполняющая тернарную диаграмму по фракциям 10 точками.

Таблица 4.3 – План эксперимента по подбору гранулометрического состава мелкого заполнителя

№	Фракция 0,16 мм	Фракция 0,315 мм	Фракция 0,63 мм	Фракция 1,25 мм
1	0,6	0	0	0,4
2	0	0,6	0	
3	0	0	0,6	
4	0,2	0,2	0,2	
5	0,36	0,12	0,12	
6	0,12	0,36	0,12	
7	0,12	0,12	0,36	
8	0,3	0	0,3	
9	0,3	0,3	0	
10	0	0,3	0,3	

Для повышения однородности и связности смесей необходимо было повысить долю растворной части. С этой целью во всех последующих составах сокращалось количество крупных фракций песка и увеличивалось количество мелких фракций. Также в состав в качестве микрозаполнителя вводилась кварцевая мука. Составы бетонных смесей представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Составы бетонных смесей на 1 м³

Состав	Отсев щебня (Ф 2,5-5), кг/м ³	ПЩ, кг/м ³	Песок (Ф1,25), кг/м ³	Песок (Ф 0,63), кг/м ³	Песок (Ф 0,315), кг/м ³	Песок (Ф 0,16), кг/м ³	КМ, кг/м ³	КД, кг/м ³	В/Ц	Расплав, см	Плотность, кг/м ³
10	450	500	192	-	769	-	17,5	-	0,46	50	2258
11	484	360	206	-	827	-	120	17	0,9	50	2188
12	426	360	182	-	728	-	120	17	0,87	58	2228
13	396	412	170	-	795	-	60	17	0,81	77	2215

Содержание компонентов в смеси: цемента – 500 кг/м³, отсева щебня – 450 кг/м³, песка фракции 1,25 мм – 192 кг/м³, песка фракции 0,315 мм – 769 кг/м³ и добавление в состав кварцевой муки позволило получить состав с распылом смеси 50 см с В/Ц = 0,46 (состав 10). Смесь расплывалась достаточно равномерно, сегрегация при этом отсутствовала, что может

говорить о высокой связности частиц смеси между собой (рис. 4.3). Прочность при этом составила 49 МПа в 28 сутки твердения.



Рисунок 4.3 – Распływ смеси 50 см (состав 10)

Для возможности сокращения расхода вяжущего готовились составы 11 и 12. Расход цемента в этих составах составлял 360 кг/м^3 , содержание кварцевой муки было увеличено до 120 кг/м^3 , В/Ц = 0,87-0,9. Дополнительно была введена комплексная добавка. Распływ смеси также составил 50 см, но был неравномерный (с горкой посередине). Также наблюдается снижение прочностных характеристик (18,8 МПа в 28 суток), что может быть связано как с низким содержанием цемента, так и с высоким В/Ц (0,87-0,9).

Для возможности получения более подвижных смесей и оценки седиментации готовился состав 13. Количество цемента увеличено, при этом сокращено количество наполнителя в виде кварцевой муки до 60 кг/м^3 , в составе также присутствует комплексная добавка. При В/Ц = 0,81 распływ смеси составил 77 см. Все компоненты смеси равномерно распределяются в объеме, расслаивание отсутствует, распływ равномерный (рис. 4.4).



Рисунок 4.4 – Расплыв смеси 77 см (состав 13)

Составы формовались без использования виброуплотнения, по требованию ГОСТ 59714-2021. Испытания на прочность при сжатии проводились на образцах-кубах размером 100×100×100 мм. Сравнительные результаты по набору прочности по времени твердения исследуемых составов (таблица 4.4) представлены на рисунке 4.5.

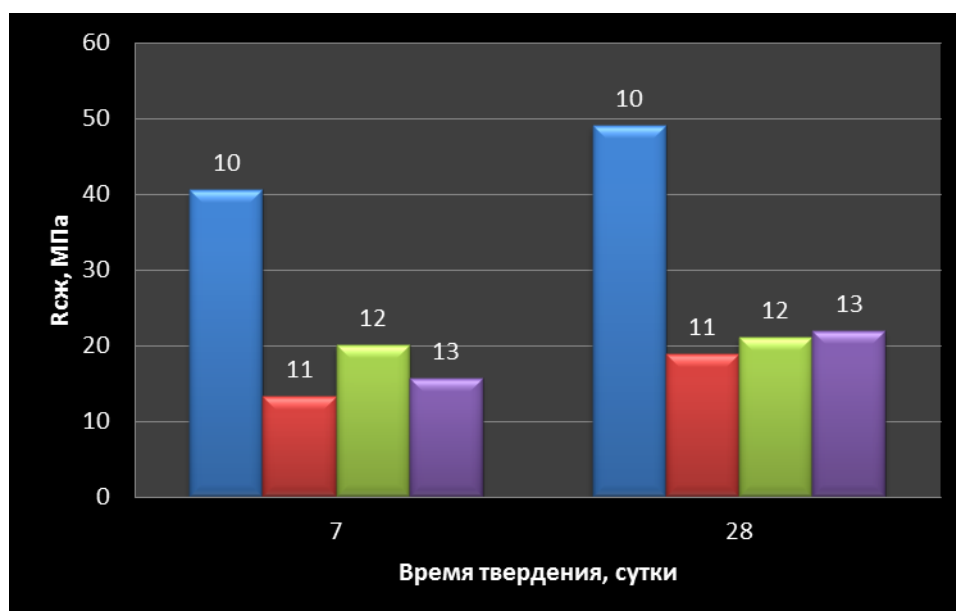


Рисунок 4.5 – Прочностные характеристики исследуемых составов

В исследуемых смесях самые высокие показатели прочности (49 МПа в 28 суток твердения) у состава 10, где расход цемента составляет 500 кг/м³.

Снижение количества цемента и замена его на микронаполнитель в виде кварцевой муки (составы 11, 12) ведет к снижению прочностных показателей (на 40%) и увеличению В/Ц. Увеличение В/Ц связано с тем, что кварцевая мука имеет большую удельную поверхность ($474,7 \text{ м}^2/\text{кг}$) по сравнению с цементом.

У состава 13 с В/Ц 0,81 при сокращении содержания кварцевой муки в 2 раза прочность обеспечивается за счет снижения содержания крупной фракции и увеличения содержания фракции песка 0,315 мм. Этому может способствовать оптимизация состава с учетом плотности упаковки зерен заполнителя.

Таким образом, в ходе расчетно-экспериментальных работ были получены входные данные по составам и свойствам бетонов для возможности построения модели по определению оптимального соотношения компонентов бетонной смеси и оценке их влияния на задаваемые реологические и прочностные характеристики.

4.2 Построение модели расчета оптимального соотношения компонентов полифракционной бетонной смеси

Используемый в работе метод моделирования представляет одно из направлений математического планирования, расширяющее класс аналитических моделей, аппроксимирующих некоторую выборку данных.

Выборка строится либо на основании факторных экспериментов, либо на базе физико-математических моделей, часто имеющих высокую потребность в вычислительных ресурсах. Как и в классическом методе математического планирования, построение модели начинается с определения экспериментального плана. Объектом интереса на данном этапе является гранулометрический состав заполнителей, однако если при этом рассматривать каждую фракцию в диапазоне от 0,16 мм до 20 мм как независимую степень свободы, постановка задачи неизбежно столкнется с

проблемой высокой размерности. В отсутствие априорной информации о характере влияния каждой из фракций на интересующие свойства, в план сбора выборки необходимо закладывать как минимум 4-5 точек. Используемый в работе заполнитель состоит из фракций 0,16; 0,315; 0,63; 1,25; 2,5-5. Чтобы в рассматриваемой модели ограничить количество изменяемых переменных, последние 2 фракции были зафиксированы. Оставшиеся фракции были распределены по тернарной диаграмме (рис. 4.6).

Соответствующий распределению точек на рисунке 4.6 экспериментальный план и результаты его реализации представлены в таблице 4.5. Повторяющиеся составы в плане используются для контроля постоянства получаемых данных (повторяемость эксперимента).

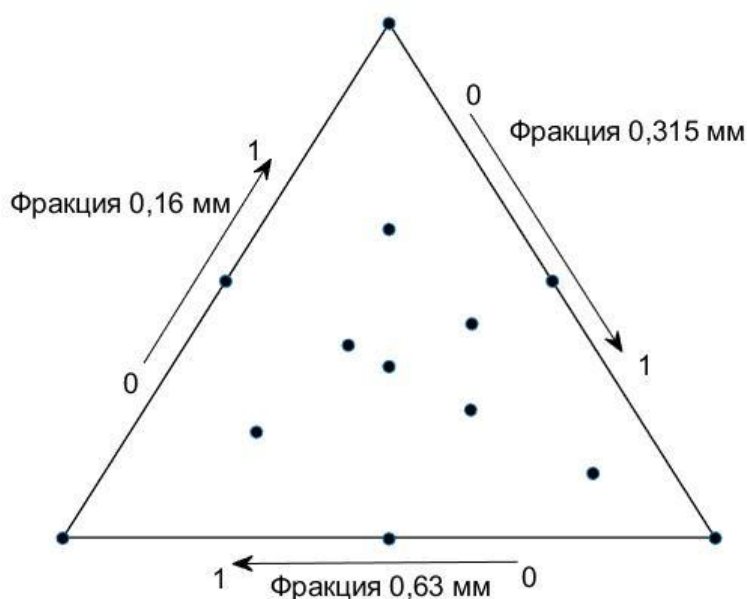


Рисунок 4.6 – Распределение экспериментальных точек для построения модели влияния гранулометрии заполнителя

Структура распределения точек в плане следующая – три точки в вершинах треугольника представляют заполнитель (в диапазоне 0,16-0,63 мм), состоящий исключительно из одной фракции песка с размером частиц 0,16 или 0,315 или 0,63 мм. Точки на половине каждой из сторон треугольника –

соответственно, бинарные системы с соотношением фракций 0,5. Например, точка в середине левой стороны треугольника соответствует смеси из песка с размером частиц 0,16 и 0,63 мм в соотношении 1:1.

Таблица 4.5 – Экспериментальный план сбора выборки

Состав	Ф 2,5-5, кг/м ³	ПЦ, кг/м ³	КМ, кг/м ³	Ф 1,25, кг/м ³	Ф 0,16, кг/м ³	Ф 0,315, кг/м ³	Ф 0,63, кг/м ³	КД кг/м ³	В, л/м ³	Расплав, см	Плотность смеси	Водоот- деление	Рсж, МПа 7 сут.	Рсж, МПа 28 сут.
1	396	412	60	170	99	596	99	17	335	61,8	2222	Нет	19,3	24,2
2					0	795	0			64,5	2173	Нет	15,6	21,9
3					199	398	199			73	2177	Да	17,4	22,1
4					298	199	298			67,8	2206	Нет	18,3	21,6
5					0	795	0			78	2173	Да	15,5	20,6
6					398	0	398			77,1	2177	Да	17,9	20,7
7					99	596	99			65,8	2262	Нет	19,3	24,2
8					0	795	0			77	2173	Да	15,6	21,9
9					199	398	199			75	2135	Да	17,4	22,1
10					298	199	298			67,8	2206	Нет	18,3	21,6
11					0	795	0			78	2173	Да	15,5	20,6
12					398	0	398			77,1	2177	Да	17,9	20,7
13					265	265	265			63	2223	нет	25	29,6
14					0	795	0			77	2170	да	15,5	21
15					795	0	0			54	2163	нет	14,4	25,2
16					0	0	795			69	2206	Сегрега ция	15,1	22,8
17					265	265	265			65	2225	да	24,2	28
18					0	398	398			73	2162	да	15,7	25,3
19					164	154	477			67	2184	нет	19,1	27,9
20					265	265	265			64	2221	да	23,8	28,5
21					398	398	0			68	2174	да	22,2	22,3
22					477	159	159			70	2163	да	22,1	22,6
23					265	265	265			65	2230	да	24	29,5
24					331	333	131			76	2184	да	22,8	20,3

Ф – фракция песка

КД – комплексная добавка

Следующий шаг построения модели после реализации экспериментального плана – выбор аппроксимирующей функции. Одним из возможных вариантов являются полиномы различного порядка, и для данных прочности на 7 сутки полином второго порядка успешно (коэффициент детерминации выше 0,5) представляет модель (рис. 4.7), позволяющую определить максимальную прочность за счет варьирования гранулометрического состава (рис. 4.6). Для оценки величины распыла конуса и прочности на 28 сутки использование полиномов различных порядков не позволяет получить надежную описательную модель (во всех случаях коэффициент детерминации ниже 0,5), однако использование регрессии на основе гауссовских процессов позволяет успешно ее построить (рис. 4.7б, 4.8).

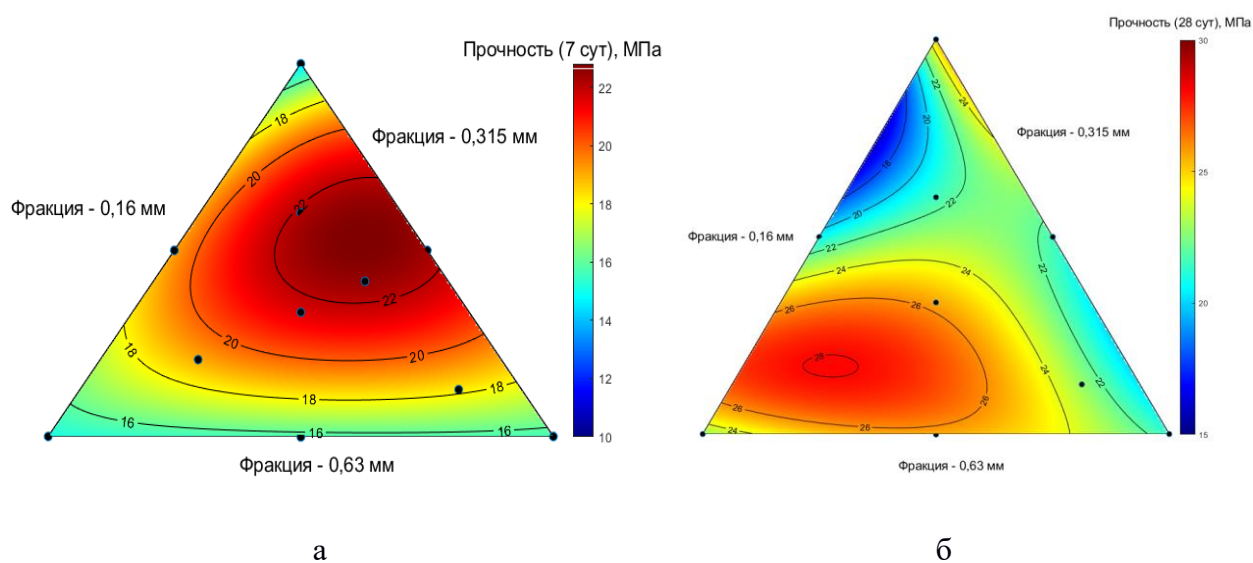


Рисунок 4.7 – Зависимость прочности бетона от соотношений фракций песка

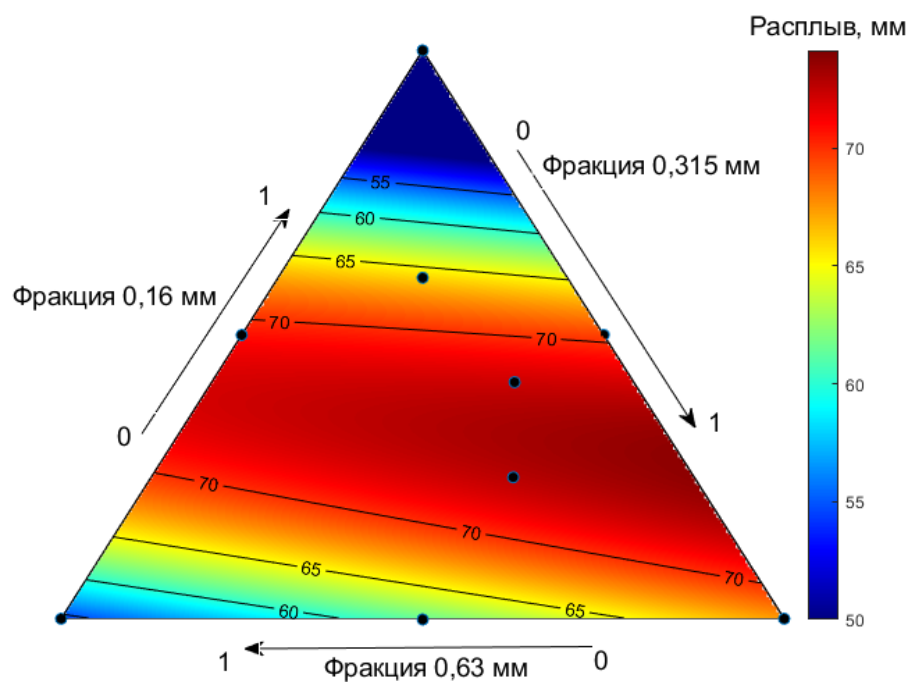


Рисунок 4.8 – Зависимость распыла конуса бетонной смеси от соотношений фракций песка

