

На правах рукописи



ДЕМИНА АНАСТАСИЯ ВАДИМОВНА

**Высокопрочные инъекционные цементные растворы с применением
наноразмерного углерода**

Специальность 2.1.5 - Строительные материалы и изделия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет» (ФГАОУ ВО «СФУ»)

Научный руководитель: **ЕНДЖИЕВСКАЯ Ирина Геннадьевна,**
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **УРХАНОВА Лариса Алексеевна,**
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Градостроительство»
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Московский государственный строитель-
ный университет»
ФЕДЮК Роман Сергеевич,
доктор технических наук, доцент,
профессор военного учебного центра Феде-
ральное государственное автономное обра-
зовательное учреждение высшего образова-
ния «Дальневосточный федеральный уни-
верситет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего обра-
зования «Новосибирский государственный
архитектурно-строительный университет
(Сибстрин)»

Защита состоится «14» февраля 2025 г. в 14-00 часов на заседании дис-
сертационного совета 24.2.414.01 в Томском государственном архитектурно-
строительном университете по адресу: 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, корпус
2, зал заседаний Ученого совета (ауд. 303/2); тел.: 8-(3822) 659952.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
Томского государственного архитектурно-строительного университета по ад-
ресу: 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, и на сайте <https://tsuab.ru/article/demina-anastasiya-vadimovna?lang=ru>

Автореферат разослан «___» декабря 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Копаница Наталья Олеговна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В практике современного строительства появляется все больше задач, направленных на стабилизацию и герметизацию грунтов, заполнение полостей и пустот, повышение несущей способности, усиление оснований, укрепление грунтов с использованием высокопрочных инъекционных растворов. Для таких растворов необходимы особые свойства растворной смеси и высокие значения показателей прочности на сжатие и растяжение при изгибе, иногда в условиях агрессивности сред эксплуатации.

Учет реологических параметров инъекционных цементных растворных смесей особенно важен при проектировании различных работ, для выполнения требований по стабильности смеси, подвижности состава и сохраняемости подвижности во времени. Это позволит обеспечить подачу смеси на проектную глубину с сохранением ее свойств при заполнении раствора через скважину. Применение обычных химических добавок не всегда позволяет в достаточно большом интервале значений регулировать комплекс реологических свойств и физико-механических характеристик.

Для достижения высоких функциональных свойств цементных растворов и бетонов, задаваемых современными проектами горной и энергетической промышленности, все шире применяются добавки с наноразмерным углеродом в виде нанотрубок. Они приводят к получению материалов с высокой прочностью при изгибе, могут обеспечить долговечность при жестких нагрузках и условиях окружающей среды. Актуальной становится задача разработки модифицирующей добавки с частицами углерода, формы отличной от нанотрубок, на основе отходов промышленности, для удешевления ее производства.

Таким образом, исследование влияния на процессы структурообразования высокопрочных цементных инъекционных растворов пластинчатых частиц наноразмерного углерода в их составе является актуальным и представляет научное и практическое значение для строительной области.

Степень разработанности темы диссертационного исследования

При проведении диссертационного исследования был осуществлен анализ научных работ, нормативных и технических источников, направленный на изучение повышения физико-механических характеристик высокопрочных растворов для заполнительной цементации скальных грунтов (коэффициент фильтрации ≥ 80 м/сут.) через инъекционные скважины диаметром до 50 мм и длиной свыше 2500 мм для повышения прочности и устойчивости путем введения микродобавок – частиц наноразмерного углерода в виде водоуглеродной суспензии.

Проблемой повышения эксплуатационных характеристик цементных систем с использованием добавок углеродных частиц занимались А. М. Айзенштадт, Г. Р. Ардашова, Ю. М. Баженов, А. С. Балыков, С. Л. Буянтуев, М. А. Гончарова, А. И. Гусев, С. А. Жданок, И. А. Иванов, В. И. Калашников, С. С. Каприелов, Е. А. Коледа, П. Г. Комохов, Н. О. Копаница, Е. В. Королев, С. Н.

Леонович, В. А. Лотов, С. А. Лхасаранов, Т. А. Низина, Н. А. Панкин, Е. Н. Полонина, А. А. Ремпель, В. И. Ролдугин, В. А. Рыбаков, Ю. С. Саркисов, А. П. Свинцов, К. Г. Соболев, В. В. Строкова, К. Ю. Усанова, А. А. Урханова, Л. А. Урханова, В. Р. Фаликман, Р. С. Федюк, В. Г. Хозин, Б. М. Хрусталева, а также зарубежные ученые: А. R. K. Abu, P. C. Aïtcin, N. Banthia, A. Chaipanich, X. Fan, L. Fiala, B. Han, T.C. Hou, M. S. Konsta-Gdoutos, G. Y. Li, V. C. Li, B. Mather, M. S. Morsy, R. Siddique, C. Suping, C. Vipulanandan, L. Xi.

Вопросами повышения физико-механических характеристик инъекционных растворов занимались В. А. Алексеев, Ю.М. Баженов, Э. М. Балатханова, В. С. Боголюбов, А. Ю. Вязов, И. С. Иванова, В. Н. Корольков, А. И. Кудяков, В. С. Лесовик, М. М. Мирзоян, А. И. Осокин, И. И. Панарин, А. Н. Пономарев, В. А. Репринцев, Е. Н. Самарин, М. И. Смородинов, М. А. Султыгова, Р. С. Федюк, И. Я. Харченко, а также зарубежные ученые: W. H. Baker, P. J. Huck, M. J. Walter.

В работах отечественных и зарубежных ученых приведена информация по введению углерода в цементные системы в виде нанотрубок или волокон углерода, исследования показывают повышение физико-механических характеристик растворов и бетонов, но в научно-технической литературе отсутствуют исследования по использованию в качестве добавок в инъекционные растворы частиц углерода другого вида.

Объект исследования: высокопрочные инъекционные цементные растворы, модифицированные микродобавками водоуглеродной суспензии, содержащей наноразмерные частицы углерода пластинчатой формы.

Предмет исследования: структурообразование и свойства высокопрочных инъекционных цементных растворов с микродобавками водоуглеродной суспензии, содержащей наноразмерные частицы углерода пластинчатой формы.

Цель диссертационной работы: разработка составов, структуры и свойств высокопрочных инъекционных цементных растворов с использованием микродобавки водоуглеродной суспензии, содержащей наноразмерные частицы углерода пластинчатой формы.

Задачи:

1. Исследование процесса получения добавки водоуглеродной суспензии, содержащей частицы наноразмерного углерода в виде пластин из фторуглеродсодержащего отхода алюминиевого производства, с оценкой ее характеристик.

2. Исследование влияния микродобавки водоуглеродной суспензии, содержащей наноразмерные частицы углерода пластинчатой формы, на формирование фазового состава, процессы гидратации и структурообразование цементного камня.

3. Исследование реологических свойств смеси и физико-механических характеристик высокопрочного инъекционного цементного раствора.

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

Научная новизна работы

1. Установлено, что раннее направленное структурообразование цементного камня в растворе с микродобавкой водоуглеродной суспензии, содержащей наноразмерные частицы углерода пластинчатой формы, обеспечивается за счет роста и утолщения игольчатых спиц-кристаллов гидросиликатов кальция на первичной стадии гидратации цемента, которые определяют рост ранней прочности при изгибе за счет повышенного микроармирования цементного камня. Введение микродобавки водоуглеродной суспензии в количестве 0,01, 0,05, 0,1 % от массы цемента обеспечивает повышение прочности при изгибе цементного камня на 2 суток твердения от 11,8 % до 58,8 % (1,90 - 2,70 МПа), на 28 суток – от 4,0% до 23,3 % (5,75 - 7,09 МПа) по сравнению с контрольным образцом.

2. Установлено, что микродобавка водоуглеродной суспензии изменяет реологические свойства инъекционной растворной смеси. Повышается подвижность по конусу растекаемости до 19,4 % (21,5 см), снижается расслаиваемость по водоотделению от 0,21 до 0,08 %, повышается время загустевания растворной смеси до 60 мин. При введении водоуглеродной суспензии в систему цемент–вода–песок изменяется энергетический баланс на поверхности зерен цемента и соотношение между пленочной и свободной водой, повышается динамическое сопротивление, что компенсирует введение стабилизаторов, способствуя продвижению раствора по трубе.

3. Установлено, что введение микродобавки водоуглеродной суспензии изменяет кинетику набора прочности в процессе гидратации и ускоряет процесс структурообразования высокопрочного инъекционного раствора. Прочность при изгибе возрастает в ранние сроки (3 суток) в образце с содержанием водоуглеродной суспензии 0,1 % на 51,4 % (2,65 МПа) относительно контрольного образца, в возрасте 28 суток – на 24,0% (7,12 МПа). Наноразмерные частицы углерода выступают в качестве центров кристаллизации гидратов цемента, активизируя процесс формирования гидроалюминатных и гидросиликатных гелей, которые заполняют поры в цементной матрице.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о формировании структуры цементного камня высокопрочных инъекционных растворов при участии наноразмерных частиц углерода пластинчатой формы, полученных из фторуглеродсодержащего отхода алюминиевой промышленности в соответствии с принципами управления свойствами композиции путем введения наноразмерных углеродных материалов разных масштабных уровней и их влияния на процессы структурообразования цементного камня.

Практическая значимость работы:

1. Разработана добавка водоуглеродной суспензии, которая содержит в себе частицы пластинчатой формы, состоящие на 99 % из углерода, нано- и субмикронных размеров (75–200 нм), полученная из отхода алюминиевой промышленности в ходе комплексной переработки с утилизацией без остатка. Статистический анализ по оценке содержания частиц углерода в водоуглеродной

суспензии позволил утверждать, что использование разработанной методики получения добавки исключает влияние колебаний в составе отхода на качество продукта, а концентрация частиц в водоуглеродной суспензии стабильна и составляет – 0,0019 г/мл и 0,19 г/мл при упаривании. Определено, что оптимальный расход добавки водоуглеродной суспензии составляет 0,1 % (частиц углерода) от массы цемента.

2. Разработан состав высокопрочного инъекционного раствора для дополнительной цементации скальных грунтов (коэффициент фильтрации ≥ 80 м/сут) через инъекционные скважины малым диаметром и значительной длиной для повышения прочности и устойчивости с микродобавкой водоуглеродной суспензии в количестве 0,1 % (частиц углерода) от массы цемента, обеспечивающей его высокие эксплуатационные свойства: прочность на сжатие – 40,1 МПа, прочность при изгибе – 7,12 МПа. Предложена технология его изготовления, состав рекомендован к промышленному производству на предприятии. Результаты подтверждаются актом опытно-промышленных испытаний.

Методология исследования основана на рабочей гипотезе, заключающейся в том, что получение цементных инъекционных растворов, обладающих повышенными эксплуатационными свойствами, может быть достигнуто за счет регулирования структуры и свойств микродобавкой водоуглеродной суспензии, содержащей наноразмерные частицы углерода пластинчатой формы, выступающие в качестве центров кристаллизации для гидросиликатов кальция, ускоряющие тем самым процесс гидратации цементного камня.

Основой методологии диссертационного исследования является зависимость «состав-структура-свойство» цементных материалов, а также системный подход к изучению процессов оптимизации получения высокопрочного инъекционного раствора, структурообразования цементного камня, заключающийся в формулировании рабочей гипотезы, планировании эксперимента, постановке цели и задач исследования, анализе и обосновании комплексного рециклинга фторуглеродсодержащего отхода; разработке модифицирующей добавки водоуглеродной суспензии с наноразмерными частицами углерода пластинчатой формы, исследовании ее влияния на структуру и свойства цементного камня и раствора; разработке составов и технологических схем производства высокопрочных растворов; проведении анализа результатов опытно-промышленных испытаний получения промышленной партии раствора с микродобавкой.

Методы исследования

Экспериментальные исследования проведены на аттестованном и поверенном оборудовании испытательной лаборатории «ИЛ СМиХАВ СФУ», уникальный номер записи в реестре аккредитованных лиц RA.RU.21ЧЦ50, с использованием аттестованных методик в соответствии с национальными стандартами РФ. Фазовый состав образцов исследовался на дифрактометре D8 ADVANCE (фирмы Bruker), электронно-микроскопический анализ осуществлялся с помощью растрового электронного микроскопа JEOLJSM-7001F, термogravиметрический анализ осуществлялся с помощью прибора SDT-Q600 TA Instruments thermal analyzer с ИК приставкой Nikolet 380.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности формирования состава и свойств водоуглеродной суспензии, заключающиеся в получении стабильной концентрации 0,0019 г/мл наноразмерных частиц углерода пластинчатой формы размером 75–200 нм, которые агрегируются при высыхании и легко диспергируются в водной среде благодаря гладкой поверхности.

2. Закономерности процессов гидратации портландцемента, формирования фазового состава, структуры и свойств цементного камня в присутствии водоуглеродной суспензии, содержащей наноразмерные частицы углерода, заключающиеся в раннем направленном структурообразовании, которое обеспечивается за счет повышенного роста и утолщения игольчатых спиц-кристаллов гидросиликатов кальция.

3. Закономерности влияния микродобавки водоуглеродной суспензии, содержащей наноразмерные частицы углерода пластинчатой формы, на реологические характеристики смеси и физико-механические свойства инъекционного раствора, заключающиеся в повышении подвижности по конусу растекаемости до 19,4 % (21,5 см), снижении расслаиваемости по водоотделению от 0,21 до 0,08 %, повышении времени загустевания до 60 мин., возрастании прочности при изгибе в ранние сроки (3 суток) в образце с содержанием водоуглеродной суспензии 0,1 % на 51,4 % (2,65 МПа) относительно контрольного образца, в возрасте 28 суток – на 24,0 % (7,12 МПа).

Достоверность научных положений и выводов обеспечена выполнением широкого комплекса экспериментальных исследований с использованием различных методов и современного высокотехнологичного аттестованного и поверенного оборудования с учетом требований нормативной документации российских стандартов, промышленными испытаниями и их положительными практическими результатами, соответствием полученных результатов общепринятым фактам и работам других авторов.

Реализация результатов исследований

Результаты экспериментальных исследований по получению добавки водоуглеродной суспензии использованы при разработке в 2024 году технических условий ТУ 5745-001-02067876-2024 «Добавка на основе дисперсного углерода для инъекционных цементных растворов». Проведены опытно-промышленные испытания высокопрочного инъекционного раствора с микродобавкой водоуглеродной суспензии (ООО «Честный бетон»).

Личный вклад автора

Автором проведено теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение технологического решения, обеспечивающего получение высокопрочных растворов с микродобавкой водоуглеродной суспензии с наноразмерными частицами углерода. Выполнены планирование эксперимента, экспериментальные исследования, анализ полученных результатов, подготовка статей к публикации. Принято участие в апробации результатов работы.

Апробация. Основные положения диссертационной работы и результаты исследований представлены на Научно-практической конференции по

укрупненной группе специальностей 08.00.00. Техника и технологии строительства «Строительство и архитектура: технологии среды жизнедеятельности», г. Ачинск 2020 г., Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2021», г. Красноярск 2021 г., XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектив-2021», г. Красноярск 2021 г., XI Международной научно-практической конференции «Инвестиции, градостроительство, недвижимость как драйверы социально-экономического развития территории и повышения качества жизни населения», г. Томск 2021 г., XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск 2024 г.

Публикации.

По результатам выполненных в диссертационной работе исследований опубликовано 12 научных работ, в том числе 4 в журналах из перечня ВАК РФ.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка и 3 приложений. Общий объем – 147 страниц машинописного текста, включающего 28 таблиц, 52 рисунка. Библиографический список включает 135 наименований.