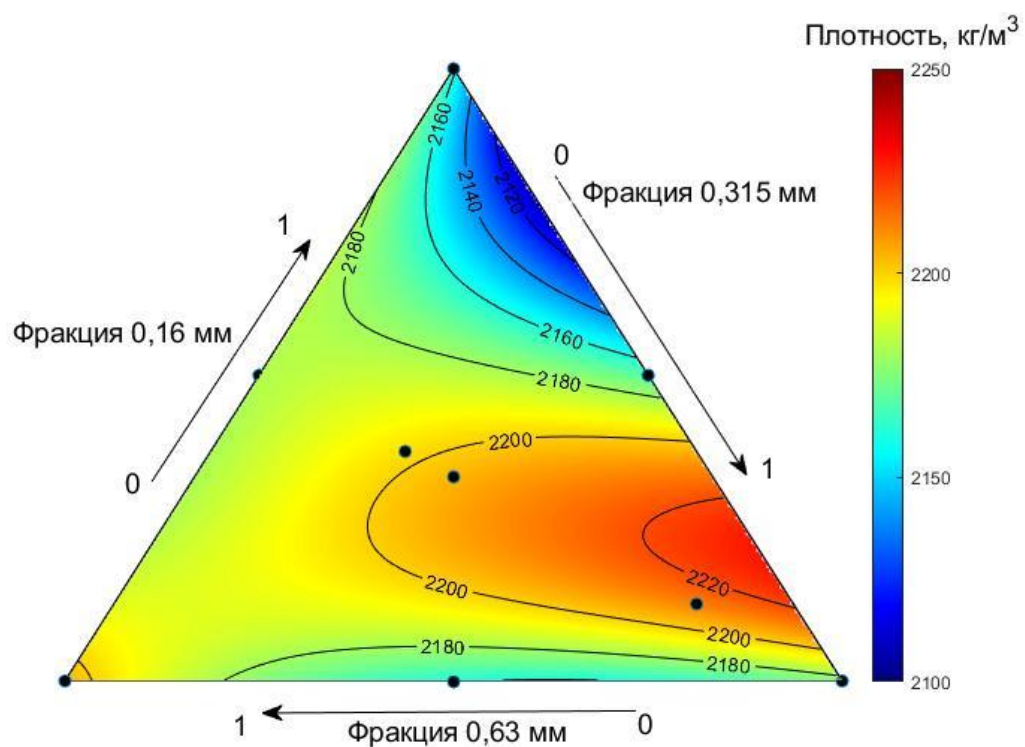


Рисунок 4.9 – Зависимость плотности бетонной смеси от соотношений фракций песка

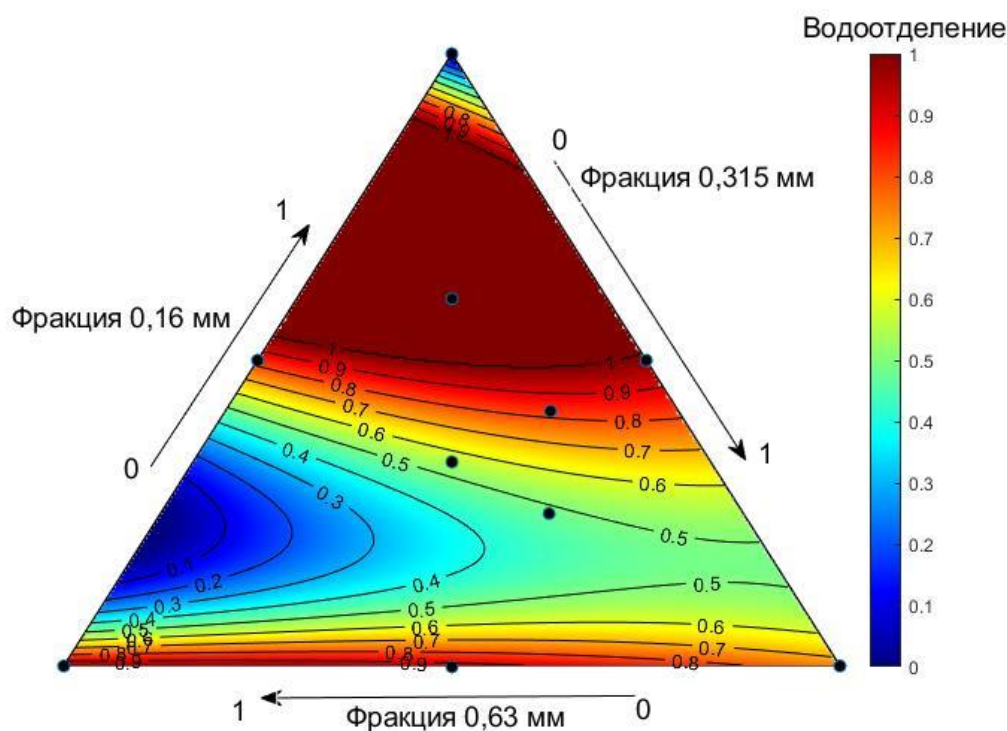


Рисунок 4.10 – Зависимость водоотделения бетонной смеси от соотношений фракций песка: 0 – отсутствует, 1 – присутствует; значения между 0 и 1 – вероятностная степень водоотделения

Анализ влияния гранулометрии дисперсных компонентов бетонной смеси на величину расплыва конуса бетонной смеси и прочность бетона.

Расчетные значения прочности бетона на 7 сутки по предложенной модели имеют выраженный глобальный максимум порядка 22 МПа, достигаемый при соотношении между фракциями: $a_{0,16}:a_{0,315}:a_{0,63} = 0,46:0,34:0,20$. Стоит отметить, что соотношение имеет возрастающий характер в пользу уменьшения размеров фракции. При увеличении доли любой из фракции прочность бетона будет уменьшаться. Варьировать фракцию 0,63 мм без существенной потери прочности можно вплоть до значения примерно 0,47 при условии сохранения доли фракции 0,16 в интервале 0,45-0,50. Однако вышеприведенное соотношение фракций, как видно из рис. 4.7б, не обеспечивает глобальный максимум прочности на 28 суток. Последнее обеспечивается при соотношении $a_{0,16}:a_{0,315}:a_{0,63} =$

0,18:0,18:0,64, где фракция 0,63 мм – доминирующая. В этом диапазоне наблюдается некоторая потеря подвижности (рис. 4.8) и плотности смеси (рис. 4.9), однако характеристики по водоотделению являются наилучшими (рис. 4.10). Максимальная плотность смеси достигается при соотношении $a_{0,16}:a_{0,315}:a_{0,63} = 0,22:0,72:0,06$ – доминирующей доли фракции 0,315 мм и минимальном содержании фракции 0,63 мм. При этом высокий показатель плотности не гарантирует ни максимальной прочности на 28 суток, ни отсутствия водоотделения.

Задача подбора оптимального гранулометрического состава (на основе фракций 0,16; 0,315 и 0,63 мм) носит многокритериальный характер, так как одновременно необходимо обеспечить высокие показатели прочности, требуемую подвижность и отсутствие водоотделения. Максимизация одного параметра (например, ранней прочности на 7 суток) не гарантирует сохранения приемлемых значений других свойств, а в ряде случаев сопровождается их ухудшением. В частности, оптимум по ранней прочности достигается при повышенном содержании мелкой фракции, однако такой состав проявляет склонность к водоотделению, а также не дает максимальную прочность на 28 суток, что делает его неприемлемым для практического применения. С учётом этого задача выбора оптимального состава решается в постановке условной оптимизации, когда критерием служит максимизация прочности (например, на 28 суток) как основной показатель, а остальные характеристики – удобоукладываемость, плотность, устойчивость к расслоению – рассматриваются как ограничения, значения которых должны оставаться в допустимом диапазоне. Такой подход позволяет сбалансировать влияние различных фракций и выбрать состав, который, не обеспечивая абсолютного максимума по каждому отдельному критерию, является компромиссным и технологически реализуемым.

Далее были проведены дополнительные расчеты составов самоуплотняющихся бетонных смесей в присутствии пластификатора

(таблица 4.6). Установлено, что несмотря на постоянное количество пластификатора в смеси (1%), можно значительно менять величину осадки конуса, варьируя соотношение объемных долей компонентов, входящих в состав смеси (фракций песка), что связано с различием их удельной поверхности и способностью формировать плотную упаковку зерен. Более мелкие фракции (0,16 и 0,315 мм) увеличивают площадь контакта и удерживают большее количество воды на своей поверхности, повышая вязкость и уменьшая подвижность смеси. Напротив, увеличение доли более крупной фракции (0,63 мм и 1,25 мм) снижает потребность в воде для «смазывания» поверхности [286] и способствует росту осадки конуса. Экспериментальные данные показывают, что при изменении соотношения мелких и средних фракций в диапазоне 0,2-0,6 их относительной доли можно регулировать расплыв конуса в пределах от 40-45 см (при преобладании фракции 0,16 мм) до 70-77 см (при увеличении доли фракции 0,63 мм). Оптимальная область для получения стабильных самоуплотняющихся смесей соответствует соотношению 0,2-0,4:0,2-0,3:0,3-0,5 для фракций 0,16:0,315:0,63 мм, при котором достигается расплыв 50-65 см, отвечающий требованиям ГОСТ Р 59714–2021 для СУБ.

Соотношение компонентов смеси определяли на основе решения задачи условной оптимизации, где в качестве аппроксимирующих функций использовались регрессионные модели на основе гауссовских процессов.

Таблица 4.6 – Экспериментальный план сбора выборки

Состав	Отсев щебня (Ф 2,5- 5), кг/м³	ПЦ, кг/м³	Ф1,25, кг/м³	Ф 0,63, кг/м³	Ф 0,315, кг/м³	Ф 0,16, кг/м³	КМ, кг/м³	КД, кг/м³	ПЛ, %	В/Ц	Расплав, см / водоотделение	Плотность, кг/м³	Рсж, МПа	
													7 сут.	28 сут.
1	396	412	170	265	265	265	60	17	1	0,48	50 / нет	2255	36	41,2
2	484	412	207	583	194	194	60	17	1	0,53	46,5 / нет	1970	18,6	21,3
3	484	412	207	583	194	194	0	17	1	0,58	41,5 / да	2106	18,1	18,6
4	396	412	170	500	293	263	60	17	1	0,57	40 / нет	2093	16,8	29
5	396	412	170	500	293	263	0	17	1	0,6	43 / да	2197	12	25,3
6	370	412	170	334	273	334	60	17	1	0,65	55 / да	2099	-	24,2
7	370	412	170	334	273	334	0	17	1	0,71	Седиментация	-	-	-
8	370	412	170	296	242	296	90	17	1	0,73	Седиментация	-	-	-
9	370	460	170	302	247	325	60	17	1	0,63	58 / нет	-	-	-
10	370	460	170	317	259	341	0	17	1	0,64	54 / да	-	-	-
11	370	490	170	319	261	343	0	17	1	0,62	57 / да	2242	-	30,1
12	370	443	170	319	261	343	40	17	1	0,68	61 / да	2222	-	29,2
13	370	443	170	319	261	343	80	17	1	0,65	59 / да	2250	-	
14	370	490	170	319	261	343	40	17	1	0,59	62,5 / да	2259	-	35
14	370	412	170	265	265	265	60	17	0	0,81	68,3 / да	2149	-	23,5
16	370	412	170	322	322	322	60	17	1	0,65	44 / нет	2065	-	15
17	370	412	170	378	378	378	60	17	1	0,5	0 / нет	-	-	
18	370	515	170	303	303	303	60	17	1	0,5	65 / да	2185	40,2	44,3
19	370	515	170	310	310	310	60	17	1	0,48	68 / да	2215	-	-
20	370	515	170	319	319	319	60	17	1	0,46	65 / нет	2235	-	-

21	377	515	173	325	325	325	60	17	1	0,44	60,5 / нет	2229	32,1	43,3
22	364	515	167	314	314	314	60	17	1	0,48	63 / нет	2111	28,3	38,2
23	378	515	174	326	326	326	30	17	1	0,46	58 / нет	2203	31,6	42,6
24	363	515	167	313	313	313	90	17	1	0,46	62 / нет	2127	29,1	39,4
25	380	470	175	327	327	327	60	17	1	0,46	61 / нет	2198	35,9	48,4
26	361	560	166	311	311	311	60	17	1	0,43	нет	2035	27,6	34,6

Ф – фракция песка

КМ – кварцевая мука

КД – комплексная добавка

ПЛ – пластификатор

При определении соотношения заполнителей решается задача нахождения комбинации, обеспечивающей максимальную плотность упаковки зерен. Ответ можно получить путем обработки экспериментальных данных по плотности смеси и сопоставления полученных результатов с прочностными характеристиками. На рисунке 4.11 представлены распределения плотности бетонной смеси: слева показаны средние значения, рассчитанные по модели гауссовских процессов, справа – соответствующие значения степени неопределенности (дисперсии) этих средних. Чем дальше рассматриваемая точка расположена от экспериментальных данных, тем выше уровень неопределенности прогноза.

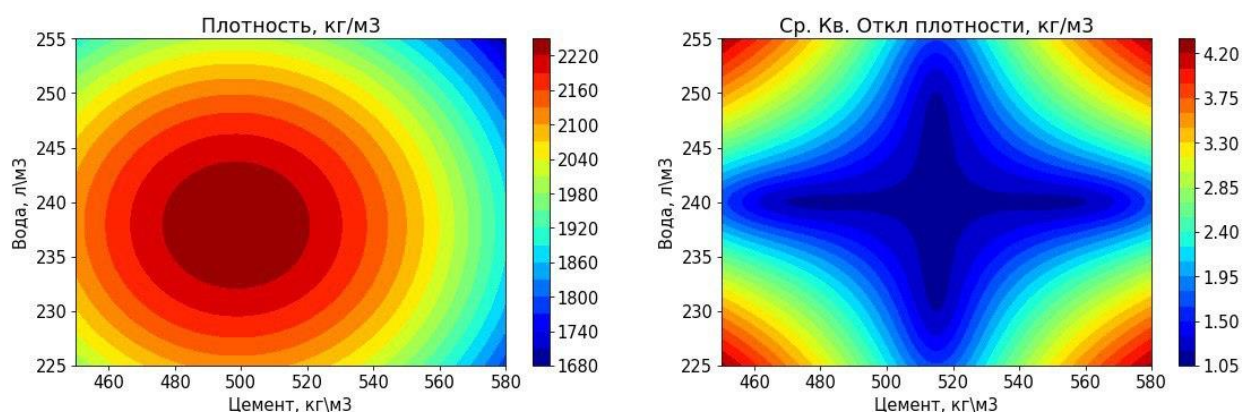


Рисунок 4.11 – Распределение плотности бетонной смеси в зависимости от расхода цемента

Анализ распределений плотности смеси показывает, что даже при наличии высокой неопределенности проявляется отчетливый максимум, положение которого с высокой степенью коррелирует с положением максимального значения прочности бетона в аналогичных координатах. Этот факт можно косвенно связать с эффектом максимальной плотности упаковки заполнителей. Согласно теории плотной упаковки частиц (Furnas, Funk–Dinger), оптимальные свойства бетона достигаются тогда, когда более мелкие зерна максимально эффективно заполняют пустоты между более крупными,

формируя структуру с минимальной пористостью для обеспечения максимальной прочности каркаса. Выявленная корреляция между плотностью и прочностью в исследуемых составах подтверждает применимость этих теоретических положений к анализу гранулометрического состава.

Дополнительно анализ регрессионных моделей на основе гауссовских процессов позволяет визуализировать распределение прочности на 7 и 28 суток твердения в зависимости от содержания кварцевой муки (рисунок 4.12, 4.13) и цемента (рисунок 4.14) для различных значений водоцементного отношения.

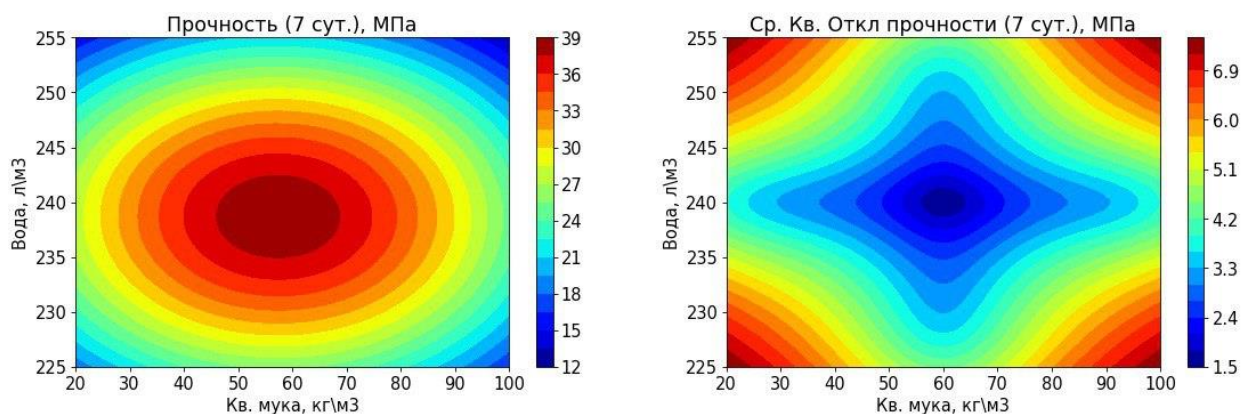


Рисунок 4.12 – Распределение прочности бетона (7 сут) в зависимости от содержания кварцевой муки

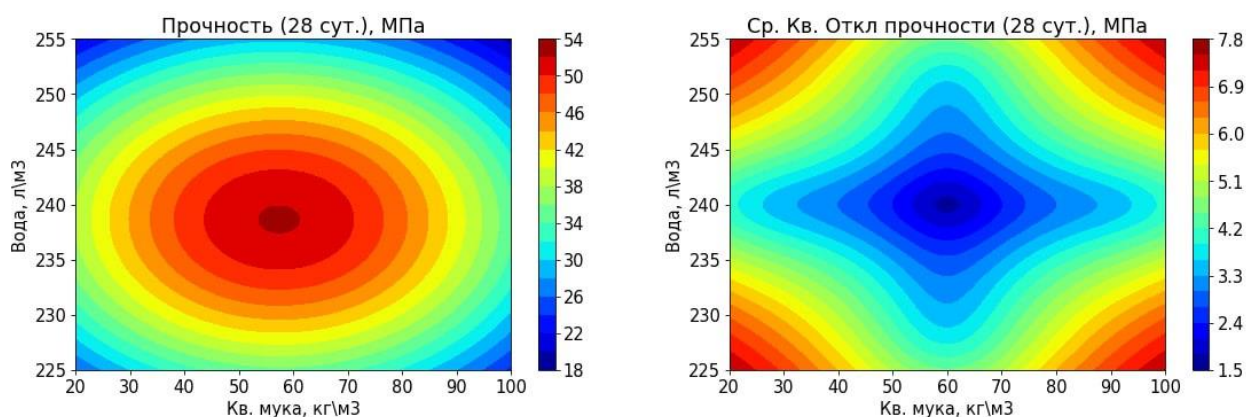


Рисунок 4.13 – Распределение прочности бетона (28 сут) в зависимости от содержания кварцевой муки

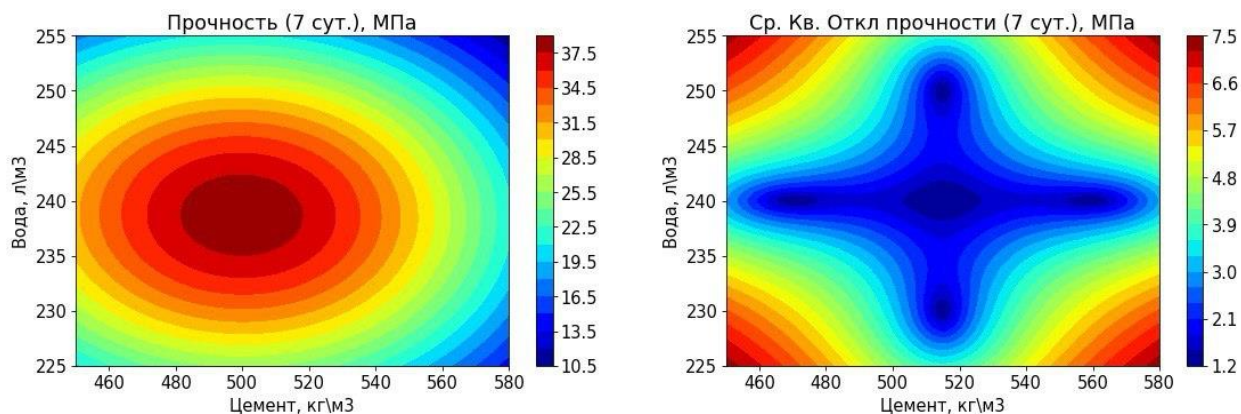


Рисунок 4.14 – Распределение прочности бетона (7 сут) в зависимости от расхода цемента

Показатель оптимального содержания кварцевой муки оценивался регрессионной моделью при зафиксированном расходе цемента – 500 кг/м^3 (рисунок 4.12, 4.13). Показатель оптимального содержания цемента оценивался регрессионной моделью при зафиксированном расходе кварцевой муки – 60 кг/м^3 (рисунок 4.14).