Область исследования диссертационной работы соответствует требованиям паспорта научной специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия (технические науки), в частности пунктам направления исследований: п.5. Разработка и внедрение способов активации компонентов строительных смесей путем использования физических, химических, механических и биологических методов, способствующих получению строительных материалов с улучшенными показателями структуры и свойств; п.9. Разработка составов и совершенствование технологий изготовления эффективных строительных материалов и изделий с использованием местного сырья и отходов промышленности, в том числе повторного использования материалов от разборки зданий и сооружений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе рассмотрен опыт российских и зарубежных исследователей по применению инъекционных цементных растворов. Отмечено, что учет реологических параметров смесей подобных растворов особенно важен, поскольку применение обычных химических добавок не всегда позволяет в достаточно большом интервале значений регулировать комплекс свойств в соответствии с условиями решаемой задачи. На основании проведенного литературного обзора рассмотрены цементные системы с добавкой наноразмерных

частиц углерода, установлены механизмы гидратации и структурообразования, влияние различных факторов на формирование фазового состава и физико-механических свойств. Установлено, что в зависимости от содержания и типа углеродных добавок могут быть созданы композиты с заданной комбинацией прочности на сжатие и растяжение при изгибе. В литературе отсутствуют данные о применении в цементных системах добавок углерода формы отличной от нанотрубок. Рассмотрены проблемы повышения качества растворов с помощью вторичного сырья. Таким образом, по результатам анализа литературных данных, обоснована возможность изготовления высокопрочных инъекционных растворов с применением микродобавок наноразмерных частиц углерода, полученных методом разделения фторуглеродсодержащего (ФУС) отхода алюминиевого производства. На основании проведенного анализа литературных данных сформулирована цель и задачи исследований.

Во второй главе представлены основные характеристики применяемых сырьевых материалов, описаны методы проведения экспериментальных исследований и представлена методология диссертационной работы. В качестве вяжущего материала применялся портландцемент ЦЕМ I 32,5Б (ООО «Красноярский цемент»). В качестве заполнителя при испытаниях цементного камня применяли эталонный полифракционный кварцевый песок месторождения, расположенного в г. Кызыл, Республики Тыва с модулем крупности 2,53. В качестве заполнителя для высокопрочного инъекционного раствора использовался кварцево-полевошпатовый песок местного месторождения пгт. Березовка с модулем крупности 2,2. Для высокопрочных инъекционных растворов в качестве пластификаторов использовались суперпластификаторы «МС Techniflow 173» и «Muraplast FK 88» производства «МС-Vauchemie», в качестве стабилизатора - «Centrament VMA 2». В качестве модифицирующей добавки в растворы использовали разработанную водоуглеродную суспензию (ВУС), содержащую наноразмерные частицы углерода, получение которой из фторуглеродсодержащего отхода алюминиевого производства описывается в Главе 3. Исследования физико-механических свойств (прочности на сжатие и растяжение при изгибе) цементного камня проводили на образцах балочках 40×40×160 мм стандартного цементного раствора с добавками водоуглеродной суспензии. Образцы уплотнялись на лабораторной виброплощадке и хранились в нормально-влажностных условиях. Для определения прочности на сжатие и растяжение при изгибе инъекционных растворов на 3 и 28 сутки были изготовлены образцы балочки 40×40×160 мм и образцы-кубы с ребром 70,7 мм. Образцы хранились в нормально-влажностных условиях. Для достоверности результатов испытания проводились в трех параллелях. В работе применялись аттестованные методики анализов и современные методы аналитического исследования: синхронный термический анализ, электронно-микроскопический анализ, рентгенофазовый анализ. Математическое планирование эксперимента было проведено в программе «Statistica» (StatSoft).

В третьей главе представлены результаты исследования по разработке добавки в цементные системы на основе наноразмерных частиц углерода в виде водоуглеродной суспензии с научно обоснованным и выбранным составом, а также исследование ее влияния на свойства цементного вяжущего.

Для получения наноразмерных частиц углерода был использован фторуглеродсодержащий отход, который был отобран на полигоне отходов предприятия АО «РУСАЛ Красноярск». В рамках комплексной переработки отход ФУС исследовали для установления его состава и стабильности.

Результаты исследования отхода ФУС методом рентгенофазового анализа представлены на рисунке 1 и в таблице 1.

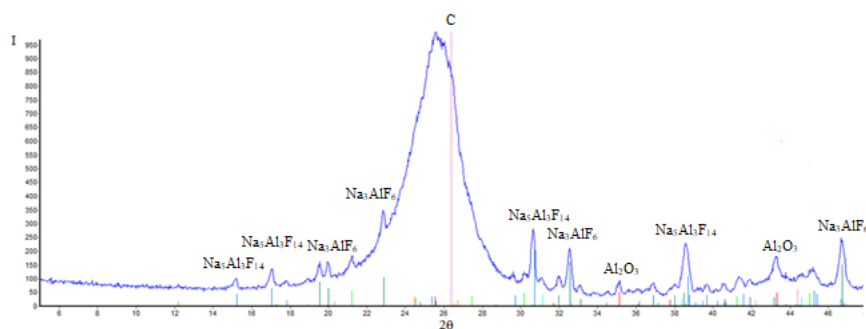


Рисунок 1. Рентгенограмма фторуглеродсодержащего отхода

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа фторуглеродсодержащего отхода

Формула	Название минерала	% масс.
Al_2O_3	Корунд	2,4
Na_3AlF_6	Криолит	15,3
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	Хиолит	9
$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	Вернеит	3,0
$\text{NaCa}(\text{AlF}_6)$	Томсенолит	2,2
K_2NaAlF_6	Эльпасолит	0,9
C	Графит	67,1

ВУС для модификации цементных систем получали следующим методом: отход ФУС (масса 100 г) обрабатывали 2 %-ным раствором NaOH в соотношении 1:9 при $t = 60\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч., далее осадок отфильтровали на фильтре «синяя лента», а раствор после фильтрации использовали для получения минерализатора. Далее осадок на фильтре промывали водой до $\text{pH} = 7$. Промытый осадок смешивали с водой в соотношении 1:10 (осадок:вода) и фильтровали на вакуумном фильтре с воронкой Шотта (100 мкм). Таким образом, размер частиц углерода в ВУС соответствует нано- и субмикронной размерности. Концентрацию углеродных частиц в фильтрате, определённая методом сухого остатка, составила 0,0019 г/мл.

Полученную ВУС высушивали и исследовали методом электронной микроскопии. Подтвердили, что размер частиц углерода в ВУС соответствует нано- и субмикронным размерам (рисунок 2).

На рисунке 2 видно, что пластины углерода имеют нано- и субмикронные размеры (75–200 нм). Наблюдаются скопления и агрегаты плоских пластинчатых частиц углерода, образовавшихся в результате высушивания ВУС,

которые вновь диспергируются в водной среде благодаря гладкой поверхности.

Были сняты спектры отдельных частиц, для получения элементного состава (таблица 2). По данным спектра 1, частица состоит на 99 % из углерода. Остальные составляющие, такие как Si, Al, Fe, O и т.д., в представленной концентрации, а также с учетом максимального расхода добавки в цементной системе 0,1 %, не представляют возможности снижения ее характеристик.

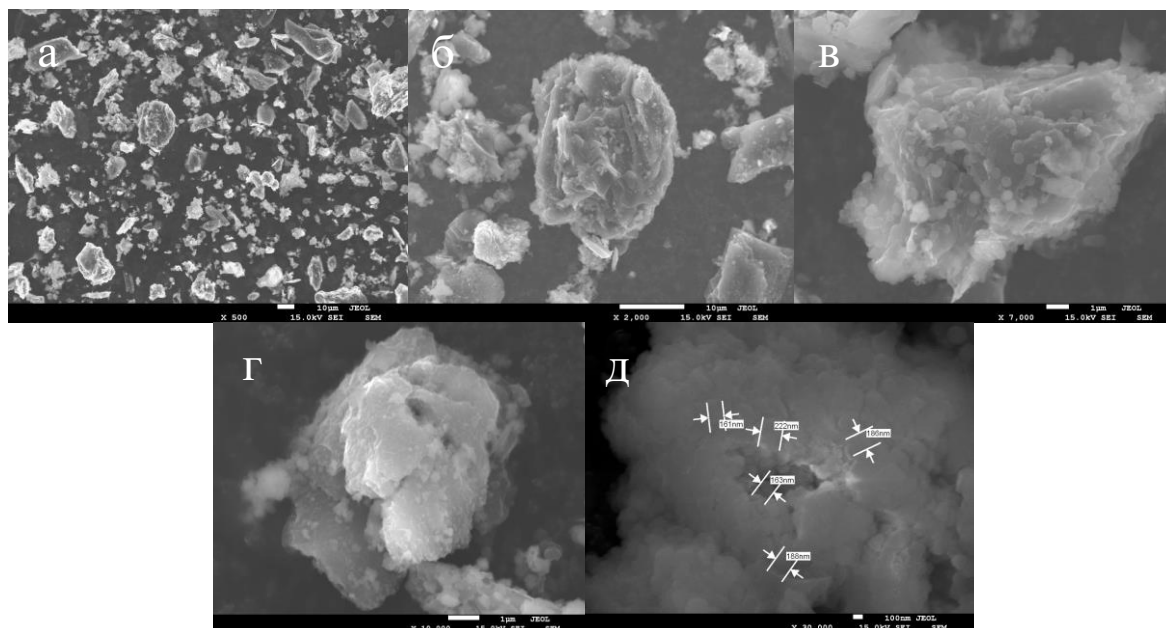


Рисунок 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности частиц углерода в водоуглеродной суспензии с увеличением $\times 500$ (а), $\times 2000$ (б), $\times 7000$ (в), $\times 10000$ (г), $\times 20000$ (д)

Таблица 2. Элементный состав частиц углерода в водоуглеродной суспензии

Спектр	Содержание элемента, ат. %										
	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Fe
Спектр 1	99,17	-	0,49	-	-	-	-	0,35	-	-	-
Спектр 2	89,76	6,40	1,93	0,20	-	1,08	-	0,16	0,07	0,39	-
Спектр 3	69,01	17,67	4,69	0,74	0,43	3,12	0,36	0,89	-	1,25	1,85
Спектр 4	72,87	16,81	2,98	0,56	0,19	4,59	0,25	0,60	0,13	0,48	0,55

Для удобства дозирования в цементные системы и снижения массы добавки была разработана дополнительная стадия получения, включающая упаривание в 100 раз, до концентрации частиц углерода в ВУС 0,19 г/мл.

В диссертационной работе приведены и обобщены результаты исследований по установлению условий введения ВУС в цементную матрицу, по влиянию структурных характеристик наноразмерных пластин углерода на гидратационные процессы, структурообразование и физико-механические свойства цементного камня, а также обоснование возможности использования в качестве добавки или ее компонента для регулирования свойств цементных композиций.

Определение прочности цементного камня проводили по ГОСТ 30744-2001 при водоцементном отношении, равном 0,50. Для оценки влияния ВУС

на физико-механические характеристики цементного камня использовали диапазон концентраций - 0,005, 0,01, 0,05 и 0,1 % от массы цемента. Добавку вводили с водой затворения. Количество добавки рассчитывалось исходя из содержания частиц углерода в ВУС, которое составляло 0,0019 г/мл.

Были оценены физико-механические характеристики – прочность при изгибе и прочность на сжатие стандартных образцов. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты испытаний прочности цементного камня контрольного образца и с микродобавкой водоуглеродной суспензии

Номер образца	Образец	Возраст, сут.	Среднее значение прочности при изгибе, МПа	Среднее значение прочности на сжатие, МПа
1	2	3	4	5
1	Контрольный	2	1,70	14,3
		28	5,75	42,8
2	ВУС 0,005 %	2	1,68	14,5
		28	5,77	42,4
3	ВУС 0,01 %	2	1,94	17,2
		28	5,98	47,1
4	ВУС 0,05 %	2	1,90	16,4
		28	6,08	45,3
5	ВУС 0,1 %	2	2,70	15,7
		28	7,09	42,2

Анализ данных, представленных в таблице 3, показывает, что в образцах с микродобавкой ВУС 0,005 % не наблюдается повышения прочностных характеристик, поэтому в дальнейших исследованиях данную концентрацию не применяли. Микродобавка ВУС от 0,01 до 0,1 % обеспечивает повышение прочности при изгибе цементного камня на 2 сутки твердения от 11,8 до 58,8 % и на 28 суток – от 4,0 до 23,3 % по сравнению с контрольным образцом. Прочность на сжатие на 28 суток твердения для образца с микродобавкой ВУС 0,1 % остается равной контрольному образцу, а для образцов с микродобавкой ВУС 0,01 и 0,05 % возрастает на 10,0 и 5,8 %, соответственно, относительно контрольного образца. Это может объясняться высокой химической активностью частиц углерода, за счет чего они выступают центрами кристаллизации для гидросиликатов кальция.

Для оценки кинетики гидратации цементного камня были изучены фазовые превращения в гидратированной цементной системе на 2 и 28 суток твердения и изменение массы химически связанной воды в интервале температур от 25 до 1000 °С методом термогравиметрического анализа совместно с методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рисунок 3). Потеря массы образцов с микродобавкой ВУС больше относительно контрольного образца, в связи с чем можно предположить, что происходит более глубокая гидратация цемента, т. е. большее упрочнение структуры материала.

Как видно из представленных термограмм, первый пик эндозффекта в районе 140 °С с потерей массы 2,5–3,5 % образуется за счет удаления

адсорбционной связанной воды; эндоэффект в районе 480 °С с потерей массы около 1 % относится к дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гидросиликатов кальция типа $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$, $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$, C_2SH_2 ; эндоэффект в районе 770 °С с потерей массы около 2 %, связан с дегидратацией гидросиликатов кальция: тоберморитоподобных фаз типа $\text{CSH}(\text{B})$, $\text{C}_2\text{SH}(\text{C})$, C_2SH_2 и декарбонизацией CaCO_3 .

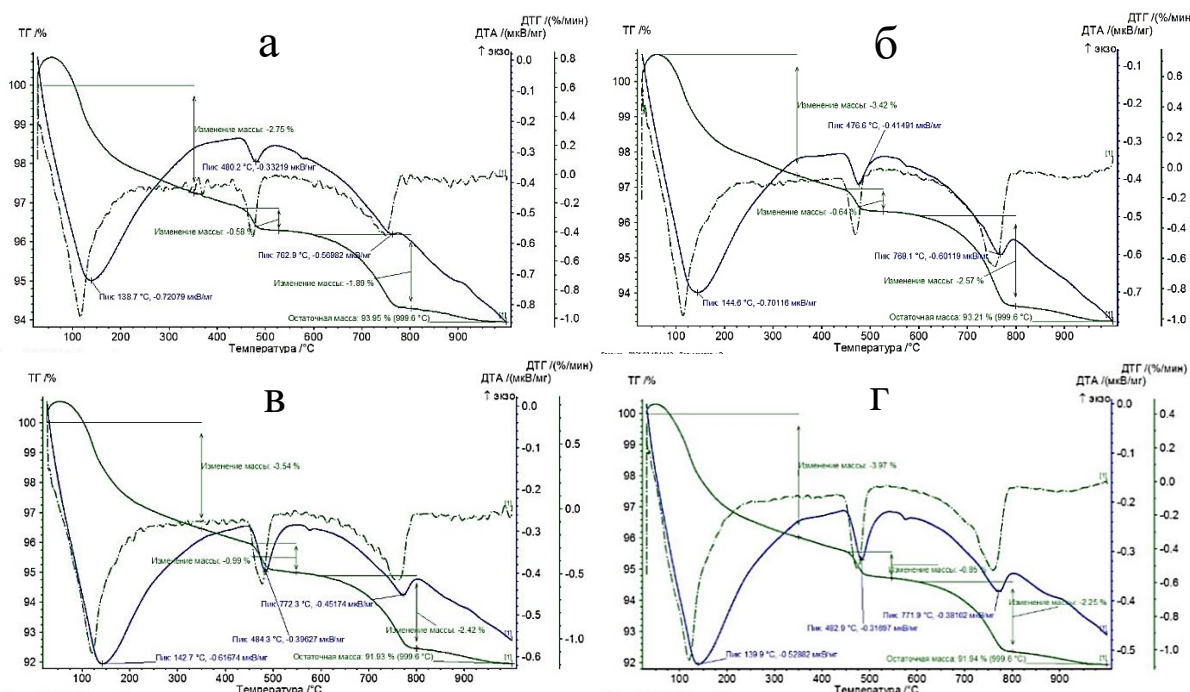


Рисунок 3. Термограммы цементного камня контрольного образца (а) и с микродобавкой водоуглеродной суспензии 0,01 % (б), 0,05 % (в), 0,1 % (г) на 28 суток

Образцы контрольного состава и с микродобавкой ВУС 0,1 % (рисунки 4-6) исследованы методом электронной микроскопии.