Точность прогностической модели оценивалась по показателю среднеквадратического отклонения (Root-mean square error – RMSE) путем вычисления квадратного корня из среднего значения квадратов разностей между прогнозируемыми и фактическими значениями. В представленной модели RMSE для 7 суток = $3,1 \text{ МПа}$, RMSE для 28 суток = $4,5 \text{ МПа}$. Также учитывался коэффициент вариации – отношение RMSE к среднему значению. Коэффициент вариации в обоих случаях – 10% , что является вполне допустимым показателем, так как СУБ – это сложная многокомпонентная смесь.

В полученных распределениях четко прослеживается максимум прочности в интервале расхода кварцевой муки от 50 до 65 кг/м^3 , воды – 235 - 245 л/м^3 , цемента – 480 - 530 кг/м^3 , что согласуется с эффектом оптимальной

упаковки и подтверждает целесообразность использования данного диапазона расходов компонентов при проектировании состава.

4.3 Исследование эксплуатационных характеристик самоуплотняющегося бетона

Для проверки сходимости расчетных и экспериментальных данных по составам самоуплотняющегося бетона на лабораторных образцах был проведен комплекс исследований физико-механических свойств бетона.

Для изготовления самоуплотняющегося бетона был выбран оптимизированный состав бетонной смеси исходя из разработанной расчетной модели.

В таблице 4.7 представлены расчетные значения состава самоуплотняющейся бетонной смеси.

Таблица 4.7 – Расчетный состав самоуплотняющейся бетонной смеси на 1 м^3

Отсев щебня (Ф 2,5-5), кг/м ³	ПЩ, кг/м ³	Песок (Ф1,25), кг/м ³	Песок (Ф 0,63), кг/м ³	Песок (Ф 0,315), кг/м ³	Песок (Ф 0,16), кг/м ³	КМ, кг/м ³	КД, кг/м ³	Rheoplast PCE 3241	В/Ц	Расплав, см	Расчетная плотность, кг/м ³	Класс бетона
396	412	170	265	265	265	60	20,6	8,24	0,45	50	2070	B40

В процессе приготовления бетонной смеси необходимо учитывать не только точное соотношение компонентов, но и последовательность их внесения. Комплексная добавка должна вводиться в цементный раствор до добавления мелкого и крупного заполнителей. Такой подход обеспечивает

равномерное распределение добавки по всему объему цементного камня. Нарушение последовательности операций может привести к неравномерному распределению компонентов, что негативно скажется на достижении требуемого эффекта.

Основные эксплуатационные характеристики самоуплотняющегося бетона определялись по ГОСТ Р 59714-2021 «Смеси бетонные самоуплотняющиеся. Технические условия», ГОСТ Р 59715-2022 «Смеси бетонные самоуплотняющиеся. Методы испытаний», ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».

Удобоукладываемость смеси определялась как величина расплыва нормального конуса и составила 58 см, что соответствует марке РК1 (рисунок 4.15).

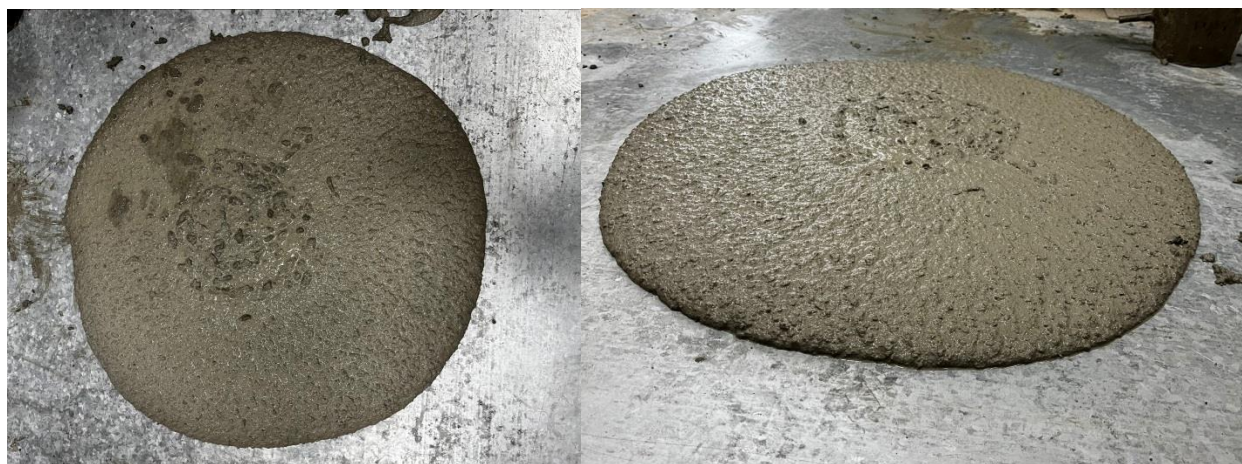


Рисунок 4.15 – Расплыв смеси 58 см

Вязкость самоуплотняющийся бетонной смеси определялась временем, за которое расплыв нормального конуса достигнет значения 50 см. Это время составило 5 секунд, что соответствует марке по вязкости V2.



Рисунок 4.16 – Определение текучести при помощи блокирующего кольца

Текучесть смеси определялась способностью смеси растекаться через препятствия из арматурных стержней через блокировочное кольцо с 16 арматурными стержнями. Показатель текучести определялся разностью высот между бетонной поверхностью в центре и в четырех позициях по краю расплыва вне блокирующего кольца. Разница составила не более 10 мм, что соответствует марке Т4 (рис. 4.16).

Для определения прочностных характеристик изготавливались образцы размером 10×10×10 см. Для состава готовилось 10 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов на каждый срок твердения, коэффициент вариации не более 5%. Образцы твердели при температуре $20\pm 5^{\circ}\text{C}$, относительной влажности $95\pm 5\%$, испытания проводились в лаборатории на гидравлическом прессе. Показатели по прочности при сжатии исследуемого состава представлены на рисунке 4.17.

Согласно полученным данным по прочности при сжатии, которая в 28 суток твердения составляет 54 МПа, бетон соответствует классу В40.

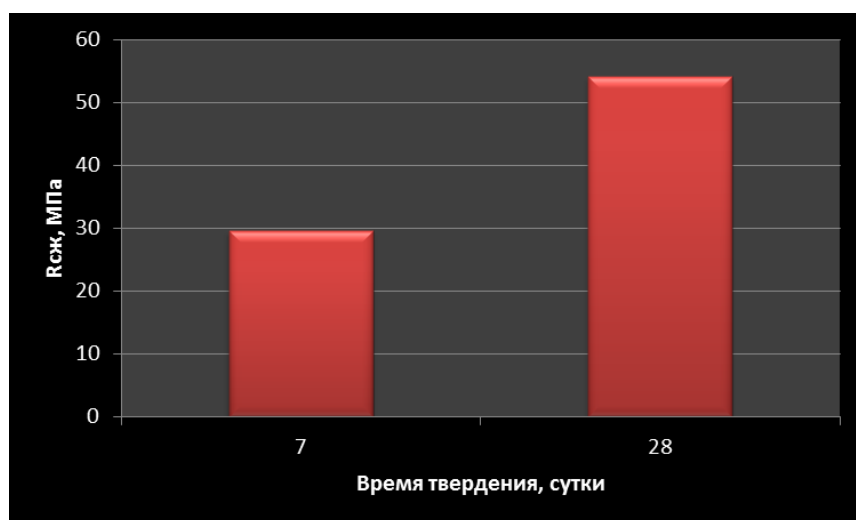


Рисунок 4.17 – Прочностные характеристики самоуплотняющегося бетона

Морозостойкость определяли третьим ускоренным методом при многократном замораживании и оттаивании, согласно ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости». Образцы бетона насыщали 5% раствором хлористого натрия перед замораживанием и испытанием на прочность. Образцы бетона выдержали 15 циклов испытаний на морозостойкость, что соответствует марке F500.

Таким образом, проведенный комплекс физико-механических исследований показал эффективность модернизированного метода проектирования состава самоуплотняющегося бетона с использованием в качестве наполнителей фракционированных песков (побочный продукт производства) и разработанной комплексной модифицирующей добавкой.

Таблица 4.7 – Основные эксплуатационные характеристики самоуплотняющегося бетона

Марка по удобоукладываемости	Марка по вязкости	Марка по текучести	Класс по прочности	Плотность, кг/м ³	Марка по морозостойкости
PK1	V2	T4	B40	2081	F500

Из открытых источников известно, что для получения самоуплотняющихся бетонов классов В25-В30 расход цемента составляет в среднем 510-530 кг/м³ [280-282]. В ходе проведенных исследований был получен состав с расходом цемента 412 кг/м³ и классом по прочности В40. Данный показатель был достигнут за счет применения разработанной комплексной добавки и подбора оптимального гранулометрического состава мелкого заполнителя.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод об эффективности влияния разработанной добавки и способов проектирования состава СУБ (таблица 4.7). Получены самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны с высокими показателями удобоукладываемости, вязкости, текучести, прочности и морозостойкости, при этом смесь получается однородной и не расслаивается.

Полученные мелкозернистые СУБ могут применяться для:

- неармированных или низкоармированных бетонных конструкций – плиты перекрытий, трубопроводы, облицовки туннелей, фундаментов, свай, плиты проезжей части (марка по удобоукладываемости РК1);
- густоармированных конструкций и изделий, к которым предъявляются высокие требования по качеству поверхности, и не требующих дополнительной обработки (марка по вязкости V2);
- инженерных сооружений, армированных с шагом от 60 до 80 мм (марка по текучести Т4).

Получение СУБ со стабильными эксплуатационными характеристиками обеспечивается посредством:

1. Направленного воздействия на физико-химические процессы в цементном вяжущем посредством введения в состав СУБ разработанной комплексной модифицирующей добавки;
2. Использования разработанной физико-математической модели проектирования оптимального соотношения компонентов полифракционной

бетонной смеси с низкими коэффициентом вариации (не более 10%) и значением среднеквадратического отклонения;

3. Сходимости расчетных и экспериментальных данных по составам СУБ на лабораторных образцах. Коэффициент вариации при испытаниях составил не более 5%.

Выводы по главе 4

1. Разработанная физико-математическая модель проектирования оптимального соотношения компонентов полифракционной бетонной смеси позволяет варьировать доли мелкого заполнителя, наполнителя и цемента в зависимости от требуемых характеристик (плотность, прочность, подвижность).

2. Применение разработанной физико-математической модели проектирования составов позволило получить самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны с маркой по удобоукладываемости РК1, маркой по вязкости V2, маркой по текучести Т4, классом по прочности В40 и маркой по морозостойкости F500 при пониженном расходе цемента 412 кг/м³. При этом в качестве сырьевых материалов использовался кварцевый песок, являющийся побочным продуктом горнодобывающего производства, кварцевая мука – вторичный продукт горнодобывающего производства, и разработанная комплексная добавка.

Глава 5. Технология и технико-экономическое обоснование производства комплексной добавки и бетонов с ее применением

Основные затраты при производстве бетонов с высокими показателями прочности, водо- и морозостойкости связаны с высокой себестоимостью составляющих материалов и необходимостью использования тепло-влажностной обработки. Применение разработанной комплексной добавки, а также местного сырья (кварцевого песка, кварцевой муки) позволяет получать бетоны с повышенными показателями качества в нормальных условиях.

5.1 Технология производства комплексной добавки

Комплексную добавку производят на заводе в виде сухого премикса. Технические требования к комплексной добавке соответствуют ТУ 24.66.47-095-02069295-2025. Все компоненты добавки (микрокальцит, кварцевая мука и нанодиоксид кремния) доставляются и хранятся в сухом виде в бункерах-накопителях. Производство добавки включает в себя следующие операции (рисунок 5.1):

1. Дозирование компонентов комплексной добавки с помощью весового дозатора.
2. Перемешивание компонентов добавки в смесителе интенсивного действия в последовательности: микрокальцит – нанодиоксид кремния – кварцевая мука.
3. Выгрузка готовой смеси в бункер-накопитель.
4. Подача в смеситель с сухими компонентами бетонной смеси либо упаковка и складирование готовой комплексной добавки.

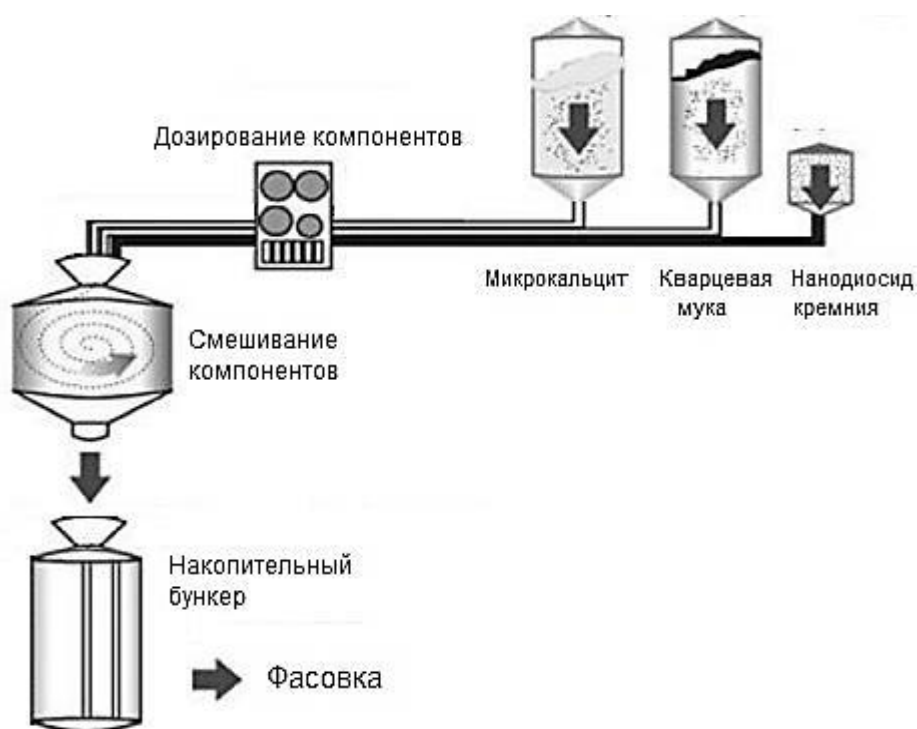


Рисунок 5.1 – Технологическая схема производства комплексных добавок

Себестоимость готовой продукции в расчете ее экономической эффективности принята без учета прибыли и косвенных затрат предприятия в связи с вариативностью данных факторов (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Себестоимость готовой продукции

Компонент	Цена, руб. за кг	Расход на тонну, кг	Стоимость за тонну, руб
Нано-SiO ₂	1700	4	6 800
Микрокальцит	7,75	664	5 146
Кварцевая мука	7	332	2 324
Итого цена за тонну, руб.	14 269		

Так как разработанная добавка представляет собой сухой премикс, то есть заранее подготовленную смесь, которая добавляется на стадии перемешивания компонентов бетонной смеси, она может применяться без изменения принятой технологии, установки дополнительного оборудования или увеличения других затрат, связанных с производством и реализацией продукции.

5.2 Технология производства самоуплотняющегося мелкозернистого бетона и опытно-промышленные испытания рекомендуемых составов

Основными исходными материалами для подбора состава СУБ являются цемент, крупный и мелкий заполнитель, минеральный наполнитель, добавки.

Рецептура самоуплотняющейся бетонной смеси отличается от состава обычной бетонной смеси в следующем:

- принят принципиально другой подход к соотношению и гранулометрии заполнителей: расход крупного заполнителя (щебня) не должен превышать расход мелкого заполнителя (песка).

- для повышения текучести и снижения трения между частицами заполнителя в смесь обязательно вводится наполнитель (кварцевая мука).

- низкое В/Ц за счет введения в бетонную смесь пластифицирующей добавки (гиперпластификатор) и модификаторов вязкости, количество которых на порядок превосходит стандартный расход для обычного бетона [216].