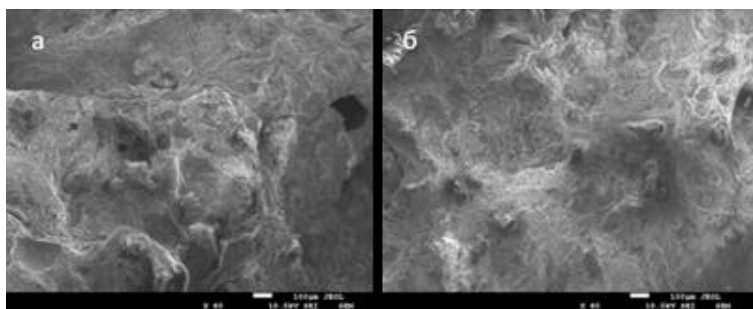


Рисунок 4. Микрофотографии структуры затвердевшего цементного камня контрольного образца (а) и с микродобавкой водоуглеродной суспензии 0,1 % (б) с увеличением $\times 60$

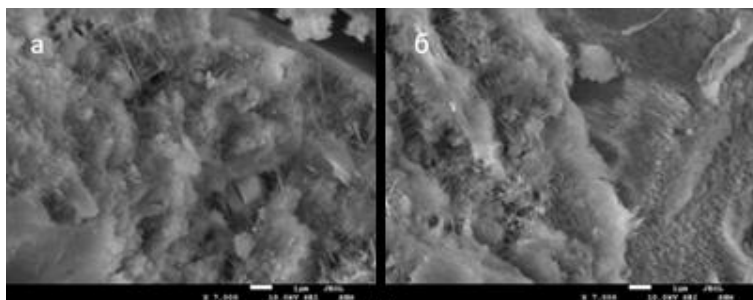


Рисунок 5. Микрофотографии структуры затвердевшего цементного камня контрольного образца (а) и с микродобавкой водоуглеродной суспензии 0,1 % (б) с увеличением $\times 7000$

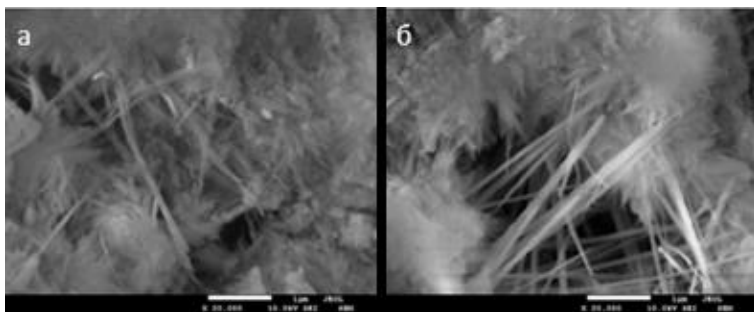


Рисунок 6. Микрофотографии структуры затвердевшего цементного камня контрольного образца (а) и с микродобавкой водоуглеродной суспензии 0,1 % (б) с увеличением $\times 20000$

Для контрольного состава (рисунок 4) характерна рыхлая крупнокристаллическая структура с хаотическим расположением кристаллических сростков. Присутствуют поры разного диаметра. Для состава с расходом ВУС 0,1 % от массы цемента (рисунок 4) характерна мелкокристаллическая структура с более плотными новообразованиями и равномерно распределенными порами меньшего радиуса. Это свидетельствует о большей степени кристаллизации структуры цементного камня с ВУС.

В образце с содержанием ВУС 0,1 % от массы цемента наблюдаются удлиненные структуры, которые образуют пространственный каркас, связывающий в единое целое весь цементный камень. Частицы углерода способны собираться в пространственно упорядоченные, удлиненные и цепочкоподобные структуры, образуя пространственный каркас (рисунок 6), который в дальнейшем зарастает новообразованиями.

Как видно из рисунков, наблюдается рост и утолщение игольчатых спиц-кристаллов гидросиликатов кальция. Кристаллы-спицы лучше сформированы, их сростки «фиксируют» структуру наподобие дисперсно армированной. Такая «микроармированная» структура приведет к снижению образования усадочных микротрещин. Оформленный кристаллический сросток свидетельствует о более быстром процессе гидратации в ВУС 0,1 % относительно контрольного образца.

Повышенная эффективность ВУС заключается в том, что ее частицы становятся центром зародышеобразования, что способствует массовой (лавинной) кристаллизации гидратных фаз, это, в свою очередь, приводит к образованию преимущественно низкоосновных гидросиликатов кальция, обладающих повышенной прочностью по сравнению с высокоосновными гидросиликатами кальция. Первые образуют волокнистые кристаллы, что является дополнительным положительным фактором для улучшения свойств цементного камня и раствора.

Таким образом, структура цементного камня с микродобавкой ВУС 0,1 % отличается от контрольного образца наличием в трещинах и порах дополнительного количества новообразований в виде плотных скоплений волокнистых кристаллов, морфология которых идентична гидросиликатам кальция типа CSH (В). Тогда как контрольный образец характеризуется достаточно неоднородной и дефектной структурой с менее закристаллизованным поровым

пространством, что, как очевидно, обусловлено неравномерным распределением и ростом продуктов гидратации в объеме цементной матрицы.

Образцы контрольного раствора и с микродобавкой ВУС 0,1 % были исследованы методом качественного рентгенофазового анализа (рисунок 7).

При анализе рентгенограмм установлено, что интенсивность отражений Ca(OH)_2 ($d = 4,93 \text{ \AA}$; $d = 3,09 \text{ \AA}$; $d = 2,63 \text{ \AA}$; $d = 1,93 \text{ \AA}$) в образце с микродобавкой ВУС в возрасте 28 суток возрастает по сравнению с контрольным образцом. Это свидетельствует об увеличении скорости гидратации цементного камня в присутствии микродобавки ВУС. Подтверждением вышеуказанному явлению является некоторое снижение интенсивности отражений безводных силикатов кальция ($d = 2,776 \text{ \AA}$, $d = 2,602 \text{ \AA}$, $d = 2,185 \text{ \AA}$, $d = 1,979 \text{ \AA}$) в образцах с микродобавкой ВУС в возрасте 28 суток, что также подтверждает образование новых кристаллических фаз в модифицированном цементном камне, что предположительно приводит к повышению прочности. Таким образом, в присутствии микродобавки ВУС большее количество силикатных фаз цемента вступает в реакцию гидратации.

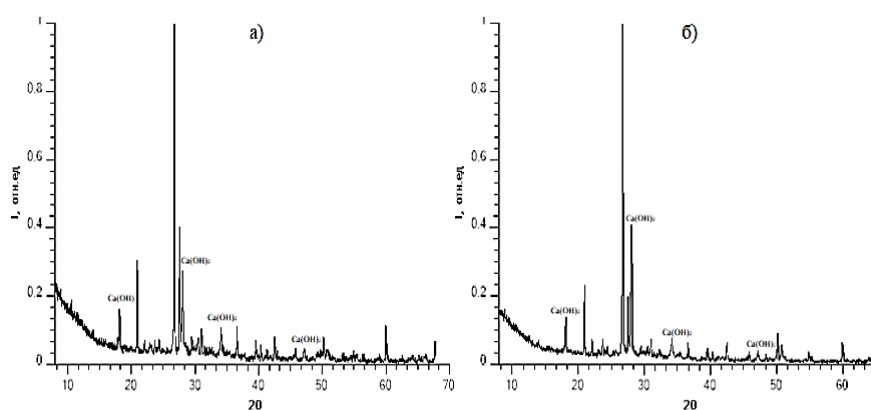


Рисунок 7. Рентгенограммы контрольного образца цементного камня (а) и с микродобавкой водуголеродной суспензии 0,1 % (б)

Проведенные исследования доказали эффективность модифицирования структуры цементного камня разработанной добавкой ВУС, содержащей наноразмерные частицы углерода в виде пластин. Положительное воздействие на микроструктуру и свойства цементных материалов может объясняться тем, что наноразмерные частицы в добавке ВУС: выступают в качестве центров кристаллизации гидратов цементных фаз, ускоряя тем самым процесс гидратации; собираются в пространственно-упорядоченные, удлиненные и цепочкоподобные структуры, образуя пространственный каркас, который в дальнейшем зарастает новообразованиями; повышают однородность гидросиликатов C-S-H и увеличивают прочность на изгиб материалов на основе цемента на ранних сроках твердения и в проектном возрасте.

В четвертой главе обоснован и предложен подбор составов инъекционного раствора R40 (M400) для укрепительной цементации грунтов через инъекционные скважины диаметром до 50 мм и длиной свыше 2500 мм. Заданные проектом свойства растворной смеси и раствора представлены в таблице 4.

Таблица 4. Свойства растворной смеси и раствора

Характеристики инъекционных растворов	Заданное значение
Свойства растворной смеси	
В/Ц	0,5–0,7
Марка по подвижности П (регламентируется ГОСТ Р 59538-2021)	П2
Норма подвижности по конусу растекаемости, см	18–24
Плотность растворной смеси, кг/м ³	не менее 2250
Время загустевания, мин.	60
Свойства раствора	
Марка раствора (регламентируется ГОСТ Р 59538-2021 / ГОСТ Р 58766-2019)	R40 / M400
Плотность раствора, кг/м ³	не менее 2000
Усадка раствора, мм/м	не более 0,5 %
Прочность при изгибе, МПа	не менее 6,0

Для выявления общих закономерностей структурообразования инъекционных растворов в присутствии суперпластификатора, добавки ВУС и оценки их комплексного взаимодействия в составе раствора был спланирован двухфакторный эксперимент. Исследования проводились при расходе цемента не ниже 490 кг/м³ и В/Ц не более 0,55. Содержание суперпластификатора «МС-Techniflow 173» и добавки ВУС варьировалось в пределах, приведенных в таблице 5:

- X_1 – количество добавки ВУС в % от массы цемента – от 0,01 до 0,05.

- X_2 – количество суперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов «МС-Techniflow 173» в % от массы цемента – от 1,3 до 1,7.

Таблица 5. Характеристики и уровни варьирования изменяемых факторов

№ п/п	Наименование фактора	Обозначение	Уровни варьирования фактора			Интервал варьирования
			-1	0	+1	
1	Дозировка добавки ВУС, % от массы цемента	X_1	0,01	0,05	0,1	0,04-0,05
2	Дозировка добавки «МС-Techniflow 173», % от массы цемента	X_2	1,3	1,5	1,7	0,2

В качестве откликов двухфакторного эксперимента рассматривались: подвижность по конусу растекаемости (Y_1) и прочность на растяжение при изгибе в возрасте 28 суток (Y_2). План эксперимента и результаты испытаний инъекционных растворов при В/Ц=0,55 представлены в таблице 6.

По результатам статистической обработки экспериментальных данных (таблица 6) получены регрессионные математические модели зависимости подвижности по конусу растекаемости (Y_1) растворной смеси инъекционных растворов и прочности на растяжение при изгибе раствора (Y_2) от содержания добавок ВУС (X_1) и «МС-Techniflow 173» (X_2). При доверительной вероятности 95 % данные модели имеют вид:

$$Y_1 = 4,448 + 3,867X_2 + 7,385X_1^2 + 11,685 X_2^2 \quad (1)$$

$$Y_2 = 1,221 + 0,573X_1 + (-0,450)X_2 + (-0,113)X_1X_2 + 3,413X_1^2 + 2,413X_2^2 \quad (2)$$

Таблица 6. Двухфакторный план эксперимента в кодированном виде и результаты испытаний инъекционных растворов

№ п/п	Добавка ВУС (X_1), % от массы цемента	Добавка «МС-Techniflow 173» (X_2), % от массы цемента	Подвижность по конусу растекаемости, см (Y_1)	Прочность на растяжение при изгибе на 28 сутки, МПа (Y_2)
1	2	3	4	5
1	0,1	1,7	24,3	6,16
2	0,1	1,3	16,2	7,18
3	0,01	1,7	24,0	5,32
4	0,01	1,3	16,3	5,89
5	0,1	1,5	18,5	7,12
6	0,01	1,5	18,5	5,81
7	0,05	1,7	26,5	4,91
8	0,05	1,3	19,1	6,02

На рисунках 8-9 представлены поверхности отклика подвижности по конусу растекаемости (Y_1) растворной смеси инъекционных растворов и прочности на растяжение при изгибе раствора (Y_2) в зависимости от содержания добавок ВУС (X_1) и «МС-Techniflow 173» (X_2).

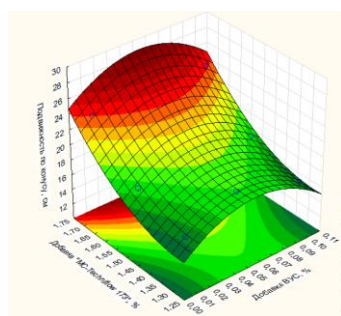


Рисунок 8. Подвижность по конусу растекаемости (Y_1) растворной смеси инъекционных растворов в зависимости от содержания добавок водоуглеродной суспензии (X_1) и «МС-Techniflow 173» (X_2) в трехмерном изображении

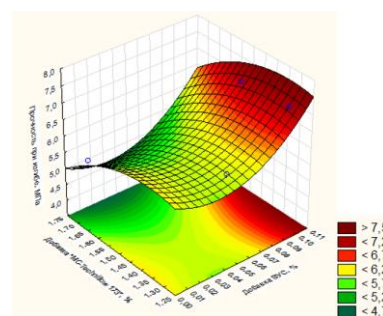


Рисунок 9. Прочность на растяжение при изгибе (Y_2) инъекционных растворов в зависимости от содержания добавок водоуглеродной суспензии (X_1) и «МС-Techniflow 173» (X_2) в трехмерном изображении

Анализ регрессионной модели подвижности по конусу растекаемости инъекционного раствора (1) показывает, что оптимальное значение микродобавки ВУС находится в пределах 0,05-0,06 %, добавка суперпластификатора «МС-Techniflow 173» от 1,25 до 1,75 % дает увеличение подвижности по конусу растекаемости. Анализ регрессионной модели (2) показывает, что для максимальных значений прочности на растяжение при изгибе оптимальной концентрацией микродобавки ВУС является от 0,10-0,11 % и добавки суперпластификатора «МС-Techniflow 173» от 1,35 до 1,50 %.

По результатам математического моделирования получены регрессионные зависимости влияния компонентов на структуру и характеристики инъекционных растворов, с помощью которых разработан наиболее рациональный расход добавок для получения высокой подвижности для хорошей прокачиваемости по скважине диаметром до 50 мм и длиной свыше 2500 мм и

максимальной прочности на растяжение при изгибе. Составы растворов представлены в таблице 7.

Таблица 7. Состав для цементного раствора R40 (M400) с добавками

Наименование материалов		Расход материалов на 1 м ³ растворной смеси, кг (л)				
		Контрольный 1 (K1)	Контрольный 2 (K2)	ВУС 0,01 %	ВУС 0,05 %	ВУС 0,1 %
1		2	3	4	5	6
Цем I 32,5Б		490				
Песок		1490				
Добавка «МС-Techniflow 173»	кг	7,40				
	%	1,5				
Добавка «Centrament VMA 2»	кг	—	1,0	—	—	—
	%	—	0,2	—	—	—
Добавка ВУС (с концентрацией частиц углерода 0,19 г/см ³)		—	—	0,26	1,29	2,58
% частиц углерода в ВУС от массы цемента		—	—	0,01	0,05	0,1
Вода		270	270	270	269	267
Общее содержание воды затворения с добавкой ВУС		270				
В/Ц		0,55				
Расчетная плотность, кг/м ³		2257				

Изготовленные по таблице 7 образцы цементно-песчаного раствора с микродобавкой ВУС сравнивали с контрольными составами. В таблице 8 представлены результаты физико-механических испытаний растворной смеси.

Таблица 8. Результаты физико-механических испытаний растворной смеси

Определяемый показатель	НД на метод испытаний	Фактические значения образцов составов				
		Контрольный (K1) без добавки стабилизатора	Контрольный (K2) с добавкой стабилизатора	ВУС 0,01%	ВУС 0,05%	ВУС 0,1%
Подвижность по конусу растекаемости, см	ГОСТ 34532-2019	18,0 (П2)	17,8 (П1–П2)	18,5 (П2)	21,5 (П2)	18,5 (П2)
Плотность растворной смеси, кг/м ³	ГОСТ Р 58767-2019	2255	2260	2259	2265	2263
Водоотделение, %	ГОСТ 10181-2014	0,21	0,09	0,08	0,08	0,08
Угол наклона, ⁰	Требование проекта	30,0	26,5	14,0	14,0	12,0
Время загустевания, мин	ГОСТ 34532-2019	55	60	60	60	60

Обнаружено, что введение ВУС повышает подвижность по конусу растекаемости на 19,4 % в образце с микродобавкой 0,05 %, компенсирует водоотделение, что повышает динамическое сопротивление сдвигу раствора

(помогает продвижению по инъекционной трубе) и дает возможность не использовать добавку стабилизатора.