При приготовлении СУБ стабильного качества следует тщательно и непрерывно контролировать, и учитывать гранулометрический состав крупного и мелкого заполнителей [260, 261], который должен соответствовать требованиям ГОСТ. В отличие от обычного бетона, СУБ более чувствителен к колебаниям рецептуры. Так как большое влияние на технологические параметры (В/Ц) СУБ оказывает содержание влаги в инертных материалах [262], следует контролировать влажность крупного и мелкого заполнителей и хранить их в крытых складах. Также для обеспечения параметров по удобоукладываемости (расплыв конуса) бетонной смеси, при проектировании состава нужно учитывать форму заполнителя (окатанная).

Для производства СУБ следует использовать портландцемент нормированного состава (содержание C_3A – не более 8%, щелочи – не более 0,8%), соответствующий ГОСТ 10178, ГОСТ Р 55224, ГОСТ 31108 и ГОСТ 22266 [263-265].

Вода для приготовления всех видов бетонов должна отвечать требованиям ГОСТ 23732.

Подбор состава СУБ осуществляют в несколько этапов:

- определение теоретической потребности в цементе, воде, наполнителе, типах минеральных и химических добавок, исходя из требуемых характеристик бетона;
- определение количественного содержания мелкого и крупного заполнителей и оптимальной дозировки добавок [216].

Производство самоуплотняющихся бетонных смесей необходимо осуществлять на бетонных заводах, оснащенных системой обеспечения качества материалов, операций и оборудования в соответствии с требованиями ГОСТ 7473, ГОСТ 18105, ГОСТ 26633.

Приготовление СУБ должно осуществляться с использованием стационарных или передвижных бетоносмесительных установок с гравитационным или принудительным перемешиванием смеси в соответствии с требованием ГОСТ 7473. Бетоносмесительные установки должны соответствовать требованиям ГОСТ 27338.

Дозирование компонентов самоуплотняющейся бетонной смеси должно осуществляться по массе. Точность дозирования материалов (цемент, заполнители, минеральные и химические добавки, вода) для приготовления бетонной смеси должна соответствовать ГОСТ 7473.

При приготовлении самоуплотняющейся бетонной смеси следует соблюдать последовательность введения компонентов. Оптимальная последовательность введения компонентов: сначала добавляется заполнитель совместно с цементом и минеральными добавками (микронаполнителями), после чего вводится основное количество воды затворения и суперпластификатор.

Применение комплексной добавки в производстве бетона связано с некоторыми технологическими особенностями. Комплексную добавку следует вводить в предварительно перемешанную сухую бетонную смесь,

после чего дополнительно ее перемешать всухую, чтобы избежать налипания добавки на зерна заполнителей.

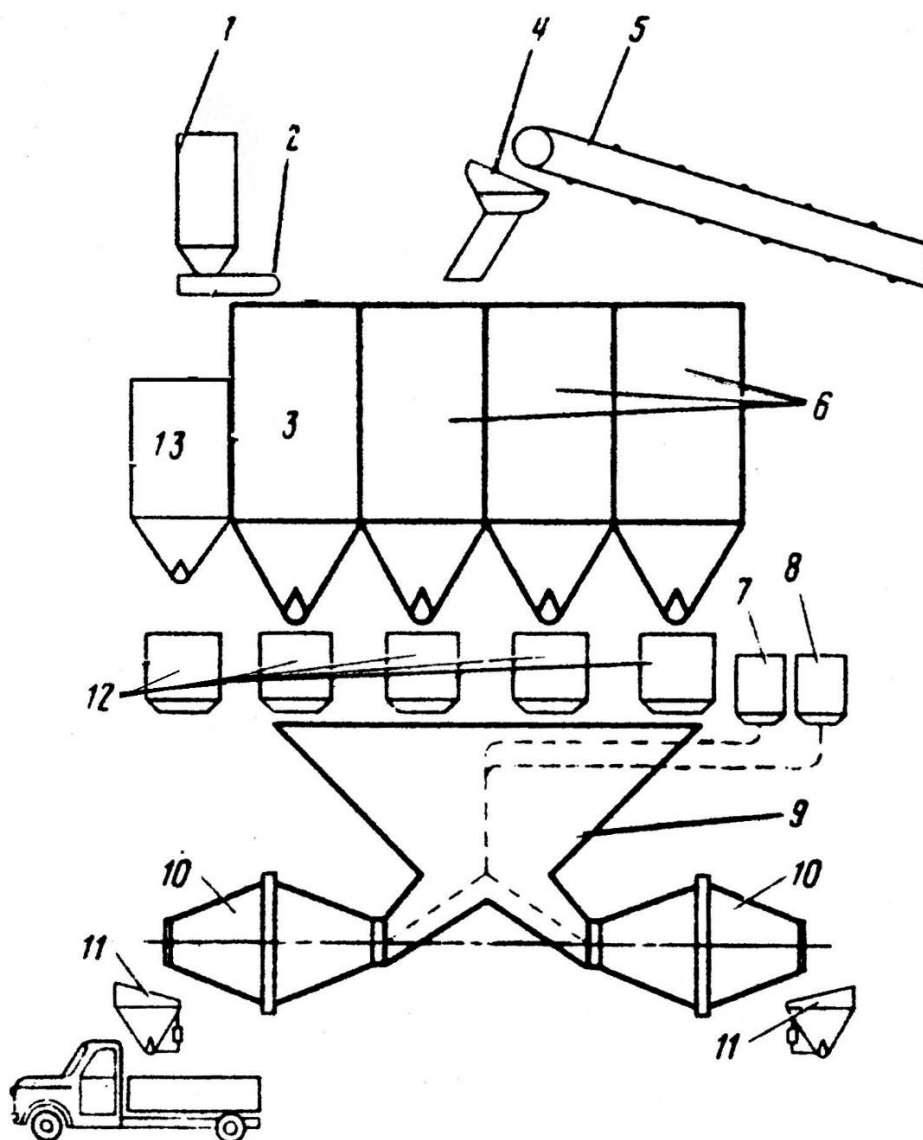
Продолжительность перемешивания должна обеспечивать получение самоуплотняющейся бетонной смеси и бетона в соответствии с назначенными требованиями. Рекомендуется увеличить продолжительность перемешивания самоуплотняющейся бетонной смеси на 25% по сравнению с продолжительностью перемешивания тяжелой бетонной смеси согласно ГОСТ 7473, но не менее 70 секунд (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Продолжительность перемешивания самоуплотняющихся бетонных смесей

Объём смесителя, л	Продолжительность перемешивания			
	в гравитационных смесителях	в смесителях принудительного действия при водоцементном отношении, В/Ц		
		менее 0,3	от 0,3 до 0,4	более 0,4
Менее 750,0	70	120	80	70
От 750,0 до 1500,0	120	135	90	75
Более 1500,0	150	150	100	80

Готовую самоуплотняющуюся бетонную смесь доставляют на место производства работ в специальных автомиксерах – смесителях на колёсном шасси. Максимальная продолжительность транспортирования самоуплотняющейся бетонной смеси с учетом времени подачи ее на укладку не должна превышать двух часов при условии сохранения свойств [266].

На рисунке 5.2 представлена технологическая схема бетоносмесительного цеха для производства бетона.



1 – циклон; 2 – шнековый транспортер; 3 – расходный бункер для цемента; 4 – поворотная воронка; 5 – ленточный конвейер; 6 – расходные бункеры для заполнителей; 7 – дозатор воды; 8 – дозатор пластификаторов; 9 – расходный бункер; 10 – бетоносмеситель; 11 – загрузочный бункер; 12 – автоматические дозаторы; 13 – расходный бункер для добавки

Рисунок 5.2 – Технологическая схема бетоносмесительного цеха

Заполнители подаются на верхний ярус башни от приемных бункеров с помощью ленточного конвейера (5), поворотной воронкой (4) распределяются по расходным бункерам (6). Из них материалы поступают в автоматические весовые дозаторы с пневмоуправлением (12). Цемент подается со склада пневмотранспортом в циклон (1), а затем в расходный бункер шнековым транспортером (2). Для дозировки воды и пластификатора служат отдельные

дозаторы (7) и (8). Комплексная добавка хранится в отдельном расходном бункере (13). Сухие компоненты поступают в расходный бункер (9), а из него в бетоносмесители (10). Бетон разгружается в загрузочные бункеры (11), а из них в автосамосвалы, транспортирующие бетон на объекты.

5.2.1 Внедрение результатов исследований по подбору составов самоуплотняющегося бетона

В период с 01.02.2023 по 30.08.2024 в лаборатории ИСЦ «Стромтест» ТГАСУ были проведены лабораторные исследования с целью получения составов бетонов с применением песка кварцевого обогащенного фракционированного АО «ТГОК «Ильменит». Составы получали с использованием модели проектирования оптимального соотношения компонентов полифракционной бетонной смеси. Данная модель позволяет варьировать доли мелкого заполнителя в зависимости от требуемых характеристик (плотность, прочность, подвижность).

В ходе испытаний по ГОСТ 8269.0-97 были определены зерновой состав отсева щебня (Таблица 5.3), зерновой состав песка (Таблица 5.4), насыпные и истинные плотности всех компонентов бетонной смеси.

В качестве крупной фракции заполнителя использовали отсев щебня Курлекского карьера Томской области, характеристики приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Гранулометрический состав отсева щебня

Проход через сито	Размер ячеек сит, мм				
	20	10	5	2,5	1,25
Частные, %	-	-	41,38	68,62	0
Полные, %	-	-	41,38	100	100

В качестве мелкого заполнителя использовали песок Туганского месторождения (АО «ТГОК «Ильменит»). Песок является побочным

продуктом горнодобывающих работ. Характеристики приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Характеристика песка кварцевого обогащенного фракционированного

Наименование показателей	Пробы песка			
	ПФ1	ПФ2	ПФ3	ПФ4
Зерновой состав (полные остатки) на контрольных ситах, %				
Содержание зерен свыше 10 мм	0	0	0	0
Содержание зерен свыше 5 мм	1,63	0	0	0
Полный остаток на сите 2,5 мм	7,39	0	0	0
Полный остаток на сите 1,25 мм	49,53	0,1	0,77	0
Полный остаток на сите 0,63 мм	96,7	93,4	63,85	0
Полный остаток на сите 0,315 мм	98,9	99,14	97,41	0,56
Содержание частиц менее 0,16 мм	0,9	0,66	0,96	45,47
Модуль крупности	3,5	2,9	2,6	0,5
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	0,15	0,03	0,03	0,19
Содержание глины в комках, %	0	0	0	0
Насыпная плотность в естественном состоянии, кг/м ³	1497	1486	1516	1249
Содержание вредных компонентов и примесей	Желтый, светлее эталона	Желтый, светлее эталона	Желтый, светлее эталона	Желтый, светлее эталона
Удельная эффективная активность природных радионуклидов, Бк/кг	6,87	6,87	6,87	6,87

*ПФ – песок фракционированный

В качестве микронаполнителя использовали кварцевую муку (КМ), произведенную путем помола песков Туганского месторождения (вторичный продукт АО «ТГОК «Ильменит»). Характеристики представлены в таблицах 5.5 и 5.6.

Таблица 5.5 – Физические свойства кварцевой муки

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	1001,8
Истинная плотность, кг/м ³	2604,2
Удельная поверхность, м ² /кг	474,7
Средний размер частиц, мкм	4,9

Таблица 5.6 – Химический и гранулометрический состав кварцевой муки

Характеристики	ГОСТ (марка Б)	ТГОК помол ТДСК
Химический состав		
Массовая доля диоксида кремния (SiO ₂), %	≥ 98	98,76
Массовая доля окиси железа (Fe ₂ O ₃), %	≤ 0,15	0,22
Массовая доля окиси алюминия (Al ₂ O ₃), %	≤ 1,00	0,45
Массовая доля влаги, %	2,00	0,06
Гранулометрический состав		
Остаток на сите № 016	≤ 1,00	0,22
Остаток на сите № 010	≤ 2,50	7,23
Остаток на сите № 0063	≤ 10,00	16,78
Остаток на сите № 005	≤ 4,50	6,29
Просев через сито № 005	≥ 82,00	69,49

Для изготовления самоуплотняющегося бетона был выбран оптимизированный состав бетонной смеси исходя из разработанной расчетной модели (таблица 5.7).

Таблица 5.7 – Составы для получения самоуплотняющихся бетонных смесей

Материалы	Расход на тонну, кг
Отсев щебня (фракции 2,5-5 мм)	396
Портландцемент	412
Песок (Ф1,25)	170
Песок (Ф0,63)	265
Песок (Ф0,315)	265
Песок (Ф0,16)	265
Микронаполнитель (кварцевая мука)	60
Комплексная добавка	20,6
Пластификтор Rheoplast PCE 3241	4,12

Основные эксплуатационные характеристики самоуплотняющегося бетона определялись по ГОСТ Р 59714-2021, ГОСТ Р 59715-2022, ГОСТ 10180-2012.

В таблице 5.8 представлены результаты исследований физико-механических свойств самоуплотняющегося бетона с оптимизированным составом.

Таблица 5.8 – Основные эксплуатационные характеристики самоуплотняющегося бетона

Марка по удобоукладываемости	Марка по вязкости	Марка по текучести	Класс по прочности	Плотность, кг/м ³
PK1	V4	T3	B40	2215

По итогам испытаний была установлена возможность использования песка кварцевого обогащенного фракционированного АО «ТГОК «Ильменит» для разработки составов самоуплотняющихся бетонов.

5.2.2 Промышленные испытания самоуплотняющегося бетона

На базе предприятия ООО ТД «ТОП Бетон» в период с 01.03.2025 по 30.05.2025 были выпущены 2 партии самоуплотняющихся бетонных смесей (с комплексными модифицирующими добавками на основе микрокальцита, кварцевой муки и наномодификаторов).

Для приготовления бетонов были использованы следующие сырьевые материалы:

- портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Б Топкинского цементного завода по ГОСТ 31108-2020;
- отсев щебня фракции 2,5-5 мм Курлекского карьера Томской области, по ГОСТ 31424-2010;
- песок Туганского месторождения Томской области (АО «ТГОК «Ильменит») по ГОСТ 2138-91;

- кварцевая мука Туганского месторождения Томской области (АО «ТГОК «Ильменит»);
- комплексная добавка (КД);
- пластификтор Rheoplast PCE 3241.

Добавка (КД) была получена путем смешивания компонентов (микрокальцит, кварцевая мука, нанодисперсный диоксид кремния). В смеситель интенсивного действия поочередно загружались компоненты в последовательности: микрокальцит, кварцевая мука, нанодисперсный диоксид кремния для получения однородной смеси.

Для приготовления самоуплотняющихся бетонных смесей использовались составы, приведенные в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Составы для получения самоуплотняющихся бетонных смесей

Материалы	Расход на тонну, кг
Отсев щебня (фракции 2,5-5 мм)	396
Портландцемент	412
Песок (Ф1,25)	170
Песок (Ф0,63)	265
Песок (Ф0,315)	265
Песок (Ф0,16)	265
Микронаполнитель (кварцевая мука)	60
Комплексная добавка	20,6
Пластификтор Rheoplast PCE 3241	8,24

Дозирование сырьевых материалов осуществлялось по массе. Бетонную смесь готовили в смесителе принудительного действия JS 1500 с двумя горизонтальными валами, перемешивание осуществлялось в течение 45 сек.

Основные эксплуатационные характеристики самоуплотняющегося бетона (удобоукладываемость, вязкость, текучесть) определялись по ГОСТ Р 59715-2022 на соответствие требованиям ГОСТ Р 59714-2021.

По ГОСТ 10180-2012 от каждой партии бетона были отобраны пробы и проведены испытания на соответствие требованиям ГОСТ 26633-2015.

Испытания проводились в лаборатории ИЦ «Стромтест» ТГАСУ (Свидетельство об аттестации испытательной лаборатории № РОСС RU.32112.ИЛ.ПР.21, выдано 19.03.2024 г.) и в лаборатории ООО ТД Топ Бетон (ФБУ «Томский ЦСМ» св-во № 754 до 17.03.2025 г.).

Свойства материалов представлены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Свойства самоуплотняющихся бетонных смесей

Марка по удобоукладываемости	Марка по вязкости	Марка по текучести	Класс по прочности	Плотность, кг/м ³
РК1	V2	T4	B40	2181

Результаты, приведенные в таблице выше, подтверждают ранее полученные данные об эффективности воздействия комплексных модифицирующих добавок на основе микрокальцита, кварцевой муки и наномодификаторов на свойства самоуплотняющихся бетонных смесей. Полученные самоуплотняющиеся бетонные смеси соответствуют требованиям ГОСТ Р 59714-2021. Полученные самоуплотняющиеся бетонные смеси рекомендованы к производству.

5.3 Экономическая эффективность производства разработанных составов самоуплотняющихся бетонов

Усложнение составов СУБ за счет использования различных высокодисперсных наполнителей (микрокремнезема, каменной муки, кварцевого песка, белой сажи и т.п.), химических и минеральных добавок, в том числе и суперпластификаторов, а также повышенный расход цемента значительно удорожают стоимость самоуплотняющихся бетонных смесей и бетонов на их основе (таблица 5.11).

Таблица 5.11 – Сравнительная стоимость 1 м³ строительных бетонных смесей в РФ

Традиционный бетон	Литой бетон	Самоуплотняющийся бетон
4400-4900 руб.	6600-7200 руб.	9600-12200 руб.

В регионах, где отсутствуют необходимые компоненты или нет собственного производства портландцемента, стоимость таких бетонов еще выше. В Томской области стоимость самоуплотняющейся бетонной смеси (класс В40), со всеми затратами на их производство, составляет около 11-11,5 тыс. рублей за тонну.

В таблице 5.12 представлена средняя стоимость сырьевых материалов для изготовления самоуплотняющегося бетона.

Таблица 5.12 – Стоимость сырьевых материалов

Материал	Стоимость, руб./тонна
Портландцемент	11 500
Отсев щебня	3 750
Песок (фракционный)	3 000
Кварцевая мука	7 000
Комплексная добавка (Нано-SiO ₂ +МСа+КМ)	14 269
ПКЭ 3241 (ООО «Реопласт»)	210 600

С учетом расхода материалов на предложенный состав стоимость самоуплотняющегося бетона составляет 10 700 рублей. Экономическая эффективность получения самоуплотняющегося бетона с разработанной комплексной добавкой составляет 10-12% по сравнению с существующим рынком, в зависимости от региона. Произведенные расчеты доказывают эффективность применения материалов из вторичного сырья при производстве СУБ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы по работе

1. Введение в цементную композицию наноразмерного диоксида кремния, произведенного методом дугового плазменного испарения из побочного продукта горнодобывающих работ (кварцевый песок), обеспечивает снижение водопотребности и стабильное увеличение прочности (до 38%) по сравнению с аналогичными добавками других способов производства.

2. Добавка микрокальцита, введенная в количестве 5% от массы цемента повышает предел прочности при сжатии цементного камня до 26% по сравнению с контрольным составом и позволяет сокращать расход вяжущего (на 5%). Кварцевая мука (вторичный продукт горнодобывающих предприятий), добавляемая в цементное вяжущее в количестве 5%, позволяет увеличить прочность цементного камня до 6,8% и при этом сократить расход вяжущего (на 5%).

3. Введение комплексной добавки (микрокальцит + кварцевая мука + нанодиоксид кремния в соотношении 2:1:0,012) в количестве 7,53% от массы цемента обеспечивает увеличение прочности на сжатие цементного камня до 40%, а при сокращении расхода цементного вяжущего (на 7,53%) – до 33,7%.

4. Механизм действия комплексной добавки заключается в самоорганизации и самоуплотнении структуры цементного камня и обеспечении получения стабильных свойств цементного вяжущего и бетона за счет нано- и микрочастиц, препятствующих деформационным процессам, а также являющихся подложками для формирования дополнительного объема структурообразующих веществ – низкоосновных гидросиликатов кальция с разросшейся игольчатой структурой, затягивающей поры.

5. Адаптивная физико-математическая модель проектирования состава бетона (коэффициент вариации не более 10%) позволяет прогнозировать свойства самоуплотняющейся бетонной смеси и бетона (плотность, прочность,

подвижность), а также оптимизировать технологические параметры производства.

6. Направленное воздействие на физико-химические процессы в цементном вяжущем при помощи комплексной модифицирующей добавки, а также использование физико-математической модели проектирования состава бетона с низким коэффициентом вариации позволяет получать СУБ со стабильными эксплуатационными характеристиками (удобоукладываемость, вязкость, текучесть, прочность).

7. Результаты научных исследований подтверждены данными опытно-промышленных испытаний на предприятиях ООО ТД «ТОП Бетон», АО «ТГОК «Ильменит», а также внедрены в учебный процесс при подготовке учебных занятий студентов направления подготовки 08.03.01 Строительство, профиля «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», и направления подготовки 08.04.01 Строительство, программы подготовки «Эффективные строительные материалы и технологии».

Рекомендации по дальнейшему развитию исследований. Перспективами развития представленных в диссертационной работе результатов исследований являются использование полученных закономерностей по формированию оптимальной структуры смеси без использования крупных фракций заполнителей для разработки составов с их применением в аддитивных технологиях, а также возможности расширения сырьевой базы для производства высокофункциональных бетонов различного назначения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kim J.-K. Experimental study of the fatigue behavior of high strength concrete / J.-K. Kim, Y.-Y. Kim // Cement and Concrete Research. – 1996. – V. 26, Issue 10. – P. 1513-1523.
2. Aitcin P.C. High-performance concrete // London: E&FN SPON. – 1998. – 591 p.
3. Skazlic M. Perspectives of designing with new concrete types / M. Skazlic, D. Bjegovic // Zagreb: Annual 2005 of the Croatian Academy of Engineering. – 2005. – P. 167-178.
4. A review on ultra-high performance concrete: Part 1. Raw materials and mixture design / Shi C. [et al.] // Construction and Building Materials. – 2015. – № 101. – P. 741-751.
5. Optimizing mix proportions of normal weight reactive powder concrete with strengths of 200–350 MPa / Talebinejad I., [et al.] // Proceedings of the International Symposium on UHPC. – Kassel, 2004. – P. 133-141.
6. Strunge T. Special cements for ultra-high performance concrete / T. Strunge, T. Deuse // Proceedings of the Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete. – Kassel, Germany, 2008. – P. 61-68.
7. Wille K. Ultra-high performance concrete with compressive strength exceeding 150 MPa (22 KSI): a simpler way / K. Wille, A. Naaman, G. Montesinos // ACI Materials Journal. – 2011. – № 108 (1). – P. 46-54.
8. Soutsos M. Mix design, mechanical properties, and impact resistance of reactive powder concrete (RPC) / M. Soutsos, S. Millard, K. Karaiskos // International Workshop on High Performance Fibre-Reinforced Cementitious Composites in Structural Applications. – 2005. – P. 549-560.
9. Ma J. Properties of ultra-high performance concrete / J. Ma, H. Schneider // Leipzig Annual Civil Engineering Report. – 2002. – № 7. – P. 25-32.

10. Калашников В.И. Расчет составов высокопрочных самоуплотняющихся бетонов // Строительные материалы. – 2008. – № 10. – С. 4-6.
11. Калашников В.И. Промышленность нерудных строительных материалов и будущее бетонов // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 20-23.
12. Калашников В.И. Основные принципы создания высокопрочных и особовысокопрочных бетонов // Популярное бетоноведение. – 2008. – № 3. – С. 102.
13. Коровкин М.О. Влияние высококальциевой золы-уноса на свойства самоуплотняющегося бетона / М.О. Коровкин, В.И. Калашников, Н.А. Ерошкина // Региональная архитектура и строительство. – 2015. – № 1. – С. 49-53.
14. Nagataki S. Applications in Japan and South East Asia / S. Nagataki, E. Sakai // In High Performance Concretes and Applications, ed. by S. P. Shah and S. H. Ahmad, Edward Arnold. – London, 1994. – P. 375-397.
15. Уразова А.А., Конов Е.Д., Коровкин М.О., Ерошкина Н.А. Технология производства и применения высокопрочных бетонов // Современные научные исследования и инновации. 2017. № 2 URL: <https://web.snauka.ru/issues/2017/02/78504> (дата обращения: 10.03.2024).
19. Болотских О.Н. Самоуплотняющийся бетон и его диагностика // Технологии бетонов. – 2008. – № 10. – С. 28-31.
20. Несветаев Г.В. Технология самоуплотняющихся бетонов // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 24-28.
21. Brouwers H.J.H. Self-compacting concrete: Theoretical and experimental study / H.J.H. Brouwers, H.J. Radix // Cement and Concrete Research. – 2005. – V. 35. – № 11. – P. 2116-2136.

22. Okamura H. Self-Compacting Concrete / H. Okamura, M. Ouchi // J. of Advanced Concrete Technology. – 2003. – V. 1. – № 1. – P. 5-15. <http://dx.doi.org/10.3151/jact.1.5>
23. Волков Ю.С. Самоуплотняющиеся смеси - новое слово в технологии бетона. Часть 1 // Технологии бетонов. – 2014. – № 9. – С. 30-35.
24. Наруть В.В. Безусадочный самоуплотняющийся бетон на основе бетонного лома для полов промышленных зданий: дис. ... канд. техн. наук: – М., 2021. – 204 с.
25. Титова Л.А. Разработка национального стандарта на методы испытания самоуплотняющейся бетонной смеси / Л.А. Титова, М.И. Бейлина, В.Л. Хлопук, В.А. Шабалин // Вестник НИЦ «Строительство». – 2021. – № 3(30). – С. 108-116.
26. Фаликман, В.Р. Отечественный опыт производства и применения самоуплотняющегося бетона / В.Р. Фаликман, В.В. Денискин, О.О. Калашников, В.Ю. Сорокин // Национальная Ассоциация Ученых. – 2015. – № 2-3. – С. 68-73.
27. Okamura, H. Self-compacting high performance concrete / H. Okamura, M. Ouchi // Progress in Structural Engineering and Materials. – 1998. – V. 1. – № 4. – P. 378-383. <https://doi.org/10.1002/pse.2260010406>
28. Модифицированные бетоны нового поколения в сооружениях ММДЦ «Москва-Сити» / С.С. Каприелов [и др.] // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 13-17.
29. Каприелов С.С. Новые модифицированные бетоны / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян. – М.: ООО «Предприятие Мастер Бетон», 2010. – 258 с.
30. Несветаев Г.В. Самоуплотняющиеся бетоны: некоторые факторы, определяющие текучесть смеси / Г.В. Несветаев, А.Н. Давидюк, Б.А. Хетагуров // Строительные материалы. – 2009. – № 3. – С. 54-57.

31. Патент № 2603991 С1 Российская Федерация. Мелкозернистая самоуплотняющаяся бетонная смесь / О.В. Кононова, С.Н. Анисимов, А.Ю. Лешканов, А.О. Смирнов; заявитель и патентообладатель Поволжский государственный технологический университет. – № 2015117992/03; заявл. 13.05.2015; опубл. 10.12.2016, Бюл. № 34. – С. 5.
32. Рояк Г.С. Бетон для транспортного строительства / Г.С. Рояк, И.В. Грановская, А.Ю. Тарасова [и др.] // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2010. – № 4-5. – С. 46-53.
33. Соловьянчик А.Р. Опыт применения самоуплотняющихся бетонных смесей при сооружении мостов и тоннелей / А.Р. Соловьянчик, В.Н. Коротин, И.С. Пуляев, Н.С. Третьякова // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2012. – № 3(25). – С. 8-21.
34. Anisimov, S. Self-compacting fine-grained concrete for reinforced concrete frame joints filling / S. Anisimov, O. Kononova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – № 365(3). – P. 032050. doi:10.1088/1757-899X/365/3/032050
35. A review on mixture design methods for self-compacting concrete / C. Shi [et al.] // Construction and Building Materials. – 2015. – № 84. – P. 387-398. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.079>
36. Ушеров-Маршак А.В. Бетоноведение: лексикон [Текст] / А.В. Ушеров-Маршак. – М.: РИФ «Стройматериалы», 2009. – 112 с.
37. ГОСТ Р 59714-2021 Смеси бетонные самоуплотняющиеся. Технические условия. – М.: ФГБУ «РСТ», 2021. – 15 с.
38. Новый национальный стандарт на самоуплотняющиеся бетонные смеси / С.С. Каприелов [и др.] // Вестник НИЦ «Строительство». – 2021. – № 3(30). – С. 30-40.
39. Комаринский М.В. Литые и самоуплотняющиеся бетонные смеси / М.В. Комаринский, С.И. Смирнов, Д.Е. Бурцева // Строительство уникальных зданий и сооружений. – 2015. – № 11. – С. 106-118.

40. Sustainable design and ecological evaluation of low binder self-compacting concrete / W. J. Long [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2017. – Vol. 167. – P. 317-325. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.08.192>
41. Соргутов И.В. Применение самоуплотняющихся бетонов в строительстве монолитных зданий и сооружений в РФ / И.В. Соргутов, П.Ю. Иванов, О.В. Крюкова // Системные технологии. – 2021. – № 40. – С.14-20
42. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
43. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
44. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов / О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.
45. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона / И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
46. Зоткин А.Г. Бетоны с эффективными добавками / А.Г. Зоткин. – М.: Инфра-Инженерия, 2016. – 160 с.
47. Баженов Ю.М. Бетонovedение: Учебник / Ю.М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2015. – 144 с.
48. Изотов В.С. Исследование продуктов гидратации портландцемента, модифицированного комплексной добавкой / В. С. Изотов, Р. А. Ибрагимов // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 2. – С. 228.
49. Фазовые трансформации при гидратации модифицированного цементного камня / В.В. Строкова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. – 2017. – Т. 8. – №5-1. – С. 199-204.
50. Горшков В.С. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: Структура и свойства: справ. пособие / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, А.В. Абакумов. – М.: Стройиздат, 1995. – 576 с.

51. Barbara Lafuente, Downs R.T., Yang H. and Stone N. The power of databases. The RRUFF project // Highlights in Mineralogical Crystallography. URL: [https:// rruff.info/](https://rruff.info/) (дата обращения 01.03.2022)
52. Кинд В.В. Коррозия цементов и бетонов в гидротехнических сооружениях / В.В. Кинд. – М.: Госэнергоиздат, 1955. – 320 с.
53. Кондо Р. Кинетика и механизм гидратации цемента / Р. Кондо, Ш. Уэда // Пятый международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат. – 1973. – С. 185-206.
54. Ларионова З.М. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона / З.М. Ларионова, Л.В. Никитина, В.Р. Гарашин. – М.: Строй-издат. – 1977. – 260 с.
55. Структура цементного камня с комплексными добавками и ее влияние на деформационные свойства бетонов / Л.Я. Крамар [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2022. – Т. 22. – № 3. – С. 35-45 DOI: 10.14529/build220304
56. Phillipsite and Al-tobermorite mineral cements produced through low-temperature water-rock reactions in Roman marine concrete / M.D. Jackson [et al.] // American Mineralogist. – 2017. – № 102. – P. 1435-1450.
57. Гладышев Б.М. Механическое взаимодействие элементов структуры и прочность бетонов / Б.М. Гладышев. – Харьков: Вища школа, 1987. – 167 с.
58. Шейкин А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е. Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. – М.: Стройиздат, 1979. – 343 с.
59. Коупленд Л.Э. Структура затвердевшего цементного теста / Л.Э. Коупленд, Д.Д. Вербек // Шестой международный конгресс по химии цемента. – Т.2. – Кн.1. – М.: Стройиздат, 1979. – С. 27-32.
60. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989. – 383 с.
61. ГОСТ 24211-2008 Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. – М.: ФГУП «Стандартинформ», 2010. – 11 с.

62. Ильина Л.В. Влияние модифицирующих добавок на свойства сухих строительных смесей / Л.В. Ильина, Ю.В. Сидоркович // Строительство и архитектура. – 2018. – № 10. – С. 87-91.

63. Kopanitsa N.O. Effective polyfunctional additive for composite materials based on cement / N.O. Kopanitsa, O.V. Demyanenko, A.A. Kulikova // Digital Technologies in Construction Engineering. Lecture Notes in Civil Engineering / ed. by S.V. Klyuev. – 2022. – №. 173. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-030-81289-8_17

64. Комплексные модифицирующие добавки для строительных смесей на цементной основе / А.А. Куликова [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2019. – Т. 21. – № 6. – С. 140-148. DOI: 10.31675/1607-1859-2019-21-6-140-148

65. Демьяненко О.В. Оценка влияния комплексной полифункциональной добавки на эксплуатационные характеристики цементного камня и бетона / О.В. Демьяненко, А.А. Куликова, Н.О. Копаница // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2020. – Т. 22. – № 5. – С. 139-152. DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-5-139-152

66. Влияние комплексных модифицирующих добавок на эксплуатационные свойства тяжелого бетона / О.В. Демьяненко [и др.] // Известия вузов. Строительство. – 2021. – № 5. – С. 23-32 DOI: 10.32683/0536-1052-2021-749-5-23-32

67. Тараканов О.В. Сухие строительные смеси с использованием местных сырьевых материалов // Доклады конференции BALTIMIX 2005. URL: http://www.baltimix.ru/confer/confer_archive/reports/doclad05/kronadug_tarajano v.php (дата обращения: 15.09.2022).

68. Myhre B. Microsilica in refractory castables. How does microsilica quality influence perfomance // UNITECR'05: 9th Biennial Worldwide congress on refractories. – Orlando, Florida, USA, 2005. – P. 191-195.

69. Kjellsen K.O. Influence of natural minerals in the filler fraction on hydration and properties of mortars / K.O. Kjellsen, B. Lagerblad. – Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1995. – 41 p.

70. Filled epoxy composites based on polyfraction microcalcite / T.A. Nizina, [et al.] // Magazine of Civil Engineering. – 2018. – №. 83 (7). – P. 83-91. DOI: 10.18720/MCE.83.8.

71. Строительные материалы: Материаловедение. Технология конструкционных материалов: учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по строительным специальностям / В.Г. Микульский [и др.]; под общ. ред. В.Г. Микульского, Г.П. Сахарова. – Москва: Изд-во Ассоциации строит. вузов, 2011. – 519 с.

72. Самоуплотняющийся бетон с компенсированной усадкой с использованием материалов из бетонного лома / С.В. Самченко [и др.] // Известия высших учебных заведений. Строительство, 2021. – № 2(746). – С. 71-78.

73. Самоуплотняющийся бетон с использованием добавок-модификаторов / Е.Ж. Кусаинов [и др.] // Наука и техника Казахстана, 2022. – № 2. – С. 95-103.

74. Влияние доменного гранулированного шлака на свойства мелкозернистого самоуплотняющегося бетона / М.О. Коровкин [и др.] // Инженерный вестник Дона. – 2021. – № 8(80). – С. 486-494.

75. Самоуплотняющийся бетон с комплексной добавкой на основе отходов промышленности Донбасса / Е.В. Егорова [и др.] // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2021. – № 1(147). – С. 74-79.

76. Исследование эффективности модификации шлаком различных самоуплотняющихся бетонных смесей, предназначенных для бетонов различных классов по прочности / С.А. Иванченко [и др.] // Электронный

сетевой политематический журнал «Научные труды КубГТУ». – 2024. – № 2. – С. 59-71.

77. Бычков М.В., Удодов С.А. Особенности разработки легких самоуплотняющихся бетонов на пористых заполнителях // Инженерный вестник Дона. 2013. № 3. URL: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n3y2013/1774> (дата обращения: 30.07.2024).

78. Книгина Г.И. Микрокалориметрия минерального сырья в производстве строительных материалов / Г.И. Книгина, В.Ф. Завадский. – М.: Стройиздат, 1987. – 144 с.

79. Sereda P.I. Structure Formation and development in Hardened Cement pastes / P.L Sereda, R.E. Feldman, V.S. Ramachandran // 7-th International Congress on the Chemistry of Cement. – 1980. – P. 234.

80. Komlos K. Uber das Kaitallarschwinden von Zementleimen, Morteln und Betonen / K. Komlos, L. Brull // TIZ-Facheber. – 1986. – № 11. – P. 750-755.

81. Дворкин Л.И. Строительные минеральные вяжущие материалы: учебно-практическое пособие / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – М.: Инфра-Инженерия, 2011. – 544 с.

82. Stemmer A. Advantages of nanotitanium dioxide application on an interface of firm and liquid phases / A. Stemmer, P. Mesquida, N. Naujoks // Nanotechnics. – 2004. – № 1. – P.43-47.