Были исследованы физико-механические свойства инъекционного раствора, определена усадка и плотность раствора. Микродобавка ВУС, содержащая пластинчатые наноразмерные частицы углерода, позволяет компенсировать усадку раствора от 0,6 мм/м до 0,4 мм/м, это происходит за счет направленного структурообразования раствора, в частности за счет роста спиц-кристаллов гидросиликатов кальция.

Результаты испытаний прочности представлены на рисунках 10-11.

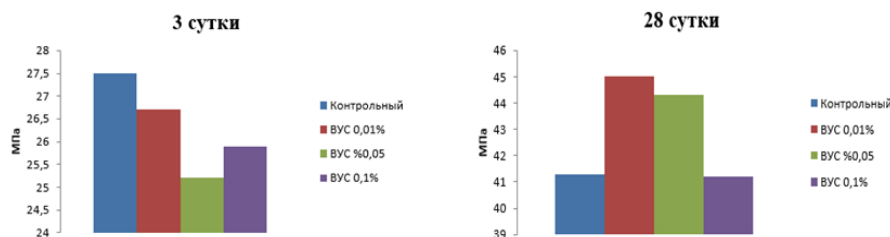


Рисунок 10. Результаты испытаний прочности на сжатие на 3 и 28 сут инъекционных растворов

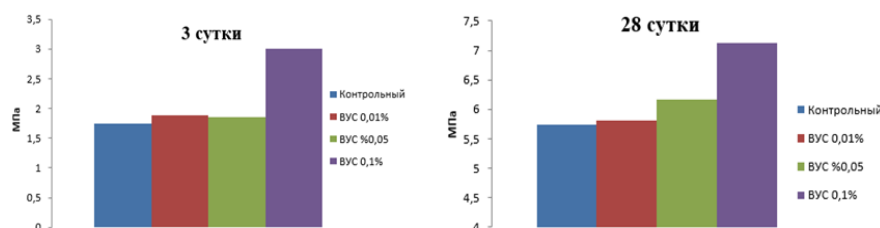


Рисунок 11. Результаты испытаний прочности инъекционных растворов на растяжение при изгибе на 3 и 28 сут

Во всех образцах с микродобавкой ВУС наблюдалось возрастание прочности при изгибе (рисунок 11). Следует отметить, что в более подвижной системе микродобавка ВУС эффективнее воздействует на кинетику набора прочности. Испытание прочности в ранние сроки – 3 суток – показало, что в образце с содержанием ВУС 0,1 % прочность при изгибе возрастает на 51,4 % относительно контрольного образца (К1), а в возрасте 28 суток – на 24,0 %, в то же время прочность на сжатие на 28 суток в образцах с содержанием ВУС 0,01 % и 0,05 % возросла менее значительно – на 9 и 7 %, соответственно (рисунок 10).

Детальное рассмотрение показало, что на 3 суток наблюдается незначительное снижение прочности на сжатие, с повышением прочности при изгибе всех образцов с микродобавкой ВУС, содержащей пластинчатые наноразмерные частицы углерода, относительно контрольного образца (К1).

На 28 суток прочность при изгибе всех образцов с микродобавкой ВУС выше контрольного образца (К1), прочность на сжатие резко возрастает в образце с микродобавкой ВУС 0,01 % относительно контрольного (К1), а далее в составах с микродобавкой ВУС 0,01 до 0,1 % происходит снижение прочности, однако значения не ниже контрольного (К1).

Результаты испытаний прочности на сжатие показали, что с повышением концентрации микродобавки ВУС в процессе активной гидратации в ранние

сроки происходит быстрый рост кристаллов, приводящий к внутренним напряжениям и микродефектам в структуре, и, соответственно, к некоторому снижению прочности на сжатие, но при дальнейшей гидратации происходит самозалечивание образованных дефектов.

Для оценки долговечности определяли морозостойкость контрольного состава и с микродобавкой ВУС 0,1 % по ГОСТ 10060 как мелкозернистый бетон. Обнаружено, что микродобавка ВУС повышает морозостойкость раствора относительно контрольного состава.

Таким образом, в растворной смеси микродобавка ВУС выступает как стабилизирующая и водоудерживающая. При использовании микродобавки ВУС повышается перекачиваемость растворной смеси, снижается расслаиваемость и увеличивается время загустевания. Её воздействие заключается в том, что при введении ее в систему «цемент–вода–песок» изменяется энергетический баланс на поверхности зерен цемента и соотношение между пленочной и свободной водой. Повышается динамическое сопротивление, что компенсирует введение стабилизаторов, способствуя продвижению раствора по трубе.

Присутствие микродобавки ВУС с наноразмерными частицами углерода пластинчатой формы в твердеющей цементной системе активизирует процессы гидратации и структурообразования раствора, которые приводят к ускоренному образованию гелей, захватывающих в свои ячейки большое количество жидкой фазы с последующим интенсивным упрочнением цементного камня.

В пятой главе представлена технологическая схема производства добавки ВУС и высокопрочного инъекционного раствора. Разработанная технология не отличается от классического процесса производства растворной смеси с некоторым дополнением в технологической линии. Производство для продажи добавки ВУС в строительные растворы и бетоны может быть организовано на любом предприятии по производству товарной бетонной смеси или ЖБИ.

При разработке технологии приготовления водоуглеродной суспензии и высокопрочного инъекционного раствора на ее основе были учтены научные результаты, представленные в главе 3 и 4, и практические рекомендации, полученные при выполнении диссертационной работы. Технология приготовления и укладки высокопрочного инъекционного раствора для заполнительной цементации скальных грунтов (коэффициент фильтрации ≥ 80 м/сут.) через инъекционные скважины должна быть выполнена с учетом требований заказчика, инженерно-геологических условий и имеющегося технологического оборудования. Рассчитана экономическая эффективность получения добавки ВУС, которая составляет 1370,64 руб/т.

На базе предприятия ООО «Честный бетон» была выпущена партия высокопрочного инъекционного раствора с микродобавкой водоуглеродной суспензии, содержащей наноразмерные частицы углерода пластинчатой формы. Результаты исследований используются в учебном процессе. Разработанный раствор имеет повышенные показатели качества и имеет большие перспективы

для широкомасштабного внедрения результатов исследования на действующих предприятиях строительной индустрии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы изложены в выводах

1. Добавка водоуглеродной суспензии, содержащая наноразмерный углерод, полученная из фторуглеродсодержащего отхода методом «мокрой химии» является эффективной для повышения физико-механических свойств инъекционных растворов.

2. Частицы в водоуглеродной суспензии содержат 99 % из углерода, имеют пластинчатую форму, размер частиц равен 75–200 нм, их концентрация в добавке, согласно статистическому анализу, составляет 0,0019 г/мл. Концентрация добавки может быть увеличена дополнительным технологическим приемом. Частицы агрегируются при высыхании и легко диспергируются в водной среде благодаря гладкой поверхности.

3. Введение микродобавки водоуглеродной суспензии (0,01, 0,05, 0,1 % частиц углерода от массы цемента) обеспечивает повышение прочности при изгибе цементного камня на 2 суток твердения до 58,8 % и на 28 суток – до 23,3 %, по сравнению с контрольным образцом. При этом прочность при изгибе линейно возрастает с увеличением концентрации частиц углерода до 0,1 % в раннем и проектном возрасте. Прочность на сжатие на 28 суток твердения для образцов с микродобавкой ВУС 0,1 % остается равной контрольному, а при концентрациях 0,01 и 0,05 % возрастает на 10,0 и 5,8 %, соответственно, относительно контрольного состава.

4. Механизм действия добавки заключается в том, что частицы углерода в водоуглеродной суспензии способны собираться в пространственно упорядоченные, удлиненные и цепочкоподобные структуры, образующие пространственный каркас, который в дальнейшем зарастает новообразованиями, что связано с высокой химической активностью наноразмерных частиц углерода, а также их способностью выступать в качестве центров кристаллизации для гидросиликатов кальция, ускоряя тем самым процесс гидратации. Наблюдается рост и утолщение игольчатых спиц-кристаллов гидросиликатов кальция относительно контрольного образца. Кристаллы-спицы лучше сформированы, их сростки «фиксируют» структуру наподобие дисперсно-армированной. Такая «микроармированная» структура приводит к снижению образования усадочных микротрещин. Структура цементного камня с микродобавкой водоуглеродной суспензии отличается от контрольного образца наличием дополнительного количества новообразований в виде плотных скоплений волокнистых кристаллов, морфология которых идентична гидросиликатам кальция типа CSH (В). Тогда как контрольный образец характеризуется достаточно неоднородной и дефектной структурой с менее закристаллизованным поровым пространством, что, как очевидно, обусловлено неравномерным распределением и ростом продуктов гидратации в объеме цементной матрицы.