83. Goto Y. Effect of aggregate on Drying Shrinkage of Concrete / Y. Goto, T. Fujiwara // Trans. Jap. Soc. Civ. Eng. – 1980. – № 11. – Pp. 308-309.

84. Ambroise J. Self-leveling concrete – design and properties / J. Ambroise, S. Rols, J. Pera // Concrete Science and Engineering. – 1999. – №. 1. – P. 140-147.

85. Skarendahl A. State of the art report of RILEM technical committee 174-SCC, self-compacting concrete / A. Skarendahl, O. Petersson // Paris, RILEM Publications S.A.R.L, 2000. – 154 p.

86. Проектирование и использование заполнителя с оптимальной межзерновой пустотностью в бетоне / А.И. Кудяков [и др.] // Изв. вузов. Строительство и архитектура. – 1987. – № 7. – С. 135-138.

87. Высококачественные самоуплотняющиеся бетоны с использованием отходов сжигания угля / Ю. М. Баженов [и др.] // Вестник МГСУ. – 2017. – Т. 12. – № 12(111). – С. 1385-1391.

88. Калашников В.И. Как превратить бетоны старого поколения в высокоэффективные бетоны нового поколения // Технологии бетонов. – 2015. – № 11-12. – С. 27-35.

89. Кравцов А.В. Эффективные самоуплотняющиеся бетоны, модифицированные активированным медеплавильным шлаком: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Кравцов Алексей Владимирович. – Кострома, 2019. – 199 с.

90. Влияние кварцевой муки на технологические свойства самоуплотняющихся бетонных смесей / А.П. Пустовгар [и др.] // Вестник МГСУ. – 2018. – Т. 13. – № 6. – С. 717-728.

91. Оценка влияния карбонатного микрозаполнителя на кинетику начального структурообразования и состав гидратных фаз цементных систем / О. В. Тараканов [и др.] // Региональная архитектура и строительство. – 2014. – № 2. – С. 40-46.

92. Gesoğlu M. Properties of self-compacting concretes made with binary, ternary, and quaternary cementitious blends of fly ash, blast furnace slag, and silica fume / M. Gesoğlu, E. Güneyisi, E. Özbay // Construction and Building Materials. – 2009. – Vol. 23. – № 5. – P. 1847-1854.

93. Sabet F.A. Mechanical and durability properties of self consolidating high performance concrete incorporating natural zeolite, silica fume and fly ash / F.A. Sabet, N.A. Libre, M. Shekarchi // Construction and Building Materials. – 2013. – Vol. 44. – P. 175-184.

94. Войлоков И.А. Самоуплотняющиеся бетоны. Новый этап развития бетоноведения // Бетоны. – 2008. – №4. – С. 5-8.
95. Коровкин М.О. Принципы создания и применения самоуплотняющегося бетона / М.О. Коровкин, М.Н. Замчалин, Н.А. Ерошкина // Молодой ученый. – 2015. – № 5, с. 165-168.
96. Шейнич Л.А. Высокопрочные бетоны для монолитного домостроения / Л.А. Шейнич, П.В. Попруга // Будівельні конструкції: зб. наук. праць. – К.: НДІБК, 2007. – Вип. 32. – С. 311-314.
97. Журавлёв В.Ф. Сцепление цементного камня с различными материалами / В.Ф. Журавлёв, Н.П. Штейерт // Цемент. – 1952. – № 5. – С. 17-19.
98. Kjellsen K.O. Influence of natural minerals in the filler fraction on hydration and properties of mortars / K.O. Kjellsen, B. Lagerblad // Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1995. – 41 p.
99. Oshio A. Properties of Concrete Containing Mineral Powders / A. Oshio, T. Sone, A. Matsui // Cement Association of Japan Review, 1987. – P. 114-117.
100. Wakizaka Y. Relationship between Mineral Assemblages of Rocks and Their Alkali Reactivities / Y. Wakizaka, S. Morya, H. Kawano // Cement Association of Japan Review, 1987. – P. 292-295.
101. Зозуля П.В. Карбонатные породы как заполнители и наполнители, в цементах, цементных растворах и бетонах // Сборник докладов. 3-я Международная научно-практическая конференция «Популярное бетоноведение». – 2009. – С. 64 -67.
102. Михеенков, М.А. Влияние карбонатного наполнителя на свойства бетонов / М.А. Михеенков, С.А. Мамаев // Технологии бетонов. – 2011. – № 11-12. – С. 41-45
103. Маилян Р.Л. Бетон на карбонатных заполнителях / Р.Л. Маилян. – Ростовна Дону: Изд-во Рост. унта, 1967. – 272 с.

104. Сватовская Л.Б., Брагинец И.А. Оценка влияния карбонатного заполнителя на тепло и механофизические свойства пенобетона // Весь Бетон. URL: www.allbeton.ru/article/371/15.html (дата обращения 15.03.2020)

105. Демьяненко О.В. Эффективность применения микрокальцита в производстве строительных композиций на цементной основе / О.В. Демьяненко, А.А. Куликова // Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы (МНТ-2017). Избранные доклады IV Международной научной конференции студентов и молодых ученых. – 2017. – С. 39-41.

106. Копаница Н.О. Комплексные добавки на основе вторичных ресурсов для модификации цементных композиций / Н.О. Копаница, О.В. Демьяненко, А.А. Куликова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 1. – С.136-144. DOI <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/1/4045>

107. Вторичные ресурсы в производстве композиционных строительных материалов на основе цемента / Н.О. Копаница [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 10. – С. 49-60 DOI [10.18799/24131830/2023/10/4304](https://doi.org/10.18799/24131830/2023/10/4304)

108. Куликова А.А. Влияние минеральных дисперсных компонентов на свойства цементного вяжущего / А.А. Куликова, В.Ю. Сухопарова, И.И. Жеребилов // Избранные доклады 68-й Университетской научно-технической конференции студентов и молодых ученых. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2022. – С. 78-82

109. Применение кварцевой муки Silverbond в проектировании составов самоуплотняющихся бетонов / А.П. Пустовгар [и др.] // Технологии бетонов. – 2018. – № 5-6. – С. 10-14

110. Семинский Ж.В. Геология и месторождения полезных ископаемых / Ж.В. Семинский, Г.Д. Мальцева, И.Н. Семейкин, М.В. Яхно // под общ. ред. Ж.В. Семинского. 2-е изд., испр. и доп. М.: Изд-во Юрайт, 2018. – 347 с.

111. Минаков С.В. Влияние комплексных органо-минеральных добавок на свойства цементного камня / С.В. Минаков, Ш.М. Рахимбаев // Вестник ДонНАСА: Мат. конф. «Технология, организация, механизация и геодезическое обеспечение строительства». – 2010. – № 3 (83). – С. 43-45.

112. Влияние ультрадисперсных кварцевых отходов как наполнителя на структуру и свойства цементного камня / А.Ф. Косач [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2018. – Т. 20. – № 6. – С. 148-159.

113. Куликова, А.А. Влияние микродисперсных добавок на свойства цементного вяжущего / Куликова А.А., Демьяненко О.В., Копаница Н.О. // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Качество. Технологии. Инновации». – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2024. – С. 185-190

114. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов / В.И. Калашников, [и др.] // Строительные материалы. – 2014. – № 5. – С. 89-91.

115. Мещерин В. Добавки и дополнительные компоненты в современной технологии производства / В. Мещерин, М. Катц // СРІ - Международное бетонное производство. – 2008. – № 6. – С. 42-48

116. Юдович М.Е. Наномодификация пластификаторов. Регулирование их свойств и прочностных характеристик литых бетонов / М.Е. Юдович, А.Н. Пономарев // СтройПРОФИль. – 2007. – № 6. – С. 49-51.

117. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. – 1997. – № 9. – С. 945-972.

118. Баженов Ю.М. Наноматериалы и нанотехнологии в современной технологии бетонов / Ю.М. Баженов, В.Р. Фаликман, Б.И. Булгаков // Вестник МГСУ. – 2012. – № 12. – С. 125-133

119. Harrison B.S. Carbon nanotube application for tissue engineering / B.S. Harrison, A. Atala // Biomaterials. – 2007. – № 28 (II). – P. 344-353.

120. Bone cell proliferation on carbon nanotubes / L.P. Zanello [et al.] // Nano Lett. – 2006. – № 6 (III). – P. 562-567.
121. The biocompatibility of carbon nanotubes / S.K. Smart [et al.] // Carbon. – 2006. – Vol. 44. – № 6. – P. 1034-1047.
122. Сураева Е.Н. Исследование биостойких сухих строительных смесей, модифицированных нанотрубками углерода / Е.Н. Сураева, В.Т. Ерофеев, Е.В. Королев // Вестник МГСУ. – 2015. – № 4. – С. 104-114.
123. Лхасаранов С.А. Модифицированный бетон на композиционных вяжущих с применением нанокремнезема: Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук по спец. 05.23.05 / Лхасаранов Солбон Александрович. – Улан-Удэ: ВСГУТУ, 2013. – 23 с.
124. Урханова Л.А. Модифицированный бетон с нанодисперсными добавками / Л.А. Урханова, С.А. Лхасаранов, С.П. Бардаханов // Строительные материалы. – 2014. – № 8. – С. 52-55.
125. Influence of Fe_2O_3 Nanoparticles on the Characteristics of Waste Marble Powder Mixed Cement Mortars / P.A Jose. [et al.] // Int. J. Concr. Struct. Mater. – 2023. – V. 17. – № 23. <https://doi.org/10.1186/s40069-023-00583-7>
126. Abdellahi M. Modeling Effect of SiO_2 Nanoparticles on the Mechanical Properties of the Concretes / M. Abdellahi, M.K. Karafshani, A.S. Rizzi // J. Build. Rehabil. – 2017. – V.2. – № 8. <https://doi.org/10.1007/s41024-017-0027-8>
- 127.. The effects of silicon dioxide, iron (III) oxide and copper oxide nanomaterials on the properties of self-compacting mortar containing fly ash / E. Mohseni [et al.] // Mag. Concr. Res. – 2015. – V. 67. – № 20. – P. 1112–1124. <https://doi.org/10.1680/mac.15.00051>
128. Ибрагимов Р.А. Влияние углеродных нанотрубок на структуру и свойства цементных композиций / Р.А. Ибрагимов, И.С. зотов В// Неорган. материалы. – 2015. – Т. 51. – № 8. – С. 908. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15080084>

129. Investigating the Effects of Using Different Types of SiO₂ Nanoparticles on the Mechanical Properties of Binary Blended Concrete / N. Alireza [et al.] // Compos. B. Eng. - 2013. - V. 54. - P. 52-58. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.04.035>

130. Ahmed H.U. Effectiveness of Silicon Dioxide Nanoparticles (Nano SiO₂) on the Internal Structures, Electrical Conductivity, and Elevated Temperature Behaviors of Geopolymer Concrete Composites / H.U. Ahmed, A.A. Mohammed, A.S. Mohammed // J. Inorg. Organomet. Polym. - 2023. - V. 33. - P. 3894-3914. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02672-2>

131. The Effect of SiO₂ Nanoparticles Derived From Hydrothermal Solutions on the Performance of Portland Cement Based Materials / I. Flores-Vivian [et al.] // Front. Struct. Civ. Eng. - 2017. - V. 11. - P. 436-445. <https://doi.org/10.1007/s11709-017-0438-2>

132. Scrivener K.L. Innovation in use and research on cementitious material / K.L. Scrivener, R.J. Kirkpatrick // Cem. Concr. Res. - 2008. - № 38 (2). - P. 128-136.

133. Amin M. Effect of Using Different Types of Nano Materials on Mechanical Properties of High Strength Concrete / M. Amin, K. Abu el-hassan // Constr. Build. Mater. - 2015. - V. 80. - P. 116-124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.075>

134. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении / С.П. Бардаханов [и др.] // Доклады Академии Наук. - 2006. - Т. 409. - № 3. - С. 320-323.

135. Космачев П.В. Получение наноразмерного диоксида кремния плазменно-дуговым методом из высококремнеземистого природного сырья: дис. канд. техн. наук: 01.04.07. Томск, 2018. - 141 с.

136. Сахаров Г.П. О краткосрочной перспективе нанотехнологий в производстве строительных материалов и изделий // Технологии бетонов. - 2009. - № 4. - Ч.1. - С. 65-67.

137. Баженов Ю.М. Нанотехнология и наномодифицирование в строительном материаловедении. Зарубежный и отечественный опыт / Ю.М. Баженов, Е.В. Королев // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2007. – № 2. – С. 16-19.

138. Композиционные материалы на основе цемента с нанодисперсным диоксидом кремния / П.В. Космачев [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – № 4. – С.139-146.

139. Цементные композиции, модифицированные комбинированными нанодисперсными добавками / Н.О. Копаница [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – № 4. – С. 101-106

140. Моделирование структурного состояния аморфного таркосила / Ю.А. Абзаев [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 3 (50). – С. 121-133.

141. Демьяненко О.В. Влияние высокодисперсных кремнеземистых добавок на прочностные свойства цементного камня / О.В. Демьяненко, Н.О. Копаница, Ю.С. Саркисов // Избранные доклады 62-й университетской научно-технической конференции студентов и молодых ученых. – 2016. – С. 121-124.

142. Куликова, А.А. Нанотехнологии в производстве строительных материалов / А.А. Куликова, О.В. Демьяненко // Лучшая студенческая статья 2019: сборник статей XXVI Международного научно-исследовательского конкурса. В 2 ч. Ч. 1. – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», – 2019. – С. 65-69.

143. Куликова А.А. Перспективы применения наномодификаторов в производстве строительных материалов / А.А. Куликова, О.В. Демьяненко // Эффективные материалы и технологии для транспортного и сельскохозяйственного строительства: Сборник научных трудов по

материалам национальной Научно-технической конференции с международным участием – 2020. – С. 142-147.

144. Куликова А.А. Влияние нанодиоксида кремния на свойства цементного камня / А.А. Куликова, О. В. Демьяненко, Н.О. Копаница // Материалы III Международной научно-практической конференции «Качество. Технологии. Инновации». – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин). – 2020. – С. 23-28.

145. Куликова А.А. Модифицирующие добавки на основе наномодификаторов в производстве строительных материалов / А.А. Куликова, О.В. Демьяненко // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 27-30 апреля 2021 г.). Том 6. Строительство и архитектура. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – С. 53-55

146. Influence of Activation Methods on the Structural and Technological Characteristics of Nanomodified Cement Compositions / N.O. Kopanitsa [et al.] // Nanotechnologies in Construction. – 2022. – № 14(6). – P. 481-492. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-481-492>. – EDN: PFYSQZ.

147. Composite building materials based on nanomodified cement systems / N.O. Kopanitsa [et al.] // Nanotechnologies in Construction. – 2023. – № 15(5). – P. 443-452. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-443-452>. – EDN: ZYDHKR.

148. Пластифицирующие добавки в бетон на основе промышленных отходов / Б.Г. Базаров [и др.] // Вестник ВСГУТУ. – 2012. – № 1 (36). – С. 27.

149. Пустовгар А.П. Эффективность применения современных суперпластификаторов в сухих строительных смесях // 4-я Междунар. научно-техн. конф. «Современные технологии сухих смесей в строительстве «MixBUILD»». – Санкт-Петербург, 2002. – С. 45-52.

150. Влияние комплекса "микрокремнезем-суперпластификатор" на формирование структуры и свойств цементного камня / И.М. Иванов [и др.] // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 32-40.
151. Калашников В.И. Особенности реологических изменений цементных композиций под действием ионностабилизирующих пластификаторов / В.И. Калашников, И.А. Иванов // Сборник трудов «Технологическая механика бетона». – Рига: РПИ, 1984. – С. 103-118.
152. Баженов Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников. – М.: Ассоциации строительных вузов, 2006. – 368 с.
153. Калашников В.И. Учет реологических изменений бетонных смесей с суперпластификаторами // Материалы IX Всесоюзной 53 конференции по бетону и железобетону (Ташкент, 1983). – Пенза, 1983. – С. 7-10.
154. Батраков В.Г. Адсорбция и пластифицирующий эффект суперпластификатора С-3 в зависимости от состава цемента / В.Г. Батраков, Т.Е. Тюрина, В.Р. Фаликман // Бетоны с эффективными добавками. – М.: НИИЖБ, 1985. – С. 8-14.
155. Additives for Cement Compositions Based on Modified Peat / N. Kopanitsa [et al.] // AIP Conference Proceedings. –2016. – P. 070015-0-070015-5.
156. Aïtcin P.-C. Science and Technology of Concrete Admixtures / P.-C. Aïtcin, R. J. Flatt. // Sci. Technol. Concr. Admixtures. – Elsevier, 2016. – 666 p.
157. Flatt R. Superplasticizers and the rheology of concrete / R. Flatt, I. Schöber // Understanding the Rheology of Concrete. – Elsevier, 2012. – P. 144-208.
158. Изотов В.С. Химические добавки для бетона / В.С. Изотов, Р.А. Ибрагимов. – М.: Инфинити, 2015. – 318 с.
159. Ратинов В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.

160. Ушеров-Маршак А.В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 8-12.
161. Гусев Б.В. Свойства бетона с использованием поликарбоксилатных добавок при кавитационной обработке / Б.В. Гусев, Д.И. Оленич, И.Г. Джагарян // Инновации и инвестиции. – 2019. – № 3. – С. 239-242.
162. Влияние поликарбоксилатных суперпластификаторов на структурообразование цементных паст / Л.М. Добшиц, [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 5-5. – С. 945-948.
163. Калашников В.И. Влияние вида супер- и гиперпластификаторов на реотехнологические свойства цементно-минеральных суспензий, порошковых бетонных смесей и прочностные свойства бетонов / В.И. Калашников, Е.В. Гуляева, Д.М. Валиев // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2011. – № 12. – С. 40-45.
164. Мелкозернистый бетон на механомагнитоактивированной воде с добавкой суперпластификатора / С.В. Федосов [и др.] // Вестник МГСУ. – 2012. – № 5. – С. 120-127
165. Особенности проектирования составов многокомпонентных мелкозернистых бетонов / О.В. Демьяненко [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2022. – Т. 24. – № 2. – С. 114-124.
166. Лесовик В.С. Повышение непроницаемости фибробетонов на композиционном вяжущем / В.С. Лесовик, Р.С. Федюк. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – 2016. – 165 с.
167. Леснов В.В. Исследование влияния различных видов дисперсной арматуры и суперпластифицирующих добавок на прочностные свойства каркасных композитов / В.В. Леснов, В.Т. Ерофеев // Русский инженер. – 2017. – № 3(56). – С. 46-48.

168. Порошковые бетоны с применением техногенного сырья / А.Д. Толстой [и др.] // Вестник МГСУ. – 2015. – № 11. – С. 101-109.
169. Богданов Р.Р. Самоуплотняющийся бетон для гидроизоляции плоских кровель зданий: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Богданов Руслан Равильевич. – Казань, 2019. – 194 с.
170. Тараканов О.В. Формирование микроструктуры цементных материалов с минеральными и комплексными добавками / О.В. Тараканов, Е.А. Белякова // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 4(33). – С. 60-69.
171. Felekoğlu B. Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete / B. Felekoğlu, H. Sarikahya // Construction and Building Materials. – 2008. – V. 22. – № 9. – P. 1972-1980.
172. Lesti M. Ca²⁺-mediated interaction between microsilica and polycarboxylate comb polymers in a model cement pore solution / M. Lesti, S. Ng, J. Plank // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – V. 93. – № 10. – P. 3493-3498.
173. Chemical admixtures - Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. / J. Plank [et al.]. – Elsevier Ltd, 2015. – V. 78. – P.81-99 DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.016
174. Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: The importance of PCE compatibility with silica fume / J. Plank [et al.] // Journal of Advanced Concrete Technology. – 2009. – V. 7. – № 1. – P. 5-12.
175. Schröfl C. Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC) / C. Schröfl, M. Gruber, J. Plank // Cement and Concrete Research. – 2012. – V. 42. – № 11. – P. 1401-1408.

176. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer / K. Yamada [et al.] // Cement and Concrete Research. – 2000. – V. 30. – № 2. – P. 197-207.

177. Куликова А.А., Модифицированные сухие строительные смеси для фасадных систем / А.А. Куликова, О.В. Демьяненко // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Том 6. Строительство и архитектура. – Томск: Изд-во Томского Политехнического университета, 2019. – С. 76-78.

178. Куликова А.А., Исследование сухих строительных смесей с комплексной модифицирующей добавкой / А.А. Куликова, Н.О. Копаница, О.В. Демьяненко // Повышение качества и эффективности строительных и специальных материалов. Сборник научных трудов по материалам Национальной научно-технической конференции с международным участием. – 2019. – С. 126-131.

179. Куликова А.А., Актуальные вопросы применения модифицированных сухих строительных смесей / А.А. Куликова, О.В. Демьяненко, Н.О. Копаница // Качество. Технологии. Инновации. Материалы всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – 2019. – С. 120-125.

180. Куликова А.А., Комплексные модифицирующие добавки для цементных композиций / А.А. Куликова, О.В. Демьяненко // Материалы 65-й Юбилейной университетской научно-технической конференции студентов и молодых ученых – Томск, Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2019. – С. 201-204.

181. Kopanitsa N.O. Effective Polyfunctional Additive for Composite Materials Based on Cement / N.O. Kopanitsa, O.V. Demyanenko, A.A. Kulikova // Digital Technologies in Construction Engineering. Lecture Notes in Civil

Engineering In: Klyuev S.V. (eds). – Springer, Cham, 2022. – V. 173.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-81289-8_17

182. Kopanitsa N.O. Features of Designing Multicomponent Compositions Fine-Grained Concrete / N.O. Kopanitsa, O.V. Demyanenko, A.A. Kulikova, S.A. Lukyanchikov. // 4th International Scientific and Practical Conference “Advanced Building Materials and Technologies 2021”. – AIP Conf. Proc. – 2696. – P. 020003-1–020003-6 DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0116560>

183. Разработка состава мелкозернистого бетона с комплексными полифункциональными добавками / В.А. Власов [и др.] // Известия вузов. Строительство. – 2023. – № 1. – С. 24–34. DOI: 10.32683/0536-1052-2023-769-1-24-34

184. Влияние бинарных модифицирующих добавок на процессы гидратации цементных систем / А.А. Куликова [и др.] // Строительные материалы. – 2023. – № 9. – С. 83-88. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-817-9-83-88>

185. Куликова А.А. Влияние комплексных модифицирующих добавок на свойства цементного вяжущего в композиционных материалах / А.А. Куликова, О.В. Демьяненко // Современные ресурсосберегающие материалы и технологии: перспективы и применение: материалы Международного симпозиума. – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2020. – С. 49-54.

186. Куликова А.А. Разработка эффективной полифункциональной добавки / А.А. Куликова, О. В. Демьяненко, 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. – С. 77-81

187. Куликова А.А. Разработка комплексных модифицирующих добавок для тяжелого бетона / А.А. Куликова, О.В. Демьяненко, А.Н. Ничинский // The scientific heritage. – 2021. – V. 1. – № 80(80). – С. 37-40 DOI: 10.24412/9215-0365-2021-80-1-36-40

188. Куликова А.А. Модифицирующие добавки на основе дисперсных компонентов для цементных композиций // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 26–29 апреля 2022 г.): Том 6. Строительство и архитектура / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – С. 39-41

189. Куликова А.А. Исследование влияния бинарных модифицирующих добавок на свойства цементных вяжущих // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 25–26 апреля 2023 г.): в 7 томах. Том 6. Строительство и архитектура / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – С. 54-56

190. Куликова А.А. Бинарные модифицирующие добавки на основе вторичного сырья для цементных вяжущих / Куликова А.А., Копаница Н.О., Демьяненко О.В. // Современные строительные материалы и технологии: сборник научных статей [Электронный ресурс]: научное электронное издание. – Вып. 3. – Калининград: Издательство БФУ им. И. Канта, 2023. – С. 14-20.

191. Демьяненко О.В. Мелкозернистый бетон с многоуровневой структурой, регулируемой полифункциональной добавкой и повышенными эксплуатационными свойствами: дис. ... канд. техн. наук: 2.1.5 / Демьяненко Ольга Викторовна. – Томск: ТГАСУ, 2022. – 216 с.

192. Волков Ю.С. Самоуплотняющиеся смеси - новое слово в технологии бетона. Часть 2 // Технологии бетонов. – 2014. – № 10. – С. 28-34.

193. Гусев Б.В. Вибрационная технология бетона / Б.В. Гусев, В.Г. Зазимко. – Киев: Будівельник, 1991. – 160 с.

194. Несветаев Г.В. Самоуплотняющиеся бетоны: модуль упругости и мера ползучести / Г.В. Несветаев, А.Н. Давидюк // Строительные материалы. – 2009. – № 6. – С. 68-71.

195. Несветаев Г. В. Самоуплотняющиеся бетоны (SCC): усадка / Г.В. Несветаев, А.Н. Давидюк // Строительные материалы. – 2009. – № 8. – С. 52-54.
196. Балыков А.С. Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны и фибробетоны на основе высоконаполненных модифицированных цементных вяжущих: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Балыков Артемий Сергеевич. – Саранск, 2018. – 228 с.
197. Калашников В.И. Эволюция развития составов и изменение прочности бетонов. Бетоны настоящего и будущего. Часть 1. Изменение составов и прочности бетонов // Строительные материалы. – 2016. – № 1-2. – С. 96-103.
198. Смирнов А.О. Влияние добавок суперпластификатора и микрокремнезёма на свойства самоуплотняющихся бетонов // Научному прогрессу – творчество молодых: материалы XIV международной молодежной научной конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2019. – Т. 4. – С. 148-150.
199. Dadsetan S. Mechanical and microstructural properties of self-compacting concrete blended with metakaolin, ground granulated blast-furnace slag and fly ash / S. Dadsetan, J. Bai // Construction and Building Materials. – 2017. – V. 146. – P. 658-667.
200. 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.
201. Егорова Е.В. Самоуплотняющиеся бетоны с полифункциональным модификатором на основе отходов промышленности: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Егорова Елена Владимировна. – Макеевка, 2016. – 161 с.
202. Каприелов С.С. Сверхвысокопрочный самоуплотняющийся фибробетон для монолитных конструкций / С.С. Каприелов, И.А. Чилин // Вестник НИЦ «Строительство». – 2017. – № 1(12). – С. 14-22.

203. Velichko E.G. Problems and prospects of self-compacting concrete mixes for high-strength concrete // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – V. 896. – P. 012090.

204. Калашников В.И. Основы пластифицирования минеральных дисперсных систем для производства строительных материалов: дис. ... докт. техн. наук, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 1996, – 89 с.

205. Калашников В.И. Через рациональную реологию в будущее бетонов. Ч. 1: Виды реологических матриц в бетонной смеси и стратегия повышения прочности бетона и экономии его в конструкциях // Технологии бетонов. – 2007. – № 5. – С. 8-10.

206. Калашников В.И. Через рациональную реологию в будущее бетонов. Ч. 2: Тонкодисперсные реологические матрицы и порошковые бетоны нового поколения // Технологии бетонов. – 2007. – № 6. – С. 8-11.

207. Калашников В.И. Через рациональную реологию в будущее бетонов. Ч. 3: От высокопрочных и особо высокопрочных бетонов будущего к суперпластифицированным бетонам общего назначения настоящего // Технологии бетонов. – 2008. – № 1. – С. 22-26.

208. Гуляева Е.В. Реологические характеристики пластифицированных цементно-минеральных дисперсных суспензий и бетонных смесей для производства эффективных бетонов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук по спец. 05.23.05 – Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2012, – 23 с.

209. Несветаев Г.В. Проектирование макроструктуры самоуплотняющейся бетонной смеси и ее растворной составляющей / Г.В. Несветаев, Ю.Ю. Лопатина // Интернет-журнал «Науковедение». – 2015. – Т. 7. – № 5. – 14 с.

210. C. I. Goodier. Development of self-compacting concrete // Proceedings of the Institution of Civil Engineers – Structures and Buildings. – 2003. № 156 (4). – P. 405-414.

211. De Larrard F. Concrete mixture proportioning. A scientific approach / F. De Larrard. – London: E & FN Spon., 1999. – 448 p.

212. Su N. A simple mix design method for self-compacting concrete / N. Su, K.C. Hsu, H.W. Chai // Cement and Concrete Research. – 2001. – № 31. – P. 1799-1807.

213. Su N. A new method for mix design of medium strength concrete with low cement content / N. Su, B. Miao // Cement & Concrete Composites. – 2003. – № 25. – P. 215-222.

214. Senthil Kumar V. Particle Packing Theories and Their Application in Concrete Mixture Proportioning / V. Senthil Kumar, M. Santhanam // Indian Concrete Journal. – 2003. – № 77 (9). – P. 1324-1331.

215. Разработка составов высокопрочных самоуплотняющихся бетонов на основе комплексных модификаторов / С.-А.Ю. Муртазаев [и др.] // Устойчивое развитие науки и образования. – 2017. – № 11. – С. 102-108.

216. ОДМ 218.3.070-2016 Методические рекомендации по разработке рецептуры самоуплотняющегося бетона с заданными свойствами по водонепроницаемости для буронабивных свай. – М.: Росавтодор, 2016. – 76 с.

217. Самоуплотняющиеся бетоны нового поколения на основе местных сырьевых ресурсов / О.В. Тараканов [и др.] // Региональная архитектура и строительство. – 2014. – № 2. – С. 47-53.

218. Батудаева А.В. Высокопрочные модифицированные бетоны из самовыравнивающихся смесей / А.В. Батудаева, Г.С. Кардумян, С.С. Каприелов // Бетон и железобетон. – 2005. – № 4. – С. 14-18.

219. Несветаев Г.В. О проектировании состава высокопрочного самоуплотняющегося бетона / Г.В. Несветаев, Г.С. Кардумян // Бетон и железобетон. – 2012. – № 6. – С. 8-11.

220. Lin, W. T. Effects of sand/aggregate ratio on strength, durability, and microstructure of self-compacting concrete // Construction and Building Materials. – 2020. – V. 242. – P. 118046.
221. Smirnov A. Development of high-strength self-compacting concrete with low fineness modulus sand / A. Smirnov, L. Dobshits, S. Anisimov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – V. 869. – № 3. – P. 032039.
222. Su N. A new method for the mix design of medium strength flowing concrete with low cement content / N. Su, B. Miao // Cement and Concrete Composites. – 2003. – V. 25. – № 2. – P. 215-222.
223. Optimum design of low-binder Self-Compacting Concrete based on particle packing theories / W. Zuo [et al.] // Construction and Building Materials. – 2018. – V. 163. – P. 938-948.
224. ГОСТ 31108-2020 Цементы общестроительные. Технические условия. – Введ. 2021-03-01. М.: Стандартинформ, 2020. – 15 с.
225. ГОСТ 30515-2013 Цементы. Общие технические условия. – Введ. 2015-01-01. – М.: Стандартинформ, 2019. – 36 с.
226. ГОСТ 31424-2010 Материалы строительные нерудные из отсеков дробления плотных горных пород при производстве щебня. Технические условия. – Введ. 2011-07-01. – М.: Стандартинформ, 2011. – 14 с.
227. ГОСТ 8735-88 Песок для строительных работ. Методы испытаний. – Введ. 1989-01-07. – М.: Стандартинформ, 2019. – 25 с.
228. ГОСТ 2138-91 Пески формовочные. Общие технические условия. – Введ. 1993-01-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 8 с.
229. Saravanan S. Synthesis of SiO₂ Nanoparticles by Sol-Gel Method and Their Optical and Structural Properties / S. Saravanan, R.S. Dubey // Romanian Journal of Information Science and Technology. – 2020. – V. 23. – № 1. – P. 105-112.

230. Кутищева Е.С. Способы получения высокодисперсного диоксида кремния / Е.С. Кутищева, И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин // Ползуновский вестник. – 2021. – № 2. – С. 188-193. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.026>

231. Анализ изменения элементного примесного состава при получении нанопорошка диоксида кремния методом испарения электронным пучком / Д.Ю. Труфанов [и др.] // Сибирский физический журнал. – 2018. – Т. 13. – № 2. – С. 53-60. <https://doi.org/10.25205/2541-9447-2018-13-2-53-60>

232. Shekhovtsov V.V. Phase Transitions in SiO₂ Nanopowder Synthesized by Electric Arc Plasma / V.V. Shekhovtsov, N.K. Skripnikova, O.G. Volokitin // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2021. – V. 49. – № 9. – P. 2618-2623. <https://doi.org/10.1109/TPS.2021.3091138>

233. Sobolev K. Nanomaterials and Nanotechnology for Highperformance cement composites, / K. Sobolev, I. Flores, R. Hermosillo // Proceedings of ACI Session on, 132 Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives. – Denver, 2006. – P. 91-118.

234. Космачев П.В. Исследование структуры и свойств нанопорошка SiO₂ полученного плазменным методом из природных сырьевых материалов / П.В. Космачев, В.А. Власов, Н.К. Скрипникова // Изв. вузов. Физика. – 2017. – Т.60. – № 2. – С. 46-50

235. Свойства аморфного нанопорошка диоксида кремния, полученного импульсным электронным испарением / В.Г. Ильвес [и др.] // Физика твердого тела. – 2015. – Т.57. – № 12 – С. 2439-2445

236. Шеховцов В.В. Влияние энергии термической плазмы на фазовые переходы нанодисперсного диоксида кремния / В.В. Шеховцов, Н.К. Скрипникова, В.И. Верещагин // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48. – № 5. – С. 591-596. DOI 10.31857/S0132665121100590

237. ГОСТ 30459-2008 Добавки для бетонов и строительных растворов. Определение и оценка эффективности. – Введ. 2011-01-01. – М.: Стандартинформ, 2019. – 13 с.
238. ГОСТ 23732-2011 Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия. – Введ. 2012-10-01. – М.: Стандартинформ, 2019. – 12 с.
239. ГОСТ 310.1-76 Цементы. Методы испытаний. Общие положения. – Введ. 1978-10-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 3 с.
240. ГОСТ 310.3-76 Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. – Введ. 1978-10-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 6 с.
241. ГОСТ 310.4-81 Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. – Введ. 1983-07-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 11 с.
242. Okamura H. Self-compacting high performance concrete / H. Okamura, M. Ouchi // Progress in Structural Engineering and Materials. – 1998. – V. 1. – № 4. – P. 378-383.
243. ГОСТ 8736-2014 Песок для строительных работ. Технические условия. – Введ. 2015-04-01. – М.: Стандартинформ, 2019. – 7 с.
244. Межправительственная группа экспертов по изменению климата (IPCC): (Руководящие указания по эффективной практике и учету факторов неопределенности в национальных кадастрах парниковых газов). URL: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/russian/gpgaum_ru.html (дата обращения: 01.09.2021).
245. ГОСТ 12730.1-2020 Бетоны. Методы определения плотности. – Введ. 2021-09-01. – М.: Стандартинформ, 2021. – 6 с.
246. ГОСТ 10180-2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – Введ. 2013-07-01. – М.: Стандартинформ, 2018. – 29 с.

247. Модифицированные бетоны нового поколения в сооружениях ММДЦ «Москва-Сити» / С.С. Каприелов [и др.] // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 13-17.

248. Артамонова О.В. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 1. Общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок / О.В. Артамонова, Е.М. Чернышов // Строительные материалы. – 2013. – № 9. – С. 82-90.

249. Макаров А.Б. Техногенные месторождения минерального сырья // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 8. – С. 76-80

250. Мелкозернистый цементный бетон с нанодисперсным модификатором / Л.А. Урханова, [и др.] // Научный Интернет – журнал «Нанотехнологии в строительстве». – 2010. – № 4. – С. 42-52.