5. В присутствии микродобавки водоуглеродной суспензии увеличивается скорость гидратации цементного камня, большее количество силикатных фаз цемента вступает в реакцию гидратации, что приводит к повышению прочности цементного камня. Подтверждением вышеуказанному является некоторое снижение интенсивности отражений клинкерного фонда – безводных силикатов кальция ($d = 2,776\text{Å}$, $d = 2,602\text{Å}$, $d = 2,185\text{Å}$, $d = 1,979\text{Å}$) в образцах с микродобавкой водоуглеродной суспензии в возрасте 28 суток по сравнению с контрольным образцом, а также увеличение интенсивности отражений $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 4,93\text{Å}$; $d = 3,09\text{Å}$; $d = 2,63\text{Å}$; $d = 1,93\text{Å}$). Также отмечается рост интенсивности эндозффекта в районе 480°C (который относится к дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидросиликатов кальция типа $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$, $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$, C_2SH_2) и в районе 770°C , который связан с дегидратацией гидросиликата кальция типа $\text{CSH}(\text{I})$, тоберморитоподобных фаз типа $\text{CSH}(\text{B})$, $\text{C}_2\text{SH}(\text{C})$, C_2SH_2 и декарбонизацией CaCO_3 .

6. Подобранный состав инъекционного раствора R40 (M400), содержащий микродобавку водоуглеродной суспензии с наноразмерными частицами углерода пластинчатой формы, пригоден для заполнительной цементации скальных грунтов (коэффициент фильтрации ≥ 80 м/сут.) через инъекционные скважины малым диаметром и значительной длиной для повышения прочности и устойчивости.

7. В растворной смеси микродобавка водоуглеродной суспензии выступает как стабилизирующая и водоудерживающая. Микродобавка водоуглеродной суспензии повышает перекачиваемость растворной смеси, снижает расслаиваемость и увеличивает время загустевания, тем самым улучшая удобоукладываемость. Её воздействие заключается в том, что при введении ее в систему «цемент–вода–песок» изменяется энергетический баланс на поверхности зерен цемента и соотношение между пленочной и свободной водой. Повышается динамическое сопротивление сдвигу раствора способствуя продвижению его по трубе, что компенсирует введение стабилизаторов.

8. Микродобавка водоуглеродной суспензии позволяет компенсировать усадку инъекционного раствора от 0,6 до 0,4 мм/м за счет направленного структурообразования, в частности за счет роста спиц-кристаллов гидросиликатов кальция.

9. Присутствие микродобавки водоуглеродной суспензии с наноразмерными частицами углерода пластинчатой формы в твердеющей цементной системе изменяет кинетику набора прочности в процессе гидратации. Во всех образцах с микродобавкой водоуглеродной суспензии наблюдалось повышение прочности при изгибе, которая на 3 суток возрастала на 51,4 % в образцах с содержанием водоуглеродной суспензии 0,1 % относительно контрольного образца, а в возрасте 28 суток – на 24,0 %. Прочность на сжатие на 28 суток в образцах с содержанием водоуглеродной суспензии 0,01 % и 0,05 % возрастала на 9 и 7%, соответственно.

10. Разработанная технология позволяет получить добавку водоуглеродной суспензии, содержащей наноразмерные частицы углерода

пластинчатой формы, которая эффективна для использования в высокопрочных инъекционных растворах. Оптимальный расход добавки водоуглеродной суспензии в растворах составляет от 0,05 до 0,1 %.

11. Опытнo-промышленные испытания по получению партии высокопрочного инъекционного раствора с микродобавкой водоуглеродной суспензии, содержащей наноразмерные частицы углерода пластинчатой формы, на базе ООО «Честный бетон» подтверждают ее эффективность. Также была выполнена подливка под мельницу с помощью высокоточной цементации для того, чтобы способствовать равномерному распределению динамической нагрузки от работающего оборудования на фундамент.

12. Материалы диссертации используются в учебном процессе на кафедре «Строительные материалы и технологии строительства» ИСИ СФУ при проведении занятий по дисциплинам Б1.В.08 «Современные материалы в строительстве» и Б1.О.27 «Строительные материалы», направление подготовки 08.05.01 «Строительство уникальных зданий и сооружений», наименование программы 08.05.01.31 «Строительство высотных и большепролетных зданий и сооружений».

Рекомендации по дальнейшему развитию исследований

Перспективой развития представленных в диссертационной работе результатов исследований является дальнейшее усовершенствование технологии применения представленной добавки водоуглеродной суспензии в бетонах высокой функциональности, например, в самоуплотняющихся, в сочетании с различными пластификаторами для изучения их влияния на реологические характеристики смеси, а также разработка композиций на основе углерода из техногенных материалов.

Основные публикации по теме диссертации

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Енджиевская, И.Г. Применение субмикронных добавок на основе отходов промышленности в цементные растворы / И.Г. Енджиевская, **А.В. Демина**, М.А. Галкин // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2022. – № 24(3). – С. 114-127.

2. Енджиевская, И.Г. Оценка взаимодействия добавок в бетоне / И.Г. Енджиевская, **А.В. Демина**, А.С. Енджиевский, С.Д. Дубровская // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2022. - №24(3). – С. 128-137.

3. **Демина, А.В.** Влияние добавки нано- и субмикронных частиц углерода на структурообразование и свойства цементного камня // Вестник ГГНТУ. Технические науки. - 2024. - Том XX. - № 1 (35). - С. 87-97.

4. Енджиевская, И.Г. Минеральный порошок на основе твердых отходов промышленности / И.Г. Енджиевская, М.А. Галкин, **А.В. Демина**, Н.Ю. Клиндух, О.В. Гофман // Строительство и техногенная безопасность. – 2022. - №24(76). - С. 45-55.

Сборники материалов научных трудов

5. Енджиевская, И.Г. Получение цемента с использованием минерализатора на основе из фторуглеродсодержащего отхода / И.Г. Енджиевская, **А.В. Демина**, М.А. Галкин // Строительство и техногенная безопасность. Специальный выпуск. Материалы VI международной научно-практической конференции «Методология безопасности среды жизнедеятельности 2023». – 2023. – С. 154-156
6. Endzhievskaya, I. G. Synthesis of a mineralizing agent for Portland cement from aluminum production waste / I. G. Endzhievskaya, **A. V. Demina**, A. A. Lavorenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. -2020. - V.945. -P. 012062.
7. Енджиевская, И.Г. Минерализатор для производства портландцемента / И.Г. Енджиевская, **А.В. Демина**, А.А. Лаворенко // Журнал Chronos. – 2020. - Т.6 (45). – С. 20-23.
8. **Демина, А.В.** Синтез смешанного минерализатора для цементной промышленности / **А.В. Демина**, Д.А. Коваленко // Материалы краевой научно-практической конференции по укрупненной группе специальностей 08.00.00 Техника и технологии строительства «Строительство и архитектура: технологии среды жизнедеятельности». – 2020. - С. 222-226.
9. Енджиевская, И.Г. Применение отходов промышленности для повышения характеристик цементно-песчаной стяжки / И.Г. Енджиевская, **А.В. Демина**, Д.А. Коваленко // XI международная научно-практическая конференция "Инвестиции, градостроительство, недвижимость как драйверы социально-экономического развития территории и повышения качества жизни населения". – 2021. – С. 486-490.
10. **Демина, А.В.** Способы переработки фторуглеродсодержащего отхода / **А.В. Демина**, Д.А. Коваленко // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021». – 2021.
11. **Демина, А.В.** Способы переработки фторуглеродсодержащего отхода / **А.В. Демина**, Д.А. Коваленко // Проспект Свободный – 2021. Материалы XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2021. – С. 2056-2058.
12. **Демина, А.В.** Высокопрочный инъекционный раствор с добавкой дисперсных частиц углерода // Сборник научных трудов XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2024. – С. 44-46.