251. Жукова И.А. Теоритические аспекты управления техногенными отходами как производственными ресурсами добывающих регионов // TERRA ECONOMICUS. – 2012. – Т. 10 Ч. 2. – № 4. – С. 123-126

252. Нелюбова В.В. Структура и свойства нанодисперсного кремнезема, синтезированного золь-гель методом / В.В. Нелюбова, Е.О. Кузьмин, В.В. Строкова // Строительные материалы. – 2022. – № 12. – С. 38-44. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-38-44>

253. Патент № RU 2471752 C1 Российская Федерация. Сырьевая смесь для высокопрочного бетона с нанодисперсной добавкой / Л.А. Урханова, С.П. Бардаханов, С.А. Лхасаранов; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления". – № 2011125428/03; заявл. 20.06.2011; опубл. 10.01.2013, Бюл. № 1. – С. 9.

254. Опыт наномодификации цементов низкой водопотребности / В.Г. Хозин [и др.] // Промышленное и гражданское строительство. – 2018. – № 1. – С. 53-57
255. Урханова Л.А. Исследование возможности применения наномодификаторов в технологии эффективных строительных материалов / Л.А. Урханова, И.А. Алексеева, С.А. Лхасаранов // Технологии бетонов. – 2014. – № 2. – С. 52-55.
256. Володин В.В. Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны с модификаторами на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород: дис. канд. тех. наук: 2.1.5 / Володин Владимир Владимирович. Саранск: МГУ им. Н. П. Огарёва, 2023. – 228 с.
257. Смирнов А.О. Самоуплотняющийся бетон с комплексной органоминеральной добавкой: дис. канд. тех. наук: 2.1.5 / Смирнов Александр Олегович. Москва: РУТ (МИИТ), 2021. – 180 с.
258. Резаев Р.О. Определение максимальной плотности упаковки поликомпонентных заполнителей для бетона/ Р.О. Резаев, О. В. Демьяненко, Н.О. Копаница // ALITINFORM: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2019. – № 1. – С. 28-38;
259. Резаев Р.О. Оптимизация рецептур тяжелого бетона на основе теории плотности упаковки / Р.О. Резаев // Сборник «Дороги и мосты». 42 выпуск. – 2019. – С. 271-288.
260. Александров Я.А. Выбор сырьевых материалов для производства самоуплотняющихся бетонов // Технология бетонов. – 2011. – № 34. – С. 18-19.
261. Несветаев Е.В. Некоторые вопросы применения добавок для бетонов // Бетон и Железобетон. – 2011. – № 1. – С. 78-80.
262. Войлоков И.А. Самоуплотняющиеся бетоны. Новый этап развития бетоноведения // Бетоны. – 2008. – № 4. – С. 5-8.

263. Опыт применения самоуплотняющихся бетонных смесей при сооружении мостов и тоннелей / А.Р. Соловьянчик, [и др.] // International Analytical review «ALITi nform». – 2012. – № 3 (25).

264. СТО-70386662-306-2012 «Применение добавок на основе эфиров поликарбоксилатов производства концерна BASF при изготовлении вибрационных и самоуплотняющихся бетонов». Разработан ОАО ЦНИИС совместно с ООО «БАСФ Строительные системы».

265. СТО 40619399-001-2010 Бетоны мостовых конструкций. Производство, контроль качества, оценка соответствия. Технические условия. М. 2011. ОАО «ЦНИИС», ОАО «НИЦ «Строительство» - НИИЖБ им. А.А.Гвоздева.

266. Методические рекомендации по разработке рецептуры самоуплотняющегося бетона с заданными свойствами по водонепроницаемости для буронабивных свай. URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293741/4293741461.htm> (дата обращения: 01.05.2024).

267. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1987. – 502 с.

268. Effects of supplementary cementitious materials on apparent activation energy / J.L. Poole [et al.] // Journal of ASTM International. – 2010. – № 7 (9). – P. 1-16.

269. Kada-Benameur H. Determination of apparent activation energy of concrete by isothermal calorimetry / H. Kada-Benameur, E. Wirquin, B. Duthoit // Cement and Concrete Research. – 2000. – № 30 (2). – P. 301-305.

270. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Моделирование связанных процессов в реагирующих средах: монография. Калининград: Изд-во БФУ им. И.Канта. 2012 – 240 с.

280. URL: http://xn--glak9a.xn--p1ai/?page_id=810 (дата обращения: 10.10.2024).

281. URL: <https://tkrusspb.ru/poleznaya-informaciya/samouplotnyayushchijsya-beton/> (дата обращения: 10.10.2024).
282. URL: https://tehnobeton48.ru/stroitelystu/samouplotnyayushchijsya-beton?utm_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F (дата обращения: 10.10.2024).
283. Effect of Nano-SiO₂ on the Microstructure and Mechanical Properties of Concrete under High Temperature Conditions / P. Brzozowski [et al.] // Materials. – 2022. – № 15. – P. 166. <https://doi.org/10.3390/ma15010166>
284. Ola Adel Qasim Effect of nano-silica silica fume and steelfiber on the mechanical properties of concrete at different ages / Ola Adel Qasim, Suha Adel Al-Ani // AIP Conference Proceedings. – 2020. – № 2213. – P. 020198. <https://doi.org/10.1063/5.0000209>
285. Модифицирование цементной матрицы нанодисперсными частицами SiO₂, синтезированными методом электродугового плазменного испарения / Куликова А.А. и [и др.] // Известия вузов. Строительство. – 2025. – № 7. – С. 38-48. DOI: 10.32683/0536-1052-2025-799-7-38-48.
286. Kwan A.K.H. Combined effect of water film thickness and paste film thickness on rheology of mortar / A.K.H. Kwan, L.G. Li // Materials and Structures. – 2012. – V. 45. – № 1. – P. 1359-1374.
286. Сахибгареев Р.Р. Структурно-технологические решения для получения модифицированных бетонов со стабильным уровнем свойств // Известия КазГАСУ. – 2010. – № 2 (14). – С. 266-272.



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе ТГАСУ
С.В. Ефименко

« 18 » 12 2023 г.

ОТЧЕТ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕСКА КВАРЦЕВОГО ОБОГАЩЕННОГО ФРАКЦИОНИРОВАННОГО АО «ТГОК «ИЛЬМЕНИТ»

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ:

д.т.н., профессор каф. СМиТ ТГАСУ	Н.О. Копаница
к.т.н., доцент каф. МиДК ТГАСУ	О.В. Демьяненко
Аспирант каф. СМиТ ТГАСУ	А.А. Куликова

Томск 2023



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
"ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе ТГАСУ
С.В. Ефименко

2024 г.

**ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ**

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ БЕТОНОВ С
ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕСКА КВАРЦЕВОГО ОБОГАЩЕННОГО
ФРАКЦИОНИРОВАННОГО АО «ТГОК «ИЛЬМЕНИТ»**

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ:

д.т.н., профессор каф. СМиТ ТГАСУ		Н.О. Копаница
к.т.н., доцент каф. МиДК ТГАСУ		О.В. Демьяненко
Аспирант каф. СМиТ ТГАСУ		А.А. Куликова

Томск 2024

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
АО «ТГОК «Ильменит»
Шепталин К.А.
2024 г. г. Томск

АКТ

**о проведении опытно-промышленных испытаний
самоуплотняющихся бетонов**

Комиссия в составе генерального директора Шепталина К.А., главного менеджера по сбыту Васильченко О.А. АО «ТГОК «Ильменит», профессора кафедры СМиТ, д.т.н. Коланицы Н.О., доцента кафедры МидК, к.т.н. Демьяненко О.В., аспиранта кафедры СМиТ Куликовой А.А. со стороны ФБГОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет» составила настоящий акт о том, что в период с 01.02.2023 по 30.08.2024 в лаборатории ИСЦ «Стромтест» ТГАСУ были проведены лабораторные исследования с целью получения составов бетонов, с применением песка кварцевого обогащенного фракционированного АО «ТГОК «Ильменит». Составы получали с использованием модели расчета оптимального соотношения компонентов полифракционной бетонной смеси. Данная модель позволяет варьировать доли мелкого заполнителя в зависимости от требуемых характеристик (плотность, прочность, подвижность).

В ходе испытаний по ГОСТ 8269.0-97 были определены зерновой состав отсева щебня (Таблица 1), зерновой состав песка (Таблица 2), насыпные и истинные плотности всех компонентов бетонной смеси.

В качестве крупной фракции заполнителя использовали отсев щебня Курлекского карьера Томской области, характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Гранулометрический состав отсева щебня

Проход через сито	Размер ячеек сит, мм				
	20	10	5	2,5	1,25
Частные, %	-	-	41,38	68,62	0
Полные, %	-	-	41,38	100	100

В качестве мелкого заполнителя использовали фракционированный песок Туганского месторождения (АО «ТГОК «Ильменит»). Песок является продуктом горнодобывающих работ. Характеристики приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика песка кварцевого обогащенного фракционированного

Наименование показателей	Пробы песка			
Зерновой состав (полные остатки) на контрольных ситах, %	ПФ 1	ПФ2	ПФ3	ПФ4
Содержание зерен свыше 10 мм	0	0	0	0
Содержание зерен свыше 5 мм	1,63	0	0	0
Полный остаток на сите 2,5 мм	7,39	0	0	0
Полный остаток на сите 1,25 мм	49,53	0,1	0,77	0
Полный остаток на сите 0,63 мм	96,7	93,4	63,85	0
Полный остаток на сите 0,315 мм	98,9	99,14	97,41	0,56
Содержание частиц менее 0,16 мм	0,9	0,66	0,96	45,47
Модуль крупности	3,5	2,9	2,6	0,5

Продолжение таблицы 2

Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	0,15	0,03	0,03	0,19
Содержание глины в комках, %	0	0	0	0
Насыпная плотность в естественном состоянии	1,497	1,486	1,516	1,249
Содержание вредных компонентов и примесей	Желтый, светлее эталона	Желтый, светлее эталона	Желтый, светлее эталона	Желтый, светлее эталона
Удельная эффективная активность природных радионуклидов, Бк/кг	6,87	6,87	6,87	6,87

*ПФ – песок фракционированный

В качестве микронаполнителя использовали кварцевую муку (КМ), произведенную путем помола песков Туганского месторождения (вторичный продукт АО «ТГОК «Ильменит»). Характеристики представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Физические свойства кварцевой муки

Показатель	Значение
Насыпная плотность, кг/м ³	1001,8
Истинная плотность, кг/м ³	2604,2
Удельная поверхность, м ² /кг	474,7
Средний размер частиц, мкм	4,9

Таблица 4 – Химический и гранулометрический состав кварцевой муки

Характеристики	ГОСТ (марка Б)	ТГОК помол ТДСК
Химический состав		
Массовая доля диоксида кремния (SiO ₂), %	≥ 98	98,76
Массовая доля окиси железа (Fe ₂ O ₃), %	≤ 0,15	0,22
Массовая доля окиси алюминия (Al ₂ O ₃), %	≤ 1,00	0,45
Массовая доля влаги, %	2,00	0,06
Гранулометрический состав		
Остаток на сите № 016	≤ 1,00	0,22
Остаток на сите № 010	≤ 2,50	7,23
Остаток на сите № 0063	≤ 10,00	16,78
Остаток на сите № 005	≤ 4,50	6,29
Просев через сито № 005	≥ 82,00	69,49

Для изготовления самоуплотняющегося бетона был выбран оптимизированный состав бетонной смеси исходя из разработанной расчетной модели (таблица 5).

Таблица 5 – Составы для получения самоуплотняющихся бетонных смесей

Материалы	Расход на тонну, кг
Отсев щебня (фракции 2,5-5 мм)	396
Портландцемент	412
Песок (Ф1,25)	170
Песок (Ф0,63)	265
Песок (Ф0,315)	265
Песок (Ф0,16)	265
Микронаполнитель (кварцевая мука)	60
Комплексная добавка	20,6
Пластификатор Rheoplast PCE 3241	4,12

Основные эксплуатационные характеристики самоуплотняющегося бетона определялись по ГОСТ Р 59714-2021, ГОСТ Р 59715-2022, ГОСТ 10180-2012.

В таблице 6 представлены результаты исследований физико-механических свойств самоуплотняющегося бетона с оптимизированным составом.

Таблица 6 – Основные эксплуатационные характеристики самоуплотняющегося бетона

Марка по удобоукладываемости	Марка по вязкости	Марка по текучести	Класс по прочности	Плотность, кг/м ³
PK1	V4	T3	B40	2215

Полученные самоуплотняющиеся бетонные смеси соответствуют требованиям ГОСТ Р 59714-2021. Полученные самоуплотняющиеся бетонные смеси рекомендованы к производству.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам испытаний была установлена возможность использования песка кварцевого обогащенного фракционированного АО «ТГОК «Ильменит» для разработки составов самоуплотняющихся бетонов.


 Копаница Н.О.

 Демьяненко О.В.

 Куликова А.А.

 Шепталин К.А.

 Васильченко О.А.

УТВЕРЖАЮ
 Директор по общим вопросам –
 управляющий ООО ТД «ТОП Бетон»
 В.И. Паймухин
 2025 г. г. Томск



**АКТ
 о проведении опытно-промышленных испытаний
 самоуплотняющихся бетонов**

Комиссия в составе директора по общим вопросам Паймухина В.И, инженер-технолога Рыльской К.А со стороны ООО ТД «ТОП Бетон», профессора кафедры СМиТ, д.т.н. Копаницы Н.О., аспиранта кафедры СМиТ Куликовой А.А. со стороны ФБГОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет» составила настоящий акт о том, что в период с 01.03.2025 по 30.05.2025 на базе ООО ТД «ТОП Бетон» были выпущены 2 партии самоуплотняющихся бетонных смесей (с комплексными модифицирующими добавками на основе микрокальцита, кварцевой муки и наномодификаторов).

Для приготовления бетонов были использованы следующие сырьевые материалы:

- портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Б Топкинского цементного завода по ГОСТ 31108-2020;
- отсев щебня фракции 2,5-5 мм Курлекского карьера Томской области, по ГОСТ 31424-2010;
- песок Туганского месторождения Томской области (АО «ТГОК «Ильменит») по ГОСТ 2138-91;
- кварцевая мука Туганского месторождения Томской области (АО «ТГОК «Ильменит»);
- комплексная добавка (КД);
- пластификтор Rheoplast PCE 3241.

Добавка (КД) была получена путем смешивания компонентов (микрокальцит, кварцевая мука, нанодispersный диоксид кремния). В смеситель интенсивного действия поочередно загружались компоненты в последовательности: микрокальцит, кварцевая мука, нанодispersный диоксид кремния для получения однородной смеси.

Для приготовления самоуплотняющихся бетонных смесей использовались составы, приведенные в табл. 1.

Таблица 1. – Составы для получения самоуплотняющихся бетонных смесей

Материалы	Расход на тонну, кг
Отсев щебня (фракции 2,5-5 мм)	396
Портландцемент	412
Песок (Ф1,25-2,5)	170
Песок (Ф0,63-1,25)	265
Песок (Ф0,315-0,63)	265
Песок (Ф0,16-0,315)	265
Микронаполнитель (кварцевая мука)	60
Комплексная добавка	20,6
Пластификтор Rheoplast PCE 3241	8,24

Дозирование сырьевых материалов осуществлялось по массе. Бетонную смесь готовили в смесителе принудительного действия JS 1500 с двумя горизонтальными валами, перемешивание осуществлялось в течение 45 сек.

Основные эксплуатационные характеристики самоуплотняющегося бетона (удобоукладываемость, вязкость, текучесть) определялись по ГОСТ Р 59715-2022 на соответствие требованиям ГОСТ Р 59714-2021.

По ГОСТ 10180-2012 от каждой партии бетона были отобраны пробы, и проведены испытания на соответствие требованиям ГОСТ 26633-2015. Испытания проводились в лаборатории ИЦ «Стромтест» ТГАСУ (Свидетельство об аттестации испытательной лаборатории № РОСС RU.32112.ИЛ.ПР.21, выдано 19.03.2024 г.) и в лаборатории ООО ТД Топ Бетон (ФБУ «Томский ЦСМ» св-во № 754 до 17.03.2025 г.)

Свойства материалов представлены в таблице 2.




Таблица 2 Свойств самоуплотняющихся бетонных смесей

Марка по удобоукладываемости	Марка по вязкости	Марка по текучести	Класс по прочности	Плотность, кг/м ³
РК1	V2	T4	B40	2181

Результаты, приведенные в таблице 2, подтверждают ранее полученные данные об эффективности комплексных модифицирующих добавок на основе микрокальцита, кварцевой муки и наномодификаторов на свойства самоуплотняющихся бетонных смесей. Полученные самоуплотняющиеся бетонные смеси соответствуют требованиям ГОСТ Р 59714-2021. Полученные самоуплотняющиеся бетонные смеси рекомендованы к производству.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённые опытно-промышленные испытания подтвердили достоверность результатов проведенных исследований по получению самоуплотняющихся бетонных смесей с использованием комплексных добавок на основе микрокальцита, кварцевой муки и наномодификаторов.

Рыльская К.А.
 Копаница Н.О.
 Куликова А.А.



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
"ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе

О.Г. Волокитин

« 13 » 09 20 25 г.

КОМПЛЕКСНЫЕ ДОБАВКИ К СТРОИТЕЛЬНЫМ РАСТВОРАМ И БЕТОНАМ

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ТУ 24.66.47-095-02069295-2025

(введены впервые)

Начало действия с 13.09.2025 г.
Без ограничения срока действия

Разработано сотрудниками
ФГБОУ ВО ТГАСУ:

д.т.н., профессор
Н.О. Копаница

к.т.н., доцент
О.В. Демьяненко

ст. преподаватель
А.А. Куликова

Томск 2025



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Томский государственный архитектурно-строительный университет

пл. Саляная, 2, г. Томск, 634003, телефон (3822) 65-32-61, факс (3822) 65-24-22, e-mail: canc@tsuab.ru
ОКПО 02089295690001, ОГРН 1027000882886 ИНН/КПП 7020000080/701701001

18.11.2025 № 2895-05-11

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе



Д.Н. Песцов

СПРАВКА

О внедрении результатов диссертационной работы

Куликовой Анжелики Андреевны

Результаты диссертационной работы Куликовой А.А. «Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны со стабильными эксплуатационными характеристиками» используются при выполнении дипломных и научно-исследовательских работ и при чтении спецкурса для бакалавров и магистров по направлению 08.03.01 и 08.04.01 «Строительство» в ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет».

Декан строительного факультета

к.т.н., профессор
А.П. Малиновский